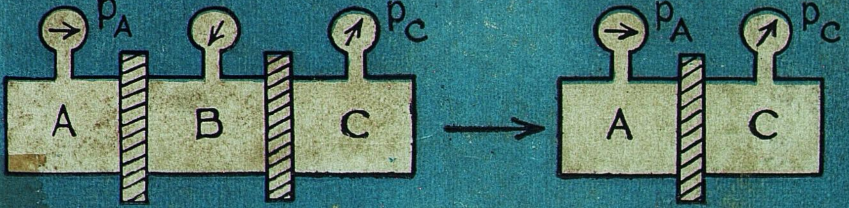
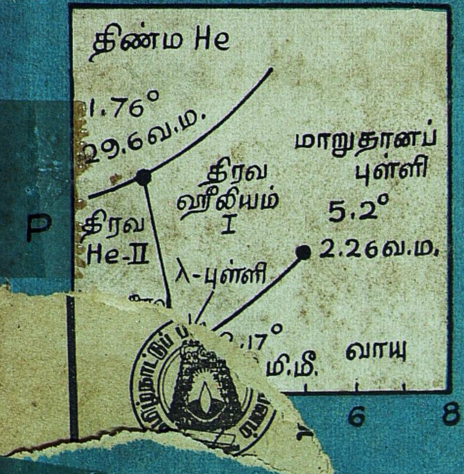
அறிமுக
வேதி வெப்ப இயக்கவியல்

(INTRODUCTORY CHEMICAL THERMODYNAMICS)



$$dE = DQ - DW$$



டாக்டர் சுப. சண்முகநாதன்
சு. விவேகானந்தன்

$$S = \int_0^T \frac{464.5}{\theta^3} \cdot T^2 \cdot dT$$

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—697

அறிமுக வேதி வெப்ப இயக்கவியல்

ஆசிரியர்கள்:

டாக்டர் சுப. சண்முகநாதன்,
பி.எஸ்சி. (ஹானர்சு), எம்.எஸ்சி., பிஎச்.டி., எப்.ஐ.ஸி.எஸ்.
முதல்வர்,
பேராசிரியர், வேதியியல் துறைத் தலைவர்,
பச்சையப்பன் கல்லூரி, சென்னை.

சு. விவேகானந்தன், எம்.எஸ்சி.,
வேதியியல் துணைப்பேராசிரியர்,
பச்சையப்பன் கல்லூரி, சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—March, 1976

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 697

© Government of Tamilnadu

INTRODUCTORY CHEMICAL THERMODYNAMICS

DR. SP. SHANMUGANATHAN AND
S. VIVEKANANDAN

Price Rs. 10-00

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

...d out of the Paper allotted by the ...nt of India.

[redacted]s of The Jupiter Enterprises,
[redacted]ount Road,

பதிப்புரை

அறிமுக வேதி வெப்ப இயக்கவியல் என்ற இந் நூல், தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 697ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 732 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூகநல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்.

பொருளடக்கம்

			பக்கம்
1.	அறிமுகம்	...	1
2.	வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி	...	26
3.	எந்தல்பி (வெப்ப உள்ளுறை)யும் வெப்ப ஏற்புத் திறனும்	...	40
4.	வினை வெப்பம்	...	55
5.	முதல் விதியை வாயுக்களுக்குப் பொருத்தும் முறை	...	73
6.	வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதி	...	99
7.	பயனுறு ஆற்றல் சார்புகள்	...	166
8.	வெப்ப இயக்க இயலும் நிலை திரிபுகளும்	...	208
9.	பயனுறு ஆற்றல் சார்பின் பயன்பாடுகள்	...	238
10.	கரைசல்களும் நிலைமைச் சமநிலைகளும்	...	260
11.	வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி	...	341
12.	வெப்ப இயக்கவியலின் பூச்சிய விதி	...	415
	மேற்கோள் நூற்பட்டியல்	...	424
	கலைச்சொற்கள்	...	425

1. அறிமுகம்

தோற்றுவாய்

வெப்பத்தால் விளையும் இயக்க (இயந்திர) வினை (mechanical action) பற்றி ஆயும் பிரிவு வெப்ப இயக்கவியல் எனப்படும். நூற்று ஐம்பது ஆண்டுகளுக்கு முன் வரை, வெப்பத்தின் இயக்கும் திறன் (motive power) பற்றி அக்கால அறிவியலாரின் உள்ளங்களில் உருவான சிந்தனைக் கருக்களும், அவற்றின்வழி முகிழ்த்த அடிப்படை உண்மைக் கோவைகளுமே இத் துறையின் தோற்றுவாய் ஆகும்.

வெப்ப இயந்திரங்கள் (heat engines) பற்றிய இப் பிரிவுக்கும், வேதியியலுக்கும் என்ன தொடர்பு இருக்க முடியும் என ஓர் ஐயம் எழலாம். வெப்ப இயந்திரங்கள் பணியாற்றும் போது வெப்ப மாற்றம் விளைவது போலவே, வேதி வினைகள் நிகழும் போதும் உடன் விளையக்கூடும் பல ஆற்றல் மாற்றங்களில் வெப்ப மாற்றமும் மிக முக்கியமான ஒன்றாகும். எனவே, இப் பிரிவின் அடிப்படைத் தத்துவங்களை வேதி அமைவுகளுக்குப் (chemical system) பொருத்தி வேதி வினைகளின் இயல்புகளை அறிய வேதி வெப்ப இயக்க இயல் முனைகிறது. வேதி வினையுடன் நிகழும் ஓர் ஆற்றல் மாற்றத்தைப் பற்றி இத் துறை ஆய்வதால் இதனை வேதி ஆற்றலியல் (chemical energetics) என அழைப்பதும் சாலப் பொருந்தும்.

குறிக்கோள்கள்

ஒரு குறிப்பிட்ட (இயற்பியல் அல்லது) வேதியியல் மாற்றத்தின் இயலுந்தன்மை (feasibility, affinity), தன்னியல்பு தன்மை (spontaneity) ஆகிய இரண்டையும் நிர்ணயிக்கும் அடிப்படைப் பண்பை நிறுவுதலே வேதி வெப்ப இயக்கவியலின் தலையாய குறிக்கோள் ஆகும். இவ்வாறாக, ஒரு வேதியியல் மாற்றம்

இயலும் எனக் கண்டபின்பு, அவ் வினை சமநிலையை எய்தும் போது, உண்டாகும் வினைபொருளின் உச்ச விளைச்சல் (maximum yield) எவ்வளவு எனவும் வேதியியலார் அறிய விழைவர். இந்தச் சமநிலை விளைச்சல்களை மதிப்பிடத் தேவையான கணக்கியல் தொடர்புகளை (*mathematical relations*) உருவாக்குவதற்குகந்த அடிப்படையையும் வேதி வெப்ப இயக்கவியல் தருகிறது. இதே போல, வேதிவினைகளுடன் தொடர்புற்ற சாறு இறக்கல் (extraction), பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் (*fractional* distillation), படிகமாக்கல் (crystallisation) போன்ற வேதிச் செயல் நுணுக்க முறைகளில் (chemical technique) ஈடுபட்டுள்ள அடிப்படை உண்மைகளைப் பற்றிப் பயிலவும் வேதி வெப்ப இயக்க இயல் கருத்துகளும் (concepts) முறைகளும் பெரிதும் பயன்படு கின்றன.

வகைகள்

வேதி வெப்ப இயக்கவியல், அது பொருத்தப்படும் அமைவுகளின் தன்மைகளுக்கேற்ப இரண்டு வகைகளில் அடங்கும். அவை பண்டைய (classical) வேதி வெப்ப இயக்க வியல், புள்ளிவிவர (statistical) வெப்ப இயக்கவியல் என்பன. மூலக்கூறுக் கொள்கையின் (Molecular Theory) அடிப்படைச் சொற்களைக் கொண்டே வேதி மாற்றங்கள் விவரிக்கப்படு கின்றன என்றாலும், இவ் விவரணத்தில் அடங்குபவை அழுத்தம், வெப்பநிலை, பருமன் (கொள்ளளவு), மின் உந்து விசை, வெப்ப ஏற்புத்திறன் போன்ற பொருள் களின் உள்ளகப் (bulk) பண்புகளே ஆகும். இத்தகைய விவரணத்தைத் தழுவி நிற்பது பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்கவியல். மூலக்கூறுகள் இருப்பதைப் (உய்வதைப்) (exist) பற்றியோ, அவற்றின் பண்புகளைப் பற்றியோ ஒரு சிறிதும் உணராமலேயே இவ்வகை வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப் படைத் தத்துவங்களை உருவாக்க இயலும். அதாவது, இப் பிரிவு ஒரு நிகழ்வு சார் (phenomenological) அறிவியல்; இது பேரளவு (macro) அமைவுகளின் ஒட்டுமொத்த நிகழ்வையே அடிப்படையாகக் கொண்டது; அவ்வமைவுகளில் அடங்கும் சிறு இனங்களின் அமைப்பைப் பற்றி இப் பிரிவு சற்றும் கவனம் காட்டுவதில்லை. மேலும், மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு பற்றிய கொள்கைகளில் எத்தகைய மாற்றம் நிகழ்ந்தாலும், பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்க இயல் சார்ந்த எந்த விதியும் உண்மையாகவே இருக்கும்; அவற்றை மாற்ற வேண்டியதில்லை.

எனவே, மூலக்கூறு மட்டத்தில் (molecular level) அமைவுகள் பற்றிய வேதிப்பண்புகளைப் பெறவும், அவற்றைப் பற்றிப் பயிலவும், நாம் பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்கவியல் முறைகளில் தகுந்த மாற்றங்கள் செய்ய வேண்டும். இதற்காக மூலக்கூறுகளின் இயங்கங்களுக்கு இயக்கவியல் கொள்கைகளைப் பொருத்தி, தேவையான புள்ளிவிவரச் சராசரி (statistical average) காணும் முறைகளைக் கொண்டு, அதிகமான எண்ணிக்கை கொண்ட மூலக்கூறுகள் அடங்கிய தொகுதிகள் பெறக்கூடிய பேரளவுக் குணங்களுக்கான விதி முறைகளை நாம் வகுக்க வேண்டும். அப்போது உருவாகும் புதிய கருத்துகளும் வகை முறைகளும் புள்ளிவிவர இயக்கவியல் சார்ந்தவை ஆதலால், இப் பிரிவு புள்ளிவிவர வெப்ப இயக்கவியல் எனப்படுகிறது.

சில செயல்முறைகள் (processes) மீள்தன்மை (reversibility) யுடனும், சில மீட்சியிலாத் தன்மையுடனும் இயங்குகின்றன. இவற்றைப்பற்றிப் பயிலும் போது வேதி வெப்ப இயக்கவியல் மீள் வேதி வெப்ப இயக்கவியல், மீட்சியிலா வேதி வெப்ப இயக்கவியல் எனவும் இருவகைப்படும்.

குறைபாடுகள்

வேதி வெப்ப இயக்கவியல் ஒரு வேதி அமைவின் குறிப்பிட்ட சில அம்சங்களைப்பற்றி மட்டுமே பயில உதவும். எல்லா வகை அம்சங்களையும் இத் துறைசார்ந்த ஆய்வு தழுவி நிற்பதில்லை. இது அதன் குறைபாடே ஆகும். வேதி வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் வகையீடு அதன் ஒரு குறைபாட்டால் விளைந்ததே எனலாம். பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்கவியலைக் கொண்டு அமைவுகளின் மூலக்கூறு மட்டத்தில் நிகழும் மாற்றங்களைப் பயில இயலாது.

இதனைத் தவிர மேலும் அடிப்படைத் தன்மை வாய்ந்த குறைபாடு ஒன்றுள்ளது. பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்கவியலால் ஓர் அமைவுக்கான தேவையான நிபந்தனைகளைத்தாமே உருவாக்க இயலுமே தவிரப் போதுமான சூழ்நிலைகளைப்பற்றிச் சொல்ல முடிவதில்லை. வேதி வெப்ப இயக்கவியல், ஒரு வேதிவினை குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் நிகழுமா நிகழாதா என்றுதான் முன்னுரைக்குமே (predict) தவிர, அவ் வினை நிகழுமெனின், அது நிகழ எவ்வளவு காலம் பிடிக்கும் எனக் கூறுவதில்லை. அதாவது ஒரு வினையின் கால அம்சம் (time aspect) பற்றி வேதி வெப்ப இயக்கவியல் ஒன்றும் அறிவிப்பதில்லை. இப் பண்பு பற்றி அறிய ஒரு தனித்துறை உதவுகிறது.

வினைகளின் வேகம் பற்றி ஆயும் இப் பிரிவு (வேதி) வினைவேக இயல் (chemical kinetics) எனப்படுகிறது.[1]

ஒரு வேதிவினையின் இயலுந்தன்மை, நிகழும் கால அளவு ஆகியவற்றைத் தவிர, அது நிகழும் அளவையும் (the extent) பற்றிக் கருதும் போதும், வேதி வெப்ப இயக்கவியல் நிறைவு தருவதாக இல்லை; ஒரு குறிப்பிட்ட சூழல்களில் ஒரு வினையின் சமநிலை விளைச்சலான உச்ச அளவு விளைச்சலைத்தான் வேதி வெப்ப இயக்கவியல் முன்னுரைக்குமே ஒழிய, கிடைக்கும் உண்மையான விளைச்சலைப்பற்றி அப் பிரிவு ஏதும் சொல்வதில்லை.

இதேபோல, ஒரு வேதியியல் (அல்லது இயற்பியல்) மாற்றத்தினின்றும் பெறக்கூடிய வேலையைப்பற்றி ஆயும் போதும், இம் முறையால் வரம்பு மதிப்புகளையே (limiting values) பெற இயலும். வேதி வெப்ப இயக்கவியல் சார்புகள் (functions) ஒரு வினையை மீளும் வகையில் நிகழ்த்தும்போது, அதாவது ஒரு வினையை அளவறுதியற்ற தாமதத் தன்மையுடன் (infinitesimally slow) நிகழ்த்தும்போது, அதனின்றும் பெறக்கூடிய வேலையையே முன்னுரைக்க இயலும். ஆனால், ஓர் அறுதியுள்ள கால இடைவெளி (finite time interval) கொண்ட ஓர் உண்மையான அல்லது இயற்கையான நிகழ்முறையிலிருந்து பெறக்கூடிய மெய்யான வேலையை இப் பிரிவால் குறிப்பிட்டுரைக்க இயலாது; மீளும் வகை தரும் வேலையைவிட, உண்மையான வினையில் பெறும் வேலை குறைவானது என்று மட்டுமே சொல்ல இயலும். ஆகவே, இவ்வாறு வரம்புடைய வினைகளைப்பற்றி மட்டுமே வெப்ப இயக்கவியல் விரித்துரைப்பது அதன் பயனுக்கு வரம்பு கட்டும் ஒரு குறைபாடாகிறது.

பயன்தரும் வாய்ப்புகள்

முன்பு சொன்ன நோக்கங்களை வேதி வெப்ப இயக்கவியல் நிறைவேற்ற முயலுகையில் மேற்கண்ட குறைபாடுகளால் அத் துறையின் பயன்தரும் வாய்ப்புகள் குறைகின்றன. எனினும் தன் தகுதிக்கும் திறனுக்கும் ஏற்ப அப்பிரிவு பின்வரும் வகையில் பணியாற்றுகிறது.

முதலாவதாக, சோதனைகள்மூலம் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட விதிகளையும், உருவாக்கப்பட்ட வாய்பாடுகளையும் இப் பிரிவின் உதவியால் வருவிக்க இயலும்; எனவே, அவ் விதிகளின் அடிப்படை மேலும் வலுவடைகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

[1] ஒரு வேதி அமைவைப் பயில, ஓர் இயற்பியல் வேதியியலாருக்கு மூன்று அணுகு முறைகள் உதவுகின்றன. அவை புள்ளிவிவர இயக்கவியல், வேதி வினைவேகவியல், வேதிவெப்ப இயக்கவியல் அணுகுமுறைகளாகும்.

1. நிறைநாக்க விதியை (பொருண்மைச் செயற்பாட்டு விதி) (Law of mass action) இப் பிரிவால் நிரூபிக்கலாம்.

2. ஹெஸ்ஸின் (Hess) மாறு வெப்பக் கூட்ட விதியை (Law of constant heat summation) வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியி லிருந்து நேரடியாக வருவிக்கலாம்; மேலும், ஹெஸ் விதி பின்னதன் ஒரு சிறப்பு வடிவம் (special form) ஆகிவிடுகிறது.

3. நிலைமை (படிநிலை) விதியை (phase rule) இப் பிரிவின் துணை கொண்டு வருவிக்கலாம்.

4. ஒரு திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுபடுவதை விவரிக்கும் (க்ளாஷியஸ்-க்ளேபெரான்—Claussius-Clapeyron) சமன்பாட்டை இத் துறையின்மூலம் வருவிக்கலாம். இது அதன் சோதனைமுறைக் கண்டுபிடிப் பிற்குத் துணை நிற்கிறது.

இரண்டாவதாக, இதுவரை முயன்று பார்க்காத வினைகளையோ அல்லது முயன்று பார்த்து இயலாது என்று கைவிடப்பட்ட வினைகளையோ பற்றி இப் பிரிவின்மூலம் முன்னுரைக்க முடியும். வெப்ப இயக்கவியல் தரவுகளைப் (datum) பொருத்திப் பார்ப்பதன் மூலம், ஒரு வினைநிகழ்முறையின் பல்வேறு படிகள் (steps) ஆற்றல்வழி நோக்கும்போது இயலுமா என்பதை நம்மால் அறிய முடியும்.

மூன்றாவதாக, வேதி வெப்ப இயக்கவியல்மூலம் ஒரு வினையின் விளைபொருள்கள் என்னென்ன என முன்னுரைக்கலாம். ஆனால், முன் சொன்னதுபோல எவ்வளவு விரைவில் அவை உண்டாகும் என நம்மால் கணிக்க இயலாது.

அடிப்படைச் சொற்கள்.
(Fundamental Terms)

வேதி வெப்ப இயக்கவியலின் விதிகளைப்பற்றி விவரமாகப் பயிலுவதற்கு முன், நமது ஆய்வில் அடிக்கடி பயன்படும் சில பழஞ்சொற்களின் உண்மையான, ஒப்புக்கொள்ளக்கூடிய பொருளைப் (meaning) பற்றிப் புரிந்துகொள்ளுதல் நலம்.

பொருள் (matter) என்பது இனமறியத் தக்க அறுதியான ஒன்றாகும். அப் பொருளின் தன்மையை அறிய நாம் ஏதேனும்

சோதனைகள் நிகழ்த்தி அவற்றை ஆழ்ந்து நோக்கும்போது நமக்குக் கிடைக்கும் தகவல்களை அப் பொருளின் குணங்கள் அல்லது பண்புகள் என்கிறோம். இதேபோல ஓர் அமைவின் பண்புகளையும் நாம் அறிந்துகொள்ளலாம்.

அமைவு (system) என்பது ஆய்வுக்குட்படுகின்ற அண்டத்தின் (universe) ஒரு (பெரிய அல்லது சிறு) பகுதி ஆகும்.

இவ்வமைவைச் சுற்றியுள்ள எல்லைக்குப் புறம்பான பகுதியைச் சுற்றுச் சூழ்நிலை (surroundings) என்கிறோம்.

ஓர் அமைவின் எல்லாப் பண்புகளும் ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பைப் பெற்றிருப்பின் அமைவு ஒரு நிலையமைவில் உள்ளது (is in a state) என்கிறோம். பொதுவாக, ஓர் அமைவின் குணங்களில் சில வற்றையே நாம் சார்பிலா மாறிகளாக (independent variables) வெளிப்படுத்துகிறோம். இவற்றை நிலையமைவின் மாறிகள் எனலாம். சார்பிலா மாறிகளுக்கும் சார்புடை மாறிகளுக்குமிடைப்பட்ட தொடர்புகள் நிலையமைவின் சமன்பாடுகள் (equations of state) எனக் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

ஓர் அமைவின் ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட பண்புகள் இரண்டு வெவ்வேறு காலங்களில் வெவ்வேறாக இருப்பின், அக் குறிப்பிட்ட கால வரையறையில் ஒரு செயல்முறை நிகழ்ந்திருக் கிறது எனவும், நிலையமைவு மாற்றம் (changes of state) விளைந்திருக் கிறது எனவும் சொல்லுகிறோம்.

ஒரு மூடிய அமைவில் (closed system) பொருண்மை உட்செல் வதுமில்லை; வெளியேறுவதுமில்லை. எனவே, ஒரு திறந்த அமைவில் (open system) பொருண்மை உட்செல்லவும், வெளி ஏகவும் கூடும்.

ஒரு காப்பிடப்பட்ட (insulated) அல்லது வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா (adiabatic) அமைவு பின்வரும் தன்மையது. அமைவு முழுவதை யும் சுற்றி ஒரு காப்பிடப்பட்ட சுவர் சூழ்ந்திருக்கும்போது, அது ஒரு முழு வெப்பச் சமநிலை எய்திவிடின், சுவர் நகர்ந்தா லொழிய, சுற்றுச் சூழ்நிலையிலிருந்து அமைவில் எந்த மாற்றத் தையும் உண்டுபண்ண இயலாது. (இவ் வரையறை அமைவில் மின்னேற்றம் பெற்ற பொருள்கள் அடங்கியிருக்கும்போது பொருந்தாது.)

அடிப்படைக் குறியீடுகள்
(Symbols)

Δ என்பது ஓர் அளவில் (quantity) ஏற்படும் பேரளவு (large scale) மாற்றம் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, ΔQ என்பது Q (எனக் குறிக்கப்படும்) வெப்ப அளவு, 1-லிருந்து 3 காலரிகள் அல்லது 10-லிருந்து 60,000 காலரிகள் உயரும்போது ஏற்படும் ஒரு மாற்றத்தைக் குறிக்கும். அதாவது

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = (3 - 1) \text{ அல்லது } (60{,}000 - 10) \text{ காலரிகள்} \qquad (1\cdot 1)$$

δ என்பது ஒரு பண்பில் விளையும் மிகச் சிறிய அளவறுதியான (small finite) மாற்றத்தைக் குறிக்கும். அதாவது δP என்பது, அழுத்தம் P-க்கும், கற்பனை செய்யத்தக்க அளவுக்கு மிகச் சிறிய அளவில் அதனைவிட உயர்ந்த அல்லது அதே அளவு குறைந்த மற்றொரு அழுத்தம் P-க்கும் இடைப்பட்ட வேறுபாட்டைக் குறிக்கும்.

d என்பது ஓரளவு மற்றொரு அளவைப் பொறுத்து, ஒரு நுண்ணளவு காலப் பகுதியில், அதாவது சடுதியில் பெறும் மாற்றத்தின் வீதத்தை விவரிக்க δ-க்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தப்படும் வகைக்கெழு (differential) ஆகும். அதாவது, வெப்ப நிலையைப் பொறுத்துப் பருமனில் ஏற்படும் மாற்ற வீதம் $\frac{dV}{dT}$ ஆகும்; இது δT பூஜ்யத்தை நெருங்கும்போது ($\delta T \to 0$) ஏற்படும் $\frac{\delta V}{\delta T}$-ன் வரம்பு (limit) ஆகும்.

$\int dT$ என்பது, நுண்ணளவு சிறிய (infinitely small) உயர்வுகள் (increment) dT-ன் கூட்டுத்தொகையைக் குறிக்கும் தொகை (integral) ஆகும்.

$\frac{\partial x}{\partial y}$ என்பது பகுதி வகைக்கெழு (partial derivative) ஆகும். இது $\frac{dx}{dy}$-யினின்றும் மாறுபட்டது. முன்னதில் இரண்டுக்கு மேற்பட்ட மாறிகள் உண்டு; இவை மூன்று அல்லது நான்கு, அல்லது சில சமயம் மேலும் அதிகமாகவும் இருக்கலாம். y ஐத் தவிர மற்றப் பண்புகள் மாறிலியாக இருக்கும்போது, x, y ஐப் பொறுத்து மாறுவதை இவ் வெளிப்பாடு குறிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக

ஒரு புனைவியல் (சீர்மை - ideal) வாயுவின் அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை அனைத்தும் உடனே மாறக்கூடியவை. எனவே 1 மோல் புனைவியல் வாயுக்கு

$$PV = RT \qquad (1{\cdot}2)$$

என எழுதலாம். T ஐப் பொறுத்து P மாறும் விதத்தை நாம் கருதுவோமானால், dP/dT என்பது வெப்பநிலையைப் பொறுத்து P-ல் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கும். ஆனால் V-யும் மாறக் கூடும். ஆதலால் d ஐ மாற்றி, அதற்குப் பதில் ∂-வை எழுதுகிறோம். எனவே $\partial P/\partial T$ என்ற பகுதி வகைக்கெழு நமக்குக் கிடைக்கிறது. இங்கு V மாறாமல் இருக்கிறது என்பதைக் குறிப்பிடுவது நல்லது. எனவே, மேற்கண்ட பகுதி வகைக்கெழுவை முழுமையான ஒரு வெளிப்பாடாக (a complete expression) எழுதும் போது, அது

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

என்றாகும்.

சரிதன்மையுள்ள (சரிநுட்பமான) வகைக் கெழுக்கள் (Exact or Complete Differentials)

சரிதன்மையுள்ள வகைக் கெழுக்களின் பண்புகளைத் தெரிந்துகொள்வதன் மூலம் அநேக வெப்ப இயக்கவியல் தொடர்புகளை நாம் எளிதில் வருவித்துக் கொள்ளலாம். இந்த வகைக் கெழுக்களின் பண்புகளை, புவி ஈர்ப்புப் புலங்களுடன் (g ravitational fields) தொடர்புற்ற சில எளிய சார்புகளைப்பற்றி ஆய்வதன் மூலம் சுலபமாகப் புரிந்து கொள்ளலாம்.

புவிஈர்ப்புப் புலத்திற்கான எடுத்துக்காட்டு

ஒரு பெரிய பாறையை, ஒரு சிறுகுன்றின் உச்சிக்கு, அதாவது புவிஈர்ப்பு விசைக்கு எதிராகக் கொண்டு செல்லும் போது, நிலையாற்றல் (potential energy) மாற்றம், செய்யப்பட்ட வேலை ஆகிய இரண்டையும் முறையே ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். நமக்குத் தெரிந்த அடிப்படை இயற்பியல் உண்மைகளிலிருந்து (fundamental laws of physics), $\triangle E$, W ஆகிய இவ்விரு அளவுகளும், பின்வரும் வகைகளில் வேறுபடுகின்றன என நாம் எளிதில் புரிந்துகொள்ளலாம்.

1. நிலை ஆற்றல் மாற்றம், கல்லின் தொடக்க (initial) இறுதி (final) உயரங்களை மட்டுமே பொறுத்திருக்கின்றது. ஆனால்

செய்யப்பட்ட வேலையும், உண்டான வெப்பமும், பயன்படுத்தப்பட்ட பாதையைப் (path used) பொறுத்தது. அதாவது ஒரு கப்பித் தொகுதியைப் (pulleys) பயன்படுத்தி, பாறையை நேரடியாகக் குன்றின் உச்சிக்கு எடுத்துச் செல்வதற்குச் செலவிடப்பட்ட வேலை, அப் பாறையை நீண்ட மண்ணாலான பண்படாத மலைச்சாலை வழியாக உருட்டிச் சென்று உச்சியில் சேர்க்கும் போது செய்யப்பட வேண்டிய வேலையைவிட மிகக் குறைவாகும். மாறாக, இவ்விரு வழிகளிலும் நிலையாற்றல் மாற்றம் ஒன்றே; இங்கு, புறப்பட்ட இடமும் சேரும் இடமும் இரு வழிகளிலும் ஒன்றே.

பாதையைச் சார்ந்திராமல் இருப்பது ஒரு சரிதன்மையுடைய வகைக்கெழுவின் தனிப்பண்பு; பாதையைச் சார்ந்திருத்தல் சரிதன்மையற்ற வகைக்கெழுவின் தனிக் குணம். ஆகவே,

dE = சரிதன்மையுடைய வகைக் கெழு

$dE = DW$ = சரிதன்மையற்ற வகைக் கெழு

பொதுவாக, சரிதன்மையின்மையைக் குறிப்பிடப் பெரிய D-யை நாம் பயன்படுத்தலாம்.

2. நிலை ஆற்றல் E-க்கு ஒரு வெளிப்படைக் கோவை (expression) ஒன்றுண்டு; மேலும், இச் சார்பை வகைக்கெழுப் படுத்தி dE ஐப் பெறலாம்; ஆனால் DW ஐத் தரக் கூடிய வெளிப்படைக் கோவை ஏதும் கிடையாது. E-க்கான சார்பு, குறிப்பாகப் புவிஈர்ப்புப் புலத்தில் மிக எளிமையான ஒன்றாகி விடுகிறது; ஏனெனில், வெளி ஆயங்களில் (space coordinates) இரண்டு தேவையற்றதாகிவிடுகிறது; உயரம் மட்டுமே எஞ்சி நிற்கிறது.

$$E = \text{மாறிலி} + mgh \tag{1·3}$$

இங்கு m என்பது பொருண்மையையும், g என்பது புவிஈர்ப்புக்கான திசைவேக வீதத்தையும் (acceleration due to gravity) குறிக்கும். ஆக, ஒரு வகைக்கெழு வெளிப்பாட்டைத் தரக் கூடிய சார்பைப் பெற்றிருப்பது, சரிதன்மை வாய்ந்த வகைக்கெழுவின் மற்றொரு தனிப் பண்பாகும். இதிலும் DW dW-லிருந்து வேறுபடுகிறது.

3. $\triangle E$-க்கும் W-க்கு மிடைப்பட்ட மூன்ருவது வேறுபாடு, பாறையை உச்சிக்குக் கொண்டு சென்று மறுபடியும் தொடக்க நிலைக்கே திரும்ப உருட்டிக் கொண்டு வருவதற்கியைந்த ஒரு சுற்றுப் (cyclic) பாதையைப் பயன்படுத்தும் போது இவ்விரண்டும் பெறும் வெவ்வேறு மதிப்புகளால் விளைகிறது. இத்தகைய ஒரு சுற்றுப்பாதை அல்லது மூடிய பாதைக்கு, ஆகும் நிகர நிலை ஆற்றல் மாற்றம் பூச்சியம் ஆகும். ஏனெனில், தொடக்க இறுதிப் புள்ளிகள் இங்கு ஒன்ருகிவிடுகின்றன. இவ்வுண்மையை

$$\oint dE = 0 \tag{1·4}$$

என்ற சமன்பாட்டால் எடுத்துரைக்கலாம். இங்கு $\oint$ என்பது ஒரு மூடிய வழியின் மூலம் பெறப்பட்ட தொகை காணல் ஆகும். மாருக W-ன் மதிப்பு நிலையானதே அன்று. இது பயன்படுத்தப்பட்ட பாதையைப் பொறுத்தமைகிறது.

முன்பு பாறையை உச்சிக்குக் கொண்டு செல்வதற்குக் குறிப்பிடப்பட்ட இரண்டு வெவ்வேறு முறைகளையும் பயன்படுத்திப் பின்னர் ஒவ்வொரு முறையிலும் பாறையைக் காற்றின் வழியாகக் கீழே உருட்டிவிட்டு, புறப்பட்ட இடத்தில் அதனைச் சேர்க்கும் இரண்டு விதமான சுற்றுப்பாதைகளிலும் செய்யப்பட்ட நிகர வேலைகள் சமமாகவோ அன்றிப் பூஜ்யமாகவோ இருப்பதில்லை.

பொது உருவாக்கம் (General Formulation)

சரிதன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழுக்களின் தன்மைக்கு இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட புவிஈர்ப்பு எடுத்துக்காட்டை உதவியாகக் கொண்டு, இச் சார்புகளின் குணங்களை, வெப்ப இயக்கவியல் ஆய்வுக்குப் பயன்படும் வண்ணம் பின்வருமாறு அமைத்துக் காட்டலாம்.

ஒரு முழு வகைக்கெழுவை

$$V = f(P, T) \tag{1·5}$$

என்ற வெளிப்பாட்டிற்கு,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \tag{1·6}$$

என எழுதலாம். இதனைப் பின்வருமாறும் குறிப்பிடலாம்.

$$dV(P, T) = M(P, T)\,dP + N(P, T)\,dT \qquad (1{\cdot}7)$$

இவ்வாறு எழுதும்போது, M, N எனக் குறிப்பிடப்பட்ட பகுதி வகைக் கெழுவும், மொத்த வகைக் கெழுவும் PT, ஆகிய சார் பற்ற மாறிகளின் சார்பெண்கள் என்பது வெளிப்படையாக உணர்த்தப்படுகிறது.

ஆகவே, அந்த இரண்டு சார்பற்ற மாறிகள் x, y எனப் பொதுவாகக் குறிப்பிடப்படின், மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$dL\,(x, y) = M\,(x, y)\,dx + N\,(x, y)\,dy \qquad (1{\cdot}8)$$

என ஆகிறது. இவ் வெளிப்பாட்டைக் கொண்டு, ஒரு சரி தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழுவின் பண்புகளைப் பின்வருமாறு தொகுத்துரைக்கலாம்.

$$df\,(x, y) = dL\,(x, y) \qquad (1{\cdot}9)$$

என்ற நிபந்தனையைப் பூர்த்தி செய்யக்கூடிய சார்பாக $f\,(x, y)$ இருந்தால்தான், சமன்பாடு (1·8ஐப் போன்ற) இரண்டு மாறிகள் கொண்ட ஒரு (நீள்வகை) வகைக் கெழுச் சமன்பாடு சரிதன்மை வாய்ந்ததாக இருக்க முடியும்.

2. dL ஒரு சரிதன்மையுடைய வகைக் கெழுவாக இருப்பின் நேர்கோட்டுத் தொகை காணல் (linear integration) அதாவது, ஏதேனும் ஒரு வழிப்பட்ட தொகைபாடு $\int dL(x, y)$ தொடக்க இறுதி நிலையமைவுகளை மட்டுமே சார்ந்திருக்கும்; இவ் விரண்டிற்கு மிடைப்பட்ட பாதையைப் பொறுத்திராது.

3. dL ஒரு சரிதன்மை வகைக் கெழுவாக இருப்பின், மூடிய வழிப்பட்ட நேர்கோட்டுத் தொகைபாடு பூஜ்யமாகி விடும்.

$$\oint dL\,(x, y) = 0 \qquad (1{\cdot}10)$$

இந்தப் பண்பே, வெப்ப இயக்கச் சார்புகளின் சரி தன்மையைச் சோதித்தறிய அடிக்கடி பயன்படுகிறது.

ஒரு வெப்ப இயக்கச் சார்பின் வகைக் கெழு dJ சரிதன்மை வாய்ந்த தெனின், J ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பு எனப்படும்.

தலைகீழாகும் தனிப்பண்பு (சிறப்பியல்பு) (Reciprocal Characteristic)

$dL(x, y)$ என்ற ஒரு வகைக்கெழு வெளிப்பாட்டின் சரி தன்மையைச் சோதிக்கும் ஓர் எளிய சோதனை, பின்வரும் தொடர்பு சரிப்பட்டு வருகிறதா எனப் பார்ப்பதாகும்.

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} M(x, y)\right]_x = \left\{\frac{\partial}{\partial x} N(x, y)\right\}_y \qquad (1.11)$$

dL சரிதன்மையுடையதெனின், மேற்கண்ட தொடர்பு உண்மையாகிவிடும் என்பதை நாம் எளிதில் காணலாம். ஏனெனில் அப்போது

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = dL(x, y) \qquad (1{\cdot}12)$$

என்ற நிபந்தனைக்குட்படக்கூடிய $f(x, y)$ என்ற சார்பு இருக்கக் காண்கிறோம்.

ஆனால் கணக்கியல் உண்மைகளின்படி, $f(x, y)$ என்ற சார்புக்கு

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \qquad (1{\cdot}13)$$

என எழுதலாம். ஆகவே சமன்பாடுகள் (1.12), (1.8)-லிருந்து

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \qquad (1{\cdot}14)$$

$$N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \qquad (1{\cdot}15)$$

என ஆகும். இவற்றிலிருந்து dL சரிதன்மையுடையதாயிருக்க வேண்டுமெனின்,

$$\frac{\partial}{\partial y} M(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} N(x,y) \qquad (1{\cdot}16)$$

ஆக இருக்க வேண்டும்.

சரிதன்மைக்கான இந்த விதிக் கட்டளையை (உரைகல்லை) (criterion) ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டிற்குப் பொருத்திப்பார்க்கலாம்.

ஒரு புனைவியல் வாயுவின் பருமனுக்கான மொத்த வகைக் கெழுக்கான வெளிப்பாடு மட்டுமே நமக்குத் தெரிந்திருக்கிறது எனக் கொள்வோம்.

அதாவது,

$$dV = -\frac{RT}{P^2}\,dP + \frac{R}{P}\,dT \qquad (1{\cdot}17)$$

இந்த வகைக்கெழு சரிதன்மையுடையதா இல்லையா எனத் தெரியாது எனவும் நாம் வைத்துக்கொள்வோம். சமன்பாடு (1·11) விவரிக்கும் முறையை இதற்குப் பொருத்தினால்,

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{R}{P}\right) = -\frac{R}{P^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{P^2}\right) \qquad (1{\cdot}18)$$

என நாம் பெறலாம். ஆகவே, ஒரு புனைவியல் வாயுவின் பருமன் ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பு என நாம் தெரிந்து கொள்கிறோம். V-க்கான ஒரு வெளிப்படைக் கோவை பற்றி நமக்கு முன்னரே தெரியாவிட்டாலுங்கூட நாம் இவ்வாறு முடிவு காண இயலுகிறது.

$\sum$ என்பது சம்பந்தப்பட்ட எல்லா அளவுகளின் கூடுதலைக் குறிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, சமநிலையில் உள்ள ஒரு வினையில் பல வினைபடு பொருள்களும், விளைபொருள்களும் ஈடுபட்டிருப்பதாகவும், ஒவ்வொன்றும் n_a, n_b, n_c முதலிய மோல்கள் அளவில் இருப்பதாகவும் கொண்டால்,

$$\sum_{a}^{y} n_i = n_a + n_b + n_c \qquad (1{\cdot}19)$$

முதலியன என்றாகும்.

கீழ்க்குறிகளும் மேற்குறிகளும்
(Subscripts and Superscripts)

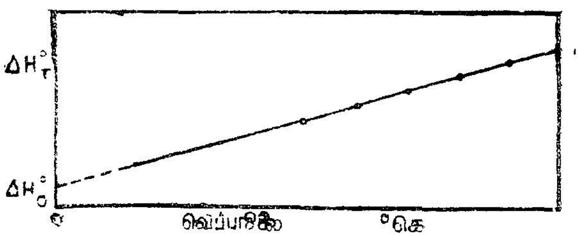
ஒரு குறிப்பிட்ட பண்பு வெளிப்படுத்தப்படும் சூழ்நிலைகளைச் சுருக்கமாகக் குறிப்பிடக் கீழ்க்குறிகளும் மேற்குறிகளும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $(dE)_{s,v}$ என்பது என்ட்ரபி, பருமன் இரண்டும் மாறாமல் இருக்கும்போது அக ஆற்றல்

மாற்றம் எவ்வளவு என்பதைக் குறிப்பிடும். n_j, n_k, n_l முதலியவை சில சமயம் கீழ்க் குறிகளாகச் சேர்க்கப்படும். இவை ஆக்கக் கூறுகளின் (component) இயைபைக் (composition) குறிக்கும். இது அமைந்துள்ள ஆக்கக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை (இங்கு மூன்று: j, k, l)ஐப் பொறுத்தது.

சாதாரணமாக, நாம் நிகழச் செய்து பயிலும் வினைகளில் பெரும்பாலானவை வெப்ப நிலைப்பிகளிலும் (thermostat) வளி மண்டலத்துடன் தொடர்பு கொண்ட நிலையிலுமே பயிலப் படுவதால், அவை மாறு வெப்பநிலை அல்லது மாறு அழுத்த அமைவுகளாகவே கருதப்படுகின்றன.

வெப்பநிலை வழக்கமாகப் பாகை (degree), கெல்வின்களில் (Kelvin) கீழ்க்குறியாகவும், அழுத்தம் ஒரு வளி மண்டலமாக (வ.ம.) எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு ° என்ற மேற்குறியாலும் காட்டப் படுகிறது. அதாவது ஒரு வினையின் $\triangle H^\circ_{298} = -20{,}000$ காலரிகள் என நாம் சொல்லும் போது, அவ்வினை 298°K (கெ) [25°C (செ)]-யிலும் 1 வ. ம. அழுத்தத்திலும் நிகழும் போது வெளிவிடப்படும் வெப்பம் 1 மோல் வினைபடு பொருளுக்கு 20,000 காலரிகள் எனப் பொருள்.

சிலசமயம் அழுத்தம் வேறுபடின் அதுவும் உடன் குறிப் பிடப்படும். $\triangle H_0^\circ$ என்பது 0°. கெ-யிலும் 1 வ.ம. அழுத்தத் திலும் வினையின் வெப்பத்தைக் குறிக்கும். இது சற்று ஊன்றிப் பார்க்கும் போது முரண்பாடாகத் தெரியலாம். ஏனெனில் 0° கெ-யில் வினைகள் நிகழ இயலாது. எனவே உண்மையில் இது, $\triangle H_T^\circ$ மதிப்பைப் பல்வேறு வெப்ப நிலைகளில் கண் டறிந்து வரைபடத்தில் வரைந்து கிடைக்கும் வரைகோட்டை Y அச்சை வெட்டுமாறு நீட்டும் போது (படம் 1·1) கிடைக்கும் மதிப்பாகும்.



படம் 1·1

இம் முறை ΔS, ΔG போன்ற மற்ற அளவுகளுக்கும் பொருந்தும்.

வெப்ப இயக்கவியல் சார்புகள்

அமைவுகளின் எண்ணற்ற பண்புகளைப்பற்றி நாம் இப் பிரிவில் ஆய்ந்து பயின்று கொண்டிருப்போம். அவை வெப்ப நிலை (T), முன்பு சொன்ன அழுத்தம் (P), பருமன் (V) வேலை (W), வெப்ப ஆற்றல் (Q), உள்ளக ஆற்றல் (E), என்ட்ரபி (S) முதலியன. இவற்றில் சிலவே வெப்ப இயக்கவியல் சார்புகளாகின்றன. மற்றவை அவ்வாறல்ல.

ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் சார்பைப் பின் வருமாறு வரையறுக்கலாம் : இது ஓர் அமைவின் மாறி (variable) ஆகும். இது ஓர் அமைவின் கொடுக்கப்பட்ட ஒரு நிலையமைவில், ஒரு நிலைத்த மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். இது அந் நிலையமைவு எவ்விதம் பெறப்பட்டது என்பதைச் சற்றும் பொறுத்திருப்பதில்லை.

அதாவது ஓர் அமைவு ஒரு நிலையமைவிலிருந்து மற்றொரு நிலையமைவுக்குச் செல்லும் போது, ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் சார்பில் விளையும் எந்த ஒரு மாற்றமும் அம் மாற்றம் நிகழ்ந்த பாதையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை. இது இயக்கவியலில் பயிலும் இடப் பெயர்ச்சி போன்றது. இக் காரணத்தினால்தான், எண்ணற்ற மாற்றங்களைக் கருதும்போது, அத்தகைய அளவு களைக் கூட்டவோ அன்றிக் கழிக்கவோ நம்மால் இயலுகிறது ; இவற்றின் குறிக்கணக்கியல் (algebraic) சார்ந்த கூட்டுத் தொகை மொத்த மாற்றத்தினைத் தந்துவிடும். E, H, S, A, G முதலியவை இத்தகைய சார்புகள் ஆகும். இவை பற்றிப் பின்னர் விரிவாக ஆய்வோம்.

வெளிப்புற உள்ளகக் குணங்கள்
(Extensive and Intensive Properties)

வெளிப்புறப் பண்புகள் என்பவை அமைவின் பொருள் திண்மையைப் பொறுத்திருக்கும். உள்ளகக் குணங்கள் அமைவின் பொருள் திண்மையைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. சில எடுத்துக் காட்டுகள் இவ்விரண்டு வகைகளுக்குமிடைப்பட்ட வேறு பாட்டை எளிதில் விளக்கும்.

வெளிப்புறம்		உள்ளகம்
வெப்ப அளவு	→	வெப்ப நிலை
பருமன்	→	அழுத்தம்
உள்ளக ஆற்றல்	→	வேதி ஆற்றல் வளம் (chemical potential)
என்ட்ரபி (பயனுறு ஆற்றல் அளவை)		

சில பண்புகள் இரண்டின் ஈடுபாட்டையும் பெற்றிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக ஆற்றல் மாற்றம், வெளிப்புற, உள்ளகப் பண்புகள் இரண்டினுடைய பெருக்கமாகும். ஏனெனில் மாற்றம் நிகழ, ஒன்று அமைவின் செய்திறனையும் (capacity) மற்றது ஆற்றல் வளத்தையும் பொறுத்திருக்கும்.

மீள் மீட்சியிலாச் செயல்முறைகள் (Reversible and Irreversible Processes)

வேதி வெப்ப இயக்கவியல், சமநிலையில் உள்ள அமைவுகளை மட்டுமே சார்ந்தது. இப் பிரிவு, அமைவு எந்த வகைப் பாதையின் வழி மாற்றமுற்றது எனக் கவலைப்படுவதில்லை. அதாவது வினையின் வேகமும், மொத்தவினை நிகழ்கின்ற விதமும் இப் பிரிவின் ஆட்சிக்குட்பட்டதல்ல.

ஆனால், ஏதேனும் ஒரு மாற்றத்தை ஆய்ந்து நோக்கும் போது சீர்மைச்(புனைவியல்) செயல்முறைகளையும் இயல்பு (natural) செயல்முறைகளையும் வேறுபடுத்தி அறிய வேண்டியது அவசியமாகிறது. அவ் விருவகை வினைகளின் வேகத்தின் அடிப்படையில் இவ் வேறுபாட்டை நாம் வெளிக் கொணரலாம்.

புனைவியல் செயல்முறைகளும், இயல்பு செயல்முறைகளும்

இவ் விருவகைச் செயல்முறைகள் பற்றி விவரிக்க, மீள் செயல்முறை என்ற ஒரு புதிய சொற்றொடரை நாம் முதலில் வரையறுத்துக்கொள்வோம். ஓர் அமைவின் ஏதேனும் ஒரு பண்பு ஒரு கணத்திலிருந்து அடுத்த கணத்திற்குள் ஒரு சிறு நுண்ணளவே மாறுபடுமாறு ஒரு செயல்முறை நிகழின் அது மீள் செயல்முறை எனப்படுகிறது.

மாறாக, ஓர் அமைவின் ஏதேனும் ஒரு பண்பு ஒரு கணத்திலிருந்து அடுத்த கணத்திற்குள் ஓர் அறுதியான அளவில் மாறுபடின் அது மீட்சியிலாச் செயல்முறை எனப்படும்.

நடைமுறையில், அழுத்தம், வெப்பநிலை போன்ற ஏதேனும் ஒரு பண்பை ஒரு சிறு நுண்ணளவே மாற்றமுறும்படி செய்தல் இயலாததாகும். எனவே நடைமுறைக் கோவ்வாத இச் செயல் முறைகளை புனைவியல் செயல் முறைகள் எனலாம். இதே போல மீட்சியிலாச் செயல் முறைகள் நடைமுறை அல்லது இயல்புச் செயல் முறைகள் என அழைக்கப்படுகின்றன.

நாம் பின்பற்றிய வரையறையைக் கொண்டு ஆயும் போது, ஒரு மீள் செயல்முறை நடைபெற்று முடிய முடிவிலா நேரம் (infinite time) தேவைப்படும்; ஆயின் ஒரு மீட்சியிலாச் செயல்முறை ஒரு குறிப்பிட்ட காலப்பகுதிக்குள் முடிந்து விடும்.

எடுத்துக்காட்டாக, p அழுத்தத்திலுள்ள ஒரு வாயு, வளி மண்டல அழுத்தம் P-க்கு எதிராக விரிவடைவதாகக் கொள் வோம். அதாவது $p>P$ ஆக இருக்கும். அப்போது $p = P + dp$ ஆக இருப்பின் அதாவது p, P-ஐ விட எப்போதும் ஒரு சிறு நுண்ணளவே வேறுபட்டிருப்பின் விரிவு மீள் தன்மை யுடையதாகிறது. அவ்வாறன்றி $p = p + \Delta P$ என்றிருப்பின், அதாவது p, P-ஐ விட ஓர் அறுதியான அளவு வேறுபட் டிருப்பின் விரிவு மீட்சியிலாத் தன்மை யுடையதாகும்.

ஒரு மீள் செயல் முறை, அதன் பெயர் உணர்த்துவது போல் மீள் தன்மை வாய்ந்ததாகும். அத்தகைய மாற்றத்தில் ஈடுபடும் ஓர் அமைவு அதன் தொடக்க நிலைக்கே மீண்டும் திரும்ப இயலும் தன்மையது. இத்திருப்பத்தின் போது அமை விலும் அதன் சூழ்நிலைகளிலும் எத்தகைய மாற்றமும் ஏற்படுவ தில்லை. ஆனால் ஒரு மீட்சியிலாச் செயல் முறையில் இத்தகைய திருப்பம் நிகழின், அமைவின் சூழ்நிலையில் சிறிதளவாவது மாற்றம் இருக்கும். இவ்வாறு சூழ்நிலையில் மாற்றம் ஏற்படாமல் இருக்கவேண்டும் எனின், அமைவு தொடக்க நிலைக்குத் திரும்பும்போது அதன் மீது வேலை செய்யப்பட்டாக வேண்டும்.

தன்னியல்புச் (Spontaneous) செயல்முறைகள்

கொடுத்துள்ள குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் வெளி நிர்ப் பந்தம் ஏதுமின்றி நிகழும் எந்த மாற்றமும் தன்னியல்புச் செயல் முறைக்குள் அடங்கும். எடுத்துக்காட்டாக கரைசல்

களின் உயர் செறிவுள்ள பகுதிகளிலிருந்து தாழ் செறிவுள்ள பகுதிகளுக்கு கரை பொருள் உட்பரவிச் செல்லுதல், உயர் அழுத்த நிலைகளிலிருந்து தாழ் அழுத்த நிலைகளுக்கு வாயு விரிவடைதல் போன்ற இயற்பியல் மாற்றங்கள், அமிலக் கரைசல்களில் ஃபெர்ரஸ் அயனிகளுக்கும் பெர்மாங்கனேட் அயனிகளுக்கு மிடைப்பட்ட வேதிவினை ஆகியவற்றைச் சொல்லலாம்.

இத்தகைய செயல்முறைகளை மீட்சியிலா முறையில்தான் நம்மால் இயங்கச் செய்ய இயலும். எனவே எல்லா இயற்கை (இயல்பு) அல்லது தன்னிச்சைச் செயல்முறைகளும் மீட்சியிலாச் செயல்முறைகளே ஆகும். எனினும் அவற்றைக் கட்டுப்படுத்தி, சோதனைகளில் ஏற்படும் தவறுகளுக்குட்பட்ட வகையில் மீள் முறையில் இயங்கச் செய்ய முடியும் என்பதையும் நாம் நினைவில் கொள்ள வேண்டும்.

இம் மூன்று வகைச் செயல் முறைகளையும் ஆயும்போது நமக்கு இரண்டு முக்கியமான உண்மைகள் புலனாகின்றன.

முதலாவதாக நடைமுறையில் முழுதும் பெற இயலாத ஆனால் சிறிதளவே அணுக இயலும் வினைகளை நிகழ்த்துவதற்கான ஒரு புனைவியல் வழி இத்தகைய மீள் செயல் முறையே ஆகும். உண்மையில் அந்த நிலையை நாம் பெற முடிந்தது எனில் அமைவு வினையில் ஈடுபட்டே இருக்காது; அத்தகைய நிலை ஒரு சமநிலையை ஒத்தது. ஆகவே ஓர் அமைவை மீள் தன்மையுறச் செய்யும் எத்தகைய சூழ்நிலைகளும் அது சம நிலையில் இருப்பதற்குகந்த சூழ்நிலைகளாகவும் அமைந்து விடுகின்றன.

இரண்டாவதாக தன்னியல்புச் செயல்முறைகள் அனைத்தும், அவை ஓர் அறுதியிட்ட வேகத்தில் நடைபெறும் தன்மையால், மீட்சியிலாப் பண்பு பெற்றவையாக இருக்கும். இவ்வாறு, ஒரு வினையை மீட்சியிலாத் தன்மையுள்ளதாகச் செய்யும் அதே சூழ்நிலைகள் அவ்வினையை தன்னியல்பாக நிகழும்படியும் செய்து விடுகின்றன.

வெப்பநிலை

வெப்பநிலை பொருள்களின் பண்புகளுள் ஒன்று. இதனைத் தொடு உணர்வால், மதிப்பிடலாமே ஒழிய அளந்தறிய முடியாது. வெப்பநிலையை, அதனைப் பொறுத்து மாறுபடும்

மற்றொரு பண்பை அளப்பதன் மூலம் அளந்தறியலாம். எடுத்துக் காட்டாக ஒரு வாயுவின் கன அளவை (பருமனை), வெப்ப நிலையைத் துல்லியமாக அளவிட்டறியும் ஒரு பண்பாகப் பயன்படுத்தலாம். வெப்பநிலையின் நடைமுறை வரையறையை

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \lim_{P \to O} \frac{(PV)_\theta}{(PV)_{\theta_0}} \qquad (1{\cdot}20)$$

என எழுதலாம்.

இங்கு θ, θ_0 என்பவை இரண்டு வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகள்; P, V என்பவை அழுத்தம், பருமன் ஆகியவைகள் ஆகும். இரண்டு வெப்ப நிலைகளில் ஒன்றான θ_0-ஐ நோக்கீட்டு வெப்பநிலையாகக் கொள்ளலாம். இது பனிக்கட்டி வெப்பநிலையான 0° செ. ஆகும். இம்முறையில், வெவ்வேறு அழுத்தங்களில் வாயுவின் கன அளவுகளை அளந்து, PV பெருக்குத் தொகையை அழுத்தத்திற்கு எதிராக வரைபடத்திலிட்டு, கிடைக்கும் கோட்டை பூச்சிய அழுத்தத்திற்கு நீட்டுகிறோம்.

வெப்ப நிலையை இதுபோலன்றி, வெப்ப இயக்கவியல் விதிகளின் வழியாகவும் வேறு முறையில் வரையறுக்கலாம். இதுபற்றிப் பின்னர் பயிலுவோம்.

வெப்பம்

ஒரு பனிக்கட்டிக் கலோரி மானியில், (ice calorimeter) கன அளவு மாற்றத்தை உண்டு பண்ணும், வேலையைத் தவிர வேறு ஒரு விளைவை வெப்பம் என வரையறுக்கலாம். ஓர் அமைவால் உட்கொள்ளப்படும் வெப்பம், வெப்பநிலை மாற்றத்துடன் விகிதசமத்தில் உள்ளது. அதாவது

$$Q = C\,(T_2 - T_1) \qquad (1{\cdot}21)$$

இங்கு Q – உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம்

C – விகித மாறிலி

T_1 – துவக்க வெப்பநிலை

T_2 – இறுதி வெப்பநிலை

விகித மாறிலி (யின் அளவு), கலோரிமானியினுடன் இருக்கும் பொருளின் பொருண்மையைப் பொறுத்திருக்கிறது. இது உள்ளிருக்கும் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்திருப்ப

தால் இதனை வெப்ப ஏற்புத் திறன் (heat capacity) எனலாம்; மேலும் C-யின் அளவு உள்ளிருக்கும் பொருளின் அளவைப் பொறுத்திருப்பதால், பொருளின் பொருண்மை ஒன்று ஆக இருக்கும்போது வெப்ப ஏற்புத் திறன் எவ்வளவு இருக்கும் எனவும் நாம் வரையறுக்கலாம். எனவே ஒரு கிராம் அல்லது ஒரு மோல் பொருளுக்கான வெப்ப ஏற்புத்திறன்களை முறையே தனி (சுய) வெப்பம் (specific heat) மோலல் வெப்ப ஏற்புத்திறன் என அழைப்பர்.

பொதுவாக ஒரு செயல் முறை, ஒரு பொருளின் நிலைமையை வேலை ஏதும் செய்யப்படாமல் மாற்றிவிடின், பொருள் வெப்பத்தை ஏற்றுக் கொண்டது அல்லது வெளி விட்டது எனக் கூறுகிறோம். இதனை Q எனக் குறித்தல் மரபு; இது நேர்க்குறி $(+Q)$ பெற்றிருப்பின் பொருள் சுற்றுச் சூழ்நிலையிலிருந்து வெப்பத்தை ஏற்றுக் கொண்டது எனவும், எதிர்க்குறி பெற்றிருப்பின் $(-Q)$ பொருள் சுற்றுச் சூழ்நிலைக்கு வெப்பம் ஈந்தது எனவும் கொள்வர்.

வேலை

வேலை என்பது விசை (force) இடப்பெயர்வு (displacement) இரண்டின் பெருக்குத் தொகையாகும். ஒரு பொருள் அல்லது ஓர் அமைவு சுற்றுச் சூழ்நிலையின் மீது வேலை செய்யலாம்; அல்லது அவ்வமைவின் மீதும் வெளிச்சூழ்நிலையால் வேலை செய்து கொள்ளப்படலாம். எனவே வேலை செய்யப்படும் விதத்தைப் பொறுத்து, வேலைக்கும் இரண்டு குறி மரபுகள் தரப்படுகின்றன. வேலையை W எனக் குறித்தல் வழக்கம். W-வின் நேர்க்குறியுள்ள எண்சார் (numerical) மதிப்பு, அமைவு சுற்றுச் சூழ்நிலை மீது வேலை செய்ததையும், அதன் எதிர்க்குறி பெற்ற எண்சார்மதிப்பு சுற்றுச் சூழ்நிலையின் ஏதோ ஒரு செயல்முகம் (agency) அமைவின் மீது பணியாற்றியுள்ளது என்பதையும் குறிக்கும்.

வேலை, மின்வேலை, இயந்திரவேலை எனப் பலவகைப்படும். பல்வகை வேலைகளுக்கும் DW என்ற எண்கூறு எவ்விதம் சுருங்குகிறது எனப் பார்க்கலாம்.

வேலையின் அடிப்படை வரையறையின்படி

$$DW = F'ds \tag{1·22}$$

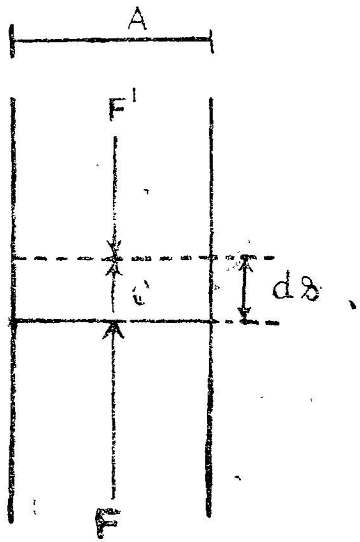
என ஆகும். இங்கு F' என்பது பொருள் எந்த விசையை எதிர்த்து வேலை செய்கிறதோ அந்த விசையையும், படத்தில்

(படம் 1·2) F என்பது பொருளின் உள்ளிருக்கும் விசையின் அளவையும் குறிப்பிடும்.

படத்தின் (படம் 1·2) அடிப்பகுதி ஓர் உருளை (cylinder) யைக் குறிக்கும். அதன் உள்ளிருக்கும் வாயு, அது அடங்கியுள்ள பாத்திரத்தின் சுவர்களின் மீது F அளவு விசையைப் பெற்றிருக்கும். F' என்பது (பாத்திரத்தின்) சுவர்களின் மீது உணரப்படும் வெளியழுத்தமாகும். அப்போது வாயுவினல் செய்யப்படும் வேலை, E' என்ற எடை நகர்ந்த தூரமான ds-ஆல் பெறப்படும். ஒரு மீள்தன்மையுள்ள இடப் பெயர்வில் F, F' இரண்டும் தமக்குள் நுண்ணளவே வேறுபடுகின்றன. எனவே

$$DW = Fds \tag{1·23}$$

எனவும் எழுதலாம்.



படம் 1 2
ஒரு சிறு வேலை (element of work) செய்யப்படும் விதம்

மேலும், அழுத்தம் P என்பது சுவரின் பரப்பளவில் ஓர் அலகு பரப்பு A-யின் மீது உணரப்படும் விசை ஆகும். எனவே ஒரு சிறு வேலைக்கான வெளிப்பாடு

$$DW = PAds \tag{1·24}$$

என்றாகிறது.

ஆனால் Ads என்பது, ds என்ற தொலைவுக்கு இடப்பெயர்வு நிகழும் போது, விசையால் கடக்கப்பட்ட ஒரு சிறு கன அளவு dV–ஐக் குறிப்பிடுவதால், மேற் கண்ட சமன்பாடு (1·24) வாயு விரிதலின் போது நிகழும் வேலையைக்குறிக்கும், நமக்கு நன்கு தெரிந்தவடிவமான

$$DW = PdV \tag{1·25}$$

ஆக மாறுகிறது.

இதேபோல, ஒரு சுருள்வில்லின் நீளத்தை dL அளவு அதிகரிக்கும்போது செய்யப்படும் வேலையையும் நாம் கணக்கிடலாம். அதன் அசையா நிலை நீளத்தைவிட, அதன் நீளம் அதிகமாகும்போது, அது ஒரு விசையுடன் செயல்படுகிறது. அப்போது அது இழுவிசை (tension) யுடையது என்கிறோம். இதனை τ எனக் கொள்வோம். அதன் நீளத்தை மேலும் அதிகரிக்கச் செய்ய வேண்டும் என்றால், சுற்றுச் சூழ்நிலை சுருள்வில்லின் மீது வேலை செய்ய வேண்டும்.

எனவே வேலைக்குத் தரப்படும் குறிமரபை மனதில்கொண்டு பார்க்கும்போது,

$$DW = -\tau dL \tag{1·26}$$

என எழுத வேண்டும்.

இம்மாதிரியே, ஏதேனும் ஒரு பருப் பொருளை (body) ஒரு குறிப்பிட்ட உயரத்திற்கு உயர்த்தும்போது செய்யப்படும் வேலையையும் கணக்கிடலாம். அவ்வுயரம் dh என இருப்பின், புவிஈர்ப்பு விசைக்கு எதிராகச் செய்யப்படும் அவ்வேலையை

$$DW = -mgdh \tag{1·27}$$

எனக் குறிக்கலாம். இங்கு m, பருப்பொருளின் பொருண்மையும் g–புவிஈர்ப்பு மாறிலியையும் குறிக்கும். இங்கும் செய்யப்படும் வேலை எதிர்க்குறியே பெற்றிருக்கிறது. ஏனெனில் தரைமட்டத்திற்குமேலே அப்பொருளை உயர்த்தும்போது dh நேர்க்குறி பெற்றிருக்கும். எனவே வேலை, பொருளின்மீது செய்யப்பட வேண்டும். அதாவது DW எதிர்க்குறி உடையதாகிறது.

இவ்வாறன்றி, அந்த எடை நிலத்தை நோக்கிக் கீழே விழு வதாகக் கொள்வோம். அப்போது *dh* எதிர்க்குறியுடையதாகி றது, பருப்பொருள் ஒரு நேர்க்குறி பெற்ற அளவுக்கு வேலை செய் கிறது. இதே முடிவை சமன்பாடு (1·27)-இலிருந்தும் பெறலாம்

ஆற்றல்

வேதி, இயற்பியல் மாற்றங்கள் ஆற்றல் மாற்றங்களும் உடன் ஏற்படும் வண்ணம் நிகழ்கின்றன. வேதி வெப்ப இயக்க வியலின் பெரும்பகுதி இந்த ஆற்றல் மாற்றங்களைப்பற்றியே விரித்துரைக்கின்றது. இத்தகைய ஆய்வில் அடிக்கடி விவரிக்கப் படும் ஆற்றல் பலவகைப்பட்டது. அவற்றுள் சில : வெப்ப ஆற்றல் இயந்திர ஆற்றல், மின்னாற்றல், வேதி ஆற்றல் போல்வன. இவற்றுள் முதல் மூன்று வகை ஆற்றல்களையும் நேரடி முறைகளால் அளந் தறியலாம். இவ்வாற்றல் மாற்றங்களை சில எடுத்துக்காட்டுகளு டன் விளக்க முற்படுவோம்.

ஒரு திரவம் கொதித்து ஆவியாவதை எடுத்துக்கொள்ள லாம்; இப்போது வெப்பம் ஏற்றுக் கொள்ளப்படுகிறது. இதே போல வாயு விரிவடையும் ஒரு மாற்றத்திலும் வெப்பம் உட் கொள்ளப்படுகிறது. வேதிவினை நிகழும்போது வேதிப்பிணைப்பு உடைபடுவதால் அதற்கான ஆற்றலும் வெளியிலிருந்து தரப்பட் டாக வேண்டும். ஒரு மின்கலத்தைக் கருதின், இதில் வேதி ஆற்றல் மின்னாற்றலாகவும், வெப்ப ஆற்றலாகவும் மாறுகிறது. இவ்வாறாக, நிகழும் ஒவ்வொரு ஆற்றல் மாற்றத்திலும் ஈடுபடும் ஆற்றல் வேறுபாடுகளைக் கணக்கிட, வெப்ப இயக்கவியல் முறை களும் விதிகளும் பயன்படுகின்றன. இவை ஒவ்வொன்றையும் எவ்வாறு கணக்கிடலாம் என முதலில் தெரிந்துகொள்ளுதல் நலம்.

வெப்ப ஆற்றல்

Q எனக் குறிப்பிடப்படும் இதனை கலோரி அல்லது கிலோ கலோரிகளில் வெளியிடுவர். பொதுவாக, ஓர் அமைவில் வெளி விடப்படும் அல்லது ஏற்றுக்கொள்ளப்படும் வெப்ப ஆற்றல்,

$$Q = \text{பொருண்மை} \times \text{தனிவெப்பம்} \times \text{வெப்ப நிலை உயர்வு அல்லது தாழ்வு} \quad (1\cdot28)$$

என்ற சமன்பாட்டால் பெறப்படுகிறது.

நிலைமைத் திரிபுகளில் ஈடுபடும் வெப்ப ஆற்றல்

$$Q = \text{பொருண்மை} \times \text{உள்ளுறை வெப்பம்} \quad (1{\cdot}29)$$

(latent heat)

என்ற சமன்பாட்டால் பெறப்படும்.

வாயு விரிவு வேலை இயந்திர ஆற்றல்
(Work of Gas Expansion)

ஓர் உருளையில் அடங்கியுள்ள வாயுவின் வேலையை சமன்பாடு (1·25)-இன்படி

$$W = PdV \quad (1{\cdot}30)$$

என எழுதலாம். இதேபோல மாருத அழுத்தத்தை எதிர்த்து விரிவடையும் எந்த ஒரு வாயு புரியும் வேலையையும் நாம் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக,

$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

என்ற வேதிவினையில் விளைபொருளாக வெளியேறும் ஹைட்ரஜன் வாயு மாருத வளிமண்டல அழுத்தத்திற்கெதிராக வெளிவருகிறது. எனவே அமைவு விரிவாதல் வேலையைச் செய்தாக வேண்டும். பொது வாயுச் சமன்பாட்டின்படி

$$PdV = dnRT \quad (1{\cdot}31)$$

என்ருகும். இங்கு dn என்பது வாயுமோல்களின் எண்ணிக்கையில் விளைந்த உயர்வாகும். ஆகவே

$$W = dnRT \quad (1{\cdot}32)$$

ஆகும்.

மின்வேலை

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu + Zn^{++}$$

என்ற வினை நிகழும் ஒரு கால்வானி (டேனியல்) மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். இங்கு மின்கலம் ஆற்றும் பணி அல்லது மின்ருற்றல்

$$= \frac{EIt}{4{\cdot}18} \text{ காலரி} \quad (1{\cdot}33)$$

ஆகும். இவ்வெளிப்பாட்டில் E, மின்கலத்தின் மின்உந்து (வோல்ட்)யையும், I பாயும் மின்னோட்ட (ஆம்பியர்) த்தையும், t, நேர (விநாடி) த்தையும் குறிக்கின்றன.

It என்பது மின்னாற்றலின் அளவைக் குறிக்கிறது; ஒரு மோல் வினைபொருளைக் கருத்தில் கொள்ளும்போது இதனை nf-ஆல் பதிலிடலாம். இதில் n என்பது, வினையைச் சமன்பாட்டுவடிவத்தில் எழுதும்போது, வினையில் ஈடுபடும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையாகும். ஆகவே மின்கல வினையின் மின்னாற்றல்

$$= \frac{EnF}{4{\cdot}18} \quad \text{காலரி மோல்}^{-1} \qquad (1{\cdot}34)$$

வேதி ஆற்றலும் உள்ளக ஆற்றலும்

வேதி வெப்ப இயக்கவியலில், ஆற்றலை நாம் வேதி ஆற்றல் என்ற பெயரில் குறிப்பிட்டுரைப்பதில்லை. இதனை நேரடியாகவும் நம்மால் அளந்தறிய முடியாது. ஒரு வேதிவினை நிகழும்போது, உடன் ஏற்படும், வேதிப்பிணைப்புகளின் உடைப்பிலும் உருவாக்கத்திலும் ஈடுபடும் நிகர ஆற்றல் மாற்றமே வேதி ஆற்றல் எனப்படுகிறது. இந்நிகழ்ச்சிகள் ஒரு மூலக்கூறின் உள்ளகத்தில் நிகழ்வதால் இதனை உள்ளக ஆற்றல் எனக் குறிப்பிடுகிறோம். இத்தகைய உள்ளக நிகழ்வுகள் பலவகைப்படும். இவற்றில் இடப்பெயர்வு (translational) ஆற்றல், சுழற்சி (rotational) ஆற்றல், அதிர்வு (vibrational) ஆற்றல் போன்ற, மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல் வகைகளும், எலக்ட்ரான் ஆற்றல், அணுக்கரு (nuclear) ஆற்றல் போன்றவைகளும் அடங்கும். இவை உள்ளக நிகழ்வுகளுடன் தொடர்புடையன. இவற்றை உள்ளார்ந்த (intrinsic) ஆற்றல் எனவும் அழைக்கலாம். இதுவே E எனக் குறிப்பிடப்படுகிறது.

இந்த உள்ளார்ந்த ஆற்றலில் அடங்கியுள்ள தனித்தனி அளவுகளைக் கண்டறிவது சிரமமானது. ஆதலால் ஒரு குறிப்பிட்ட பருப்பொருள் இவ்வளவு உள்ளக ஆற்றல் பெற்றுள்ளது எனக்கூறுதல் இயலாது. மேலும் நமது ஆய்வில், ஓர் அமைவு பெற்றுள்ள தனி (absolute) உள்ளக ஆற்றல் மதிப்பைவிட, ஒரு நிகழ்வின்போது உடன் விளையும் உள்ளக ஆற்றல் மாற்றமே முழுதும் பங்கேற்கிறது. எனவே E-ஐவிட ΔE-யே நமக்கு முக்கியமானது. இவ்வாறு குறிப்பிடப்படும் ΔE-தான் நாம் விரும்பும், நமக்குத் தேவையான வேதி ஆற்றலைக் குறிக்கும் அளவாகும்.

இதுவரை நாம் பயின்ற அடிப்படைச் சொற்களின் வரையறைகளும், அவைபற்றிய விளக்கங்களும், உகந்த விதிகளைப் பற்றி ஆயும்போது நமக்கு மேலும் தெளிவாக விளங்கும்.

2. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி

முதல் விதி

வேதி வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதி, நாம் இதுவரை பயின்ற வெப்பம் Q, வேலை W, உள்ளக ஆற்றல் E ஆகிய மூன்றையும் தொடர்புபடுத்துகிறது. இந்த அளவுகளை அவற்றின் வகைக்கெழு வடிவங்களில் குறிப்பிட்டால் முதல்விதி

$$dE = DQ - DW \tag{2·1}$$

என்ருகிறது. இவ்விதியும், ஆற்றலின் பேணிப் பாதுகாத்தல் விதி (law of conservation of energy)யும், ஒரே விதியின் இரண்டு வடிவங்களாகும். இவ்விதி வேறு வடிவங்களிலும் தரப்படுகின்றது. அவை :

'ஆற்றலை அழிக்கவோ ஆக்கவோ இயலாது.'

'ஒருவகை ஆற்றல் அழிந்துபடின் அதற்குச் சமமான மற்ருெரு வகை ஆற்றல் உருவாகிறது.'

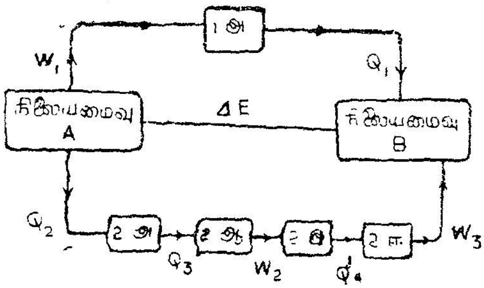
என்பனவாம்.

மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் DQ, DW ஆகிய இரண்டும் சரி(தன்மை)யற்ற வகைக் கெழுக்கள் எனப்படுகின்றன. அவற்றின் வரித்தொகை மதிப்பு (linear integral)கள் மாற்றத்தின் துவக்கநிலை, இறுதிநிலை மட்டுமன்றி, மாற்றம் நிகழ்ந்த பாதையையும் பொறுத்திருக்கும். இதனை சில எடுத்துக் காட்டுகள் மூலம் தெளிவாகப் புரிந்துகொள்ளலாம்.

ஒரு மின்கலம் மின்னுற்றல் தரும்போது ஒரு மின்(கல)வினை நிகழ்கிறது. இதனுடன் வினையும் வெப்ப மாற்றத்தின்

அளவு, அதே மின் கலத்தின் மின் முனைகள் குறுக்குச் சுற்றால் இணைக்கப்படும்போது விளையும் வெப்ப மாற்றத்தின் அளவிலிருந்து பெரிதும் மாறுபடுகிறது. இதேபோல ஓர் உருளையில் அடங்கியுள்ள வாயு மிக மிக மெதுவாக விரிவடையும்போது அது செய்யும் வேலையும், விளையும் வெப்பமும், அதே விரிவு அதே தொடக்க அழுத்தத்திலிருந்து, அதே இறுதி அழுத்தத்திற்குச் சடுதியில் நிகழும்போது உடன் விளையும் வெப்பத்தினின்றும், கிடைக்கும் வேலையிலிருந்தும் பெரிதும் மாறுபடுகின்றது.

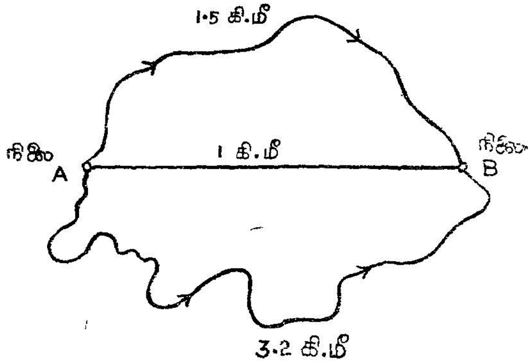
இனி dE-ஐப் பற்றியும் சிறிது தெரிந்துகொள்ள மேற்கண்ட சமன்பாட்டை சற்று ஆழ்ந்து நோக்குவோம். ஓர் அமைவு ஒரு மாற்றத்திற்குட்படும்போது, ஏற்றுக்கொள்ளும் வெப்பம் (DQ) முழுவதும் வேலையாக மாற்றப்படுவதில்லை. அதில் ஓரளவுதான் (DW) வேலையாக மாற்றப்படுகிறது; மற்றது அவ்வமைவின் உள்ளக ஆற்றலில் மாற்றம் (dE) விளைவிக்கப் பயன்படுகிறது. ஆகவே உள்ளக ஆற்றல் மாற்றம், வெப்பம் வேலை இவ்விரண்டின் தொடர்பின்றி இயங்க முடியாது. dE என்பது DW, DQ போலன்றி ஒரு சரி(த்தன்மை)யான வகைக்கெழுவாகும். அதாவது DW, DQ ஆகிய இரண்டும், மாற்றம் நிகழ்ந்த வழிமுறையைப் பொறுத்திருப்பினும், இவ்விரண்டின் வேறுபாடான dE, மாற்றம் நிகழ்ந்த விதத்தைச் சற்றும் பொறுத்ததல்ல. இதனைப் பின் வரும் விளக்கப் படம் (படம் 2·1) மேலும் சுலபமாகப் புரியவைக்கும்.



படம் 2·1

பாதை 1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{உள்ளக ஆற்றல் மாற்றம் } dE \\ \left.\begin{array}{l}\text{ஈடுபட்டுள்ள மொத்த} \\ \quad \text{ஆற்றல்}\end{array}\right\} = Q_1 - W_1 \end{array} \right.$

பாதை 2 $\left\{\begin{array}{l}\text{உள்ளக ஆற்றல் மாற்றம் :}\quad dE \\ \text{ஈடுபட்டுள்ள மொத்த ஆற்றல்} \\ \quad = (-Q_2 - Q_3 + W_2 + Q_4 - W_3)\end{array}\right.$



படம் 2·1

பாதை 1 $\left\{\begin{array}{l}\text{இடப் பெயர்வு :}\quad 1 \text{ கி.மீ.} \\ \text{தூரம் :}\quad 1\cdot5 \text{ கி.மீ.}\end{array}\right.$

பாதை 2 $\left\{\begin{array}{l}\text{இடப் பெயர்வு :}\quad 1 \text{ கி.மீ.} \\ \text{தூரம் :}\quad 3\cdot2 \text{ கி.மீ.}\end{array}\right.$

இங்கு வெப்ப இயக்கச் சார்பான உள்ளக ஆற்றல் மாற்றம் dE, இடப்பெயர்வுக்கு ஒப்புமைப் படுத்தப்பட்டிருக்கிறது. மாற்றத்தின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் செய்யப்பட்ட வேலையின் கூட்டுத் தொகையான $(\Sigma Q + \Sigma W)$, கடக்கப்பட்ட தூரத்துடன் ஒப்பிடப்படுகிறது.

மேலும், சரிநுட்பமான (exact) வகைக்கெழுவின் மற்றொரு பண்பைப் பயன்படுத்தி ஒரு மூடிய பாதைக்கான dE-யின் தொகை பூச்சியம் எனக் காட்டலாம். அதாவது மூடிய அமைவு அதன் தொடக்க நிலைக்குத் திரும்பும்போது உள்ளக ஆற்றலில் விளையும் மாற்றம் பூச்சியமாகும். ஆனால் வெப்பமும் வேலையும் பூச்சியத்திலிருந்து கணிசமாக விலகியிருக்கும்.

நாம் பயிலும் அமைவில் சற்று அதிக அளவில் ஆற்றல் மாற்றங்கள் விளையின், முதல் விதியை

$$\Delta E = Q - W \tag{2·2}$$

என எழுதலாம். இங்கு ΔE என்பது தொடக்க இறுதி நிலைகளுக்கிடைப்பட்ட ஆற்றல் மாற்றம். Q, W இரண்டும் நடைமுறை உட்பொருள் பெற்றிருப்பதால் ΔE-க்கும் அதே நடைமுறை உட்பொருள் உண்டு. இம் முடிவை ஓர் எடுத்துக்காட்டின் மூலம் விளக்கலாம்.

ஒரு மோல் வாயு ஒன்றை 200° கெ. வெப்பநிலை, 1 வ.ம. அழுத்தம் ஆகியவற்றிலிருந்து 500° கெ., 10 வ.ம. அழுத்தம் கொண்ட சூழ்நிலைக்கு மாற்றுவதாகக் கொள்வோம். இதனை நிகழ்த்த ஓரளவு ஆற்றலை நாம் செலவிட வேண்டும். ஆனால் இதனை பற்பல பாதைகள் வழியாக, வெவ்வேறு விதங்களில் — வழிமுறைகளில் நிகழ்த்தலாம். அவற்றில் இரண்டு விதங்களாவன :

பாதை 1 : (i) 200° கெ. வெப்பநிலையில் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலிருந்து 10 வ.ம. அழுத்தத்திற்கு அழுத்தச் செய்யப்படும் வேலை (செலவிடப்படும் ஆற்றல்):

$$-W_1 \text{ காலரிகள்} \qquad (2\cdot3)$$

(ii) வாயுவின் வெப்பநிலையை 200° கெ.-யிலிருந்து 500° கெ.-க்கு உயர்த்துதல். இதற்கு வேண்டிய வெப்பம் Q_1 காலரிகள் ஆகும். இப்போது நிகழும் ஒட்டு மொத்த ஆற்றல் மாற்றம்

$$= Q_1 - W_1 \qquad (2\cdot4)$$

ஆகிறது.

பாதை 2 : (i) திரவமாதலுக்குத் தேவையான வெப்பநிலைக்கு (எடுத்துக்காட்டாக 100° கெ.-க்கு) வாயுவைக் குளிரவைக்க அதனின்று Q_2 காலரி வெப்பத்தை நீக்குதல்.

(ii) திரவமாதலை நிகழ்த்த Q_3 காலரி வெப்பத்தை வெளியேற்றல். அதாவது உள்ளுறை வெப்பத்தை நீக்குதல்.

(iii) திரவம் ஆவியாகவும், வாயு விரிவடையவும் அழுத்தம் குறைக்கப்படுகிறது ; அப்போது W_2 காலரி வேலை செய்யப்படுகிறது.

(iv) 100° கெ.-யிலிருந்து 500° கெ.-க்கு வாயுவின் வெப்பநிலையை உயர்த்த Q_4 காலரி வெப்பம் தரப்படுகிறது.

(v) இறுதியாக வாயு 10 வ. ம. அழுத்த நிலைக்கு அமுக்கப்படுகிறது. இப்போது W_3 காலரி வேலை, வாயுவின் மீது செய்யப்படுகிறது.

இந்த 5 படிகளிலும் விளைந்த மாற்றங்களின் மொத்தத்தை நாம் முன்பு கண்ட குறிமரபின்படி எழுதும் போது,

ஒட்டு மொத்த ஆற்றல் மாற்றம்

$$= -Q_2 - Q_3 + W_2 + Q_4 - W_3 \qquad (2\cdot5)$$

ஆகும்.

இவ்விரண்டு வழிமுறைகளிலும், வாயுவின் துவக்க நிலையும் இறுதிநிலையும் ஒன்றே எனினும், செய்யப்பட்ட வேலையும் செலுத்தப்பட்ட வெப்ப ஆற்றலும் இரண்டு பாதைகளிலும் ஒன்றாகவே இருக்க வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை. ஆனால் ஒட்டுமொத்த ஆற்றல் சமமாகவே இருக்கும். இதனைப் பின்வரும் கருத்துகள் மேலும் தெளிவுபடுத்துகின்றன.

ஒரு பொருள் A என்ற நிலையமைவிலிருந்து மாற்றமுற்று B என்ற மற்றொரு நிலையமைவுக்குச் செல்வதாகக் கொள்வோம். அப்போது நிகழும் வெப்ப வேலை மாற்றங்கள் பாதை 1-இல் கண்டவாறு வரிசையாக நிகழ்வதாகவும் கொள்வோம். பின்னர் பாதை 2-இல் கண்ட வரிசையின்படி, வேறுவகை மாற்றங்களுக்குட்பட்டு, திரும்பவும் A என்ற நிலையமைவுக்கே செல்வதாக வைப்போம். இப்போது முன்னேறு வினையில் விளையும் உள்ளக ஆற்றல் ஆதாயம், அதாவது நிகர ஆற்றல் மாற்றம், பின்னேறும் வினையில் நிகழும் ஆற்றல் இழப்பி யிலிருந்து மாறுபடின், நம்மால், நிலையமைவு A-க்கு நிகர உள்ளக ஆற்றல் ஆதாயத்துடன் திரும்பிவர இயலும். எனவே இதே நிகழ்முறையை திரும்பத் திரும்ப நிகழ்த்தின் நமக்கு மேலும் அதிகமான ஆற்றல் ஆதாயம் கிடைக்கலாம். அதாவது இச்சுழற்சியைத் தொடர்ந்து நிகழ்த்தினால் ஆற்றலை எந்த வேலைச் செலவுமின்றிப் பெற இயலும் எனலாம்.

இம்முடிவு முதல் விதிக்கு முற்றிலும் முரணானதாகவிருக்கிறது. ஏனெனில் முன்னேறுவினையில் பெற்ற ஆற்றல் ஆதாயம், பின்னேறு வினையில் பெறும் ஆற்றல் இழப்புக்குச் சமமாக இருந்தாக வேண்டும். இவ்வாறு உள்ளக ஆற்றல் ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் சார்பாகிறது. அதாவது உள்ளக ஆற்றல்

மாற்றம் துவக்க இறுதி நிலைகளையே பொறுத்திருக்கிறதே ஒழிய, அமைவு மேற்கொண்ட பாதையைப் பொறுத்திருப்ப தில்லை. இது முதல் விதியிலிருந்து பெறக்கூடிய நேரடியான முடிவாகும்.

இவ்வாறாக, முதல்விதி பற்றிய ஆழ்ந்த ஆய்வு, அது இரண்டு பகுதிகளால் ஆனது என்பதை உணர்த்துகிறது. முதலாவதாக, அவ்விதி ஆற்றலை வெப்பம், வேலை ஆகியவை பற்றிய விளக்கங்களைக் கொண்டு வரையறுக்கிறது. இரண்டாவதாக, அது, உள்ளக ஆற்றல் சார்பு ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பு என்ற அனுபவபூர்வமான ஓர் உண்மையைத் தொகுத்தளிக்கிறது. இதன்படி உள்ளக ஆற்றல் அமைவின் நிலையமைவை மட்டுமே பொறுத்தது; அமைவின் முந்தைய வரலாற்றைப் பொறுத் திருப்பதில்லை.

இக் காரணங்களால், முதல்விதியில் ஈடுபட்டுள்ள மூன்று பண்புகளில், வெப்பம், வேலை ஆகிய இரண்டும் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளாகா என மேலும் நன்கு தெளிவாகிறது. இதன் விளைவாக அமைவின் வேலை உள்ளுறையைப் (work content) பற்றிப் பேசுவது சற்றும் பொருத்தமானதாகப்படவில்லை. ஏனெனில், ஓர் அமைவின் குறிப்பிட்ட தொடக்க, இறுதி நிலைகளுக்கிடைப்பட்ட ஏதோ ஒரு மாற்றத்திலிருந்து பெறக் கூடிய வேலைக்கு எந்த ஒரு தனி மதிப்பும் கிடையாது. உண்மையில் கிடைக்கும் முடிவு, நிகழ்வு பின்பற்றிய வழி முறையைப் பொறுத்திருக்கிறது; இரண்டு வெவ்வேறு பாதை களுக்கு அந்த வேலையின் அளவு பெரிதும் மாறுபட்டிருக்கும்.

வேலை, நிகழ்வின் தனிப் பண்பாகிறதே தவிர அமைவின் தனிக்குணமாவதில்லை. இதே காரணங்களால், பொதுவாக நோக்குமிடத்து வெப்ப உள்ளுறை பற்றிப் பேசுவதும் பொருத்தமானதாகத் தெரியவில்லை. எனினும் இச் சொற் றொடரை, ஒரு வேறுபட்ட சிறப்பான பொருளில், அதுவும் குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் மட்டும், பின்னர் பயன்படுத்து வோம்.

இனி ஆற்றலைப்பற்றிச் சிறிது கவனிப்போம். ஆற்றல் கருத் துகள் பற்றிய வரையறையே, அதன் சார்பிலா மதிப்புகளை நிர்ணயிக்க இயலுவதைப் புறக்கணித்துவிடுகிறது என்பதை முதலில் நினைவில் கொள்ள வேண்டும். அதாவது உள்ளக ஆற் றலின் மாற்றங்களை மட்டுமே அளிக்கும் முறையை அவ்வரை யறைகள் விளக்கிச் சொல்கின்றன. இந்தக் கோணத்தில் பார்க்

கும்போது, வெப்ப இயக்கவியல் குணமான ஆற்றலின் இயல்புக்கும், பருமன் போன்ற வேறு ஒரு குணத்திற்கும், குறிப்பிடத்தக்க வேறுபாடு உண்டு என்பது நமக்கு நன்கு தெளிவாகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையமைவில் உள்ள ஓர் அமைவின் பருமனை நாம் ஒரு குழப்பமற்ற வகையில் வெளியிடலாம். மாறாக ஒரு புற ஒழுங்கிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு மாறும் ஓர் அமைவின் மாற்றத்தைப் பொறுத்தமட்டில், ஆற்றலைப்பற்றி மட்டுமே பேசுவது பொருத்தமுடையதாகிறது. அதாவது நாம் ஆற்றல் மாற்றத்தைப்பற்றி மட்டுமே ஆயஇயலும். ஆற்றலின் ஒரே ஒரு அளவீடு என்று ஏதும் இருக்கவியலாது. அதேபோன்ற அல்லது முன்னதுக்கியைந்த ஓர் இரண்டாவது அளவீட்டைப் பொறுத்தே அச் சொல்லுக்கு ஓர் உட்பொருள் உண்டாகிறது. இவ்விரண்டு அளவீடுகளும் சேர்ந்தால்தான் நாம் ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கண்டறிய முடியும். சுருங்கச் சொல்லின், ஆற்றலைப்பற்றி ஒரு சார்பிலாப் பொருளில் பேசுதல், ஒரு மாற்றத்தின் சில அம்சங்கள், அதில் ஈடுபட்டுள்ள துவக்க இறுதி நிலைகளின் தனித்தன்மையைச் சிறப்பாகச் சார்ந்திருக்கின்றன என்ற நமது கூர்ந்து நோக்கலின் வெளிப்பாட்டுருவமே ஆகும்.

வேலையும் வெப்பமும் துவக்க இறுதி நிலைகளை மட்டுமே பொறுத்தமையும் சில சூழ்நிலைகள்

DW அல்லது DQ இரண்டும் மிகச் சரியான வகைக்கெழுவாக—எடுத்துக்காட்டாக dE போல—சுருக்கமடையக்கூடிய எண்ணற்ற நிலைமைகள் உள்ளன. நாம் இரண்டு குறிப்பிட்ட எடுத்துக்காட்டுகளை மட்டும் பயிலுவோம். இதற்காக, முதலில் மீள் முறைகள் பற்றிய அடிப்படைக் கருத்துகளைத் தெளிவாக ஆய்தல் மிகவும் பயனுள்ளது.

மீள் தன்மை

வெப்ப இயந்திரங்களின் செயலாற்றலைப்பற்றி ஆயும்போது கார்னுட் (Carnot) முதன்முதலில் இந்த மீள் செயல்முறை பற்றிய கருத்தை உருவாக்கினர். வெப்ப இயக்கவியலின் மீள் செயல்முறை என்பது இயக்கவியலின் உராய்வற்ற நீள் இயக்கத்துக்கு (frictionless linear motion) ஒப்பானது. இவை ஒவ்வொன்றும் இயல்பான அமைவுகளின் உண்மையான ஒழுக்கத்தின் புனைவியல் உருவாக்கங்கள் ஆகும். மேலும் இவை ஒவ்வொன்றும் இயல்பான நிகழ்வுகளில் அணுகக்கூடிய வரம்புகளைக் குறிப்பிடுகின்றன.

ஒரு மீள் செயல்முறையில் இந்த வரம்பை எந்த ஒரு திசையிலிருந்தும் அணுகலாம். எடுத்துக்காட்டாக படம் 1·2-இல் விவரிக்கப்பட்ட ஒரு செயல்முறையைக் கருத்தில் கொள்வோம். இதில் F-ஐ விட புறவிசை (வெளிவிசை) F', δF என்ற அறுதியான அளவு குறைவானதாக இருப்பின், 'பருப்பொருளால் வேலை செய்யப்படலாம். இவ்விரண்டிலும் சிறிய விசையே δF-க்குக் காரணமாகும். அதாவது F-ஐ, F' மேலும் நெருக்கமாக அணுகும்போது, (ஆகவே F' மேலும் அதிகமாகும்போது) ஒரு நிலையான தொலைவு ds-க்கு இடப்பெயர்வு நிகழுமாறு மேலும் அதிகமான வேலை செய்யப்படுகிறது. ஏனெனில் அடிப்படையாகவே

$$DW = F' \, ds \tag{1.22}$$

ஆகிறது. பருப்பொருளால் செய்யப்பட்ட மீள் அல்லது உச்ச வேலையை F', F-ஐ அணுகும் வரம்பிலிருந்து பெறலாம். இவ்வாறுக மீள் வேலையை

$$DW = Fds \tag{1.23}$$

எனப் பெறலாம்.

இதேபோல எதிர்த் திசையிலிருந்து தொடங்கியும் இவ்வரம்பை அணுகலாம். அதாவது F-ஐ விட F'-ஐ δF அளவுக்கு அதிகமாகும்படி செய்யலாம். இப்போது வேலை பருப்பொருளின் மீது செய்யப்படுகிறது. (படம் 1·2-இன் அடிப்பாகம்) இப்போது நிகழும் இடப்பெயர்வு ds, முதல் (முன்னேறு) நிகழ்முறையில் கண்ட இடப்பெயர்வுக்கு மூலைவிட்டமுறையில் எதிர்ப்பண்புடையதாயிருக்கும். இப்போது நடைபெறும் வேலையையும் முந்தைய சமன்பாட்டைக் கொண்டே பெறலாம்.

இம்முறையில் F'-ஐக் குறைத்து, அது F-ஐ அணுகுமாறு செய்வோம்; அதாவது δF-ஐ மேலும் மேலும் குறைப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது புறவிசையால் செய்யப்பட்ட வேலை குறைகிறது. F', F-ஐ நெருங்கும் வரம்பில், ds என்ற இடப்பெயர்வை கீழ்நோக்கி நகர்த்தத் தேவையான, பருப்பொருளின்மீது செய்யப்பட்ட மீள் அல்லது அதம (சிறும) வேலையை அடைகிறோம். இந்த மீள் வேலையையும் முன்போலவே சமன்பாடு (1·23)-ஆல் பெறலாம்.

இதே மாதிரியாக, வெப்பப் பரிமாற்றம் நிகழும் ஒரு செயல்முறையில், மீள் மாற்றம் என்பதும் வெப்பத்தை வெளிவிடும்

தேக்கம் வெப்பநிலை T'-இல் இருப்பதை உணர்த்துகிறது. இவ் வெப்ப நிலை வெப்பத்தை ஏற்கும் பருப்பொருளின் வெப்ப நிலை T'-ஐ விட நுண்ணளவே அதிகமானதாகும்.

இவ்வாறாக, dT திசை திருப்பப்படின் அதாவது T', T-ஐ விட நுண்ணளவே குறைவாகும்படி செய்யின், வெப்பப் பாய்வின் திசையும் திருப்பப்பட்டு விடுகிறது. எனவே வெப்பம் பருப்பொருளிலிருந்து தேக்கத்திற்குச் செல்கிறது.

ஒவ்வொன்றும் சமநிலையில் இருக்கக்கூடிய பல நிலையமைவுகளின் தொடர் (வரிசை) (series) என ஒரு மீள் செயல்முறை அடிக்கடி வரையறுக்கப் படுகிறது; அல்லது அது ஒரு 'பிறை-நிலைப்புடைய செயல்முறை (quasi-static process) யாகும். உண்மையில் பார்க்கப் போனால் ஓர் அறுதியான மீள்மாற்றத்தை நிகழ்த்த ஓர் அறுதியிலாக் காலம் பிடிக்கும். ஏனெனில் ஓர் அறுதியான காலப்பகுதியில் ஒரு நுண்ணளவு மாற்றமே நிகழ இயலும். எல்லா உண்மையான மாற்றங்களும் அறுதியான வேகங்களிலேயே நிகழ்கின்றன. இயங்கு செயல்முறை மேலும் மேலும் மெதுவாக்கப் படின், இச் சூழ்நிலைகளில் ஓர் இயல்பான பாதைக்கு வரம்பு கட்டுவது ஒரு மீள் பாதையே ஆகும். மீள்தன்மைக் கருத்தின் மிக முக்கியமான ஒரு சிறப்பு எது எனின், அது நமது ஆய்வில் தொடர்ச்சி எனும் ஒரு புதுக்கருத்தை அறிமுகப் படுத்துவதே ஆகும். எனவே நுண்கணிதப் (calculus) பயன்பாட்டை (application) அது அனுமதிக்கிறது.

ஒரு மீள் செயல் முறையில், மாற்றத்தைக் குறிப்பிட ஒரு வரைபடம் வரையவோ அல்லது ஒரு கணக்கியல் வெளிப்பாட்டை வரையறுக்கவோ இயலும். ஏனெனில் செயல் முறையின் ஒவ்வொரு நிலையமைவும் சமநிலைச் சூழலில் அமைந்துள்ளது. எனவே நிலையமைவின் மாறிகளான அழுத்த நிலை, வெப்பநிலை முதலியவை முழுதும் மாறாமல் நிலை நிறுத்தப் படுகிறது.

மாறாக ஓர் இயல்பான முறையில் அமைவு சமநிலையில் இருப்பதில்லை. எனவே அதற்கு வெப்பநிலை, அழுத்தம் போன்ற தனித்த மதிப்புகளைத் தர நம்மால் இயலுவதில்லை. எடுத்துக் காட்டாக, படம் 1·2–இல் காட்டப்பட்டுள்ள விரிவுச் செயல் முறையில், மாற்றம் ஓர் அறுதியான வேகத்தில் நடைபெறின் அழுத்தும் தண்டை (piston) யடுத்த பிற்பகுதியில் உள்ள அழுத்தம், ஊடகத்தின் (எடுத்துக்காட்டாக வாயுவின்) மீதிப்பகுதியில் உள்ள [illegible] தைவிட ஓரளவு குறைவாக

இருக்கும். ஏனெனில் அழுத்தங்கள் பரவும் போது, எப்போதுமே, சற்றொரு கணக்க இடைவெளி (lag in the transmission of stresses) ஏற்படுவதுண்டு. ஆகவே ஊடகத்தின் உள்ளே உள்ள அழுத்தத்திற்கு எந்த ஒரு தனித்த மதிப்பையும் நாம் தர இயலாது. இவ்வாறாக, ஒரு பொருளின் விரிவில் நிகழும் அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் மாற்றங்களை வரைபடத்தின் மூலம் விவரிக்கும் முறையைப் பயன்படுத்தினோமென்றால், உண்மையாகவே ஒரு மீள் செயல்முறையைக் கையாள்கிறோம் என எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

மீட்சியிலா இயல்பான மாற்றத்தை வரைபட விவரணத்தால் தர இயலாது. ஏனெனில் எல்லா மாறிகளுக்கும் தனித்த மதிப்புகளைக் கொடுக்க முடிவதில்லை.

விரிதலின் போது நிகழும் வேலையைப் பற்றி நாம் மேலும் பயிலும் போது, மீள் செயல் முறைக்கு மட்டுமே சமன்பாடு (1·25)-இல் உள்ள P, ஒரு நிச்சயமான மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும் என அறியலாம். விதிமுறைப்படி பார்க்கும் போது (strictly speaking) சமன்பாடு (1·25) அதன் தொகையான

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (2{\cdot}6)$$

ஆகிய இரண்டும் விரிதல் வேலை வெளிப்பாட்டுக்காக பொருளை மட்டுமே பெற்றிருக்கும்.

மாறாப்பருமன் செயல் முறைகள்: இயந்திரத் தன்மையற்ற வேலை இல்லாமை

ஒரு வினையில் எந்த வாயுவும் ஈடுபடவில்லை என்றால், அது தானாகவே, மாறாப்பருமனில் நிகழ்கிறது. ஆனால் ஒரு வினையில் வாயுக்கள் ஈடுபடுமானால், அதனை ஒரு மூடிய வெளியிடத்திற்குள் அடக்கினால்தான் அவ்வினையை மாறாப் பருமனில் நிகழ்த்த முடியும். நடைமுறையில் நாம் இதற்காக வெடிக்கும் கலோரிமானியைப் (bomb calorimeter) பயன்படுத்துகிறோம். இது வன்மையான உலோகத்தால் செய்யப்பட்ட ஒரு பாத்திரத்தால் ஆனது. அதில், கீழ்நோக்கித் திருகி மூடக் கூடிய ஒரு மூடியும், ஒரு தடுப்பிதழ் (valve) ஏற்பாடும் அமைந்திருக்கும். இதன் வழியாக வாயுக்களை உட்செலுத்த இயலும்.

பருமன் மாருமல் இருப்பதால், வினை நிகழும் போது வேலை ஏதும் செய்யப்படுவதில்லை; ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட அல்லது வெளி விடப்பட்ட வெப்பம், உள்ளக ஆற்றலுடன் நேரடித் தொடர்புடையதாகிவிடுகிறது.

இதனைச் சமன்பாடு (2·6)–இலிருந்தும் நாம் தெரிந்து கொள்ளலாம். இச்சமன்பாடு விரிதலின் இயந்திர வேலையைத் தருகிறது. இங்கு நாம் மாருப் பருமன் செயல்முறையைக் கையாளுவதால், இச்சமன்பாட்டில் உள்ள dV, எனவே வேலைத் தொகை, ஆகிய இரண்டும் பூச்சியமாகிவிடுகின்றன. அதாவது நிகர இயந்திர வேலை இல்லாமற் போகிறது.

எனினும் சமன்பாடு (2·1)-இல் W, இயந்திரத் தன்மையற்ற (எடுத்துக்காட்டாக மின் தன்மையுடைய), இயந்திரத் தன்மை யுடைய ஆகிய எல்லா வகைப்பட்ட வேலைகளையும் குறிக்கும். அப்படியிருந்தாலும் பெரும்பாலான வேதிப் பரிசோதனைகளில் செய்யப்படும் உட்பொருள் உடைய ஒரே வேலை, விரிவு அல்லது சுருக்கத்தால் விளைவதாகும். ஏனெனில் புறப்பரப்பில் விளையும் மாற்றங்களுக்குகந்த சிறு பங்களிப்புகள் (contributions) பொதுவாக புறக்கணிக்கத் தக்கவையாகிவிடுகின்றன; மேலும் சில சிறப் பான மாற்றங்களில் மட்டுமே வினைகளைக் கொண்டு மின்வேலை பெறப்படுகிறது. இதன் விளைவாக நாம் கவனமாகப் பயிலும் பல்வேறு நிலைமைகளில் வினையை மாருப் பருமனில் நிகழ்த்தும் போது, எவ்வகைப்பட்ட வேலையும் பெறப்படுவதில்லை. எனவே சமன்பாடுகள் (2·1), (2·2) ஆகிய இரண்டிலிருந்தும்

$$dE_V = DQ_V = dQ_V \qquad (2\cdot7)$$

எனவும்

$$\Delta E_V = Q_V \qquad (2.8)$$

எனவும் பெறலாம்.

அதாவது மாருப் பருமனில் dQ_V என்பது மிகவும் சரித் தன்மையுடையது. மேலும், செயல்முறையின்போது உடன் விளையும் வெப்ப அளவு, துவக்க இறுதி நிலையமைவுகளை மட் டுமே பொறுத்திருக்கிறது.

எனவே மாருப்பருமனில் வெளிவிடப்படும் வெப்பத்தை அளவிடுவதின் மூலம், ஒரு வினையின் உள்ளக ஆற்றல் மாற்றத் தைப் பெறலாம். இதனை பின்னர் காண இருப்பதுபோல, எண்

ணற்ற பயனுள்ள பல்வேறு முக்கியமான அளவுகளுடன் தொடர்புபடுத்தலாம்.

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாச் செயல்முறைகள்

வெப்பம் ஏதும் வெளியிலிருந்து தரப்படாமலேயே, வெளி அழுத்தத்தைப் படிப்படியாகக் குறையும்படி செய்து, ஒரு வாயுவை நாம் விரிவடையச் செய்யின் அச்செயல்முறை வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா முறை எனப்படுகிறது. இம்முறையில் $Q = 0$ ஆகிறது. அல்லது $DQ = 0$; எனவே சமன்பாடு (2·1)-இன்படி, ஒரு வினையில் வெப்ப ஏற்போ அல்லது வெப்ப வெளிப்பாடோ இல்லையெனில்

$$dE = -DW = -dW \tag{2·9}$$

என ஆகும். வேறு வகையாகச் சொல்வதென்றால், ஒரு வெப்ப பரிமாற்றமில்லாமச் செயல்முறையில் dW எனும் வகைக்கெழு மிகவும் சரித்தன்மை வாய்ந்தது எனலாம். மேலும் அச்செயல் முறையில் செய்யப்படும் வேலை, துவக்க இறுதி நிலையமைவுகளை மட்டுமே பொறுத்ததாகிறது.

dW அல்லது dQ மிகவும் சரித்தன்மை வாய்ந்ததாக இருக்கும் இந்நிலைமைகளின் இவ்விரு எடுத்துக்காட்டுகளும் தனித்த வகைப்படுவதல்ல என்பதை நாம் இங்கு குறிப்பிட வேண்டும். ஒரு புனைவியல் வாயுவின் சமவெப்ப விரிவு போன்ற மற்றைய செயல்முறைகள் பின்னர் விரித்துரைக்கப்படும். அவற்றில் வேலை, வெப்ப வகைக்கெழுக்கள் சரித்தன்மை வாய்க்கப் பெறுகின்றன. இந்த எல்லா நிகழ்வினங்களிலும் (நேர்வுகளிலும்) (cases) கையாளப்பட வேண்டிய செயல்முறைகளின் இயல்புகள் மீது சில கட்டுப்பாடுகளை விதிப்பதன் மூலம் கணக்கியல் நோக்கில் பார்க்கும்போது, மாற்றம் நிகழ்வதற்கான பாதையை நாம் குறிப்பிட்டு விடுகின்றோம் என்பதையும் இங்கு நாம் வலியுறுத்த வேண்டும். ஆகவே இந்தச் சிறப்புச் செயல் முறைகளின் இறுதி நிலைகளை மட்டுமே வெப்ப வேலை அளவுகள் பொறுத்ததாகிவிடுவது நமக்கு வியப்பளிப்பதில்லை.

வேதி வெப்ப இயக்க வியலின் முதல் விதியின் மாற்று வடிவக் கூற்றுகள்

வெப்ப இயக்கவியலின் எல்லா விதிகளுக்கும் எண் மாற்றுவகைக் கூற்றுகள் தரவியலும். முன்பு கண்ட வ முக்கியமாக வரலாற்று அணுகு முறையை அடிப்படை

கொண்டது. இவ்வடிவம் பொதுவாக உண்மையான ஒன்றாகவும், இயல்பானதாகவும் தோற்றமளிக்கின்றது. இதைவிட மேலும் உலகியல் தன்மையுள்ள அணுகு முறையைக் கொண்டும் இவ்விதியை நாம் எடுத்துரைக்கலாம். இது வெப்பம் பற்றிய எத்தகைய வரையறையையும் ஊகித்துக்கொள்வதில்லை; மேலும் இது வெப்பப் பாய்வு (heat flow) எனும் உட்கோளை (notion)த் தள்ளி விடுகின்றது.

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாச் சுவர்களால் சூழப்பட்ட ஓர் அமைவைக் கருத்தில் கொளவோம். இது முற்றிலும் வெப்பக் காப்புடையது. அப்போது, அமைவு நிலையமைவு A-யிலிருந்து நிலையமைவு B-க்குச் செல்லும்போது விளையும் மாற்றத்துடன் தொடர்புற்ற வேலை, பாதையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை. இதனை முதல் விதியின் (நமது) இன்னொரு கூற்றாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். தேவையெனின் இதன் சோதனை முறை மதிப்பீட்டைப் பின்வருமாறும் ஆய்ந்துணரலாம். அதாவது, இவ்விதி உண்மையாக இல்லாமலிருப்பின், வேலை உண்டாக்கும் நிலைக்கு அதிகமான W மதிப்பைப் பயன்படுத்தியும், சிறிய W-வைக் கொண்டு அமைவை அதன் துவக்க நிலைக்குத் திருப்பியும், எந்த ஒன்றிலிருந்துமின்றி நிகர வேலையை நிகழ்த்துவதன் மூலம் ஒரு நிலைந்த இயக்கமுள்ள (perpetual motion) இயந்திரம் ஒன்றை உருவாக்குவது சாத்தியமாகிவிடக்கூடும். ஆகவே, வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவு அமைவின் துவக்க, இறுதி நிலையமைவுகளை மட்டுமே பொறுத்திருப்பதால், அமைவின் நிலையமைவுக்கு E எனும் சார்பை நாம் வரையறுக்கக்கூடும். ஆகவே

$$W = -(E_B - E_A) \qquad (2{\cdot}10)$$

வெப்பப் பரிமாற்றம்

ஆகும். இந்த E எனும் சார்பே உள்ளக ஆற்றல் எனப்படுகிறது.

இது வரை நாம் வெப்பம் பற்றிய கருத்துகளைக் குறிப்பிடக்கூட இல்லை. இப்போது அமைவைச் சுற்றியுள்ள வெப்பப் விளையுற்றச் சுவர்களை நீக்கிவிடுவதாகக் கொள்வோம். டுமே போது அமைவை நிலையமைவு A-யிலிருந்து நிலையமைவு கொண்டுவருவதற்குப் பல புதிய வெப்ப பரிமாற்ற எண்யற்ற பாதைகள் கிடைக்கப்பெறும். நிலையமைவின் அளவின் E, ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாயிருப்பதால் அது தைப் ம் மாற்றத்திற்குட்படும். அதாவது

$$\Delta E = E_B - E_A \qquad (2{\cdot}11)$$

என ஆகும்.

மாறாக, நமது நீண்ட அனுபவங்கள், இந்த வெப்பப் பரிமாற்றமின்மையற்ற மாற்றத்தின் W, பாதைகளையும், அதே அளவுக்கு இறுதி நிலைப் புள்ளிகளையும் பொறுத்திருக்கிறது என்பதை நமக்குக் காட்டுகின்றது. எனவே

$$W \neq \Delta E. \qquad (2{\cdot}12)$$

ஆக உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தை நாம் இப்போது வரையறுக்கலாம். அதாவது,

$$Q = \Delta E + W. \qquad (2{\cdot}13)$$

Q-வின் இந்த வரையறை முன்பு விவரித்ததைவிட அதிக மறைபொருளுடையது. எனினும் இவ்வடிவமும் அதிக நிறைவு தருவதாகவும், விவாதித்து அறிய முற்படும்போது ஒழுங்கான வைப்பு முறையின்பாற்பட்டதாகவும் இருக்கின்றது. ஆக, முதல் விதியின் கூற்று எம்முறையிலிருப்பினும் அது ஒரே அடிப்படைச் சமன்பாட்டிற்கே வழி கோலுகிறது என நாம் உணரலாம்.

3. எந்தல்பி (வெப்ப உள்ளுறை)யும் வெப்ப ஏற்புத் திறனும்

தோற்றுவாய்

இது வரை கண்ட நமது ஆய்வில் நாம் உள்ளக ஆற்றல் என்ற ஒரு புதிய சார்பை வரையறுத்து, நமது நீண்ட அனுபவத்தின் வாயிலாக வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியை ஒட்டி, அது ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பு எனப் பார்த்தோம். அதாவது dE சரித்தன்மை வாய்ந்தது எனக் கண்டோம். இந்தப் புதிய கருத்தைப் பயன்படுத்தி மாறுப் பருமன் பெற்றுள்ள, PdV வேலை மட்டுமே செய்யப்பட்டுள்ள ஒரு செயல்முறையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமும் பாதையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை என நம்மால் காட்ட முடிந்தது. எடுத்துக்காட்டாக, திட்டமான பருமனுள்ள ஒரு கொள்கலத்தில் நிகழ்த்தப்படுவதாக எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட ஒரு வேதி வினையில், உட்கொள்ளப்பட்ட அல்லது வெளிடப் பட்ட வெப்பம், துவக்க இறுதி விளைபொருள்களின் இயல்பையும், இருக்கும் நிலைமையையுமே பொறுத்திருப்ப தில்லை. ஆகவே ஒரு வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில், அவ்வினையின் வழிமுறையை மாற்றி, அதனை மேலும் துரிதமாக நிகழும்படி செய்யும்போது, அவ்வினையுடன் விளையும் ஒட்டு மொத்த வெப்ப அளவு பாதிக்கப்படுவதில்லை.

பெரும்பாலான வேதி வினைகள் மாறு (வளி மண்டல) அழுத்தத்தில் நிகழச் செய்யப்படுகின்றன. ஒரு மாறு அழுத்த வினையில் உட்கொள்ளப்படும் வெப்பம், வினைவழியை, அதாவது வினை நிகழ்த்தப்பட்ட முறையைப் பொறுத்திருக் கிறதா அல்லது மாறுக, அதுவும் துவக்க இறுதி நிலையமைவு களின் சார்புதானு என அறிந்து கொள்ளுதல் நமக்கு சற்று

ஆர்வ மூட்டக்கூடியதாகும். பின்னால் சொன்னது உண்மையா யிருக்குமெனில், கொடுத்துள்ள வேதி வினைகளுக்கான வெப்ப அளவுகளை அட்டவணைப்படுத்தி, தெரிந்த மதிப்புகளைப் பயன் படுத்தி, தெரிந்த வினைகளின் கூட்டுத் தொகையாக வெளிப் படுத்தக்கூடிய புதிய வினைகளுக்கான வெப்பங்களை நாம் கணக்கிட இயலும்.

ஹெஸ் விதி

உண்மையில், இத்தகைய ஒரு ஐயம் வெப்ப இயக்கவியல் ஒரு வன்மையான அடிப்படையில் உருவாவதற்கு நீண்ட நாட்களுக்கு முன்பே எழுப்பப்பட்டு அதற்கான விடையும் ஒரு துவக்க நிலையளவில் தரப்பட்டுவிட்டது. வேதியியலின் அடிப்படை உண்மைகளைப் பற்றிப் பயிலும் போதே, ஹெஸ்-இன் மாறு வெப்பக் கூட்ட விதி (Hess's law of constant heat summation) பற்றி நாம் அறிந்து கொள்கிறோம். இது 1840-இல் வெளியிடப்பட்டது. ஒரு வேதி வினையில் ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட வெப்பம், அச் செயல்முறை ஒரு படி (நிலை) அல்லது பல படி (நிலை) களில் நிகழ்ந்தாலும் ஒன்றே ஆகும் என ஹெஸ் சுட்டிக்காட்டினார். இதற்கான ஓர் எடுத்துக்காட்டை விளக்குவோம்: CO_2 அதன் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகும்போது உடன் விளையும் வெப்பம், அது,

$$\underset{\text{(க்ராஃபைட்)}}{C} + \underset{\text{(வாயு)}}{O_2} = \underset{\text{(வாயு)}}{CO_2}; \quad Q = -94{\cdot}0518 \text{ கி. கா. மோ}^{-1} \; 298^\circ \text{கெ.}$$

என ஒரே படியில் நிகழ்ந்தாலும், அல்லது

$$\underset{\text{(க்ராஃபைட்)}}{C} + \tfrac{1}{2}\underset{\text{(வாயு)}}{O_2} = \underset{\text{(வாயு)}}{CO}; \quad Q = -26.4157 \text{ கி.கா.மோ}^{-1} \; 298^\circ \text{ கெ.}$$

$$\underset{\text{(வாயு)}}{CO} + \tfrac{1}{2}\underset{\text{(வாயு)}}{O_2} = \underset{\text{(வாயு)}}{CO_2}; \quad Q = -67{\cdot}6361 \text{ கி.கா. மோ}^{-1} \; 298^\circ \text{ கெ.}$$

$$\underset{\text{(க்ராஃபைட்)}}{C} + \underset{\text{(வாயு)}}{O_2} = \underset{\text{(வாயு)}}{CO_2}; \quad Q = -94{\cdot}0518 \text{ கி. கா. மோ}^{-1} \; 298^\circ \text{ கெ.}$$

என பல படிகளுடைய வரிசையில் நடைபெறினும் ஒன்றே ஆகும்.

முதல் விதியைப் போன்றே, ஹெஸ் பொதுமை (generalisation) யையும் வெப்ப இயக்கக்கவியலுக்குள்ள மற்றொரு துவக்க விதியாக நம்மால் சேர்த்துக்கொள்ள இயலும். என்றாலும் இதற்கான ஒரு வளமான கோட்பாட்டுக் கட்டுக்கோப்பு (good theoretical frame work) மிகக் குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள துவக்கநிலை எடுகோள்களைப் பொறுத்தே அமைகிறது. ஒன்றிரண்டு அடிப்படைப் புனைவு கோள்களைக் கொண்டே வெப்ப இயக்கவியலால் எண்ணற்ற முன்னுரைகளைத் தர இயலும். இது உண்மையில் இப்பிரிவின் ஆற்றலுக்கு ஒரு விளக்கச் சான்றாக அமைகிறது. ஹெஸ் விதி இப்புனைவு கோள்களில் ஒன்றாக இருக்கத் தேவையில்லை; ஏனெனில் இதனை வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து நேரடியாக வருவித்துக்கொள்ள இயலும். அல்லது ஒரு வேளை நாம் காணஇருக்கும் ஒரு புதியவெப்ப இயக்கச் சார்பைக் கொண்டும் மேலும் வசதியாக (எளிமையாக) அதனைப்பெற இயலவும் கூடும்.

எந்தல்பி

வரையறை

தற்போது நாம் ஒரு புதிய வெப்ப இயக்க அளவை அறிமுகப்படுத்துகிறோம். இது எந்தல்பி அல்லது வெப்ப உள்ளுறை எனப்படுகிறது. இது, நாம் முன்பே விவரித்த மாறிகளைக் கொண்டு வரையறுக்கப்படுகிறது. அதாவது:

$$H = E + PV \tag{3·1}$$

H என்பது வெப்ப உள்ளுறையாகும்; வரையறையிலிருந்து எந்தல்பி ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பு என நமக்குப் புலனாகிறது. சமன்பாடு (3·1)–இன் வலப்புறமுள்ள E, P, V ஆகிய எல்லா அளவுகளும் அமைவின் நிலையமைவின் குணங்கள்; ஆகவே H-உம் அவ்வாறே ஆகிவிடுகிறது.

மேலும் சமன்பாடு (3·1) தரும் H–இன் வரையறையிலிருந்து H-இன் சார்பிலா மதிப்புகளைப் பெற இயலாது என்பதையும் நாம் தெரிந்து கொள்ளலாம். ஏனெனில் இதன் சார்பிலா மதிப்புகளை பண்டைய வெப்ப இயக்கவியலிலிருந்து மட்டும் பெற இயலாது. எனவே நடைமுறைக் கண்ணோட்டத்தின்படி பார்க்கும்போது ΔH எனப்படும் எந்தல்பி மாற்றங்

களைப்பற்றித் தெரிந்து கொள்ளுதலே அதிகப் பொருளுடையது. அத்தகைய மாற்றங்களை மிக எளிதில் ஒரு வெளிப்பாட்டால் இணைத்து விடலாம். அதாவது :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \qquad (3{\cdot}2)$$

Q, ΔH இரண்டிற்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு

எந்தல்பி என்ற ஒரு புதிய வெப்ப இயக்கப் பண்பை வரையறுத்த பின்னர், செயல்முறையுடன் விளையும் வெப்பத்துடன் அது சமமாவதற்கான சூழ்நிலைகளையும் நிபந்தனைகளையும் நாம் ஆயப் புகலாம்.

சமன்பாடு (3·1)-ஐ நாம் வகைக் கெழுப்படுத்தினால்

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad (3{\cdot}3)$$

எனப் பெறலாம்.

முதல் விதியின் வழிவந்த

$$dE = DQ - DW \qquad (2{\cdot}1)$$

என்ற சமன்பாட்டை நாம் இதில் புகுத்தினால்

$$dH = DQ - DW + PdV + VdP \qquad (3{\cdot}4)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

சமன்பாடு (3·4) ஒரு பொதுச் செல்லுபடித் தன்மை (validity) பெற்றதாகும்.

பல வேதி வினைகளில் எவ்வாறாயினும் உண்மையாகக்கூடிய சில கட்டுப்பாடுகளை நாம் இப்போது ஆய்வோம். எடுத்துக்காட்டாக மாறா அழுத்தத்தில், வளிமண்டலத்திற்கெதிரான இயந்திர வேலை தவிர மற்றெந்த வேலையும் செய்யாமலிருத்தல் என்ற ஒரு நிபந்தனையை முதலில் கருதுவோம்.

இச் சூழ்நிலைகளில் சமன்பாடு (3·4) கணிசமான வகையில் எளிமையாக்கப்பட்டுவிடும். ஏனெனில்

$$DW = PdV \qquad (1{\cdot}25)$$

மேலும் $$dP = 0 \tag{3·5}$$

எனவே $$dH_P = DQ_P = d\,Q_P \tag{3·6}$$

ஆகும்.

இதுமட்டுமின்றி

$$\Delta H_P = Q_P \tag{3·7}$$

எனவும் ஆகும். இங்கு P என்ற கீழ்க்குறி செயல்முறையின்போது அழுத்தம் மாருமலிருப்பதை வலியுறுத்துகிறது. மேலும் சமன்பாடு (3·6) இயந்திரத் தன்மையின்மையற்ற வேலை செய்யப்பட்டால் தான் நேர்மைத் தகவுடையதாகும் (செல்லுபடியாகும்). இத் தகைய சூழல்களில் dQ ஐயமேதுமின்றி ஒரு சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக்கெழுவாகிறது. வேறு வழியாகச் சொல்வதா ஞல் மாரு அழுத்தத்தில் (எடுத்துக்காட்டாக வளிமண்டல அழுத்தத்தில்) வழக்கமான ஆய்வுக்கூடக் கொள்கலங்களில் அல்லது பேரளவுக் கொள்கலங்களில் நிகழ்த்தப்படும் வேதி வினைகளுக்கு, வினையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம், துவக்க வினைபொருள்கள், இறுதி வினைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் இயல்பையும் இருக்கும் தன்மையையுமே பொறுத்ததாகும். அவ் வாறெனில், கொடுத்துள்ள ஒரு பொருள்; ஒரு படியில் அல்லது பல படிகளில் எப்படி உருவாஞலும் பரவாயில்லை எனத் தெளி வாகத் தெரிகிறது. துவக்க இறுதிப் பண்டங்கள் ஒன்ருயிருக்கும் வரையிலும், செயல்முறைகள் மாரு அழுத்தத்திலும், இயந்திரத் தன்மையின்மையற்ற வேலையுடனும் நிகழ்த்தப்படும் வரை யிலும், நிகர ΔH மதிப்புகளும் கூட ஒன்ருகவே இருக்கும். இவ் வாருக ஹெஸ் விதி வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின் வழிப்பயனுகி (consequence) விடுகின்றது.

Q_V, Q_P இரண்டிற்குமுள்ள தொடர்பு

மாரு அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு வினைக்கு அதன் ΔH, Q_P இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று சமம் என நாம் சற்று முன்புதான் நிரூபித்தோம். பெரும்பாலான வெப்பமானி ஆய்வுகளையும் கூட நாம் மாரு அழுத்தத்திலேயே நிகழ்த்திஞலும், சில வினைகளை மூடிய கொள்கலங்களில், அதாவது மாருப் பருமனில் நிகழ்த் தியே நாம் கவனிக்க வேண்டும். அத்தகைய மூடிய அமைவில் அளக்கப்படும் வெப்ப அளவு Q_V ஆக இருக்கட்டும். எனினும் மேற்கொண்டு வேதிக் கணக்கீடுகளைச் செய்வதற்கு Q_P-ஐப் பற்

றியும் தெரிந்துகொள்வது பன்முறை அவசியமாகிறது. எனவே இந்த இரண்டு வெப்ப அளவுகளையும் தொடர்புபடுத்தும் ஒரு வெளிப்பாட்டை வருவிப்பது இன்றியமையாததாகிறது.

முன்னர் நிறுவப்பட்ட பின்வரும் தொடர்பை நாம் முதலில் இதற்காகப் பயன்படுத்துவோம்.

$$\Delta E_V = Q_V \tag{2.8}$$

சமன்பாடு (3·7)-இன்படி

$$\Delta H_P = Q_P \tag{3.7}$$

மாரு அழுத்தச் செயல்முறைக்கு மட்டுமே உரிய சமன்பாடு (3·2)-ஐயும் பயன்படுத்தின் நமக்குக் கிடைப்பது

$$\Delta H_P = \Delta E_P + \Delta(PV) \tag{3.8}$$

ஆகும். ΔE_P, ΔE-யிலிருந்து பொதுவாக அவ்வளவு நுண்மையான வகையில் மாறுபடவில்லை எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது உண்மையில் ஒரு புனைவியல் வாயுக்கு, நாம் பின்னர் காண இருப்பதுபோல, ஒரு குறித்த, நிலையான வெப்ப நிலையில், E பருமனையோ அன்றி அழுத்தத்தையோ பொறுத்திருப்பதில்லை. எனவே

$$\Delta E_P \simeq \Delta E_V = Q_V \tag{3.9}$$

என ஒரு விதியாகவே நாம் எழுதலாம்.

(3·7), (3·9) ஆகிய சமன்பாடுகளை நாம் (3·8)–இல் பதிலிட்டால்

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV) \tag{3.10}$$

என ஆகும். Q_P, Q_V ஆகிய இரண்டும் வெவ்வேறு நிலைமை மாற்றங்களுக்குகந்தவை என்பது நாம் இங்கு நினைவில் கொள்ளத்தக்கது.

திரவங்களும் திண்மங்களும் மட்டுமே ஈடுபட்டுள்ள வினைகளில், Q-வுடன் ஒப்பிடும்போது $\Delta(PV)$ எண்கூறு பொதுவாக புறக்கணிக்கத்தக்க அளவுடையதாகிவிடுகிறது. ஆகவே Q_P, Q_V இரண்டுக்குமிடையில் அதிக வேறுபாடு இருப்பதில்லை.

ஆனால் வாயுக்கள் ஈடுபடும் வினைகளில் $\Delta(PV)$ கணிசமானது; ஏனெனில் பருமனில் ஏற்படும் மாற்றங்கள் அதிக அளவுடையவனவாக இருக்கும். பொதுவாக இந்த எண்கூற்றை புனைவியல் வாயுக்களின் நிலையமைவுச் சமன்பாடு

$$PV = nRT \qquad (3.11)$$

என்பதைக் கொண்டு போதுமான துல்லியத்துடன் மதிப்பிடலாம். இச்சமன்பாட்டில் n என்பது எடுத்துக்கொண்ட ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பதாகும்.

ஒரு வேதி வினையை,

$$\underset{(\text{வா})}{aA} + \underset{(\text{வா})}{bB} + \ldots = \underset{(\text{வா})}{lL} + \underset{(\text{வா})}{mM} + \ldots \qquad (3.12)$$

என்றவாறு வெளிப்படுத்துவதாகக் கொள்வோம். இதில் a, b, l, m என்பவை ஒவ்வொரு வாயுவின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பிடுகின்றன.

ஒரு சமவெப்ப மாற்றத்தைக் கருதுவோம். அப்போது,

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV) = Q_V + (n_L RT + n_M RT + \ldots - n_A RT - n_B RT - \ldots) \qquad (3.13)$$

அல்லது

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \qquad (3.14)$$

என ஆகும்.

இச்சமன்பாட்டில் (3·14) Δn என்பது வாயுக்களுடைய மட்டும் மோல்களின் எண்ணிக்கை உயர்வைக் குறிப்பிடுகிறது. சாதாரண வினைகளில் ΔnRT, $Q_P - Q_V$ வேறுபாட்டுக்குச் சில கிலோ காலரிகள் பங்களிக்கின்றன.

வெப்ப ஏற்புத் திறன்

எந்தல்பிச் சார்பு, குறிப்பாக மாறு அழுத்தத்தில் நிகழும் வேதிவினைகளின் உடன் விளையும் வெப்பத்தின் ஓர் அளவாகப் பயன்படுவதால்தான், நாம் அதனை நமது ஆய்வில் புகுத்தியுள்ளோம். மாறு அழுத்தத்திலோ அல்லது மாறுப் பரு-

மனிலோ, வெப்பநிலை மாற்றத்தையும் வெப்ப அளவுகளையும் தொடர்புபடுத்தும் ஒரு சார்பையும் நாம் அதே போல சுலபமாக உருவாக்கி வைத்துக் கொள்ளலாம். இதற்காக வெப்ப ஏற்புத்திறன் என்ற ஒரு புது அளவை நாம் ஆய்வோம்.

வரையறை : அடிப்படைக்கூற்று

ஒரு பருப் பொருள், (body) (நிலைதிரிபு வெப்பநிலை (transition temperature) யல்லாத வேறு வெப்ப நிலைகளில்,) உட்கொள்ளும் வெப்பம் முந்தைய அத்தியாயத்தில் கண்டது போல் வெப்பநிலை மாற்றத்துடன் பின்வருமாறு தொடர்புறுத்தப்படுகிறது.

$$Q = C(T_2 - T_1) \qquad (3{\cdot}15)$$

விகித சமமாறிலி C, வெப்ப ஏற்புத் திறன் எனப்படுகிறது. அது வெப்பநிலை மாற்றமுறும் பொருளின் பொருண்மையுடன் விகித சமத் தொடர்புடையது. ஆகவே ஒரு கிராம் பொருளுக்கான வெப்ப ஏற்புத்திறனை நாம் தனி வெப்பம் என்கிறோம்; அதே போல 1 மோல் பொருளுக்கான வெப்ப ஏற்புத் திறனை மோலல் (molal) வெப்ப ஏற்புத் திறன் எனலாம்.

ஏற்கெனவே குறிப்பிட்டது போல

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \qquad (3{\cdot}16)$$

என்ற சமன்பாட்டின்படி கிடைக்கும் C-யின் மதிப்பு வெப்பநிலையைப் பொறுத்திருக்கிறது. ஆகவே வெப்ப ஏற்புத் திறனுக்கு நாம் ஒரு விதிக் கட்டுப்பாட்டுடைய (rigorous) வரையறையைத் தரவேண்டுமெனின், நுண்ணளவு சிறிய வெப்பநிலை வேறுபாட்டையே கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். இதன் விளைவாக வெப்ப ஏற்புத் திறனின் வரையறை

$$C = \frac{DQ}{dT} \qquad (3{\cdot}17)$$

என்ற வெளிப்பாடாக உருவெடுக்கிறது. இங்கு DQ-வில் உள்ள D, வெப்ப அளவின் சரியின்மைத் தன்மையை வலியுறுத்துகிறது.

DQ சரியின்மைத் தன்மையுடையதால் C-க்கு எந்தத் தனித்தவரம்பும் இல்லாமல் போகிறது. ஆனல் C, வெப்பம் எந்த வழிமுறையில் தரப்பட்டது என்பதைப் பொறுத்ததாகிவிடு

கிறது. ஆகவே சமன்பாடு (3·17)-இன் மீது நாம், எத்தகைய ஐயுறவுமின்றி சில விதிக்கட்டுப்பாடுகளைப் பொருத்தலாம். இவை அழுத்தமாருமை, பருமன்மாருமை போல்வன. இத்தகைய நிலைமைகளில் சமன்பாடு (3·17)-ஐ நாம் பின் வருமாறு வெளிப்படுத்தலாம்.

$$C_p = \left(\frac{DQ}{QT}\right)_P ; \qquad (3·18)$$

$$C_v = \left(\frac{DQ}{\partial T}\right)_V \qquad (3\ 19)$$

வருவிக்கப்பட்ட தொடர்புகள்

(3·17) முதல் (3·19) வரையுள்ள சமன்பாடுகள் அனைத்தும் அடிப்படை வரையறைகள். இவற்றிலிருந்தும் நாம் முன்னர் பயின்ற வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படை உண்மைகளிலிருந்தும், நாம் மேற்கொண்டு நிகழ்த்தவிருக்கும் ஆய்வுக்குப் பெரிதும் பயன்படும் புதிய தொடர்புகள் சிலவற்றை இனி வரையறுக்கலாம்.

மாரு அழுத்தத்தில் வெப்பத்தை உட்கொள்ள மட்டுமே செய்யும் ஒரு பொருளை நாம் கருதுவோம். சமன்பாடு (3·6)-இல் விதிக்கப்பட்ட கட்டுப்பாடுகள் இதற்குப் பொருந்தும் என்பது தெளிவு. எனவே

$$DQ_P = dH_P \qquad (3·19)$$

இதனை சமன்பாடு (3·18)-இல் பொருத்தினால்

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (3·20)$$

என்ற முக்கியமான வெளிப்பாடு நமக்குக் கிடைக்கிறது.

dH சரித்தன்மையுடையதாதலால் C_p-க்கு ஒரு தனித்த வரம்பு உண்டு. அதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையமைவில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட பொருளுக்கான ஓர் அறுதியான மதிப்பு அதற்குண்டு.

இதேபோல மாருப் பருமனிலும், வெப்பத்தை ஏற்றுக் கொள்ள மட்டுமே செய்கின்ற ஒரு பொருளை எடுத்துக்

கொள்ளின் சமன்பாடு (2·7)-இல் விதிக்கப்பட்ட கட்டுப்பாடுகள் அதற்குப் பொருந்தி வருவதையும் நாம் எளிதில் உணரலாம். ஆகவே,

$$DQ_V = dE_V \tag{2·7}$$

இதனை சமன்பாடு (3·19)-இல் பதிலிடும்போது,

$$Cv = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{3·21}$$

என்ற மற்றொரு அடிப்படைத் தொடர்பு நமக்குக் கிடைக்கிறது.

Cp, Cv இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட சிலதொடர்புகள்;

முந்தைய பிரிவில் கண்ட ஆய்வுகளிலிருந்து C_p, Cv ஆகிய இரண்டிற்குமிடையில் எளிதில் வெளிப்படையாகப் புலனாகும் தொடர்புகள் ஏதும் இருப்பதாக நமக்குத் தெரியவில்லை. என்றாலும், முன்போலவே, ஏற்கெனவே தரப்பட்ட வரையறைகளிலிருந்தும், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதிக்கு அப்பாற்பட்ட வேறெந்தப் புனைவு கோள்களின் உதவியின்றியும், அத்தகைய பல தொடர்புகளை உருவாக்கி, மீண்டும் வெப்ப இயக்கவியலின் ஆற்றலை நாம் விளக்கியுரைக்கலாம்.

சமன்பாடு (3·20)-இல் H-க்கான வரையறையைப் பதிலிடுவோம்.

$$C_p = \left[\frac{\partial (E+PV)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3·22}$$

இச்சமன்பாட்டில் உள்ள பகுதி வகைக் கெழு $(\partial E/\partial T)_P$, Cv-க்குச் சமமாகாது. ஆனால் இதனை $(\partial E/\partial T)_V$-யுடன் தொடர்புடைய ஏதோ ஒரு வெளிப்பாடாக விவரித்தால் சமன்பாடு (3·22)-இல் Cv-ஐப் புகுத்துவது சுலபமானதாகி விடும்.

உள்ளக ஆற்றல் E-ஐ T, V ஆகியவற்றின் சார்பாகக் கருதிக்கொண்டு, முழு வகைக் கெழுவைப் பின்வருமாறு உருவாக்குவதன்மூலம் நாம் தேவையான தொடர்பைப் பெறலாம்.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{3·23}$$

இதனை கணக்கியல் முறையைக் கொண்டு

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3{\cdot}24)$$

எனக் காட்டலாம். (3·24)-ஐ (3·22)-இல் பொருத்தி பகுதி வகைக் கெழு $(\partial V/\partial T)_P$-ஐக் காரணியாக்கினால், நாம் விரும்பும் வெளிப்பாடு கிடைத்துவிடும்.

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= Cv + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3{\cdot}25)$$

$(\partial E/\partial V)_T$, $(\partial V/\partial T)_P$ ஆகிய பகுதி வகைக் கெழுக்களுக்கான மதிப்புகளும் சமன்பாடுகளும் தெரிந்த, சிறப்பான நேர்வுகளை ஆயும்போது இவ் வெளிப்பாடு கணிசமான பயன் தரும்.

சமன்பாடு (3·25)-இல் உள்ள இரண்டாவது எண்கூற்றை மாற்றி இரண்டாவது தொடர்பு ஒன்றை எளிதில் வருவிக்கலாம். அதாவது பகுதி வகைக் கெழு $(\partial E/\partial V)_T$, H அடங்கிய பிறிதொரு பகுதி வகைக் கெழுவால் பதிலிடப்படுகிறது.

E, H ஆகியவற்றிற்கிடையிலுள்ள அடிப்படைத் தொடர்பைப் பயன்படுத்தி

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial (H-PV)}{\partial V}\right]_T$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - P - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad (3{\cdot}26)$$

எனப்பெறலாம். இவ்வெளிப்பாட்டை சமன்பாடு (3 25)-இல் உள்ள அடைப்புக்குறிக் காரணியாக வைத்தால்,

$$C_p = Cv + \left[P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - P - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3{\cdot}27)$$

என்றாகிறது. இதனைச் சுருக்கினால்

$$C_p = Cv + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)T - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3{\cdot}28)$$

$$= Cv + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (3{\cdot}29)$$

எனக் கிடைக்கும். மேலும் நாம்

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ எனக் காட்டலாம்.

இதனைச் சமன்பாடு (3·29)-இல் நுழைப்பின்

$$C_p = Cv + \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3{\cdot}30)$$

எனக் கிடைக்கிறது. இதுவும் ஒரு பயனுள்ள சமன்பாடாகும்.

C_p, Cv இரண்டிற்குமிடைப்பட்ட ஒரு மூன்றாவது தொடர்பை சமன்பாடு (3·30)-இன் அடைப்புக்குறிக்குள் உள்ள இரண்டாவது எண் கூற்றைப் பலமுறை மாறுதலுக் குளளாக்குவதன்மூலம் பெறலாம்.

H-ஐ P, T ஆகிய இரண்டின் சார்புகளாகக் கருதினால்

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad (3{\cdot}31)$$

எனப் பெறுகிறோம். H-ஐ மாறிலியாக வைப்பின் $dH = 0$ ஆகும். எனவே

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad (3{\cdot}32)$$

சமன்பாடு (3·32) - ஐக் கொண்டு, சமன்பாடு (3·30) - இல் உள்ள $(\partial H/\partial P)_T$-ஐப் பதிலிட்டால்

$$C_p = Cv + \left[V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3{\cdot}33)$$

எனக் கிடைக்கும். 26681

E 524
(13) 31LF

வாயுக்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள்

பண்டைய வேதியியலிருந்து மட்டுமே வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கான எண்சார் மதிப்புகளை முன்னுரைத்தல் இயலாது.

எனவே இந்த அளவுகளை வெப்பமானி முறையில் நிர்ண யிக்க வேண்டும். புள்ளி விவர இயக்கவியலின் உதவியுடன், நேரடியான வெப்பமானி அளவீடுகளுக்குப் பதிலாக, நிரலியல் தரவுகளிலிருந்தும் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களை நிர்ணயிக்க முடிகிறது. என்றாலும் நிரலியல் தகவல்களுடன் துவக்கநிலை சமன்பாடுகளின் வழியாக, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை எல்லைகளுக்கிடையில், தரவுகளை இணைத்துப் பார்த்தல் சுலபமானது. இதற்காகப் பின்வரும் வெளிப்பாடுகள் பெரிதும் பயன்படுத்தப் பட்டு வருகின்றன.

$$C_p = a+bT+cT^2+dT^3 \quad (3{\cdot}34)$$

$$C_p = a+bT+c'/T^2 \quad (3{\cdot}35)$$

திண்மங்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள்

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில் டூலாங் (Dulong), பெடிட் (Petit) இருவரும் ஒரு திண்மத் தனிமத்தின் மோலல் வெப்ப ஏற்புத்திறன் பொதுவாக 6 காலரி பாகை$^{-1}$ எனக் கண்டனர். என்றாலும் பின்னர் நிகழ்ந்த ஆய்வுகள் C_v (அல்லது C_p) வெப்பநிலையைப் பொறுத்துப் பெரிதும் மாறுபடும் எனக் காட்டின; என்றாலும் அது, உச்சவரம்பு மதிப்பான 6 காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$-க்கு ஏறத்தாழச் சமமாகின்றது. இது அறை வெப்பநிலையில் கனமான தனிமங்களுக்கான மதிப்புகளை அணுகுகிறது.

வெப்ப இயக்க ஆய்வு முறைகள் மட்டுமே திண்மங்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களை முன்னுரைப்பது இயலாது என்பதை இங்கு நாம் மறுபடியும் குறிப்பிடுவது அவசியம். திண்மநிலை பற்றிய சிக்கல் வெப்ப இயக்க வியலுக்குப் புறம்பான கண்ணோட்டத்தில் அதிகமாக ஆயப்பட்டுள்ளது. அதன்மூலம் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கான, மிக முக்கியமான பல்வேறு வெளிப்பாடுகள் வருவிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. நமது தேவையைப் பொறுத்தவரையில் டிபை (Debye) சமன்பாட்டை மட்டுமே, அதிலும் குறிப்பாக மிகத் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளுக்குகந்த அதன் வரம்பு வடிவத்தை மட்டுமே ஆய்தல் போதுமானது.

இச்சமன்பாடாவது :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \frac{T^3}{\theta^3} = 464{\cdot}5 \frac{T^3}{\theta^3} \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1} \quad (3{\cdot}36)$$

இங்கு θ_c தனித்தன்மை (characteristic) வெப்பநிலை என அழைக்கப்படுகிறது. மிகத் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளில், வெப்ப ஏற்புத் திறனை பரிசோதனை வழியாக நிர்ணயிப்பதன் மூலம் இதனை நாம் கணக்கிடலாம். இச்சமன்பாடு 0°கெ-க்கு வெகு அருகில் அளவிடப்பட்ட வெப்ப ஏற்புத்திறன்களை வரைபடத்தின் வழியாக நீட்டுவதற்கு, குறிப்பாக வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதியிலிருந்து என்ட்ரபிகளைக் கணக்கிடுவதற்குப் பெரிதும் பயனளிக்கிறது. உண்மையில் டிபை சமன்பாடு திசை ஒவ்வும் (isotropic) பண்புடைய ஒரு துவக்க நிலைப் பொருளுக்கே முதலில் வருவிக்கப்பட்டது. எப்படியிருப்பினும் இச்சமன்பாடு அநேகச் சேர்மங்களுக்கு குறிப்பாக தனி பூச்சிய வெப்ப நிலைக்கு மிக அருகில் பொருந்தி வருவதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

திரவங்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள்

திரவங்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் பற்றிய தரவுகளை பொருத்தமான வகையில் இணைத்துப் பார்ப்பதற்கும், அவற்றை சரியான வகையில் விளக்கியுரைப்பதற்கும் வழிகாட்டக்கூடிய போதிய அளவு நிறைவுள்ள ஒரு கோட்பாட்டுக் கையாளும் முறை இன்னும் சரியாக உருவாக்கப்படவில்லை. என்றாலும் தூய திரவம் ஒன்றின் மோலல் வெப்ப ஏற்புத்திறன் பொதுவாக அதன் திண்மவடிவத்தினுடையதற்கு மிகஅருகில் இருப்பதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. ஆகவே வேண்டிய அளவீடுகள் நமக்குக் கிடைக்காவிடின் நாம் Cv-யின் மதிப்பை 6 காலரி பாகை$^{-1}$ கிராம் அணு$^{-1}$ என எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆனால் கரைசல்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களை அவற்றின் ஆக்கக்கூறுகளின் இயைந்த குணங்களிலிருந்து நம்பகமானவகையில் முன்னுரைக்க இயலாது. பின்வரும் அத்தியாயங்களில் கரைசல்கள் பற்றிய ஆய்வுக்கான துவக்க நிலைமுறைகள் விவரிக்கப்படும்.

வெப்ப ஏற்புத்திறன் சமன்பாடுகளைத் தொகைப்படுத்தல்

பொருள்களின் எந்தல்பிகளையும், என்ட்ரபிகளையும் கணக்கிடும்போது, வெப்ப ஏற்புத்திறன் மதிப்புகளை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை எல்லைக்குள் தொகைப்படுத்த வேண்டியிருக்கும். இவை, பின்னர் பயிலப்படுவதால் இதற்கான முறைகளை இங்கு குறிப்பிடுதல் பொருந்தும்.

பகுப்பாய்வு முறை

வெப்ப ஏற்புத்திறனை வெப்பநிலையின் பகுப்பாய்வுச் சார்பாக வெளிப்படுத்த முடியும் எனில், தொகைப்படுத்தலை, ஓர் எளிய நேர்வழித் தன்மையால் நிகழ்த்திவிடக்கூடும். எடுத்துக்

காட்டாக, C_p-ஐ ஓர் அடுக்கு வரிசையாக பின்வருமாறு வெளிப்படுத்தலாம்.

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad (3{\cdot}37)$$

இங்கு a, b, c ஆகியவை மாறிலிகள். சமன்பாடு (3·20)-இலிருந்து, நாம்

$$\int dH = \int C_p\, dT = \int (a+bT+cT^2)\, dT \qquad (3{\cdot}38)$$

என எழுதலாம். சமன்பாடு (3·38)-இல் இரண்டாம் அடுக்குக்கு அதிகமான எண்கூறுகளை நாம் ஒதுக்கிவிடின்

$$H - H_0 = aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 \qquad (3.39)$$

எனக் கிடைக்கும். இங்கு H_0 தொகை காணலின் மாறிலியாகும்.

வரைபட முறை

தாழ் வெப்ப நிலைகளில், திண்மங்களுக்குப் பின்பற்றிய முறையைப்போல, C_p-யின் வெப்பநிலைச் சார்பு, ஓர் எளிய சார்பாக வெளிப்படுத்த இயலாத அளவுக்கு மிகவும் சிக்கலுடையதாயிருப்பின், தொகை காணலை நாம் வரைபட முறையில் நிகழ்த்தலாம்.

முன்பு சுட்டிக்காட்டியதுபோல, போதுமான அளவுக்கு மிகவும் சிறிய வெப்பநிலை வேறுபாடு ΔT-ஐ எடுத்துக்கொள்வோம். அச்சிறு எல்லையில் வெப்ப ஏற்புத்திறனுக்கான சராசரி மதிப்புக்கும், ΔT-க்குமிடைப்பட்ட விகிதம், அவ்வெப்பநிலை இடைவெளியில் உள்ள C_p-க்கான வளைவின் கீழ்ப்பட்ட பரப்பைத் தருகிறது.

இதன் விளைவாக, பரப்புகளை விரும்பும் வண்ணம் கூட்டுவதன் மூலம், தொகை காணலைத் தோராயமாக நிகழ்த்திக் கொள்ளலாம். ஆகவே,

$$\sum C_p\, dT = \int C_p\, dT \qquad (3{\cdot}40)$$

வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாவது விதியைக் கொண்டு வேதிவினைகளின் இயலுந்தன்மையை முன்னுரைக்கும்போது வெப்ப ஏற்புத்திறன்களைத் தொகை காண வேண்டியிருக்கும் சமயங்களில், இந்த வரைபடமுறை பெரிதும் பரவலாகப் பயன்படுகிறது.

4. வினை வெப்பம்

தோற்றுவாய்

முந்தைய அத்தியாயத்தில் எந்தல்பி என்ற ஒரு புதிய சார்பைப் புகுத்தினோம். மாரு அழுத்தத்தில் ஒரு செயல் முறை நிகழும்போது, அதாவது நடைபெறும் ஒரே வேலை அழுத்தத்தை எதிர்த்து நிகழும் பருமன் மாற்றத்தால் விளையும் போது, எந்தல்பி வினையின் வெப்பத்துடன் இயைந்திருக்கும் பண்பையும் நாம் பார்த்தோம்.

பெரும்பான்மையான வேதி வினைகள், வளி மண்டலத்துடன் தொடர்புற்ற ஏதாவதொரு கொள்கலத்திலேயே நிகழ்த்தப் படுகின்றன. மேலும் அவை நிகழ்த்தப்படும் சூழ்நிலைகளில் வளிமண்டலத்தை எதிர்க்கும் வேலை தவிர வேறு எந்த வேலையும் செய்யப்படுவதில்லை. இக்காரணத்தாலும், ΔH வினையின் பாதையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை ஆதலாலும், மேலும், அது வினையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தைத் தருவதாலும், எந்தல்பி மாற்றம் ஒரு பயனுள்ள அளவாகிறது.

வேதி வெப்ப இயக்க இயலின் வேறு பல ஆய்வுகளிலும் எந்தல்பி மாற்றங்கள் ஏற்புடைய தகவல்களைத் தருகின்றன. பொதுவாக ΔH மதிப்புகள் அதிகமாக இருக்கும்போது, அவற்றின் குறிகளிலிருந்து, வினையின் இயலும் தன்மை பற்றிய ஒரு முதனிலை ஊகத்தைப் (first guess) பெறுவதற்கு இம்மதிப்புகள் உதவுகின்றன.

இதனைவிட மேலும் பிசகற்ற (more rigorous) தன்மையுடைய பயன்பாடுகளில், எடுத்துக்காட்டாக வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்ருவது விதியைப் பயன்படுத்தி, ஒரு வேதி

மாற்றத்தின் இயலுந்தன்மையை மதிப்பிடும்போது, மற்ற அளவுகளைத் தவிர எந்தப்பி மாற்றங்களும் தெரிந்திருக்க வேண்டும். மேலும் சமநிலை மாறிலிகளின் வெப்பநிலைச் சார்பின் அளவை நிறுவுவதற்கும் ΔH மதிப்புகள் நமக்குத் தேவைப்படுகின்றன. இக்காரணங்களால், கிடைக்கக்கூடிய (available) ΔH மதிப்புகளின் அட்டவணை ஒன்றைத் தயாரித்து வைத்திருத்தல் மிகவும் தேவையாகிறது. இதன் மூலம் பல் வேறு மாற்றங்களின் வெப்பங்களை நம்மால் எளிதில் கணக்கிட முடியும். இத்தகைய பல கணக்கீடுகளில், முதல் விதியின் அடிப்படையில் நாம் இப்போது உறுதியாக நிறுவிய ஹெஸ் பொதுமையைப் பயன்படுத்துகிறோம். மேலும், தெரிந்த ΔH மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தி, தெரிந்த வினைகளின் தொகையாக வெளிப்படுத்தக்கூடிய புதிய வினைகளின் வெப்பத்தை நாம் கணக்கிடுகிறோம்.

வரையறைகளும் மரபுகளும்
(Definitions and Conventions)

ஒரு வினையின் வெப்பம் அதில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்களின் நிலையமைவுகளைப் பொறுத்திருக்கவேண்டும் என்பது வெளிப்படை. ஆக நீரின் உருவாதலை

$$\underset{(\text{வா})}{H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} O_2} = H_2O \qquad (4{\cdot}1)$$

என எழுதும்போது, நீர் திரவ நிலைமையிலிருப்பின், இதற்குகந்த ΔH, H_2O வாயு நிலையில் இருக்கும்போது பெறப்பட்ட ΔH-இலிருந்து மாறுபடும். இதேபோல வினையின் வெப்பம், ஈடுபட்டுள்ள பொருள்களில் ஏதேனும் ஒன்று வாயுவாக இருப்பின் அதன் அழுத்தத்தைப் பொறுத்திருக்கும். மேலும், திண்மங்கள் (எடுத்துக்காட்டாக சல்ஃபர்-sulphur) ஈடுபட்டுள்ள வினைகளில் ΔH–இன் மதிப்பு, திண்மம் எந்தப் படிக வடிவில் (எடுத்துக்காட்டாக சாய்சதுரம் அல்லது ஊசிக் கந்தகம்) வினையில் பங்கேற்கிறது என்பதையும் பொறுத்திருக்கிறது. இக்காரணங்களால், நாம் ΔH மதிப்புகளை அட்டவணைப் படுத்த வேண்டுமெனில், வெப்பங்களை, குறிப்பிட்ட நியம நிலைகளில் உள்ள சேர்மங்கள் ஈடுபட்ட வினைகளுக்கே குறிப்பிட்டு ஒப்பிடவேண்டும் என எளிதில் அறிந்து கொள்ளலாம்.

சில நியம நிலைமைகள் (Some Standard States)

அட்டவணை 4·1-இல் வினை வெப்பங்களை அட்டவணைப் படுத்தும்போது, மரபு வழியாக ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட நியம நோக்கீட்டு நிலைமைகள் (standard reference states) தரப்பட்டிருக்கின்றன.

அட்டவணை 4·1

வினை வெப்பங்களுக்கான நியமங்களும் (Standards) மரபுகளும்

திண்மத்தின் நியம நிலைமை	(வேறு வகையாகக் குறிப்பிட்டுரைத்தாலொழிய) கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையிலும் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் உள்ள மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுடைய வடிவம்.
திரவத்தின் நியம நிலைமை	குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும், 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் உள்ள மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுள்ள வடிவம்.
வாயுவின் நியம நிலைமை	பூச்சிய அழுத்தமும் குறித்த வெப்பநிலையும்.
கரியின் நியம நிலைமை	க்ராஃபைட்
நியம வெப்ப நிலை	25° செ.
ΔH-இன் குறி	வெப்பம் உட்கவரப் படும்போது +

பிற நியம நிலைகள் சிறப்பாகப் பயிலப்படும் ஆய்வுகளில் அங்கங்கே குறிப்பிடப்படும். எந்த நிலைமையும் குறிப்பிடப் படாவிடில் அது அட்டவணை 4·1-இல் தரப்பட்டுள்ளதாக இருக்கவேண்டும் என நாம் எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

உருவாதலின் வெப்பம் (Heat of Formation)

வினை வெப்பங்களின் அட்டவணை, பொதுவாக, குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், தத்தம் நியம நிலைகளில் உள்ள தனிமங்களிலிருந்து உண்டான பல்வேறு சேர்மங்களின் உருவாதல் வெப்பத்தின் வழியாகவே தரப்படுகின்றன. இவ்வாறாக, CO_2-வின் நியம உருவாதல் வெப்பம் $\Delta H_f°$, 25° செ-இல்

—94·0518 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ எனக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதில் பின்வரும் சமன்பாடு உள்ளடங்கியிருக்கும்.

C	+	O_2	=	CO_2
(க்ராஃபைட்)		(வா)		(வா)
298·15° கெ.		298·15° கெ.		298·51° கெ.
1 வ.ம.		பூச்சிய அழுத்தம்		பூச்சிய அழுத்தம்

$$\Delta H_f^\circ = -94{\cdot}0518 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4{\cdot}2)$$

இவ்வரையறையிலிருந்து தன் மரபு வழி நியமநிலையில் உள்ள ஒரு தனிமத்தின் உருவாதல் வெப்பம் பூச்சியமாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது என வெளிப்படையாகத் தெரிகிறது. வேறு வகையாகச் சொல்வதானால், வினை வெப்பங்களை அட்டவணைப் படுத்தும்போது, நியம நிலைகளில் உள்ள தனிமங்கள் நோக்கீட்டு நிலைகளாக எடுத்துக் கொள்ளப் படுகின்றன எனலாம். இது புவியியலில் உயரங்களை அளக்க, கடல் மட்டத்தை நோக்கீட்டுப் புள்ளியாகப் பயன்படுத்துவதைப் போன்றது. அட்டவணை 4·2-இல் சில நியம உருவாதல் வெப்பங்கள் தொகுத்தளிக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

வினைவெப்பங்களின் சேர்க்கைப் பண்பு (Additivity)

எந்தல்பி ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாதலால் ΔH–இன் மதிப்பு, துவக்க வினை பொருள்கள், இறுதி வினை பொருள்கள் ஆகியவற்றின் இயல்பையும் நிலையையுமே பொறுத்திருக்கிறதே ஒழிய, மாற்றத்தை நிகழ்த்தத் தேவைப்படும் வினைகளைப் பொறுத்ததல்ல என நமக்கு நன்கு தெரியும். ஆகவே தெரிந்த ΔH மதிப்புகளைக் கொண்டு, எந்தத் தரவும் கிடைக்காத வினைக்கான வெப்பத்தை நாம் கணக்கிடலாம். இத்தகைய சேர்க்கை முறைக்கான பல எடுத்துக்காட்டுகளை நாம் கவனிப்போம்.

வினை வெப்பத்திலிருந்து உருவாதலின் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுதல்

இவ்வகைக்கு எடுத்துக்காட்டாக, திண்ம $Ca(OH)_2$-இன் உருவாதல் வெப்பத்தை, கீழ்க்கண்டுள்ளது போன்ற மற்ற வினைக்கான தரவுகளிலிருந்து நாம் கணக்கிடலாம்.

$$\underset{(\text{திண்})}{CaO} + \underset{(\text{திர})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்})}{Ca(OH)_2} \; ; \; \Delta H = 15{,}260 \text{ காலரி} \; 18^\circ \text{ செ.} \qquad (4{\cdot}3)$$

$$\underset{(\text{வா})}{H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} O_2} = \underset{(\text{திர})}{H_2O} \; ; \; \Delta H = -68{,}370 \text{ காலரி} \; 18^\circ \text{ செ.} \qquad (4{\cdot}4)$$

அட்டவணை 4·2

25° செ-இல் சில பொருள்களின் உருவாதல் வெப்பங்கள்

பொருள்	$\Delta H_f{}^\circ$, கி. கா. மோல்$^{-1}$
$(HF)_6$ (வா)	−426·0
டாரின் (taurine) (திண்)	−187·8
அசெட்டிக் அமிலம் (திர)	−116·4
CO_2 (வா)	−94·0518
H_2O (திர)	−68·3174
H_2O (வா)	−57·7979
மெதனல் (திர)	−57·02
n-ப்யூடேன் (வா)	−30·15
CO (வா)	−26·4157
1-ப்யூடீன் (வா)	−0·03
m-க்ஸைலீன் (வா)	4·120
Br_2 (வா)	7·34
I_2 (வா)	14·876
NO (வா)	21·600
H (வா)	52·089
அசெட்டிலின் (வா)	54·194
O (வா)	59·159

$$\underset{(\text{திண்})}{Ca} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} O_2} = \underset{(\text{திண்})}{CaO} \qquad \underset{18° \text{ செ.}}{\Delta H} = -151,800 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot5)$$

இந்த மூன்று சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால் நமக்கு வேண்டிய சமன்பாட்டைப் பெறலாம். ஆகவே அவ்வினைகளுக்கியைந்த ΔH மதிப்புகளைக் கூட்டுவதன் மூலம் தேவைப்படும் உருவாதல் வெப்பமும் நமக்குக் கிடைத்துவிடும்.

$$\underset{(\text{திண்})}{Ca} + \underset{(\text{வா})}{O_2} + \underset{(\text{வா})}{H_2} = \underset{(\text{திண்})}{Ca(OH)_2} \; ; \qquad \underset{18° \text{ செ.}}{\Delta H} = -235,430 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot6)$$

எரிதலின் வெப்பத்திலிருந்து (Heat of Combustion) உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுதல்

இவ்வகைக் கணக்கீடு மிகச் சாதாரணமானது. இதற்காக அநேக கரிமச் சேர்மங்களின் எரிதல் செயல்முறைக்கான சோதனைத் தரவுகளைப் பெற்றாக வேண்டும். என்றாலும், மேற்கொண்டு நிகழ்த்தப்படும் வெப்ப இயக்கக் கணக்கீடுகளுக்கு, உருவாதலின் வெப்பமே அதிகமாகப் பயன் தரக்கூடிய ஓர் அளவாகும். அத்தகைய கணக்கீட்டுக்கான ஒரு வகையான எடுத்துக்காட்டைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் விளக்கலாம்.

$$\underset{(\text{திர})}{C_2H_5OH} + \underset{(\text{வா})}{3O_2} = \underset{(\text{வா})}{2CO_2} + \underset{(\text{திர})}{3H_2O} \; ; \; \underset{298°}{\Delta H} = -326,700 \text{ கலோரி} \qquad (4\cdot7)$$

$$\underset{(\text{திர})}{3H_2O} = \underset{(\text{வா})}{3H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{3}{2} O_2} \qquad \underset{298°}{\Delta H} = 204,952 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot8)$$

$$\underset{(\text{வா})}{2CO_2} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{2C} + \underset{(\text{வா})}{2O_2} \; ; \; \underset{298°}{\Delta H} = 188,104 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot9)$$

$$\underset{(\text{திர})}{C_2H_5OH} = \underset{(\text{வா})}{3H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} O_2} + \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{2C} \qquad \Delta H = 66,356 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot10)$$

சமன்பாடு 4 10-ஐ திருப்பியமைப்பின், எதில் ஆல்கஹாலின் உருவாதல் வெப்பத்தைப் பெறலாம் :

$$\underset{(\text{வா})}{3H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} O_2} + \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{2C} = \underset{(\text{திர})}{C_2H_5OH} \; ; \qquad \Delta Hf° = -66,356 \text{ காலரி} \qquad (4\cdot11)$$

உருவாதல் வெப்பத்திலிருந்து நிலைமைத்திரிபு வெப்பத்தைக் (Heat of transition) கணக்கிடுதல்

இவ்வகைக் கணக்கீடுகள், குறிப்பாக ஒரு நோக்கீட்டு நிலை, ஒரு புற வேற்றுமை வடிவத்திலிருந்து மற்றொரு வடிவத்திற்கு மாறும் மாற்றத்தின் ஆய்வில் மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. பின்வரும் எடுத்துக்காட்டு கரியின் அத்தகைய ஒரு மாற்றத்திற்குகந்த கணக்கீட்டை எளிதில் விளக்கும்.

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{O_2} = \underset{(\text{வா})}{CO_2};\ \Delta H_{298^\circ} = -94{,}051{\cdot}8 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}12)$$

$$\underset{(\text{டைமண்ட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{O_2} = \underset{(\text{வா})}{CO_2};\ \Delta H_{298^\circ} = -94{,}505{\cdot}0 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}13)$$

முதல் வினையை இரண்டாம் வினையிலிருந்து கழித்தால்

$$\underset{(\text{டைமண்ட்})}{C} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C};\ \Delta H_{298^\circ} = -453{\cdot}2 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}14)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

பிணைப்பு ஆற்றல்கள் (Bond Energies)

கொடுத்துள்ள ஒரு பொருளின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுதல், அப்பொருள் ஈடுபடும் வினைகளுள் குறைந்தது ஒரு வினையின் வெப்பத்தையாவது நிறுவுதலைப் பொறுத்திருக்கிறது. என்றாலும் பெரும்பாலான நிகழ்வினங்களில், இதுவரை தொகுக்கப்படாத, ஆகவே எந்தல்பித்தரவுகள் கிடைக்காத ஒரு சேர்மம் ஈடுபட்டுள்ள வினையின் வெப்பத்தையே நாம் சுலபமாக மதிப்பிட முடியும். இவ்வகைக் கணக்கீடுகளைச் சுலபமாக நிகழ்த்துவதற்கு பிணைப்பாற்றல்கள் பற்றிய ஓர் ஒழுங்குமுறை ஆய்வு (syntematic analysis) உருவாக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதன் உதவியுடன் சேர்மத்தில் அணுக்கள் எவ்விதம்இணைந்திருக்கின்றன எனத் தெரிந்திருப்பின், பொருத்தமான பிணைப்பாற்றல்களைத் தொகுப்பதன்மூலம், உருவாதல் வெப்பத்தின் ஒரு தோராயமான அளவைப் பெறமுடிகிறது.

பிணைப்பாற்றல்களின் வரையறை

முதலில் கொடுத்துள்ள ஒரு பிணைப்புக்கான பிணைப்பாற்றலுக்கும் (bond energy) பிணைப்பின் சிதைவாற்றலுக்கும் (bond dissociation energy) இடைப்பட்ட வேறுபாட்டை நாம் தெளிவாகப் புரிந்துகொள்ள

வேண்டும். குறிப்பிட்ட ஒரு சேர்மத்தில் உள்ள ஏதாவது ஒரு பிணைப்பை உடைக்கத் தேவையான ஆற்றலைக் குறிக்கும் ஓர் அறுதியான அளவை பிணைப்பின் சிதைவாற்றல் என்பர். மாறாக பிணைப்பாற்றல் என்பது, பல்வேறு வகைப்பட்ட சிதையக்கூடிய தன்மையுள்ள வேதியினங்கள் (chemical species) அடங்கிய ஒரு தொடரில் அமைந்திருக்கும் ஒரு பிணைப்பின் சிதைவாற்றலின் இடைநிலை (intermediate) மதிப்பைக் குறிக்கும்.

இவ்விருவகை ஆற்றல்களுக்குமிடைப்பட்ட வேறுபாட்டை மேலும் தெளிவாக்க, O—H பிணைப்பை ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்வோம். O—H பிணைப்பின் சிதைவு வெப்பம், எந்த மூலக்கூற்று இனத்திலிருந்து H அணு பிரிக்கப்படுகிறதோ அதன் இயல்பையும் தன்மையையும் பொறுத்திருக்கிறது. நீர்மூலக்கூறுக்குப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\underset{(\text{வா})}{H_2O} = \underset{(\text{வா})}{H} + \underset{(\text{வா})}{OH} \; ; \; \Delta H_{298^\circ} = 119{\cdot}95 \text{ கி.காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4{\cdot}15)$$

இவ்வாறன்றி HO உருபில் உள்ள O—H பிணைப்பை உடைக்க வேறுபட்ட வெப்ப அளவு தேவைப்படுகிறது.

$$\underset{(\text{வா})}{OH} = \underset{(\text{வா})}{O} + \underset{(\text{வா})}{H} \; ; \; \Delta H_{298^\circ} = 101{\cdot}19 \text{ கி.காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4{\cdot}16)$$

பிணைப்பாற்றலான ϵ_{O-H} இவ்விரு மதிப்புகளின் சராசரியாக வரையறுக்கப்படுகிறது. வேறுவிதமாகச் சொல்வதெனின்,

$$\epsilon_{O-H} = \frac{119{\cdot}95 + 101{\cdot}19}{2} = 110{\cdot}57 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1}$$

ஆகிறது. (4·17)

இவ்வாறாக ϵ_{O-H} என்பது

$$\underset{(\text{வா})}{H_2O} = \underset{(\text{வா})}{O} + \underset{(\text{வா})}{2H} \; ; \; \epsilon_{O-H} = \frac{\Delta H}{2} = 110.57 \text{ கி.காலரி} \qquad (4{\cdot}18)$$

என்ற வினையின் எந்தல்பி மாற்றத்தின் மதிப்பில் பாதியாகிறது.

H_2 போன்ற ஈரணுத் தனிமங்களில் (diatomic element) பிணைப் பாற்றலும், பிணைப்பின் சிதைவாற்றலும் ஒத்துவிடுகின்றன. ஏனெனில் ஒவ்வொன்றும் பின்வரும் வினையையே குறிப்பிடுகின்றது: அதாவது:

$$\underset{(வா)}{H_2} = \underset{(வா)}{2H} \;;\; \epsilon_{H-H} = \Delta H_{298^\circ} = 104{\cdot}178 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}19)$$

பொதுவாக பிணைப்பாற்றல் என்பது, தொடக்கத்தில் வாயு நிலையில் உள்ள சேர்மமாகவும், இறுதியில் வாயுநிலையில் உள்ள அதன் சிதைந்த அணுக்களாகவும் இருக்கக் கூடிய ஒரு மூலக்கூறின், ஒரு குறிப்பிட்ட வகைப்பட்ட பிணைப்பின் சிதைவு ஆற்றலின் இடைநிலைச் சராசரி (intermediate average) மதிப்பைக் குறிக்கிறது.

இவ்வாறாக ஒரு பொருள், அதன் புனைவியல் வாயு நிலையில், அதன் தனிம அணுக்களாகச் சிதைவதற்கான அணுவாதல் வெப்பமே, (heat of atomisation) அந்த மூலக்கூறின் பிணைப் பாற்றல் கூட்டம் (sum) ஆகிறது.

பிணைப்பாற்றலைக் கணக்கிடுதல்

இம்முறையின் அடிப்படைத் தத்துவம், நீர், H–O பிணைப்பு ஆகியவற்றின் உதவியால் விளக்கப்பட்டிருக்கிறது. என்றாலும் ஒப்பு நோக்கும் போது இது ஒரு மிக எளிய நேர்வு ஆகும். கரிமச் சேர்மங்கள் ஈடுபடும் ஆய்வுச் சிக்கல்களில் பிணைப் பாற்றல்கள் மிக முக்கியமான இடம் வகிக்கின்றன. எனவே இந்த வேதியியற் பிரிவுக்கான ஓர் எடுத்துக்காட்டை ஆய்வது மிகுந்த நலம் பயக்கும். இதற்கான அடிப்படைத் தரவுகள் எரிதல் வெப்பத்திலிருந்து பெறப்படுகின்றன.

மீதேனின் எரிதல் வெப்பத்துக்கான தரவுகளிலிருந்து C–H பிணைப்பாற்றலைக் கணக்கிடுவது எப்படி என இங்கு கவனிப்போம்.

ϵ_{C-H} -ஐக்காண பின்வரும் வினையின் வெப்பம் நமக்குத் தெரிந்திருக்க வேண்டும்:

$$\underset{(வா)}{CH_4} = \underset{(வா)}{C} + \underset{(வா)}{4H} \;;\; \epsilon_{C-H} = \frac{\Delta H}{4} \quad (4{\cdot}20)$$

இவ்வினைக்கான ΔH-ஐ 298° கெ-யில் பின்வரும் வினைகளுக்கான ΔH மதிப்புகளைக் கூட்டுவதன் மூலம் பெறலாம்.

$$\underset{(\text{வா})}{CH_4} + \underset{(\text{வா})}{2O_2} = \underset{(\text{வா})}{CO_2} + \underset{(\text{திர})}{2H_2O} \; ; \Delta H = -212{\cdot}80 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}21)$$

$$\underset{(\text{வா})}{CO_2} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{O_2} \; ; \Delta H = 94{\cdot}05 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}22)$$

$$2H_2O\,(\text{திர}) = \underset{(\text{வா})}{2H_2} + \underset{(\text{வா})}{O_2} \; ; \Delta H = 136{\cdot}64 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}23)$$

$$2H_2\,(\text{வா}) = 4H\,(\text{வா}); \; \Delta H = 208{\cdot}36 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}24)$$

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} = \underset{(\text{வா})}{C} \; ; \; \Delta H = 171{\cdot}698 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}25)$$

$$\underset{(\text{வா})}{CH_4} = \underset{(\text{வா})}{C} + \underset{(\text{வா})}{4H} \; ; \; \Delta H = 398{\cdot}0 \text{ கி. காலரி} \quad (4{\cdot}26)$$

எனவே 298° கெ-யில்

$$\epsilon_{C-H} = \frac{398{\cdot}0}{4} = 99{\cdot}5 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}27)$$

என்றாகிறது. C—H பிணைப்பாற்றலுக்கான இம்மதிப்பு மீதேனில் உள்ள C—H பிணைப்பின் சிதைவாற்றலுக்கு (102 கி. காலரி மோல்$^{-1}$) இயைந்ததல்ல என்பதை இங்கு குறிப்பிடவேண்டும். என்றாலும் பிந்தைய ஆற்றல்

$$\underset{(\text{வா})}{CH_4} = \underset{(\text{வா})}{CH_3} + \underset{(\text{வா})}{H} \quad (4{\cdot}23)$$

என்ற சமன்பாட்டிற்குரியது என்பதையும், சமன்பாடு (4·26)-உடன் தொடர்புற்ற ΔH மதிப்பின் நான்கில் ஒரு'பங்கை அது குறிப்பதில்லை என்பதையும் நாம் இங்கு வலியுறுத்த வேண்டும்.

மேலே சுட்டி விளக்கப்பட்ட ϵ_{C-H} கணக்கீட்டில், 298° கெ-க்கான எந்தல்பி மதிப்புகள் கையாளப்பட்டன. எனவே பிணைப்பாற்றலும் இந்த வெப்பநிலைக்கே உரியது. சில சமயங்களில் தேவைக்கேற்ப 298° கெ-யில் அல்லாமல் 0° கெ-யில் பிணைப்பாற்றல்களைக் கணக்கிடுவது வழக்கம். பிந்தைய வெப்பநிலையில் ϵ_{C-H} மதிப்பு 98·2 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகிறது; இது 298° கெ-யின் மதிப்பைவிடச் சற்றுத்தாழ்வானது. பொதுவாக இரண்டு வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளின் பிணைப்பாற்றல்களுக்கிடைப்பட்ட

அட்டவணை 4·3

298° கெ-யில் பிணைப்பாற்றல்கள்

பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் கி.கா.மோல்$^{-1}$	பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் கி.கா.மோல்$^{-1}$
H—H	104·18	Sn—Cl	76
C—C	82·6	Sb—Cl	74
C=C	145·8		
C≡C	199·6	C—N	72·8
N—N	39	C≡N	212·6
N≡N	225·8	C—O	85·5
O—O	35	C=O	178·0
O=O	119·1	C—S	65
F—F	37	C=S	128
Si—Si	53		
P—P	48	S=O	119
S—S	54	P—Cl	78
Cl—Cl	57·87	Si—Cl	91
Br—Br	46·08	S—Cl	61
Sn—Sn	39	O—Cl	52
I—I	36·06	N—Cl	46
C—H	98·7	C—Cl	81
N—H	93·4	Se—Se	50
O—H	110·6		

பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் கி.கா.மோல்$^{-1}$	பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் கி.கா.மோல்$^{-1}$
F—H	135	Se—Cl	58
S—H	83	As—As	35
Cl—H	103·1		
Br—H	87·4		
I—H	71·4	Sb—Sb	29
C—Cl	81	As—Cl	70

வேறுபாடு மிகக் குறைவே ஆகும். அட்டவணை (4-3)-இல் 298° கெ-யில் பல்வேறு பிணைப்பாற்றல்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

இந்த அட்டவணை மதிப்புகள் எவ்வளவுக்கு நேர்மைத்தகவுடையவை அல்லது நம்பகமானவை எனப் பார்க்கும்போது, சில நேர்வுகளில் பெறப்பட்ட மதிப்பானது வேறு ஒரு பிணைப்புக்கு முன்னரே கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பைச் சார்ந்திருக்கிறது என்பதை நாம் வலியுறுத்த வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக ϵ_{C-C} -ஐப் பின்வருமாறு பெறலாம். ஈதேனின் எரிதல் வெப்பத்தை (4·22) முதல் (4·25) வரையுள்ள சமன்பாடுகள் தரும் ΔH மதிப்புகளின் தகுந்த மடங்குகளுடன் (proper multiples) இணைத்து

$$\underset{(\text{வா})}{C_2H_6} = \underset{(\text{வா})}{2C} + \underset{(\text{வா})}{6H} \qquad (4\cdot29)$$

என்ற வினைக்கான எந்தல்பி மாற்றத்தை முதலில் பெறவேண்டும். பின்னர் பிணைப்பாற்றல் பற்றிய நமது வரையறையின் அடிப்படையில்

$$\epsilon_{C-C} = \Delta H_{\substack{\text{சமன்பாடு} \\ (4\cdot29)}} - 6\,\epsilon_{C-H} \qquad (4\cdot30)$$

எனக் கொள்ளலாம். இவ்வாருக நாம் பெறும் மதிப்பு 82·6 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகும். இதுவே அட்டவணையில் (4·3) தரப்பட்டுள்ளது. இது ϵ_{C-H} மதிப்பான 98·7 கி. காலரி மோல்$^{-1}$-ஐச்

சார்ந்திருக்கிறது. ϵ_{C-H}-க்கான பிற மதிப்புகள் ϵ_{C-C}-க்கான வெவ்வேறு மதிப்புகளைத் தருகின்றன.

பிணைப்பாற்றல்களிலிருந்து வினை வெப்பத்தை மதிப்பிடுதல்

பிணைப்பாற்றல்களுக்கான ஒரு முதன்மை (primary) மதிப்பை, எந்தல்பித்தரவுகள் கிடைக்காத ஒரு சேர்மம் ஈடுபட்டுள்ள வினையின் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுவது மூலம் பெறலாம் என நாம் முன்பு கண்டோம். எடுத்துக்காட்டாக Se_2Cl_2–வின் உருவாதல் (வா) வெப்பம், பின்வரும் ட-களின் வழியாக பிணைப்பாற்றல்களிலிருந்து கணக்கிடப்படுகிறது. இங்கு பிணைப்பாற்றல், Cl — Se—Se — Cl வாயு, அதன் வாயு அணுக்களாகச் சிதைவதற்குகந்த ஒரு மதிப்பையே குறிப்பிடுவதால், இந்த வாயு மூலக்கூறின் உருவாதலுக்குந்த எந்தல்பி மாற்றம்

$$\underset{(வா)}{2Se} + \underset{(வா)}{2Cl} = \underset{(வா)}{Se_2Cl_2}; \quad \Delta H = -\left[\epsilon_{Se-Se} + 2\epsilon_{Se-Cl}\right]$$

$$= -\ 166 \text{ கிலோ கலோரி மோல்}^{-1} \quad (4{\cdot}31)$$

என்பதாகத் தரப்படுகிறது.

எனினும் உருவாதலின் வெப்பத்தை மதிப்பிட சமன்பாடு (4·31)-க்கு இரண்டு வினைகளைச் சேர்க்க வேண்டியது அவசியமாகிறது. ஏனெனில் நமது வரையறைக்கொப்ப, உருவாதல் வெப்பம் நியமநிலைகளிலுள்ள தனிமங்களுக்கே குறிப்பிட்டுரைக்கப்படுகிறது. ஆகவே தனிமங்களை 298° கெ-யில் அவற்றின் நியம நிலைகளுக்கு மாற்றுவதற்கு, நாம் பின்வரும் எந்தல்பி மாற்றங்களைப் புகுத்த வேண்டியதாகிறது.

$$\underset{(வா)}{Cl_2} = \underset{(வா)}{2Cl}; \quad \Delta H = 57{\cdot}87 \text{ கி.கா.மோல}^{-1} \quad (4{\cdot}32)$$

$$\underset{(அறுகோண)}{2Se} = \underset{(வா)}{2Se}; \quad \Delta H = 2\times 48{\cdot}4 \text{ கி.கா.மோல}^{-1} \quad (4{\cdot}33)$$

(4·31) முதல் (4·33) வரையிலுள்ள சமன்பாடுகளைக் கூட்டினால்,

$$\underset{(அறுகோண)}{2Se} + \underset{(வா)}{Cl_2} = \underset{(வா)}{Se_2Cl_2}; \quad \Delta H = -11 \text{ கி.கா.மோல}^{-1} \quad (4{\cdot}34)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

திரவ Se_2Cl_2-வின் உருவாதல் வெப்பத்தை நாம் தெரிந்து கொள்ள விரும்பினால், ட்ரவ்டன் (Trouton) விதியிலிருந்தோ அல்லது தொடர்புற்ற சல்ஃபர் சேர்மங்களுடன் ஒப்பிட்டோ, அவற்றின் ஆவி சுருங்குதல் (condensation) வெப்பத்தை மதிப்பிட்டு, அதனை சமன்பாடு (4·34)-இன் வழியாகப் பெறப்பட்ட ΔH மதிப்புடன் சேர்ப்பதன்மூலம் அதனைப் பெறலாம்.

இம்முறைகளால், அநேக சேர்மங்களுக்கான உருவாதல் வெப்பத்திற்கான நம்பக்கூடிய மதிப்புகளைப் பெறுதல் நமக்குச் சாத்தியமாகிறது. குறிப்பாக, கரிமச் சேர்மங்களைப் பொறுத்த வரை சில சமயங்களில் சிரமங்கள் எதிர்ப்படுகின்றன. அப்போ தெல்லாம் பொருத்தமில்லா மதிப்புகளே நமக்குக் கிடைக்கின்றன. இப்பொருத்தமின்மைகள் உடனிசைவின் கொள்ளிட (சேணிலை) விளைவுகளால் (steric effects of resonance) ஒருவேளை உண்டாகலாம். ஆகவே அத்தகைய சிறப்பான நிலைமைகளுக்குகந்த துணை நிலை விதிகளை (secondary rules) உருவாக்கி அவற்றைப் பின்பற்றுவது நலமாகும்.

வினைவெப்பத்தின் வெப்பநிலைச் சார்பு
(Temperature Dependence)

முந்தைய பிரிவுகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையான வெப்ப நிலையில் (அதாவது 298·15° கெ-யில்) வினைகளின் வெப்பங்களை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் ஆயப்பட்டன. மேலும், வினைகளின் வெப்பங்களையும், பிணைப்பாற்றல்களையும் அட்டவணைப்படுத்த லாம் எனவும், இவற்றைக் கொண்டு வினை வெப்பங்களைக் கணக்கிடலாம் எனவும் குறிப்பாகச் சுட்டிக்காட்டப்பட்டது. உண்மையில் இந்த அட்டவணை மதிப்புகள் சில நியம வெப்ப நிலைகளுக்கே கிடைக்கின்றன. ஆனால் பெரும்பாலான நேர்வு களில் நோக்கீட்டு அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ள வெப்பநிலை கள் தவிர, வேறுபல வெப்பநிலைகளில் ஒரு வினையின் வெப்பத் தைத் தெரிந்துகொள்ள வேண்டிய தேவை ஏற்படுகிறது. ஆகவே நமது ஆய்வின் இந்த நிலையில், கொடுத்துள்ள ஒரு வெப்பநிலைக்குகந்த மதிப்பை, மாறு அழுத்தத்தில் வேறொரு வெப்பநிலைக்கு எங்ஙனம் மாற்றவியலும் என்பதற்கான செய் முறைகளைப் பற்றியும் தெரிந்துகொள்வது ஏற்புடையது. இதற் கான சிலமுறைகள் இங்கு விவரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

பகுப்பாய்வு முறை (Analytical Method)

இங்கு நமக்கு வேண்டியது, வெப்ப நிலையைப் பொறுத்த எந்தல்பி மாற்றம் ஆதலால், நாம் முதலில் பின்வரும் சமன் பாட்டை நினைவுகூர வேண்டும்.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \qquad (4.35)$$

இச்சமன்பாட்டை நாம் தொகைப்படுத்தலாம். எனவே மாரு அழுத்தத்தில் இது,

$$\int dH = \int C_p \, dT \qquad (4{\cdot}36)$$

அல்லது

$$H = \int C_p \, dT + H_0 \qquad (4{\cdot}37)$$

எ ருகிறது. இங்கு H_0 என்பது தொகை காணலின் மாறிலி (integration constant) யாகும்.

ஒரு வேதி மாற்றத்தைச் சற்றுக் கவனிப்போம். இதனைப் பொதுவாகக் குறிப்பிடும்போது

$$A + B + \ldots = M + N + \ldots \qquad (4{\cdot}38)$$

என எழுதலாம். பின்னர், பின்வருவது போன்ற ஒரு சமன்பாட்டுத் தொடரை நாம் எளிதில் எழுதலாம்

$$H_A = \int C_{p\,A} dT + H_{0A} \qquad 4{\cdot}93)$$

$$H_B = \int C_{p\,B} dT + H_{0B} \qquad (4{\cdot}40)$$

$$H_M = \int C_{p\,M} dT + H_{0M} \qquad (4{\cdot}41)$$

$$H_N = \int C_{p\,N} dT + H_{0N} \qquad (4{\cdot}42)$$

(4·38) - இல் வெளிப்படுத்தப்பட்டுள்ள வேதிவினைக்கான எந்தல்பி மாற்றம்

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_M + H_N + \ldots - H_A - H_B - \ldots \\ &= (H_{0M} + H_{0N} + \ldots - H_{0A} - H_{0B} - \ldots) + \int C_{p\,M} dT \\ &\quad + \int C_{p\,N} dT + \ldots - \int C_{p\,A} dT - \int C_{p\,B} dT - \ldots \qquad (4{\cdot}43)\end{aligned}$$

(நும். அடைப்புகளுக்குள் உள்ள அளவுகளை மொத்தமாக ரனக் குறிப்பிட்டு (வரையறுத்துக் கொண்டு) தொகைத் தொகுத்தெழுதினல்

$$\Delta H = \Delta H_o + \int (C_{pM} + C_{pN} + \ldots - C_{pA} - C_{pB} - \ldots)\, dT \qquad (4{\cdot}44)$$

எனக் கிடைக்கும்; அல்லது

$$\Delta H = \Delta H_o + \int \Delta C_p dT \qquad (4{\cdot}45)$$

ஆகும்.

இவ்வாறாக ΔH-ஐ அதன் வெப்பநிலைச் சார்பாகப் பெறுவதற்கு, நமக்கு இரண்டு அளவுகள் தேவைப்படுகின்றன. முதலில், வினைபொருள்கள், விளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களின் வெப்பநிலைச்சார்பை நாம் தெரிந்து கொள்ள வேண்டும். இரண்டாவதாக ஏதாவதொரு ΔH மதிப்பையும் நாம் அறிந்திருக்க வேண்டும். இவ்விரண்டிலிருந்தும் ΔH_o-ஐ நாம் மதிப்பிடலாம்.

எடுத்துக் காட்டாக, CO_2 (வாயு) - வின் உருவாதல் வெப்பத்தை ஆய்வோம்.

$$\underset{\text{(க்ராஃபைட்)}}{C} + \underset{\text{(வா)}}{O_2} = \underset{\text{(வா)}}{CO_2}\ ;\ \Delta H = 94{,}051{\cdot}8 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \quad 298{\cdot}15 \text{ கெ.} \qquad (4{\cdot}46)$$

இவ்வினையில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களை நாம் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் வெளிப்படுத்தலாம்.

$$C_p\,(C) = -1{\cdot}265 + 14{\cdot}008 \times 10^{-3}T - 103{\cdot}31 \times 10^{-7}T^2 \qquad (4{\cdot}47)$$

$$C_p\,(O_2) = 6{\cdot}148 + 3{\cdot}102 \times 10^{-3}T - 9{\cdot}23 \times 10^{-7}T^2 \qquad (4{\cdot}48)$$

$$C_p\,(CO_2) = 6{\cdot}214 + 10{\cdot}396 \times 10^{-3}T - 35{\cdot}45 \times 10^{-7}T^2 \qquad (4{\cdot}49)$$

ஆகவே வினைபொருள்கள், விளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத் திறன் வேறுபாடு பின்வரும் சமன்பாட்டால் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது.

$$\Delta C_p = 1{\cdot}331 - 6{\cdot}714 \times 10^{-3}T + 77{\cdot}09 \times 10^{-7}T^2 \qquad (4{\cdot}50)$$

ஆகவே,

$$\Delta H = \Delta H_o + \int (1{\cdot}331 - 6{\cdot}714 \times 10^{-3}T + 77{\cdot}09 \times 10^{-7}T^2)\,dT$$
$$= \Delta H_o + 1{\cdot}331\,T - 3{\cdot}357 \times 10^{-3}\,T^2 + 25{\cdot}70 + 10^{-7}\,T^3 \qquad (4{\cdot}51)$$

ΔH, 298·15° கெ-யில் தெரிந்திருப்பதால், இதனை முந்தைய சமன்பாட்டில் பதிலிட்டு. ΔH_0 மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். ஆகவே

$$\Delta H_o = -94{,}218\cdot3 \qquad (4\cdot52)$$

ஆகிறது.

இவ்வாறாக, CO_2-வின் உருவாதல் வெப்பத்துக்கான ஒரு வெளிப்படையான சமன்பாட்டை நாம் பின்வருமாறு முழுமையாக எழுதலாம்.

$$\Delta H = -94{,}218\cdot3 + 1\cdot331\,T - 3\cdot357 \times 10^{-3}\,T^2 + 25\cdot70 \times 10^{-7}\,T^3 \qquad (4\cdot53)$$

கணித முறை (Arithmetic method)

இந்த இரண்டாவது முறை, முன் கண்ட பகுப்பாய்வு முறையிலிருந்து, அடிப்படையில் எந்த விதத்திலும் வேறுபட்டதல்ல. இதில் தகுந்த சமன்பாடுகளைக் கூட்டி நாம் விரும்பும் சமன்பாட்டை எளிதில் பெறலாம். நீர் உறைதலை ஓர் எடுத்துக் காட்டாகக் கொள்வோம். இதன் வெப்பம் 0° செ-யில் (T_1) தெரிந்த ஒன்று. ஆனால் இதனை $-10°$ செ-யில் அதாவது T_2-வில் கணக்கிட வேண்டும் என வைத்துக் கொள்வோம். தேவையான ΔH மதிப்பை பின்வரும் சமன்பாடுகளைக் கூட்டுவதன் மூலம் பெறலாம்.

$$H_2O_{(\text{திர}, 0°\text{ செ})} = H_2O_{(\text{திண்}, 0°\text{ செ})} \;;\; \Delta H = 1436 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4\cdot54)$$

$$H_2O_{(\text{திண்}, 0°\text{ செ})} = H_2O_{(\text{திண்}, -10°\text{ செ})} \;;\; \Delta H = \int_{0°}^{-10°} C_{p\,(\text{திண்})}\, dT$$
$$= C_{p\,(\text{திண்})} (T_2 - T_1)$$
$$= -87 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4\cdot55)$$

$$H_2O_{(\text{திர}, -10°\text{ செ})} = H_2O_{(\text{திர}, 0°\text{ செ})} \quad \Delta H = \int_{-10°}^{0°} C_{p\,(\text{திர})}\, dT$$
$$= C_{p\,(\text{திர})} (T_1 - T_2)$$
$$= 180 \text{ காலரி மோல}^{-1} \qquad (4\cdot56)$$

$$H_2O_{(\text{திர}, -10°\text{ செ})} = H_2O_{(\text{திண்}, -10°\text{ செ})} \;;$$
$$\Delta H = -1436 - 78 + 180$$
$$= -1343 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \qquad (4\cdot57)$$

வரைபட முறை

முன்கண்ட பிரிவில் விவரித்த ஆய்வின்படி, விளை பொருள்கள், வினைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கான பகுப்பாய்வுச் சமன்பாடுகள் நமக்குக் கிடைக்காவிடினும் கூட, சமன்பாடு (4-45) - இன்படி தேவையான தொகைப்படுத்தலை நாம் வரைபட முறையில் செய்து கொள்ள இயலும். அதாவது சமன்பாடு (4·45) - ஐ

$$\Delta H = \Delta H_o + \sum (\Delta C_p)(\Delta T) \qquad (4{\cdot}58)$$

என்றவாறு வெளிப்படுத்தலாம். என்றாலும் நடைமுறையில் இம்முறை அவ்வளவாகப் பயன்படுவதில்லை.

5. முதல் விதியை வாயுக்களுக்குப் பொருத்தும் முறை

முன்னுரை

இதுவரை உருவாக்கப்பட்ட ஒரே வேதி வெப்ப இயக்க வியல் விதியையும், அதனை ஒட்டிய வெப்ப இயக்கப் பண்பு களின் வரையறைகளையும், வாயுக்களின் இயல்புக்குப் பொருத்தி அதன் மூலம் பெறப்படும் தகவல்களை நாம் இனி ஆய்வோம். இது வெப்ப இயக்க வியலின் இரண் டாவது விதியை உருவாக்குவதற்கான ஒரு முன்னுரையாக அமையும்.

புனைவியல் வாயுக்குரிய ஓர் எளிய நிலையமைவுச் சமன் பாட்டால், மற்ற வாயுக்களின் இயல்பை நம்மால் தோராய மாகச் சொல்ல இயலுமாதலால், நமது ஆய்வை இந்தப் புனைவியல் பொருளின் தன்மை பற்றிப் பயிலுவதன் மூலம் தொடங்குவது மிகவும் வசதியானது.

புனைவியல் வாயுக்கள்

வரையறை

பொதுவாக,

$$PV = nRT \qquad (3\ 11)$$

என்ற சமன்பாட்டிற்கு இணையந்து வரும் வாயுவை புனைவியல் (சீர்மை) வாயு என்பர். இங்கு n என்பது வாயுக்களின் மோல்களின் எண்ணிக்கையாகும். R என்பது பொதுமையான பரந்த இயல்புடைய (universal) மாறிலி. இதன் உள்ளக ஆற்றல் E, வெப்ப நிலையை மட்டுமே பொறுத்த ஒரு சார்பாகும்.

அதாவது,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (5.1)$$

சமன்பாடு (3·11), பாயில்விதி, சார்லஸ் விதி ஆகிய இரண்டின் இணைப்பு என்பது நமக்குத் தெரியும்; இதனைப் பின்வரும் செயல்முறையிலும் நாம் எளிதில் அறியலாம், பாயில் விதியை

$$V = \frac{nk_T}{P} \quad (T\text{-மாறிலி}) \qquad (5·2)$$

என்றவாறும் வெளிப்படுத்தலாம். அல்லது

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\, nk_T/P^2 \qquad (5·3)$$

ஆகும். இங்கு, k_T நிலையான வெப்ப நிலையில் ஒரு மாறிலியாகும். இதேபோல சார்லஸ் விதியைப் பின்வரும் வெளிப்பாடுகளாலும் தரலாம்.

$$V = nk_P T \quad (P\text{-மாறிலி}) \qquad (5·4)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nk_P \qquad (5·5)$$

ஆகும்.

பருமனின் மொத்த வகைக் கெழுவைக் கருதின்

$$V = f\,(T, P) \qquad (5·6)$$

ஆகும். அதாவது

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (5·7)$$

எனப் பெறலாம்.

(5·3), (5·5), ஆகிய சமன்பாடுகளை (5·7) - இல் உள்ள பகுதி வகைக் கெழுக்களுக்குப் பதிலாகப் பொருத்தலாம். எனவே,

$$dV = nk_P\,dT - \frac{nk_T}{P^2}\,dP \qquad (5{\cdot}8)$$

ஆகும். சமன்பாடுகள் (5·2), (5·4) ஆகியவற்றை k_P, k_T ஆகிய மாறிலிகளுக்குப் பதிலாக எழுதினால்,

$$dV = \frac{V}{T}\,dT - \frac{V}{P}\,dP \qquad (5{\cdot}9)$$

எனக்கிடைக்கிறது.

இவ்வெளிப்பாட்டை சற்று மாற்றி அமைப்பின்

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \qquad (5{\cdot}10)$$

எனக்கிடைக்கும். இதனைத் தொகைப்படுத்தின்

$$PV = k'T \qquad (5{\cdot}11)$$

என்றாகிறது. இங்கு k' என்பது தொகைப்படுத்தல் மாறிலியாகும். இதனை (k'-ஐ) nR-க்குச் சமமாக எழுதினால், நாம் முன்பு கண்ட புனைவியல் வாயு விதி கிடைக்கிறது.

சமன்பாடு (5·1)-இலிருந்து நாம் ஓர் உண்மையைத் தெரிந்து கொள்கிறோம். அதாவது, புனைவியல் வாயு ஏதேனும் ஒரு சமவெப்ப மாற்றத்திற்குட்படின், அதன் ஆற்றல் மாறாமல் நிலையாக இருக்கும். ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான வரையறையைத் தரும்போது, நாம் கையாளும் இக்கட்டுப்பாடு உண்மையில் சார்பற்றது அல்ல; ஏனெனில் இது சமன்பாடு (3·11)-இலிருந்து நேரடியாகப் பெறப்படும் என்பதை சுலபமாகக் காட்டலாம். என்றாலும் இந்த நிருபணம் வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை எம்முறையில் பயன்படுத்துகிறோம் என்பதைப் பொறுத்திருக்கிறது. இவ்விதி இதுவரை ஆயப்படவில்லை; ஆதலால் சமன்பாடு (5·1)-ஐத் தற்போதைக்குச் சார்பற்றதாகவே கருதுவோம்.

எந்தல்பி வெப்பநிலையைமட்டுமே சார்ந்தது

ஒரு புனைவியல் வாயுவின் ஏதேனும் ஒரு வகை சமவெப்ப மாற்றத்தில், எந்தல்பியும் உள்ளக ஆற்றலும் மாறாமல் இருக்கும் என நாம் எளிதில் நிருபிக்கலாம்.

$$H = E + PV \qquad (3{\cdot}1)$$

ஆதலால்

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial V}\right)_T \quad (5{\cdot}12)$$

ஆகும். ஆனால் சமன்பாடுகள் (3·11), (5·1) ஆகியவற்றிலிருந்து (5·12)-இன் வலப்புறம் உள்ள ஒவ்வொரு எண் கூறும் பூச்சியம் எனத் தெளிவாகத் தெரிகிறது. எனவே

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5{\cdot}13)$$

இதே போல

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (5{\cdot}14)$$

எனவும் நாம் எளிதில் காட்டலாம்.

C_p Cv இரண்டிற்குமுள்ள தொடர்பு

முந்தைய ஒரு அத்தியாயத்தில் இவ்விரண்டுக்குமான பொதுத் தொடர்பு பின்வருமாறு எனக் காட்டப்பட்டது :

$$C_p = Cv + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad (3{\cdot}25)$$

ஒரு மோல்புனேவியல் வாயுக்கு

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5{\cdot}1)$$

ஆகும். மேலும்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (5{\cdot}15)$$

ஆகிறது. எனவே, (3·25)-இல் (5·1), (5·15) ஆகிய சமன்பாடுகளைப் பதிலிடின்,

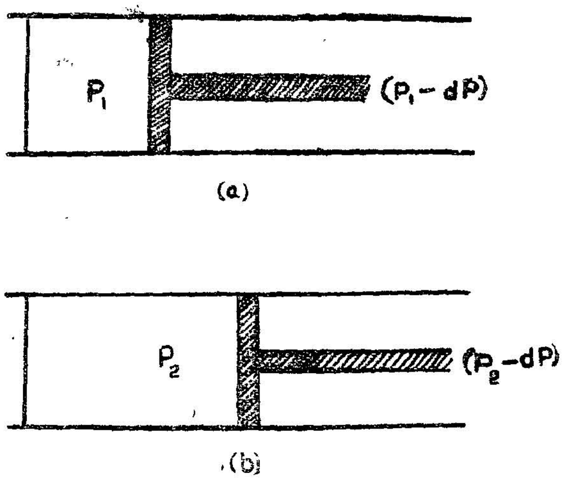
$$C_p = Cv + R \quad (5{\cdot}16)$$

என்ற, நமக்கு நன்கு தெரிந்த சமன்பாடு எளிதில் கிடைக்கிறது.

விரிவுச் செயல்முறைகளில் வெப்ப இயக்கவியல் மாற்றங்களைக் கணக்கிடுதல்

சமவெப்ப மாற்றங்கள்

நிலையான ஒரு வெப்பநிலையில், ஒரு விரிவை மீள்தன்மையுடன் நிகழச் செய்ய இயலும். இந்த மீள் செயல் முறையை



படம் 5·1

ஒரு சமவெப்ப மீள் விரிவின் படவடிவ விளக்கம். வெளி அழுத்தம், உள்ளக அழுத்தத்தை விட மிகவும் நுண்ணளவே தாழ்ந்திருக்குமாறு வைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

படம் 5·1-இல் காட்டியுள்ளவாறு நாம் கற்பனை செய்யலாம், இந்த விரிவின்போது வாயு செய்த வேலைக்கான பொது வெளிப்பாட்டை

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (5\cdot17)$$

என எழுதுகிறோம். இதில் உள்ள P-ஐ சமன்பாடு (3·11)-ஐக் கொண்டு பதிலிட்டால்

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\, dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (5\cdot18)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

மூடிய உள்ளுறையில் (enclosed) இருக்கும் ஒரு வாயுவின் ஆற்றல் மாற்றத்தை (ΔE) ஆயும்போது, நாம் இரண்டு உண்மைகளை மட்டும் நினைவில் இருத்துவது மிகவும் அவசியமாகும். அவையாவன : (i) செயல் முறை சமவெப்பத் தன்மையுடையது (ii) E வெப்ப நிலையை மட்டுமே பொறுத்தது. எனவே

$$\Delta E = 0 \tag{5·19}$$

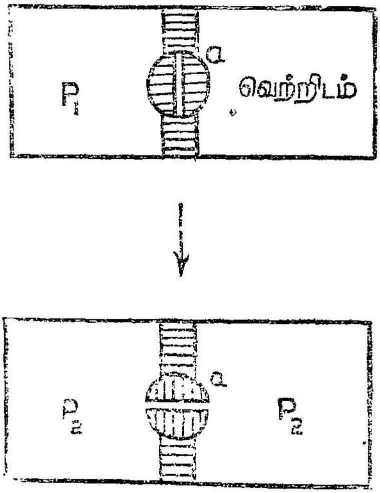
இத்தகவலையும், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியையும் கொண்டு, இச்செயல்முறையில் எவ்வளவு வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டது என்பதை நாம் எளிதில் கணக்கிடலாம்.

$$Q = \Delta E + W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5·20}$$

இனி, நாம் எந்தல்பி மாற்றத்தையும் கணக்கிட முற்படின் இதுவும் ΔE - ஐப் போன்று பூச்சியமாயிருக்க வேண்டும் என்பதை வெளிப்படையாகத் தெரிந்து கொள்ளலாம். ஏனெனில்

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = 0 + \Delta(nRT) = 0 \tag{5·21}$$

முழுதும் கட்டற்ற ஒரு சமவெப்ப விரிவையும் நாம் எளிதில் கற்பனை செய்து கொள்ளலாம் (படம் 5 2)• இதில் வாயு வெளிச்



படம் 5·2

கட்டற்ற விரிவின் பட வடிவ விளக்கம் :

இரண்டு அறைகளையும் பிரிக்கும் சிறு தடுப்பிதழ் (a)-வில் திறக்கப்படுகிறது. அப்போது வாயு இடமிருந்து வலமாக வேகமாகத் தள்ளப்படுகிறது. வாயுவின் துவக்கப் பருமனை V_1 எனவும், இறுதிப் பருமனை V_2 எனவும் வைக்கிறோம்.

சூழலின் மீது எந்த ஒரு வேலையும் செய்வதில்லை. விவரிக்கப் பட்ட இச்சூழ்நிலைகளில், செயல் முறையை சமவெப்பத் தன்மையில் நிகழ்த்தலாம். எனவே வாயுக்கு,

$$W = O \tag{5 22}$$

$$\Delta \quad E = O \tag{5 23}$$

$$Q = \Delta E + W = O \tag{5·24}$$

மேலும்

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV) = O \tag{5·25}$$

ஆனால் உண்மையான ஒரு நேர்வில் சிறிதளவு வேலை பெறப்பட்டிருக்கும். விரிவு ஓர் அறுதியான வேகத்தில் நிகழ்த்தப்படுவதால், அழுத்து தண்டுச் சுவரை (piston wall) அடுத்திருக்கும் அழுத்தம், எந்த ஒரு சமயத்திலும், உள்ளகத்தில் இருக்கும் அழுத்தத்தைவிடக் குறைவாகவே இருக்கும். மேலும் நிகர வேலை, மீள் விரிவில் விளைவதைக் காட்டிலும் குறைவு; ஆனால் பூச்சியத்தைவிட அதிகம்.

$$O < W < nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5·26}$$

மாறாக சமவெப்பச் சூழ்நிலையே தொடர்ந்து இருக்குமாறு செய்தாலும், ஆற்றல் மாற்றம் ஏதும் இருக்காது. ஏனெனில் ஒரு புனைவியல் வாயுவுக்கு

$$\Delta E = O \tag{5·27}$$

ஆகும். Q-வை நிறுவ நாம் மீண்டும் முதல் விதியைப் பயன்படுத்துகிறோம்.

எனவே,

$$Q = \Delta E + W = W \tag{5·28}$$

$$O < Q < nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5·29}$$

பின்னர் எந்தல்பி மாற்றத்தை

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = O \tag{5·30}$$

என்ற தொடர்பிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம்.

இதுவரை கண்ட முடிவுகள் அனைத்தும் அட்டவணை 1-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதில் புனைவியல்

அட்டவணை 5·1

ஒரு புனைவியல் வாயுவின் சமவெப்ப விரிவுகளுக்கான வெப்ப இயக்கவியல் மாற்றங்கள்

மீள் மாற்றம் (விரிவு)	கட்டறு மாற்றம் (விரிவு)	உண்மையானமாற்றம் (விரிவு)
$T_1 = T_2$	$T_1 = T_2$	$T_1 = T_2$
$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W = O$	$O < W < nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
$\Delta E = O$	$\Delta E = O$	$\Delta E = O$
$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = O$	$O < Q < nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$; $Q = W$
$\Delta H = O$	$\Delta H = O$	$\Delta H = O$

வாயுக்கான மூன்று வகை சமவெப்ப விரிவுகளும் அவற்றிற்கியைந்த வெப்ப இயக்கவியல் மாற்றங்களுடன் ஒப்பிடப்பட்டிருக்கின்றன.

இந்த அட்டவணை, சரித்தன்மையற்ற ஒரு சார்புக்கும், சரித்தன்மை பெற்ற ஒரு வெப்ப இயக்கச் சார்புக்குமிடைப்பட்ட வேறுபாட்டை வலியுறுத்திக் காட்டுகிறது எனலாம். இவ்வாருக சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக்கெழு பெற்றுள்ள E, H இரண்டும், மாற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட மூன்று பாதைகளில் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரே மாதிரியான மாற்றத்திற்கே உட்படுகின்றன. இவையே வெப்ப இயக்கக் குணங்கள்.

மாருக, மூன்று நேர்வுகளிலும், முறையே வெப்பநிலை, அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் துவக்க இறுதிநிலை மதிப்புகள் ஒன்றே ஆயினும், வெப்பம், வேலை ஆகிய இரண்டு குணங்களும் எடுத்துக் கொண்ட பாதையைப் பொறுத்தே அமைகின்றன. இவ்வாருக வெப்பம், வேலை ஆகிய இரண்டு சார்புகளும் வெப்ப இயக்கக் குணங்கள் ஆகா. ஓர் அமைவில் அடங்கியுள்ள வெப்பம் அல்லது வேலையைவிட அவ்வமைவின் ஆற்றல் அல்லது எந்தல்பியைப் பற்றிப் பேசுவது விரும்பத்தக்கது. ஏனெனில் கொடுத்துள்ள துவக்க நிலை அமைவு

லிருந்து குறிப்பிட்ட இறுதி அமைவுக்கு வெவ்வேறு பாதைகள் வழியாகச் செல்லும்போது, அமைவு வெவ்வேறு அளவுள்ள வெப்பங்களையே வெளிவிடும். ஒரு மாற்றம் நிகழும்போது மட்டுமே வெப்ப வேலை அளவுகள் வெளிக்காட்டப்படுகின்றன. மேலும் அவற்றின் அளவுகள், அமைவு ஒரு நிலையமைவி லிருந்து மற்றொரு நிலையமைவிற்குச் செல்லும் விதத்தைப் பொருத்திருக்கிறது. நிலையமைவு, A-யிலிருந்து B-க்குச் செல்வதற்குச் செய்யப்படும் வேலை, அமைவு B-யிலிருந்து A-க்குத் திரும்புவதற்குத் தேவையான அதன் அளவுடன் சமமாக இராது. இக்காரணத்தால் ஓர் அமைவில் அடங்கி யுள்ள வேலையைப் பற்றிப் பேசுவது, நம்மைத் தவறான முடிவுகளுக்கு இட்டுச் சென்று விடும்.

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா முறை

வெப்பப் பெயர்வு ஏதுமற்ற ஒரு விரிவு வெப்பப் பரிமாற்ற மில்லாதது என நாம் இம்முறையை வரையறுக்கலாம். எனவே

$$DQ = O \tag{5·31}$$

முதல் விதியின்படி நாம் உடனே

$$dE = -DW = -dW \tag{5·32}$$

என எழுதி விடலாம். இச்சமன்பாட்டை, செய்யப்பட்ட வேலையை, மேலும் வெளிப்படையாகக் குறிப்பிட மறுபடியும் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம். ஏனெனில் ΔE தெரியின், W உடனே பெறப்படுகிறது. ஒரு பூனவியல் வாயுவின் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவுக்கான ΔE-ஐ ஓர் எளிய செயல் முறையின் மூலம் நாம் விரைவில் நிர்ணயித்து விடலாம்.

ஆற்றலை, வெப்பநிலை பருமன் ஆகிய இரண்டின் சார்பாகக் கருதும்போது,

$$E = f(T, V) \tag{5·33}$$

என எழுதலாம். இதன் முழு வகைக் கெழுக்கான சமன் பாட்டை,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{5·34}$$

எனவும் எழுதலாம். நாம் கையாள்வது ஒரு புனைவியல் வாயு வாதலால்

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (5{\cdot}35)$$

என்பது தெளிவு. ஆகவே சமன்பாடு (5·34) – ஐச் சுருக்கி

$$dE = \left(\frac{\partial E'}{\partial T}\right)_V dT = CvdT = -dW \qquad (5{\cdot}36)$$

எனப் பெறலாம். இவ்வாறாக, செய்யப்பட்ட வேலை W-ஐயும், ஆற்றல் மாற்றம் ΔE-ஐயும் (5·36)–ஐத் தொகைப் படுத்துவதன் மூலம் பெறலாம். அதாவது

$$W = -\int_{T_1}^{T_2} CvdT = -\Delta E \qquad (5{\cdot}37)$$

இந்தப் புனைவியல் வாயுவுக்கு, Cv வெப்ப நிலையைச் சாராதிருப்பின்,

$$W = -\Delta E = -Cv\,(T_2 - T_1) \qquad (5{\cdot}38)$$

என ஆகும்.

இத்தகைய வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவுக்கான எந்தல்பி மாற்றத்தை, குறிப்பாக Cv மாறாதபோது நிர்ணயிப் பதும் எளிதே. ஒரு மோல் புனைவியல் வாயுவுக்கான நிலையமைவுச் சமன்பாடு,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV) \qquad (5{\cdot}39)$$

என்ற சமன்பாட்டில், ஓர் எளிய பதிலீட்டுக்கு வகை செய்கிறது. எனவே

$$\Delta H = \Delta E + \Delta\,(RT)$$
$$= Cv(T_2 - T_1) + (RT_2 - RT_1) \qquad (5{\cdot}40)$$

அல்லது

$$\Delta H = (Cv + R)\,(T_2 - T_1) = C_p\,(T_2 - T_1) \qquad (5{\cdot}41)$$

என ஆகும்.

இது வரை, நாம், எடுத்துக் கொண்ட வெப்பப் பரிமாற்ற மில்லா விரிவு மீள் தன்மையுடையதா இல்லாததா எனக் குறிப்பிடவில்லை. நாம் புனைவியல் வாயுக்களைக் கையாளும்

வரை, இச் செயல் முறைகளின் வெப்ப இயக்க வியல் மாற்றக் கணக்கீடுகளுக்கு (5·31), (5·38), (5·41) ஆகிய சமன்பாடுகள் அப்போது நிகழும் மீள் விரிவு, கட்டற்ற விரிவு, இயல்பான (உண்மையான) விரிவு ஆகியவற்றிற்குப் பொருந்தும்.

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவின் மூன்று வகைகளுக்கும் W, ΔE, ΔH ஆகியவற்றின் எண்சார் மதிப்புகள் ஒன்றுயிரா. ஏனெனில் நாம் சற்று நேரத்தில் காண இருப்பதுபோல், எல்லா நேர்வுகளிலும் தொடக்க வெப்ப நிலைகள் ஒன்றுக இருப்பினும், வாயுவின் இறுதி வெப்ப நிலையான T_2 ஒவ்வொரு நேர்விலும் மாறுபடும்

முதலில் கட்டற்ற விரிவை ஆய்வோம். சமன்பாடு (5·38)–இலிருந்து நாம் ஒன்றைத் தெளிவாக உணரலாம். அதாவது, வேலை ஏதும் செய்யப்படவில்லை ஆதலால் வெப்ப நிலையில் ஏதும் மாற்றமிருக்காது. அதாவது $T_2 = T_1$. இவ்வாருக இச்செயல் முறைக்கு ΔE, ΔH இரண்டும் பூச்சியமாகவே இருக்க வேண்டும். அட்டவணை (5·1)-ஐ நோக்கும்போது, வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாக் கட்டற்ற விரிவும், சமவெப்பக் கட்டற்ற விரிவும் ஒரே செயல் முறைக்கான இரண்டு வெவ்வேறு பெயர்கள் எனத் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

இனி மீள்தன்மையுள்ள வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவைக் கவனிப்போம். துவக்க இறுதி வெப்பநிலைகளை, இயைந்த கன அளவுகளுக்கு அல்லது அழுத்தங்களுக்குத் தொடர்புபடுத்தும் ஒரு தெளிவான வெளிப்பாட்டை நாம் வருவிக்கலாம். இதற்காக முன் போலவே சமன்பாடு (5·32)–இலிருந்து தொடங்கலாம். மீள் தன்மைக்கான கட்டுப்பாட்டை நினைவில் கொண்டு,

$$-dE = dW = PdV \qquad (5{\cdot}42)$$

என நாம் பெறலாம்,

நாம், ஆய்வுக்கு எடுத்துக் கொண்டிருப்பது ஒரு புனைவியல் வாயுவாதலால், சமன்பாடு (5·36) சரியாகும். இதில் சமன்பாடு (5·42)–ஐப் பொருத்தின்

$$C_v dT = -PdV \qquad (5{\cdot}43)$$

என ஆகும்.

இப்போது நாம் ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான நிலையமைவுச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம். சமன்பாடு (3·11)-இல் n-இன் மதிப்பு எதுவாயிருப்பினும், சமன்பாடு (5·43)-இல் உள்ள மோலல் வெப்ப ஏற்புத்திறன் n மடங்காகும். ஆகவே நாம் ஒரு மோல் பொருளைக் கருதும்போது

$$Cv\,dT = -\frac{RT}{V}\,dV \tag{5·44}$$

என்றாகிறது. இதனை மாற்றி அமைப்பின்

$$\frac{Cv}{T}\,dT = -\,\frac{R}{V}\,dV \tag{5·45}$$

என ஆகும்.

இதனை இரண்டு வரையறுக்கப்பட்ட வரம்புகளுக்கிடையில் தொகைப்படுத்தின் (integrating between two definite limits) Cv மாறிலியாக இருக்கும்போது

$$Cv\ ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R\ ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{5.46}$$

எனப் பெறலாம். இதனை மேலும் மாற்றி அமைப்பின்

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-R} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R} \tag{5·47}$$

என்றாகிறது. அல்லது

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/Cv} \tag{5·48}$$

என ஆகும். ஆகவே

$$T_2\,V_2^{\;R/Cv} = T_1\,V_1^{\;R/Cv} \tag{5·49}$$

சமன்பாடு (5·49)-இன்படி, முக்கியமாக, மீள் தன்மையுள்ள வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவைக் கவனிக்கும்போது, நாம் குறிப்பிட்டுக்காட்டியுள்ள வெப்பநிலைப் பருமன் சார்பு ஒரு மாறிலியாகும். ஆகவே

$$TV^{R/Cv} = \text{மாறிலி} \tag{5·50}$$

அல்லது

$$T^{Cv/R}\ V = \text{மற்றொரு மாறிலி} \tag{5·51}$$

என நாம் எழுதலாம்.

(5·46) முதல் (5·51) ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒரு சமன்பாட்டைக்கொண்டு, கண்டறியப்பட்ட பருமன்களிலிருந்தும் துவக்க வெப்ப நிலையிலிருந்தும், நாம் இறுதி வெப்ப நிலையைக் கணக்கிடலாம்.

நாம் பருமன்களுக்குப் பதிலாக அழுத்தங்களை அளப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது மேற்கண்ட சமன்பாட்டுக்குப் பதிலாக, பின்வரும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம். அதாவது:

$$pV^{Cp/Cv} = \text{பிறிதொரு மாறிலி.} \qquad (5{\cdot}52)$$

சமன்பாடு (5·50)-இல் ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான நிலையமைவுச் சமன்பாட்டைப் பதிலிடுவதன் மூலம், இச் சமன்பாட்டை (5·52) நாம் வருவிக்கலாம். மேலும், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியை உண்மை எனக் கொள்ளாமலேயும் இதனை நாம் வருவித்துக் கொள்ளலாம். ஏனெனில் இது, பாயில்விதி, Cp, Cv-க்கான வரையறைகள் ஆகியவற்றிலிருந்து நேரடியாகப் பெறப்படுகிறது.

எப்படியிருப்பினும், இவை எல்லாவற்றையும்விட, சமன்பாடு (5·48)–இலிருந்து, நாம் ஓர் உண்மையை மிகவும் நேரடியாகத் தெரிந்து கொள்ளலாம். அதாவது சீர்மை வாயுக்கான மீள் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவில் இறுதி வெப்பநிலை T_2, T_1-ஐ விடக் குறைவாக இருக்கவேண்டும். ஏனெனில் V_1, V_2-வை விடக் குறைவாக இருக்கின்றது. மேலும் R, Cv இரண்டும் நேர்க்குறி மதிப்புடையவை. இவ்வாறாக வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள்விரிவு வெப்பநிலைக் குறைவுடன் விளைகிறது. இந்தத் தாழ்வை, நிகழ்முறையின் தொடக்கத்திலும் இறுதியிலும் உள்ள பருமன்கள் அல்லது அழுத்தங்களை அளப்பதன் மூலம் எளிதில் கணக்கிடலாம். T_2, T_1 ஆகிய இரண்டும் தெரிந்தவுடன், அவற்றை சமன்பாடுகள் (5·38), (5·41) ஆகியவற்றில் பதிலிடுவதன் மூலம், W, ΔE, ΔH ஆகியவற்றை நாம் எளிதில் மதிப்பிடலாம்.

மூன்றாவதாக ஓர் உண்மையான நேர்வில் விளையும் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவைக் கவனிப்போம். இங்கும் வாயுவினால் செய்த வேலையான W, மீள் தன்மையுடன் நிகழும் நேர்வைக்காட்டிலும் குறைவானதே. ஏனெனில் இந்த உண்மையான நிகழ்முறையில், அழுத்தங்கள் பரவும்போது ஏற்படும் இடைவெளி, நகரும் அழுத்து தண்டுக்கு மிக அருகாமையில் உள்ள அழுத்தத்தை, இயைந்த மீள் செயல்முறையில் இருக்கக்கூடிய

அழுத்தத்தைவிடக் குறைவாகும்படி செய்துவிடுகிறது. ஆக, நாம் எடுத்துக்கொண்ட நேர்வில் இறுதிப் பருமன் V_2, மீள் தன்மையுள்ள செயல்முறைக்கான பருமனுகவும், இரண்டு செயல்முறைகளிலும் துவக்க நிலையமைவுகள் ஒன்ருகவும் இருப்பின் T_2, உண்மையான விரிவில் உள்ளதைப்போல அவ்வளவு குறைவாக இருக்காது. ஏனெனில் சமன்பாடு (5.36)-இன்படி வெப்பநிலைத் தாழ்வான dT, விரிவடையும் புனைவியல் வாயுவினுல் செய்யப்பட்ட வேலையின்மீது நேரடியாகச் சார்ந்துள்ளது.

இதேபோல சமன்பாடு (5·38), (5·41) ஆகியவற்றிலிருந்து, முறையே ΔE, ΔH ஆகியவைகளிலும், மீள் தன்மையுடைய செயல்முறைகளில பெறக்கூடிய மதிப்புகளைக் காட்டிலும், உண்மையான விரிவில், குறைந்த எண்சார் மதிப்பையே பெற்றிருக்கும் என வெளிப்படையாகத் தெரிநதுகொள்ளலாம். இவ்வாருக துவக்க நிலையமைவுகளின் ஒரு பொதுத் தொகுதியிலிருந்து, அதே இறுதிப் பருமனுக்கு நிகழும் ஒரு வெப்பப்

அட்டவணை 5·2

ஒரு புனைவியல் வாயுவின் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவுகளின்போது நிகழும் வெப்ப இயக்கவியல் மாற்றங்கள்

மீள் விரிவு	கட்டற்ற விரிவு	உண்மையான விரிவு
V_1	V_1	V_1
V_2	V_2	V_2
$W = -Cv(T_2 - T_1) > 0$	$W' = Cv(T_2' - T_1) = 0$	$W'' = -Cv(T_2'' - T_1) > 0$
$\therefore\ T_2 < T_1$	$\therefore\ T_2' = T_1$	$W'' < W$
		$\therefore\ T_2'' < T_1$
$\Delta E = Cv(T_2 - T_1) < 0$	$\Delta E' = 0$	$\Delta E'' = Cv(T_2'' - T_1) < 0$
$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) < 0$	$\Delta H' = 0$	$\Delta H'' = C_p(T_2 - T_1) < 0$

பரிமாற்றமில்லா விரிவில், ஆற்றல் மாற்றம், எந்தல்பி மாற்றம், செய்யப்பட்ட வேலை ஆகிய அனைத்தும் வழிமுறையைப் பொறுத்திருப்பதாகத் தெரிகின்றது.

இதனை முதலில் பார்த்தவுடன், இத்தகைய நடைமுறைப் பண்பு, *dE*, *dH* ஆகியவற்றின் சரித்தன்மைப் புனைவுக்கு முரணானதாகத் தெரியும். எனினும் கவனமாக ஆய்ந்து பார்க்கும்போது, இந்த வேறுபாட்டின் அடிப்படை, மூன்று பாதைகளில் ஒவ்வொன்றின் இறுதி நிலைப் புள்ளியும் மாறுபடுவதில் அடங்கியுள்ளது என்பதை விரைவில் உணர்ந்து கொள்ளலாம். ஒவ்வொரு நேர்விலும் இறுதிப் பருமன் ஒன்றாக ஆக்கப்படினும், இறுதி வெப்பநிலை, விரிவு கட்டற்றதா, மீள் தன்மையுள்ளதா அன்றி உண்மையா (இயல்பா)னதா என்பதைப் பொறுத்திருக்கிறது. (அட்டவணை 5·2)

இயல்பு வாயுக்கள்

நிலையமைவுச் சமன்பாடுகள்

புனைவியல் வாயு விதிகள் பொருந்திவராத பொருள்களுக்கான விவரணம் பற்றி இனிக் கவனிப்போம். இந்த இயல்பு வாயுக்களின் நடைமுறைப் பண்பு பற்றி அநேக முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டு, பலவகை வடிவங்களில் சமன்பாடுகள் தரப்பட்டிருக்கின்றன. நமது தேவையைப் பொறுத்தவரை, இவற்றில் அதிக பொதுத்தன்மை பெற்றுள்ள நான்கு வகைகளை மட்டும் ஆய்தல் போதுமானது.

வான் டெர் வால்ஸ் சமன்பாடு (van der Waals Equation)

புனைவியல் தன்மையிலிருந்து வாயுக்கள் பிறழ்வதை விவரிக்கப் புகுத்தப்பட்ட முதன்மையான சமன்பாட்டு வடிவங்களுள் இதுவும் ஒன்று. இச்சமன்பாடு பொதுவாக

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (5{\cdot}53)$$

என்ற வடிவத்தில் தரப்பட்டிருக்கும். இங்கு v என்பது ஒரு மோல் வாயுவின் பருமன்; *a*, *b* ஆகியவை மாறிலிகள் (அட்டவணை 5·3) இச்சமன்பாட்டிற்கான சில மாற்றுமுறை வெளிப்பாடுகளும் உண்டு.

அட்டவணை 5·3

சில வாயுக்களுக்கான வான் டெர் வால்ஸ் மாறிலிகள்

பொருள்	a வ.ம.-லிட்டர்^{2} மோல்$^{-2}$	b லிட்டர் மோல்$^{-1}$
அசிட்டிலின்	4·39	0·0514
அம்மோனியா	4·17	0·0371
ஆர்கான்	1·35	0·0322
கார்பன் டையாக்சைடு	3·59	0·0427
க்ளோரின்	6·49	0 0562
ஹீலியம்	0·034	0·0237
ஹைட்ரஜன்	0·244	0·0266
நைட்ரிக் ஆக்சைடு	1·34	0·0279
ஆக்சிஜன்	1·36	0·0318
நீர்	5·46	0·0305
எதில் ஈதர்	17·4	0·1344
நைட்ரஜன்	1·39	0·0391
கார்பன் மானாக்சைடு	1·49	0·0399

விரியல் (Virial) சார்பு

புனைவியல் வாயுச் சமன்பாட்டின் விலகல்களை வெளிப்படுத்தும் ஓர் உபயோகமான வடிவம்

$$Pv = A + BP + CP^2 + DP^3 + EP^4 + \ldots \qquad (5{\cdot}54)$$

என்பதாகும். இங்கு A, B, C, D, E ஆகியன கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையில் மாறிலிகள் ஆகும். இவை விரியல் குணகங்கள் எனப்படுகின்றன (அட்டவணை 5·4). இதில் உள்ள A என்ற

அட்டவணை 5·4

சில வாயுக்களின் விரியல் குணகங்கள்

பொருள்	t° செ.	A	$B \times 10^2$	$C \times 10^5$	$D \times 10^8$	$E \times 10^{11}$
ஹைட்ரஜன்	0	22·414	1·3638	0·7851	−1·206	0 7354
	500	63·447	1·7974	0·1003	−0·1619	0·1050
நைட்ரஜன்	0	22·414	−1·0512	8·626	−6·910	1·704
	200	38·824	1·4763	2·775	−2·379	0·7600
கார்பன் மானாக்சைடு	0	22·414	−1·4825	9·823	−7·721	1·947
	200	38·824	1·3163	3·052	−2·449	0·7266

எண்கூறு உண்மையில் RT-க்குச் சுருங்கும். ஏனெனில் மிகத் தாழ்ந்த அழுத்தங்களில் எல்லா வாயுக்களும் புனைவியல் வாயுவைப்போல் நடந்துகொள்ளத் துவங்கி விடுகின்றன.

பெர்திலாட் (Berthelot) சமன்பாடு

இச்சமன்பாடு ஒரு நிலையமைவுச் சமன்பாடாகப் பொதுவாகப் பயன்படும் அளவுக்கு அவ்வளவு செயலெளிமை (wieldy) வாய்ந்ததல்ல. என்றாலும் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்துக்கு மிக அண்மையில், புனைவியல் தன்மையிலிருந்து விலகிச் செல்லும் நிலைமைகளுக்கான கணக்கீடுகளில், இது மிகவும் வசதியானது. இது வெப்ப இயக்க வியலின் மூன்றாவது விதியினைக் கொண்டு என்ட்ரபிகளை நிர்ணயிக்கும்போது மிகப் பரவலாகப் பயன்படுகிறது. பெர்திலாட் சமன்பாட்டை

$$Pv = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{P}{P_c}\frac{T_c}{T}\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right] \qquad (5\cdot55)$$

என்ற வடிவத்தில் தரலாம். இங்கு P_c, T_c ஆகியவை முறையே மாறுதான அழுத்தம், மாறுதான வெப்பம் என அழைக்கப்படுகின்றன.

அமுக்கக் காரணி (Compressibility Factor)

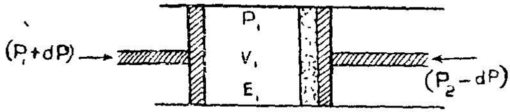
இயல்பு வாயுக்களின் நடைமுறை ஒழுக்கம் அமுக்கக் காரணி Z-இன் ஒரு தனி அட்டவணை மூலம் சுமாரான துல்லியத்துடன் எடுத்துரைக்கப்படலாம் எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. அமுக்கக் காரணியை

$$Z = \frac{Pv}{RT} \qquad (5\cdot56)$$

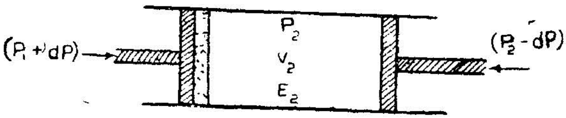
என வரையறுக்கலாம். சுருக்கப்பட்ட அழுத்தமான $P_r\ (= P/P_c)$-இன் சார்பாக, Z-ஐ, முன்னதற்கெதிராக வரைபடத்திலிட்டால் கொடுத்துள்ள ஒரு சுருக்கப்பட்ட வெப்பநிலை T_r–இல் $(=T/T_c)$ எல்லா வாயுக்களும் ஒரு தனி வளைவில் பொருந்திவிடுகின்றன. $Z-P_r$ வரைபடத்தை மற்றொரு சுருக்கப்பட்ட வெப்பநிலை T_r–இல் வரைந்தால், ஒரு புதிய வளைவு கிடைக்கிறது. ஆனால் இவ்வளைவும் எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தி வருகின்றது. ஆகவே பரந்த எல்லைக்குட்பட்ட அழுத்தத்திலும், வெப்பநிலையிலும், இயல்பு வாயுக்களின் நடைமுறை ஒழுங்கை, ஓர் அளவுசார் விளக்க வரைபடம் பெறும் வண்ணம், அமுக்கக் காரணிகளை தனி அட்டவணையில் வகைப்படுத்துதல் இயலுகிறது.

ஜூல்-தாம்சன் விளைவு (Joule-Thomson Effect)

புனைவியல் ஒழுக்கத்தின் விலகல்களை அளவுசார் முறையில் நிர்ணயிக்கும் ஒருவகைப் பாங்கு ஜூல்-தாம்சன் நுண்துளை அடைப்பான் பரிசோதனையில் (படம் 5·3) விளையும் வெப்பமாற்றத்தை-



நிலையமைவு 1



நிலையமைவு 2

படம் 5 3

ஒரு ஜூல்-தாம்சன் நுண் அடைப்பான் சோதனையின் படவடிவ விளக்கம் :

முழு சோதனைச் சாதனமும் ஒரு சுற்றுக் கூட்டினுள் வைக்கப்பட்டு, சுற்றுச் சூழ்நிலையிலிருந்து காப்பிடப்படுகிறது.

அளத்தல் ஆகும். இச்சோதனையில், கொள்கலத்தால் சுற்றிலும் சூழப்பட்ட (அடைபட்ட) வாயு, இடப்பக்க அறையில் உள்ள தொடக்கப்பருமன் V_1-இலிருந்து நுண்துளை அடைப்பான் வழியாக வலப்பக்க அறைக்கு மிக மெதுவாகப் பாய்கிறது. இடப்பக்க அழுத்தம் P_1 என்ற மதிப்பில் நிலையாகப் பாதுகாக்கப்படுகிறது. அதே சமயம் வலப்பக்க அழுத்தமும் நிலையான ஆனால் சற்றுக் குறைவான அழுத்தம் P_2-வில் வைக்கப்படுகிறது. நமது உபகரணம் நல்லதொரு கடத்தாப் பொருளால் சுற்றிலும் காப்பிடப்பட்டுள்ளது. இதனால் சுற்றுச் சூழல்களுடன் வெப்பப் பரிமாற்றம் ஏதும் நிகழாது. பொதுவாக, இயல்பு வாயுக்களுக்கு, இறுதி வெப்பநிலையான T_2, துவக்க வெப்பநிலை T_1-இலிருந்து மாறுபடுவதாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

சம எந்தல்பித் தன்மை

ஜூல்-தாம்சன் பரிசோதனை வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா முறையில் நிகழ்த்தப்படுவதால் நாம்

$$Q = 0 \qquad (5{\cdot}57)$$

என எழுதலாம். என்றாலும் இதிலிருந்து $\triangle H$-உம் பூச்சியம் ஆகும் எனப் பெறப்படுவதில்லை. ஏனெனில் இந்நிகழ் முறையில் அழுத்தமாற்றம் விளைகிறது. இப்படியிருப்பினும், இச்செயல் முறை ஒரு சம எந்தல்பித் தன்மை வாய்ந்தது; அதாவது $\triangle H$ பூச்சியமே என நாம் எளிதில் காட்டலாம்.

வாயுவால் செய்யப்பட்ட வேலை, வலது அறையில் பெறப்பட்ட வேலையும், இடது அறையில் செய்யப்பட்ட வேலையும் ஆகும். எனவே,

$$W_2 = \int_0^{V_2} P_2\, dV = P_2 V_2 \text{ (வலப்பக்க வேலை)} \qquad (5{\cdot}58)$$

$$W_1 = \int_{V_1}^{0} P_1\, dV = -P_1 V_1 \text{ (இடப்பக்க வேலை)} \qquad (5{\cdot}59)$$

என்றால், நிகரவேலை

$$W = W_1 + W_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \qquad (5{\cdot}60)$$

என ஆகும். இதேபோல நிகர ஆற்றல் ஆதாயம் (இலாபம்) $\triangle E$-ஐ

$$\triangle E = E_2 - E_1 \qquad (5{\cdot}61)$$

எனலாம். ஆனால் $Q = 0$ ஆதலால் வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி

$$E_2 - E_1 = -W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \qquad (5{\cdot}62)$$

என ஆகும். ஆகவே

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1 \qquad (5{\cdot}63)$$

அல்லது $$H_2 = H_1 \qquad (5{\cdot}64)$$

அதாவது $$\triangle H = 0 \qquad (5{\cdot}65)$$

இவ்வாறாக, ஜூல்-தாம்சன் பரிசோதனை சம எந்தல்பித் தன்மையும், வெப்பப் பரிமாற்ற மின்மையும் ஒருங்கே பெற்றுள்ளது எனக் கண்டோம்.

ஜூல்-தாம்சன் குணகம்

மேற்கண்ட செயல்முறை சம எந்தல்பித் தன்மை வாய்ந்ததாகையால், ஜூல்-தாம்சன் விளைவை ஓர் அளவுசார் பாங்கில் ஆயப்புகலாம்.

வரையறை

ஜூல்-தாம்சன் குணகம், வாயு உயர் அழுத்தத்திலிருந்து தாழ் அழுத்தத்துக்குச் செல்லும்போது விளையும் வெப்பநிலை மாற்றம் ஆகும். எனவே இச்சோதனையில் நாம் பெறும் தரவுகளை $\mu_{J.T.}$ என்ற அளவின் வழியாகத் தொகுத்தளிக்கலாம். இதனை

$$\mu_{J.T.} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{5·66}$$

என நாம் வரையறுக்கலாம்.

வாயு குளிரும்போது அதாவது வெப்பநிலை குறையும் போது, ஜூல்-தாம்சன் குணகம் $\mu_{J.T.}$ நேர்க்குறி பெற்றிருக்கும். ஏனெனில் dP எப்போதும் எதிர்க்குறி மதிப்புடையது. ஆக, dT எதிர்மறைப் பண்பு பெற்றிருக்கும்போது $\mu_{J.T.}$ நேர் மதிப்புப் பெறுகிறது. மறுதலையாக, வாயு தான் விரிவடையும்போது வெப்பமுற்றால், அதாவது dT நேர்மதிப்பு பெற்றால், $\mu_{J.T.}$ ஓர் எதிர்க்குறி பெற்ற அளவாகிவிடுறது.

வருவிக்கப்பட்ட தொடர்புகள்

நமது ஆய்வில் மேற்கொண்டு மதிப்பீடுகளைப்பெற, ஜூல்-தாம்சன் குணகத்தை, மற்ற பகுதி வகைக் கெழுக்களின் வழியாக வெளியிடுதல் பெரும்பாலும் அவசியமாகிறது.

எந்தல்பியை, வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டின் சார்பாகக் கருதினால், அதாவது $H(T, P)$ ஆகும்போது, மொத்த வகைக் கெழுவை

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \tag{5·67}$$

என எழுதலாம். இச்சமன்பாட்டிற்கு மாறு எந்தல்பிக் கட்டுப்பாட்டை விதிப்பின் இது

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{5·68}$$

என்றாகிறது. இதனை மாற்றி அமைப்பின்

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} \tag{5·69}$$

எனக் கிடைக்கும் அல்லது

$$\mu_{J.T.} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{5·70}$$

ஆகும்.

இச்சமன்பாட்டில் H-இன் அடிப்படை வரையறையைப் புகுத்தின் நமக்கு ஒரு புதிய தொடர்பு கிடைக்கிறது. அதாவது

$$\mu_{J.T.} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial [PV]}{\partial P}\right)_T \tag{5·71}$$

என்பதாகும். இந்தக் கடைசி வெளிப்பாடுகள் இரண்டில் ஏதேனும் ஒன்றிலிருந்து, புனைவியல் வாயுக்கான $\mu_{J.T.} = 0$ என அறியலாம். ஏனெனில், அப்பொருளுக்கு ஒவ்வொரு பகுதி வகைக் கெழுவும் பூச்சியமாகிவிடுகிறது.

நிலைகவிழ் (Inversion) வெப்பநிலை

வான்டெர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிற்குக் கீழ்ப்படியும் ஒரு வாயுவுக்கு, ஜூல்-தாம்சன் குணகத்தின் குறி வெப்பநிலையைப் பொறுத்திருக்கிறது எனவும், போதுமான அளவு உயர் வெப்ப நிலைகளில் எல்லா வாயுக்களுக்கும் $\mu_{J.T.}$ எதிர்மறைப் பண்புடையது எனவும், ஆனால் தகுந்தவாறு தாழ்ந்த வெப்ப நிலைகளில் $\mu_{J.T.}$ நேர் மதிப்புடையது எனவும் நாம் எளிதில் நிருபிக்கலாம். ஆக ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் குறைந்தது ஒரு வெப்ப நிலையிலாவது $\mu_{J.T.}$-யின் குறி மாறும். அதாவது அவ் வெப்ப நிலையில் $\mu_{J.T.}$ பூச்சியம் ஆகும். இவ் வெப்ப நிலையை நிலைகவிழ் வெப்பநிலை (Ti) எனலாம். வான்டெர் வால்ஸ் சமன்பாட்டின் மாறிலிகள் தெரிந்திருப்பின், இதனை (Ti) முன்னுரைக்கவும் கூடும். ஏனெனில் ஜூல்-தாம்சன குணகமும், வான்டெர் வால்ஸ் மாறிலிகளும் தொடர்புடையன.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = b - \frac{2a}{RT} \tag{5·72}$$

எனப் பின்னர் நாம் நிரூபித்துக்காட்ட இருக்கின்றோம். எனவே சமன்பாடு (5·70)-இலிருந்து

$$\mu_{J.T.} = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \tag{5·73}$$

என நாம் பெறலாம். இச்சமன்பாடு பின்வரும் முடிவுகளை நமக்குத் தருகிறது.

(1) உயர் வெப்ப நிலைகளில் $2a/RT < b$; $\mu_{J.T.} < O$; மேலும் வாயு விரிவடையும்போது, அது வெது வெதுப்பாகிறது.

(2) தாழ் வெப்ப நிலைகளில் $2a/RT > b$; $\mu_{J.T.} > O$; மேலும வாயு விரிவடையும்போது, அது குளிர்கிறது.

(3) இரண்டு எல்லைகளுக்கும் உட்பட்ட வெப்பநிலை Ti-இல், $2a/RT_i = b$; $\mu_{J.T} = O$; அதாவது நுண்துளை அடைப்பான் உபகரணத்தில் வாயு விரிவடையும்போது வெபபநிலை மாற்றம் ஏதும் இருப்பதில்லை.

இறுதி முடிவிடிருந்து Ti-இன் மதிப்பையும் நாம் பெறலாம். அதாவது

$$Ti = \frac{2a}{R_b} \tag{5·74}$$

என்பதாகும். எனவே வான்டெர் வால்ஸ் மாறிலிகள் தெரியின் நாம் Ti-ஐக் கணக்கிடலாம். ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் ஆகியவை தவிர மற்ற வாயுக்களுக்கு இந்தத் தலைகீழ் வெப்ப நிலை சாதாரண அறை வெப்ப நிலைகளைவிட உயர்ந்தவையே ஆகும்.

மீள் விரிவுகளில் வெப்ப இயக்க அளவுகளின் கணக்கீடு :

சமவெப்ப விரிவு

இயல்பு வாயுவின் சமவெப்ப மீள்விரிவுக்கான வேலை, வெப்ப அளவுகளைக் கணக்கிடும்முறை, புனைவியல் வாயுக்குப் பயன்பட்ட முறையைப் போன்றதே ஆகும். செய்யப்பட்ட வேலைக்கான வெளிப்பாடான

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \tag{5·17}$$

இல் உள்ள P, அல்லது dV-க்காக, வாயுவின் நிலையமைவுச் சமன்பாட்டிலிருந்து நாம் பதிலீடு செய்து, பின்னர், தொகைக்கான மதிப்பைப் பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு மோல் வான் டெர் வால்ஸ் வாயுவுக்கு,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) dv \tag{5·75}$$

$$= RT \ ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v^2} - \frac{a}{v_1} \tag{5·76}$$

என ஆகும். என்றாலும் சமவெப்ப விரிவுக்கான ஆற்றல் மாற்றத்தை, வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதியின் உதவியின்றி அவ்வளவு எளிதாக வெளிப்படுத்த இயலாது. அப்படியிருந்தும்கூட, நாம் இவ்விரண்டாவது அடிப்படைப் புனைவுகோளை ஓர் எடுகோளாகக் கொண்டு, அதிலிருந்து பெறக்கூடிய ஒரு வெளிப்பாட்டை இங்கு பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம்.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{5·77}$$

வான் டெர் வால்ஸ் வாயுவுக்கு (5·77)-ஐ

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{v^2} \tag{5·78}$$

எனச் சுருக்கலாம். இதனைத் தொகைப்படுத்தின் ΔE-ஐப் பெறலாம். எனவே

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{v^2}\, dv = -\frac{a}{v_2} + \frac{a}{v_1} \tag{5·79}$$

என ஆகும்.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின் உதவியுடன், இனி சமவெப்ப மீள்விரிவில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தை எளிதில் கணக்கிடலாம். அப்போது,

$$Q = \Delta E + W = RT \ ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \tag{5·80}$$

என்றாகும். இதிலிருந்து, ΔH-ஐ

$$dH = dE + d\,(PV) \qquad (5\cdot81)$$

என்ற சமன்பாட்டிலுள்ள ஒவ்வொரு எண் கூற்றையும் தொகைப்படுத்துவதன் மூலம் நிர்ணயிக்கலாம். இதிலுள்ள PV பெருக்குத் தொகையை,

$$P = \frac{RT}{\mathrm{v}-b} - \frac{a}{\mathrm{v}^2} \qquad (5\cdot82)$$

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து பெறலாம். இதன் ஒவ்வொரு எண் கூற்றையும் v-யால் பெருக்கினால் நமக்குக் கிடைப்பது,

$$P\mathrm{v} = RT\frac{\mathrm{v}}{\mathrm{v}-b} - \frac{a}{\mathrm{v}} \qquad (5\cdot83)$$

ஆகும். சில திறிக் கணக்கியல் மாற்றங்களுடன்

$$\Delta(P\mathrm{v}) = bRT\left[\frac{1}{\mathrm{v}_2-b} - \frac{1}{\mathrm{v}_1-b}\right] - \frac{a}{\mathrm{v}_2} + \frac{a}{\mathrm{v}_1} \qquad (5\cdot84)$$

எனக் காண்பிக்கலாம். இதனை சமன்பாடு (5·79)-உடன் கூட்டினால்

$$\Delta H = bRT\left[\frac{1}{\mathrm{v}_2-b} - \frac{1}{\mathrm{v}_1-b}\right] - \frac{2a}{\mathrm{v}_2} + \frac{2a}{\mathrm{v}_1} \qquad (5\cdot85)$$

என நமக்குக் கிடைக்கிறது.

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மாற்றம்

வெப்பப் பரிமாற்றமின்மை என்ற கட்டுப்பாட்டை

$$Q = O \qquad (5\cdot86)$$

என்ற சமன்பாட்டால் வெளிப்படுத்தலாம். என்றாலும், வேலை, ஆற்றல் ஆகியவற்றின் அளவுகளைக் கணக்கிடுதல், ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான சமன்பாடு (5·34)-ஐத் தீர்ப்பதைப் பொறுத்துள்ளது.

மேலும் வாயுக்கான நிலையமைவுச் சமன்பாட்டைக் குறிப்பிடுவது மட்டும் Cv-யின் வெப்பநிலைச் சார்பைத் தானாகவே

தந்ததாகிவிடாது, E, Cv ஆகியவை T, V ஆகியவற்றைப் பொறுத்து மாறுபடுவதைக் குறிப்பிட்டுரைக்கும் தக்க துவக்க நிலை அல்லது கோட்பாட்டுச் சமன்பாடுகள் கிடைக்கும்போது தான், அவற்றை சமன்பாடு (5·36)–க்குச் சமானமான, புனை வியல் வாயுவுக்குப் பொருத்தமானதொரு சமன்பாட்டில் பயன் படுத்தலாம். இதனால் கிடைக்கும் வெளிப்பாடும் தொகைப் படுத்தக் கூடியதாயிருக்கும். அப்படியென்றால்தான், இதற்கான ஆற்றல் அளவுகளை, புனைவியல் வாயுக்குகந்த செய்முறையைக் கொண்டு கணக்கிட முடியும்.

6. வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதி

இரண்டாவது விதிக்கான அவசியம்

வெப்ப இயக்கவியல் வேதியியலாருக்கு மிகவும் ஆர்வ மூட்டக் கூடியதாயிருப்பதன் காரணம், குறிப்பிட்ட சூழ்நிலை களில், கொடுத்துள்ள இயற்பியல் அல்லது வேதியியல் மாற்றத் திற்கான இயலுந்தன்மையின் அடிப்படைக் குணத்தை இப் பிரிவைக் கொண்டு நிறுவ இயலுவதே ஆகும். அப்படியிருந்தும், நாம் இந்த நோக்கத்தின்பால் சிறிதளவே கவனம் செலுத்தி வந்துள்ளோம். ஏனெனில் வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியும் அதன் பின் விளைவுகளும் நாம் விரும்பும் அந்த அடிப் படையைத் தர எந்த ஒரு உட்கருவையும் பெற்றிருக்கவில்லை. நாம் இனிப்பார்க்க இருப்பதுபோல, இதுவரை உருவாக்கப் பட்ட சார்புகள், வேதியியற் பயன்பாடுகளுக்கு போதுமான அடித்தளத்தை அமைத்துக்கொள்ளவில்லை.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி அமைவின் உள்ளக ஆற்றல் E-ஐப் பற்றிய கூற்றின் வழியாக, பல்வேறு சோதனைக் கவனிப்புகளைத் தொகுத்தளிக்கிறது. E ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பு என, நமது பரந்த அனுபவம் உணர்த்துகிறது; இதற்கு எத்தகைய விதிவிலக்குமில்லை. அதாவது இதன் மதிப்பு அமைவின் நிலையமைவை மட்டும் பொறுத்தது. அப்படியெனில் துவக்க நிலை A-யிலிருந்து இறுதி நிலை B-க்குச் செல்வதற்காகத் தேர்ந்தெடுக்கும் எந்த ஒரு பாதையிலும், ஒரே உள்ளக ஆற்றல் மாற்றமே விளையும் எனத் தெரிந்து கொள்கிறோம். மேலும் B-யிலிருந்து A-க்குச் செல்லும்போது விளையும் உள்ளக ஆற்றல் மாற்றம், A-யிலிருந்து B-க்குச் செல்வதற்கான முன் னேறு வினையில் விளையும் மாற்றத்துக்கு அளவில் சமமாகவும் ஆனால் குறியில் எதிராகவும் இருக்கும்.

அதாவது

$$\underset{AB}{\Delta E} \text{ (முன்னேறுவினை)} \equiv -\underset{BA}{\Delta E} \text{ (திருப்புவினை)} \qquad (6\cdot1)$$

ஆனால், முன்னேறுவினை திருப்புவினை ஆகிய இவ்விரு வினைகளில் எந்த வினை இயல்பாக அல்லது தன் விருப்பாக நிகழும் என்பதைப்பற்றி முதல் விதி எத்தகைய ஒரு குறிப்பும் தரவில்லை. பல தன்னியல்பு வினைகளின் ΔE, எதிர்மறை மதிப்புகளே பெற்றிருக்கின்றன. அதாவது இவ்வினைகளில் ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகின்றது. எடுத்துக்காட்டாக —10° செ–யில் நீர் படிகமாதலைக் காட்டலாம்.

$$\underset{(\text{திர};\ -10^\circ \text{ செ.})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்};\ -10^\circ \text{ செ.})}{H_2O};$$

$$\Delta E = -1\cdot3 \text{ கி. காலரி மோல்}^{1} \qquad (6\cdot2)$$

ΔE நேர் மறையாகக்கூடிய சில வினைகளும் உள்ளன. அப்படி நேர்மறையாயிருந்தாலும் இவ்வினைகள் தன்னியல்பாகவே நடக்கின்றன. ஓர் எடுத்துக்காட்டு, தாழ் அழுத்தங்களில் நீர் ஆவியாதலாகும்.

$$\underset{(\text{திர},\ 25^\circ \text{ செ.})}{H_2O} = \underset{(\text{வாயு},\ P = 10 \text{ மி.மீ};\ 25^\circ \text{ செ.})}{H_2O}$$

$$\Delta E = 9\cdot9 \text{ கி. காலரி மோல}^{-1} \qquad (6\cdot3)$$

ஆகவே ΔE-(பெற்றுள்ள குறி)யை தன்னியல்புத் தன்மைக்கான ஓர் உரைகல் (criterion) அல்லது விதிக்கட்டளையாக நாம் தெளிவாக எடுத்துக் கொள்ள இயலாது.

இதுவரை அறிமுகப்படுத்தப்பட்ட வெப்ப இயக்க பண்புகளில் எந்தல்பி H-உம் ஒன்றாகும். நீண்ட காலமாக ΔH–ஐ தன்னியல்புத் தன்மையின் உரைகல்லாக எடுத்துக்கொள்ளலாம் எனக் கருதப்பட்டு வந்தது. ஏனெனில் மாறா அழுத்தத்தில் நிகழும் அநேக தன்னியல்பு வினைகள் வெப்ப வெளியீட்டுடன் நிகழ்கின்றன. இவ்வாறாக தாம்சன் (Thomson), பெர்திலாட் (Berthelot) இருவரும் $\Delta H < 0$ ஆக இருப்பின் ஒரு வினை குறிப்பிட்ட திசையில் செல்லும் என நம்பினர். இந்த விதி ஒரு தோராயமான பயன்பாட்டையே பெற்றிருக்கின்றது; மேலும் இது ஒரு குறிப்பிட்ட வரம்புக்குள் மட்டுமே செயலாற்றக் கூடியது. ஆனால் மேலும் அதிகமான வினைகளை ஆய்ந்தபின்,

பரிசோதனை நுணுக்கங்கள் மேலும் நுல்லியமாக்கப்பட்டபின், பல்வேறு வினைகள் நேர் மதிப்புடைய ΔH-ஐப் பெற்றிருப்பினும், தன்னியல்பாக நிகழ்வது பெரிதும் தெளிவாகத் தெரியலாயிற்று. இதற்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டைத் தரலாம். இதற்காக, நியம நிலைகளில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் சல்ஃபேட் அயனிகளும் நீரியக் கரைசல்களில் தன்னியல்பாக வினை புரிவதைக் குறிப்பிடலாம்.

அதாவது

$$\underset{(\text{நீரிய}, 25^\circ)}{H^+} + \underset{(\text{நீரிய}, 25^\circ)}{SO_4^{2-}} = \underset{(\text{நீரிய}, 25^\circ)}{HSO_4^-};$$

$$\Delta H = 5{\cdot}2 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1} \qquad (6{\cdot}4)$$

எனக் குறிப்பிடலாம் ஆக, ΔE, ΔH ஆகிய இரண்டுமே ஒருவினை நிகழும் திசையைக் குறிப்பிடும் விதிக் கட்டளைகள் ஆகா என ஐயமறத் தெரிகிறது. ஆகவே தன்னியல்புத் தன்மைக்கான உரைகல்லின் அடிப்படை, வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியினுள் அடங்கவில்லை என்பது வெளிப்படையாகிறது. ஆகவே பல்வேறு வகைப்பட்ட அமைவுகள், ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் மாற்ற முறுவதற்கான, பரிசோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட விழைவை ஒரு பொது வடிவத்தில் தொகுத்தளிக்கும் மற்றொரு அடிப்படைத்தத்துவம் நமக்குத் தேவைப்படுகிறது.

இரண்டாம் விதியின் இயல்பு

சமநிலையை நோக்கிச் செல்லும் இயல்பான விழைவுகள்

சமநிலையை நோக்கி முன்னேறுவதற்கு அமைவுகள் காட்டும் விழைவைப் பற்றிய ஒரு பொதுமையை நாம் வெளிப் படுத்த முயலுமுன், இவ்விழைவு தானாக வெளித் தெரியும்படி உருவான பல்வேறு வடிவங்கள் பற்றி முதலில் உணர்ந்திருத்தல் நல்லது. வெதுவெதுப்பான பருப் பொருளிலிருந்து குளிர்ந்த பருப் பொருளுக்கு வெப்பம் பாய்வது இத்தகைய வெளிப்படையான எடுத்துக்காட்டுகளில் ஒன்றாகும். மேலும் ஒரு கடிகாரம் எப்போதும் விசையிழைக்கவே விழைவதும், ஒரு சுருள்வில் இழுவிசை நீங்கி தளர் நிலையையே அடைய விழைவதும்கூட இதற்கான சிறந்த எடுத்துக்காட்டுகள் ஆகும். வாயுக்களின் இயல்பு பற்றி ஆயும்போது, வெற்றிடத்தில் கசிதல் (effusion) எப்போதும் நிகழும் எனக் காணலாம். மேலும் இரண்டு தூய வாயுக்களைப்பிரிக்கும் தடையை நீக்கின், தன்னியல்பாக

அவையிரண்டும் கலந்து கொள்கின்றன. இதேபோல, NaCl, Ag NO_3 ஆகியவற்றால் ஆன இரண்டு நீரியக் கரைசல்களைக் கலந்தவுடன் AgCl தன்னியல்பாக வீழ்படிவாகிறது. வேதி வினைகளில், இரண்டு பொருள்களைக் கலந்தவுடன், புதிய பொருள்கள் தன்னியல்பாக உண்டாவதற்கான எண்ணற்ற எடுத்துக்காட்டுகள் தரலாம்.

இவ்வாறாக, மேற்கண்டது போன்ற அமைவுகள் எல்லாம் சமநிலைச் சூழ்நிலையை நோக்கிச் செல்ல முயலும் விழைவை, ஒரு பொதுக் கூற்றாக வெளிப்படுத்துதல் வரவேற்கத்தக்கது. பின்னர் இதனை தன்னியல்புத் தன்மைக்கு ஓர் உரை கல்லாகப் பணியாற்றக்கூடிய ஒரு கணக்கியல் வடிவமாக மாற்ற முயல வேண்டும்.

இரண்டாம் விதியின் கூற்று (Statement)

மேற்சொன்ன தேவைகளை எண்ணற்ற வடிவங்கள் நிறை வேற்றுகின்றன. இவ்வடிவம் எவ்வளவுக்கு நேர்த்தியாக அமைகிறதோ, அவ்வளவுக்கு மறைபொருள் உடையதாகி விடுகிறது. இவ்விதியின் வடிவம் பற்றிய அறிமுகத்தை வரலாற்றுப் பாங்கில் தருதல் நல்லது. ஏனெனில் அத்தகைய ஓர் அணுகுமுறை பொருளுடையதாகவும், அதே சமயம் இயல்பானதாகவும் இருக்கும். ஆனால் வேறு ஒரு கண்ணோட்டத்தில் பார்க்கும்போது, அது இவ்விதியைச் சுற்றி வளைத்து அறிமுகப்படுத்துவதாகப் புலப்படும். இதன் காரணம் வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப்படைகளை உருவாக்கியவர்களே, தங்கள் கருத்துக்களை, நீண்ட நாளைய குழப்பத்துக்குப் பின்னர்தான் செம்மைப்படுத்தி, ஒழுங்குபடுத்தப்பட்ட தெளிவான பொது மைகளாக வெளியிட்டதாகும்.

முன்பு கண்டதுபோல, வெப்ப இயக்கவியலின் தோற்று வாய், கார்னொட் - இன் நீராவி இயந்திரங்களின் செயல்திறனை ஆய்வதிலிருந்து துவங்கியது எனலாம். ஒரு நீராவி இயந்திரம், வேதி மாற்றங்களின் பொது அடிப்படைகளுடன் தொடர்பற்ற (distant) வாய்ப்பற்ற (unpromising) ஒரு தொடக்க மூலமாகத் (source) தெரியும். இருப்பினும் உண்மை இதுதான்: கார்னொட் - இன் மனத்தில் உருவான ஒரு புனைவியல் வடிவத்தில், அதுவே பின்னர் காரண பூர்வமாக உருவாக்கப்பட்ட வெப்ப இயக்க வியலின் இரண்டாம் விதிக்கான மையக்கருவாக அமைந்து விட்டது. இதன் தொடர்பாக, 'மீள் தன்மை' என்ற அவரது

கருத்தும், சமவெப்ப, வெப்பப் பரிமாற்றமற்ற மாற்றங்களின் தொடரும் (series) தகுந்த வரிசையில் இணைந்து கார்னுட் சுற்றை உருவாக்கித் தந்துவிட்டன.

இந்த கார்னுட் சுற்றைப்பற்றி விரைவில் நாம் விரிவாக ஆய்வோம். இதன்மூலம், வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை உருவாக்குவதில் ஈடுபடும் நமது அடிப்படைப் புனைவு கோளை வெளிப்படுத்தும் ஒரு தகுந்த கூற்றின் தொடர்பாக இதன் சில குணங்களையும் நாம் நமது பிந்தைய ஆய்வில் பயன் படுத்துவோம்.

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதிக்கான அடிப்படை வெளிப்பாடாக நாம் தேர்ந்தெடுக்கும் (க்ளாஷியஸின்) (Clausius) கூற்று, இயற்பியல் அறிவியலின் மற்ற அடிப்படைக் கூற்றுக ளுடன் ஒப்புமையுடைய ஒரு வடிவத்தையே பெற்றுள்ளது. (விட்டாகர் (Whittaker)–ஆல்) "தளர்ந்த தத்துவம்" (principle of impotence) என அழைக்கப்படும் வடிவத்திலேயே நமது கூற்று வெளிப்படுத்தப்படுகிறது. இது, அதன் பெயர் சுட்டிக் காட்டுவதுபோல, ஒரு குறிப்பிட்ட செயல்முறையை நிகழ்த்து வதற்கான ஆற்றலின்மையை அறுதியிட்டுரைக்கின்றது. இயற்பியலில் அத்தகைய தளர்ந்த தத்துவங்கள் அடிக்கடி வெளியிடப்படுகின்றன. சில எடுத்துக்காட்டுகளும் தரலாம்.

ஒளியின் வேகத்தைவிட அதிகமாகச் செல்லக்கூடிய ஒரு சுட்டொளியை (signal) அனுப்புதல் இயலாது என்பது சார்புக் கொள் கையின் (relativity theory) அடிப்படையாகும். இதேபோல, ஓர் அடிப்படைத்துகளின் இருப்பிடம், திசைவேகம் (velocity) இரண் டையும் ஒருங்கே நிர்ணயிக்க இயலாமையின் விளைவே அலை இயக்கவியல் (wave mechanics) எனலாம். இதேபோலத்தான், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியை, ஆற்றலை உருவாக்கும் ஓர் இயந்திரத்தை—அதாவது 'முதல்வகை நிலைத்த இயக்கமுடைய இயந்திரத்தை' (perpetual motion machine of the first kind) உரு வாக்க இயலாத மனிதனின் ஆற்றலின்மையின் வழியாகக் கூறலாம். ஆகவே வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதிக்கு க்ளாஷியஸின் கூற்று பொருந்தும். இக்கூற்றுவது "வெளியிலிருந்து ஓர் இயக்கியால் (செயல்முகத்தால்) (agency) (நாம் உருவாக்க இருக்கும்) இயந்திரத்தின்மீது வேலை செய்யப்பட்டாலொழிய, தாழ்வெப்ப நிலையிலுள்ள ஒரு தேக்கத்திலிருந்து, உயர் வெப்ப நிலையில் உள்ள மற்றொரு தேக்கத்திற்கு ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையால் வெப்பத்தைத் தரக்கூடிய ஓர் இயந்திரத்தைக் கட்டி உருவாக்க இயலாது"

இரண்டாம் விதியின் இவ் வெளிப்பாடு, பெரும் அனுபவத்தினுல் விளைந்த ஒரு சுருக்கமான கூற்றுகும். இங்கு நாம் சுழற்சிச் செயல்முறை என அழைப்பது, வெப்பப் பெயர்வை நிகழ்த்தும் ஓர் அமைவு தன் துவக்க நிலைக்குத் திரும்பி விடுவதைக் குறிக்கும். அத்தகைய பெயர்வு ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையில் எப்போது நடக்கும் எனில், நிகர விளைவு வேலையின் செலவாக இருக்கும்போதுமட்டுமே ஆகும். எடுத்துக் காட்டாக, ஒரு குளிர்சாதனப் பெட்டியில், உள்ளறையிலிருந்து, உயர் வெப்ப நிலையிலுள்ள சுற்றுச் சூழ்நிலைக்கு வெப்பம் பெயர்ச்சியுறுகிறது. ஆனல் இச் செயல்முறையில் ஒரு நிகர வேலை உள்ளேற்றம் (net input of work) உடன் விளைகிறது. அதாவது இரண்டாம் விதி, வேலை உள்ளேற்றம் ஏதுமில்லாத ஒரு சமானச் செயல்முறை இயலாது என்றே சொல்கிறது.

இரண்டாம் விதி ஒரு காரண காரிய முறைப்படி (on an *a priori* basis) உருவாக்கப்பட்டதல்ல என்பதை நாம் இங்கு வலியுறுத்தவேண்டும். அதாவது, இது முந்தைய அடிப்படையிலிருந்து, எடுத்துக்காட்டாக முதல் விதியிலிருந்து வருவிக்கப் படக்கூடிய ஒரு கூற்று அல்ல. அநேக அறிவியலார்கள் நீண்ட நெடுங்காலமாக அனுபவ வாயிலாகக் கண்ட உண்மைகளின் தொகுப்பே இரண்டாம் விதியாகும். இதற்கான விதிவிலக்குகள் பேரளவு உலகத்தில் (macro world) ஏதுமில்லை; ஒருவேளை நுண்ணளவு நிகழ்ச்சிகளில் (sub-microscopic phenomena) இவ்விதிக்கு ஏதேனும் விலக்குகள் இருக்கலாம்.

சொற்கூற்றுக்கான கணக்கியல் வடிவம்

இதுவரை இரண்டாம் விதி எந்த வடிவத்தில் வெளிப்படுத்தப்பட்டு வந்ததோ, அதே வடிவத்தில் அதனை வேதியியல் தீர்வமைவுகளுக்கு ஒரு வசதியான வகையில் பொருத்திப் பார்க்க இயலாது. ஒரு வேதிவினை அல்லது நிலைமை மாற்றம் தன்னியல்பாக நிகழுமா என நிறுவுவதற்கான உரைகல்லை உருவாக்குவதற்கு இரண்டாம் விதியை எங்ஙனம் பயன்படுத்தலாம் என அறிந்துகொள்ள முயலுவதே பெரும்பான்மையான வேதியியலாரின் தலையாய குறிக்கோள் ஆகும். இரண்டாம் விதியின் பின்விளைவுகளாக கீழ்க்கண்ட குணநலன்களைப் பெற்ற ஒரு சார்பை நம்மால் பெற முடியுமெனின் அத்தகைய உரைகல் நமக்குக் கிடைக்கும். அக் குண நலன்களாவன:

(1) அச்சார்பு ஒரு வெப்ப இயக்கக் குணமாக இருக்க வேண்டும்; அதாவது அதன் மதிப்பு அமைவின் நிலையமைவை

மட்டுமே பொறுத்திருக்கவேண்டும்; மாறாக அந்த நிலையமைவு எந்தப் பாதையின் வழியாக அடையப்பெற்றது என்பதை அது பொறுத்திருக்கக்கூடாது.

(2) ஒரு வினை தன் விருப்பாக நிகழும்போது, அச்சார்பு தனக்கே உரிய ஒரு பாங்கில் மாறவேண்டும். (எடுத்துக் காட்டாக அதன் மதிப்பு எப்போதும் உயர்ந்துகொண்டே செல்லவேண்டும்.)

இத்தேவைகளை நிறைவுறச் செய்யும் ஒரு சார்பும் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. அது என்ட்ரபி (entropy) என அழைக்கப்படுகிறது, இதனை S என நாம் குறிப்பிடுகிறோம்.

என்ட்ரபியின் வரையறை

என்ட்ரபியின் நுண்ணளவு மாற்றம் dS-இன் வகைக் கெழுச் சமன்பாட்டின் வழியாக, ஓர் அமைவின் என்ட்ரபி வரையறுக்கப்படுகிறது.

மீள் தன்மையுடன் நிகழ்த்தப்படும் ஒரு செயல்முறையின் ஒரு நுண்ணளவுப் பகுதிக்கு

$$dS = \frac{DQ\ \text{மீள்}}{T} \qquad (6{\cdot}5)$$

ஆகும். இங்கு DQ என்பது நுண்ணளவு மீள் பகுதியில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்குச் சமமாகும். T என்பது வெப்பம் உள்ளேற்றுக் கொள்ளப்படும்போதுள்ள வெப்ப நிலையாகும்.

நமது ஆய்வின் துவக்க நிலையிலேயே நமக்கு ஓர் ஐயம் எழலாம். அதாவது DQ, T ஆகிய இரண்டு வெப்ப இயக்கக் குணங்கள் மேற்கண்டவாறு ஒரு குறிப்பிட்ட முறையில் இணையும்போது மட்டும், அதற்கு ஓர் தனிப்பண்பு நாம் பின்னர் காண இருப்பதுபோல் வரமுடியும் என்று சந்தேகப்பட வைத்தது எது என்பதே ஆகும். முன்னர் குறிப்பிட்டதுபோல என்ட்ரபி பற்றிய கருத்து முதன் முதலில் கார்னட்-இன் தனி வரைவில்தான் காணக்கிடக்கிறது. அப்படியிருப்பினும் நீர்விசை யாழிக்கும் (water turbine) வெப்ப இயந்திரத்திற்கும் அவர் காட்டும் ஒப்புமை நமக்கு பின்வரும் மற்றொரு ஒப்புமையை நினைவுபடுத்துகிறது.

விசையாழியின் உச்சியின் வழியாக உட்செல்லும் நீரின் அளவை,

$$\frac{\text{உள்ளேற்கப்பட்ட புவிஈர்ப்பு விசை } (mgh)}{\text{(நீர்த்) தேக்கத்தின் உயரம் } (h)}$$

என வெளியிடலாம். இதேபோல ஒரு வெப்ப இயந்திரத்தில், வெப்ப அளவை,

$$\frac{\text{உள்ளேற்றுக் கொள்ளப்பட்ட வெப்ப ஆற்றல் (வெப்பம்)}}{\text{(வெப்பத்) தேக்கத்தின் வெப்பநிலை } (T)}$$

என வரையறுக்கலாம். இந்த வெப்ப அளவு உயர்வெப்ப நிலையிலுள்ள கொதி கலனிலிருந்து செல்லத் துவங்கி, பின்னர், நீர் விசையாழியினைப்போல அளவில் மாற்றுமுறுமல் வெளித் தள்ளப்பட்டு (T குறைவாக இருப்பதால் குறைவான ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பினும்) குறைவான வெப்பநிலையுடைய தேக்கத்திற்கு அதாவது குளிரவைக்கும் அமைவுக்குச் செல்வதாகக் கொள்ளலாம்.

சமன்பாடு (6·5)-இன் முதல் வெளிப்படையான உரு வாக்கம் க்ளாஷியஸ்-உக்கே உரியது. DQ-வுக்கும் T-க்குமிடைப் பட்ட இணைவுபற்றிய முதல் கண்டுபிடிப்பு, வேறுவகைப்பட்ட ஒரு தீர்வாய்வைப் பற்றிக் கவனமாகப் பயிலும்போது முகிழ்த்தது.

முன்னொரு அத்தியாயத்தில் வாயுவின் நிலையமைவுமாற்றத் துடன் தொடர்புடைய பல்வேறு செயல்முறைகளைக் கவனித் தோம். அவை சம வெப்ப, சம அழுத்த, சமப் பருமன், சம எந்தல்பிச் செயல்முறைகள் போல்வன. இந்த ஒவ்வொரு செயல்முறையிலும் ஏதேனும் சில வெப்ப இயக்க மாறிகள் மாறுமல் இருந்தன. அவை முறையே T, P, V, H ஆகியன. என்றுலும் ஒரு வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் விரிவில் இந்த வெப்ப இயக்கப் பண்புகளில் எதுவும், அல்லது உள்ளக ஆற்றல் E-யும் மாற்றமுறுமல் இருப்பதில்லை. வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவில் DQ பூஜ்யம் என்பது உண்மைதான். ஆனல் Q ஒரு வெப்ப இயக்கக் குணமல்ல; அதாவது அது அமைவின் நிலை யமைவின் பண்பல்ல. ஆகவே ஒரு வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவு ஒருதனித்தன்மை வாய்ந்ததா, அன்றி ஒரு வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவில் இதுவரை கவனிக்கப்படாத வெப்ப

இயக்கத்தன்மை கொண்ட, இருந்தும் மாற்றமுருமல் இருக்கக் கூடிய ஓர் அளவு ஈடுபட்டுள்ளதா என நமக்கு ஓர் ஐயம் தோன்றலாம்.

நமது மிக எளிய மாதிரி அமைவை இப்போது நாம் கவனிப் போம். இதில் மீள் விரிவடையும் ஒரு சீர்மை (புனைவியல்) வாயு ஈடுபட்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். க்ளாஷியஸ் அணுகு முறையின் வழியாக ஆயின் நமக்கு ஒரு ஆர்வமூட்டக்கூடிய முடிவு கிடைக்கிறது. முந்தைய அத்தியாயத்தில் பயின்ற வற்றைக் கொண்டு ஆயின்,

$$DQ = dE + DW = CvdT + PdV \qquad (6\cdot6)$$

$$= CvdT + \frac{RT}{V} dV \qquad (6\cdot7)$$

எனப் பெறலாம். நாம் முன்பு பார்த்ததுபோல DQ சரித்தன்மை யற்றது. மேலும் இப்பண்பை சமன்பாடு (6·7)-இன் வலப்பக் கத்தைக் கவனமாக ஆய்வதன் மூலமே நிச்சயம் எனக் கொள் ளலாம். ஏனெனில் நாம் பாதையைக் குறிப்பிடவில்லையெனின் அதன் தொகையை நம்மால் காண இயலாது. சமன்பாடு (6·7)-இன் இரண்டு பக்கங்களையும் T-யால் வகுத்தால் என்ன வாகும் எனப் பார்ப்போம். அப்போது

$$\frac{DQ}{T} = Cv\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad (6\cdot8)$$

என்றுகிறது. இதில் வலப்பக்கமுள்ள எண் கூறுகள் தொகை காணக்கூடியவை. ஆகவே $\int DQ/T$-க்கு என வெளிப்படை யான ஒரு சார்பு இருக்கவேண்டும். எனவே

$$\int \frac{DQ}{T} = Cv\ln T + R\ln V + \text{மாறிலி} \qquad (6\cdot9)$$

என எழுதலாம். அப்படியெனில், DQ மட்டுமே சரித்தன்மையற் றிருப்பினும்கூட DQமீள்$/T$ சரித்தன்மை பெற்றுவிடுகிறது. இதன் விளைவாக இவ்விரு அளவுகளின் இணைப்பு dS எனும் குறியீட் டால் குறிப்பிடப்படும் மதிப்பைப் பெறுகிறது. இதனையே நாம் சற்று முன்பு என்ட்ரபி என்ற பெயரால் அழைத்தோம். மேலும்

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாச் செயல்முறைகள் பற்றிய நமது துவக்கக் கேள்வியைப் பொறுத்தவரையில், புனேவியல் வாயுவின் மீள் தன்மையுடைய அப்படிப்பட்ட செயல்முறைக்கு DQ பூஜ்யமாக இருப்பதால்

$$dS = \frac{DQ \text{ மீள்}}{T} = O \qquad (6{\cdot}10)$$

ஆகிவிடுகிறது. அதாவது இது ஒரு சம என்ட்ரபிச் செயல்முறையாகிவிடுகிறது. இவ்வாருக DQ மீள்$/T$, குறைந்தது புனேவியல் வாயுவைப் பொறுத்தவரை நம் ஆர்வத்தைத் தூண்டும் குணங்களைப் பெற்றிருக்கிறது எனவும், எனவே அதனை மேற்கொண்டு ஆயப்புகுதல் ஒரு பயனுள்ள செயல் தான் எனவும் நாம் தெரிந்துகொள்கிரேம்.

சமன்பாடு (6·5)-இல், என்ட்ரபிக்கு ஒரு நடைமுறை சார்ந்த வரையறையே தரப்பட்டது என்பதை நாம் இங்கு வலியுறுத்தவேண்டும். அதாவது, எத்தகைய இயக்கங்கள் கொண்டு அது அளவிடப்படுகிறதோ அவற்றின் வழியாகவே அதற்கான இலக்கணம் அச் சமன்பாட்டில் வரையறுக்கப் பட்டது. இந்த வரையறை குறிப்பிட்டுரைப்பது என்னவெனில், ஒரு மீள் மாற்றத்திற்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தை அளவிட, முதலில் அதன் DQ தெரிந்திருக்கவேண்டும். இரண்டாவது, வெப்பநிலை குறிப்பிடப்பட்டிருக்கவேண்டும். அவ்வரையறையில், மீட்சியிலாச் செயல்முறைகள் பற்றிய என்ட்ரபி மாற்றங்கள் சம்பந்தமாக ஏதும் குறிப்பிடப்படவில்லை.

அப்படியிருப்பினும் வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியின் பின் விளைவாக dS ஒரு சரித்தன்மையுடைய வகைக்கெழு எனக் காட்டமுடியும்; அல்லது வேறு வகையில் சொல்வதானல் S ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாகும்; மேலும் அது அமைவின் நிலையமைவை மட்டுமே பொருத்ததாகும். ஆகவே குறிப்பிட்ட ஒரு துவக்க நிலையிலிருந்து, கொடுத்துள்ள மற்ருெரு இறுதி நிலைக்குச் செல்லும் ஓர் அமைவின் என்ட்ரபி மாற்றம், மாற்றம் நிகழ்த்தப்பட்ட பாதையைப் பொறுத்ததல்ல.

என்ட்ரபி மாற்றம் பாதையைச் சார்ந்ததல்ல என்பதற்கான நிருபணத்தை நான்கு படிகளில் தரலாம்.

அவையாவன :

1. கார்னுட் சுழற்சி மூலம் நிகழ் முறைக்குட்படுத்தப்பட்ட ஒரு புனைவியல் வாயுக்கு dS ஒரு சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழு என நிரூபிக்கப்படும். உண்மையில் என்ட்ரபி சார்புக்கான க்ளாஷியஸ் அணுகுமுறை பற்றிய ஆய்வில், அடிப்படை ரீதியில் இவ்வாறு ஏற்கெனவே நிரூபித்துவிட்டோம். ஆனல் நாம் மற்ருெரு துணை முறையையும் பயன்படுத்துவோம். இது பின்வரும் படிகளைப் பொறுத்தவரை, மேலும் வசதியானது.

2. கார்னுட் சுழற்சி மூலம் நிகழ்முறைக்குட்படுத்தப்பட்ட எந்தப் பொருளுக்கும் dS சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழு என நிரூபிக்கப்படும்.

3. மீள்தன்மையுள்ள எந்த ஒரு சுழற்சி வழியாகவும் நிகழ்முறைக்குட்படுத்தப்பட்ட எந்த ஒரு பொருளுக்கும் dS சரித்தன்மை வாய்ந்த ஒரு வகைக் கெழு என நிரூபிக்கப்படும்.

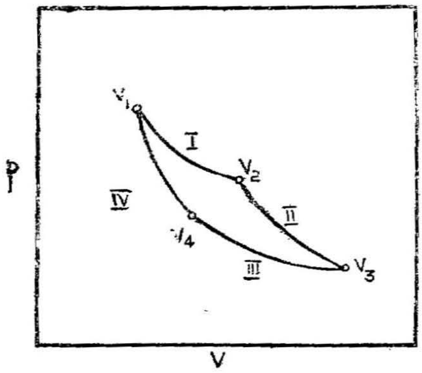
4. என்ட்ரபி, அமைவின் நிலையமைவுக்கு மட்டுமே உரிய சார்பு என நிரூபிக்கப்படும்.

S ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பு என்பதற்கான நிரூபணம்

கார்னுட் சுழற்சியில் புனைவியல் வாயு : நிகர வெப்ப வேலை அளவுகள்

ஒரு பொருள் (அடிப்படையில் எந்தப் பொருளாயினும் சரி) ஈடுபட்டுத் திரிபுறும் நான்கு மாற்றங்களடங்கிய ஒரு தொடருக்குக் கார்னுட் சுழற்சி என்று பெயர். முன்னேறு திசையில் இவை முறையே: சமவெப்ப விரிவு, வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவு, சமவெப்ப அமுக்கம், வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா அமுக்கம் என்பன. இந்த மாற்றங்கள் அடங்கிய தொடரின் இறுதியில், பொருள் அதன் துவக்க நிலைக்கே திரும்பச் சென்றிருக்க வேண்டும்.

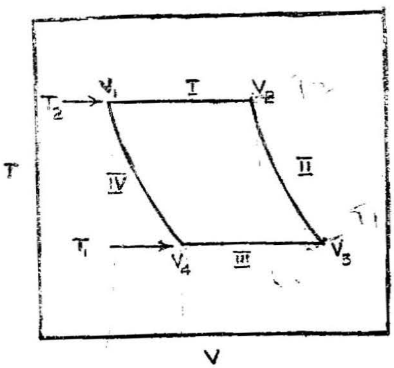
இத்தகைய ஒரு சுழற்சி பெரும்பாலும், படம் (6·1)-இல் உள்ளதுபோல் ஓர் அழுத்த-பருமன் வரிப்படமாகத் தரப்படும். ஆனல் படம் (6·2)-இல் காட்டப்பட்டதுபோல இதனை வெப்ப நிலை-பருமன் வரிப்படமாகத் தருதல் பின்வரும் நிரூபணத்தை நோக்கும்போது மேலும் வசதியானது. பிந்தைய வரிப்படம் சுழற்சியின் முதல், மூன்றுவது படிகளின் சமவெப்பத் தன்மையை மேலும் வன்மையாக வலியுறுத்திச் சொல்கிறது.



படம் 6·1

கார்னுட் சுழற்சி அழுத்த-பருமன் வரிப்படம்

ஒரு புனைவியல் வாயு ஒரு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபடும் போது ஒவ்வொரு படியிலும் செய்யப்பட்ட வேலை, உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் ஆகியவற்றின் அளவுகளை, முன்னர் வருவித்த தொடர்புகளிலிருந்து உடனடியாகக் கணக்கிடலாம்.



படம் 6·2

கார்னுட் சுழற்சி வெப்பநிலை-பருமன் வரிப்படம்

ஒரு மோல் புனைவியல் வாயுவின் சமவெப்ப மீள் விரிவுக்கான ஆற்றல் மாற்றம் பூச்சியம் ஆகும்.

எனவே :

$$W = Q = RT \ln \frac{V \text{ இறுதி}}{V \text{ துவக்கம்}} \quad (6{\cdot}11)$$

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் விரிவில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் பூச்சியம் ஆகும். எனவே Cv மாறிலியாக இருப்பின்,

$$W = -Cv\,(T_{\text{இறுதி}} - T_{\text{துவக்கம்}}) = -\Delta E \quad (6{\cdot}12)$$

இந்தத் தொடர்புகளைப் பயன்படுத்தி, W, Q ஆகிய இரண்டையும் நாம் அட்டவணைப் படுத்தலாம் (அட்டவணை 6·1) இவை படம் 6·2-இல் குறிப்பிட்டுக் காட்டப்பட்டுள்ள மீள் சுழற்சியில் உள்ள படிகளுக்கானவை.

அட்டவணை 6·1

கார்னட் சுழற்சியில் வேலையும் வெப்பமும்

படி	செய்யப்பட்ட வேலை	உட்கவரப்பட்ட வெப்பம்
I	$RT_2 \ln (V_2/V_1)$	$RT_2 \ln (V_2/V_1)$
II	$Cv\,(T_2 - T_1)$	O
III	$RT_1 \ln (V_4/V_3)$	$RT_1 \ln (V_4/V_3)$
IV	$Cv\,(T_1 - T_2)$	O

இந்த முழுச்சுற்றில் ஈடுபட்டுள்ள புனைவியல் வாயுவிலிருந்து பெறப்பட்ட நிகர வேலையைக் கணக்கிடுவதே நமது இப்போதைய தேவையாகும். இந்த வேலையின் அளவை தனித்தனிப் படிகளில் செய்யப்பட்ட வேலைகளைக் கூட்டுவதன் மூலம் பெறலாம்.

இவ்வாறாக,

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + Cv\,(T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + Cv\,(T_1 - T_2) \quad (6{\cdot}13)$$

எனக் கிடைக்கிறது. இச்சமன்பாட்டில் இரண்டாவது, நான்காவது எண் கூறுகள் அளவில் சமமாகவும் குறியில் எதிராகவும் இருக்கும். எனவே மேற்கண்ட வெளிப்பாட்டைச் சுருக்கி

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (6\cdot14)$$

எனப் பெறலாம். V_3, V_4 இரண்டும் V_2, V_1 ஆகியவற்றுடன் ஓர் அறுதியான முறையில் தொடர்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன என எளிதில் காட்டலாம். படம் (6·2)-ஐ நோக்கின் V_4, V_1 ஆகியவை வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள செயல்முறையான நிலை *II*-இன் இறுதிநிலைப் புள்ளிகள் என அறியலாம். இதேபோல V_4, V_1 ஆகியவை முறையே வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் அமுக்கமான படிநிலை *IV*-இன் துவக்க இறுதிக் கன அளவுகள் ஆகும். முன்னரே விளக்கிக் காட்டியதுபோல, மாறுத Cv-உடைய ஒரு புனைவியல் வாயுவிற்கான வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் செயல்முறையின் எந்த ஒரு நிலையிலும் பருமனும் வெப்ப நிலையும்,

$$T^{Cv/R}\, V = \text{மாறிலி} \qquad (5\cdot51)$$

என்ற தொடர்புக்குக் கீழ்ப்படிய வேண்டும்.

படி *II*-இல் அப்போது

$$T_2^{\,Cv/R}\, V_2 = T_1^{\,Cv/R}\, V_3 \qquad (6\cdot15)$$

என ஆகிவிடும். அல்லது

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv/R} \qquad (6\cdot16)$$

ஆகும். இதேபோல் படி *IV*-க்கு

$$T_2^{\,Cv/R}\, V_1 = T_1^{\,Cv/R}\, V_4 \qquad (6\cdot17)$$

அல்லது

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv/R} \qquad (6\cdot18)$$

ஆகும். (6·16) (6·18) ஆகிய சமன்பாடுகளைச் சமானமாக்கினால்

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \tag{6.19}$$

ஆகும். இதிலிருந்து

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \tag{6·20}$$

என எழுதலாம்.

சமன்பாடு (6·20) காட்டும் முடிவை சமன்பாடு (6·14)-இல் பொருத்தினால், சுழற்சியில் வாயு செய்த நிகர வேலை

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{6·21}$$

எனக் கிடைக்கிறது. T_2 வெப்பநிலையில் நிகழும் சமவெப்ப விரிவின்போது பெறப்படும் நிகரவேலை W-வுக்கும், வாயுவால் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் Q_2-க்குமிடைப்பட்ட விகிதத்தைக் கவனிப்பின்,

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln (V_2/V_1)}{RT_2 \ln (V_2/V_1)} \tag{6·22}$$

எனக் கிடைக்கும்.

இந்த விகிதம், சுழற்சியில் ஒரு பொருள் ஈடுபட்டிருக்கும் போது இயந்திரத்தின் வேலைத்திறன் (efficiency) எனப் பெரும் பாலும் அழைக்கப்படுகிறது. இதனைச் சுருக்கினால்,

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{6·23}$$

என்றாகிறது. இங்கு வேலைத்திறன் என்ற பெயர் உபயோகப் படுத்தப்படுவதன் காரணம், W/Q_2, தரவேண்டிய வெப்பத்திலிருந்து பெறப்படும் பயனுள்ள வேலையின் விகிதத்தைத் தருவதேயாகும்.

என்ட்ரபி மாற்றம் :

சுழற்சியின் முடிவில், புனேவியல் வாயு துவக்க நிலைக்குத் திரும்பிவிடுகிறது. அதனால் நிகர ஆற்றல் மாற்றல் பூச்சியமாகி விடுகிறது. எனவே, வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து,

$$Q_{\text{மொத்தம்}} - W_{\text{மொத்தம்}} = O \qquad (6{\cdot}24)$$

என நமக்குக் கிடைக்கிறது. $W_{\text{மொத்தம்}}$ சமன்பாடு வழியாக மதிப்பிடப்பட்டிருக்கிறது. சுழற்சியின் படிநிலைகள் II, IV ஆகியவை வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாமல் நிகழ்பவை ஆதலால், $Q_{\text{மொத்தம்}}$ முறையே T_2, T_1 ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளில் உட்கொள்ளப்பட்ட Q_2, Q_1 ஆகிய வெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகையால் தரப்படுகிறது. ஆகவே

$$W_{\text{மொத்தம்}} = W = Q_{\text{மொத்தம்}} = Q_3 + Q_1 \qquad (6{\cdot}25)$$

இம்முடிவை (6·23)-இல் பதிலிடின்

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (6{\cdot}26)$$

எனக் கிடைக்கிறது. இதனை மாற்றி அமைப்பின்

$$Q_2 + Q_1 = Q_2 - \frac{T_1}{T_2} Q_2 \qquad (6{\cdot}27)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \qquad (6{\cdot}28)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = O \qquad (6{\cdot}29)$$

அல்லது

$$\Sigma \frac{Q}{T} = O \qquad (6{\cdot}30)$$

கார்னுட் சுழற்சிற்குரிய புனேவியல் வாயுவை நுண்ணளவு சிறிய படிகளின் தொடர்ச்சியில் ஈடுபடுவதாகக் கருதினுல் (6·30) தரும் கூட்டுத்தொகையை

$$\int \frac{DQ}{T} = O \qquad (6\cdot31)$$

என்ற தொகை காணலால் பதிலிடலாம். இச்செயல்முறை மீள்தன்மையுடன் நிகழ்த்தப்படுவதால் இங்கு (6·5)-இல் உள்ள என்ட்ரபியின் வரையறையைப் பயன்படுத்தலாம். மேலும் செயல்முறையின் சுழற்சித் தன்மையை வெளிப்படையாகக் குறிப்பிடுமிடத்து, ஒரு மீள்தன்மையுள்ள கார்னுட் சுழற்சியில் முழுதும் ஈடுபடும் புனேவியல் வாயுக்கான கீழ்க்கண்ட வெளிப்பாடு நமக்குக் கிடைக்கிறது.

$$\oint dS = O \qquad (6\cdot32)$$

ஆகவே குறிப்பிட்ட சூழல்களில் dS ஒரு சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழு என நிருபிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகவே என்ட்ரபி S, ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாகிறது.

கார்னுட் சுழற்சியில் ஏதேனும் ஒரு பொருள் :

இனி கார்னுட் சுழற்சி முழுவதிலும் ஈடுபடும் பொருளின் இயல்பின் மீதான கட்டுப்பாட்டை நீக்க முனேவோம். இதன் மூலம் இந்த மீள் முறையில் dS சரித்தன்மை வாய்ந்தது என நம்மால் காட்ட இயலும். இந்த நிருபணத்திற்கு முன்னேற்பாடாக, நாம், கார்னுட் சுழற்சியில் உள்ள ஒரு புனேவியல் வாயுக்கான வெப்பவேலை அளவுகளைக் கணக்கிடும் எண்சார் எடுத்துக்காட்டுக்களை முதலில் ஆய்வோம்.

புனேவியல் வாயுவுக்கான கார்னுட் சுழற்சி பற்றிய சில கணக்குகள்

படம் (6·2)-ஐக் கவனமாக ஆய்வோம். அதில் உயர் வெப்பத் தேக்கத்தின் வெப்பநிலை தாழ் வெப்பத் தேக்கத்தின் வெப்பநிலையை விட இருமடங்காக இருப்பதாகக் கொள்வோம். எடுத்துக்காட்டாக அவை முறையே 200° கெ., 100° கெ. ஆக இருக்கட்டும். V_2-வும், V_1-ஐப்போல சரியாக இருமடங்காக இருப்பதாகக் கொள்வோம். பின்னர் சமன்பாடு (6·21)-ஐக் கொண்டு

$$W = 138 \text{ காலரி} \tag{6·33}$$

எனக் காட்டலாம். அட்டவணை (6·1)–இன் மூலமாக உயர் வெப்ப நிலையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம்

$$Q_2 = 276 \text{ காலரி} \tag{6·34}$$

எனவும் எளிதில் காட்டலாம். முழுச் சுற்றிற்கான ஆற்றல் மாற்றம் பூச்சியம் ஆதலால்,

$$W = Q_2 + Q_1 \tag{6·35}$$

ஆகும். ஆகவே, $Q_1 = -138$ காலரி என்றாகும். அதாவது தாழ் வெப்பநிலை T_1–இல் நிகழ்ந்த புனைவியல் வாயுவின் சமவெப்ப அழுக்கத்தின்போது 138 காலரி வெப்பம் வெளிவிடப் பட்டிருக்கிறது எனப் பொருள். இந்த முடிவுகளை பின்வருமாறு வசதியாக அட்டவணைப்படுத்தலாம்.

$$\begin{aligned} Q_2 &= 276 \text{ காலரி} \\ Q_1 &= -138 \text{ காலரி} \\ W &= 138 \text{ காலரி} \end{aligned} \tag{a}$$

ஒரு கார்னுட் சுழற்சியைத் திருப்பியும் (எதிர்த் திசையிலும்) நிகழ்த்தலாம். அதாவது அவ்வரிசையில் பல்வேறு படிகளின் தொடர் பின்வருமாறு அமைந்திருக்கவேண்டும். அவை முறையே, வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா விரிவு, சமவெப்ப விரிவு, வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா அழுக்கம், சமவெப்ப அழுக்கம் என்பன. சுழற்சியின் எதிர் நிகழ்வை எடுத்துக்காட்ட படம் (6·2)–ஐப் பயன்படுத்தின் படிகளின் வரிசை *IV*, *III*, *II*, *I* என்றவாறு அமையும்.

முன்னேறு சுழற்சியின் விவரணத்தின்போது நாம் பின்பற்றிய முறைகளை ஒட்டி, கீழ்க்கண்டவாறு நாம் எளிதில் காட்டலாம் :

$$\begin{aligned} \underset{(\text{திருப்பு})}{W} &= -\underset{(\text{முன்னேறு})}{W} \\ \underset{(\text{திருப்பு})}{Q_2} &= -\underset{(\text{முன்னேறு})}{Q_2} \\ \underset{(\text{திருப்பு})}{Q_1} &= -\underset{(\text{முன்னேறு})}{Q} \end{aligned} \tag{b}$$

மேற்காட்டப்பட்ட அதே கணக்கிற்கு, எதிர்த்திசை கார்னுட் சுழற்சியில், T_1 வெப்ப நிலையில் உடன்விளையும் வெப்ப உள்ளேற்றம் 138 காலரி ஆகும். அதேபோல புனைவியல் வாயுவின்மீது 138 காலரி வேலை செய்யப்பட்டிருக்கும். மேலும் T_2 வெப்ப நிலையில் 276 காலரி வெப்பம் வெளிவிடப்பட்டிருக்கும். முன்னேறும் சுழற்சியுடன் ஒப்பிட்டு முன்போலவே இத்தகைய மாற்றங்களை நாம் அட்டவணைப்படுத்தலாம்.

$$Q_2 = -276 \text{ காலரி}$$
$$W = -138 \text{ காலரி} \qquad (c)$$
$$Q_1 = 138 \text{ காலரி}$$

கையோடு நாம் இதனையும் குறிப்பிடவேண்டும்: எதிர்த்திசை கார்னுட் சுழற்சி ஒரு புனைவியலான குளிர்சாதன இயந்திரத்திற்கு இணையானது. ஏனெனில் இச்சுழற்சியின் விளைவு தாழ் வெப்பநிலைத் தேக்கத்திலிருந்து ஓரளவு வெப்பத்தை நீக்கி அதனை உயர் வெப்பநிலை பெற்ற தேக்கத்தில் சேர்ப்பதாகும். என்றாலும் இவ்விளைவு வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதிக்கு முரணானதல்ல என்பதை மீண்டும் வலியுறுத்த வேண்டும். ஏனென்றால் இச்செயல்முறையின்போது வாயுவின் மீது நிகரவேலை செய்யப்பட்டிருக்கிறது.

நிரூபணத்தின் அடிப்படை

இனி கார்னுட் சுழற்சியில் முற்றிலும் ஈடுபட்ட எந்த ஒரு பொருளுக்கும் dS சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக்கெழு என்பதற்கான நிரூபணத்தைக் கவனிப்போம். இதற்காக ஒரு புனைவியல் வாயுவை நோக்கீட்டுப் பொருளாக எடுத்துக் கொள்வோம். அப்போது பின்வரும் அடிப்படைத் தொடர்பை எளிதில் நிறுவலாம்.

$$\text{வேலைத்திறன்} = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (6{\cdot}36)$$

இத்தொடர்பு பொருந்திவரும் விதத்தை விளக்கிக் காட்டியதும், $\oint dS = 0$ எனக் காட்டுவது மிக எளிய செயலாகிவிடும்.

இதற்கான நிரூபணத்தை இரண்டு படிகளில் மேற் கொள்ளலாம்.

1. முதலில் (புனைவியல் வாயு அல்லாத மற்ற) ஒரு பொருள் $(T_2-T_1)/T_2$-ஐ விட அதிகமான வேலைத் திறனைத் தருவதாகப் புனைந்து கொள்வோம். இதனைக்கொண்டு இரண்டாம் விதிக் கான ஒரு முழு மறுப்பினைப் (contradiction) பெறலாம். இதன் விளைவாக அந்த மற்றொரு பொருளுக்கான வேலைத்திறன் $(T_2 - T_1)/T_2$ -வை விடஅதிகமானது எனக் கண்டு கொள்ள லாம்.

2. அவ்வாறன்றி, அந்த மற்றொரு பொருள் $(T_2-T_1)/T_2$-வைவிடக் குறைந்த வேலைத்திறனைக் கொண்டது எனப் புனைந்து கொள்ளினும், முன்போலவே, இரண்டாம் விதிக்கு முரணான முடிவே கிடைக்கும். ஆகவே வேலைத்திறன் $(T_2-T_1)/T_2$-வைவிடக் குறைவாகவும் இருக்கமுடியாது என்று கிறது.

ஆகவே புனைவியல் வாயு அல்லாத அந்த மற்றொரு பொருளின் வேலைத்திறன் $(T_2 - T_1)/T_2$-வை விட அதிக மாகவோ அன்றிக் குறைவாகவோ இருக்கமுடியாது என்றுவ தால், அது $(T_2 - T_1)/T_2$-க்குச் சமமாகத்தான் இருக்க வேண்டும். ஆகவே சமன்பாடுகள் (6·23), (6·32) இரண்டும் ஒரு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபடும் எந்தப் பொருளுக்கும் பொருந்தும்.

கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபட்டுள்ள இயல்பான பொருளுக்கான வேலைத்திறன், புனைவியல் வாயுக்கான வேலைத்திறனை மிஞ்சமுடியாது என்பதற்கான நிரூபணம்.

ஓர் எண்சார் கணக்கைக் கொண்டு இதற்கான நிரூபணத்தை மிக எளிதில் புரிந்து கொள்ளலாம். தாழ் வெப்பநிலையான T_1, அதனைவிடச் சரியாக இருமடங்கு மதிப் புள்ள உயர் வெப்பநிலை T_2 ஆகியவை பெற்ற இரண்டு தேக்கங் களுக்கிடையில் இயக்கமுறும் ஒரு கார்னுட் சுழற்சியைக் கருதுவோம்.

$T_2 = 2T_1$ ஆகையால் இச்சுழற்சியில் ஈடுபட்டுள்ள ஒரு புனைவியல் வாயுக்கு வேலைத்திறன் 0·5 ஆகும். T_2 வெப்ப நிலையில் 100 காலரி வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டால், சுழற்சியின் முடிவில் 50 காலரி வேலையாக மாற்றப்பட்டுவிடும். தாழ் வெப்பநிலை T_1-இல் உள்ள தேக்கத்தில் மீதி 50 காலரிகள் வெளிவிடப்படும். இதேபோல T_2 வெப்ப நிலையில் 120 காலரிகள் உட்கொள்ளப்பட்டால் 60 காலரிகள் வேலையாக மாற்றப் பட்டு, மீதி 60 காலரிகள் T_1 வெப்ப நிலையில் வெளிவிடப்படும். இத்தகைய மாற்றங்களைப் பின்வருமாறு தெளிவாக அட்டவணைப் படுத்தலாம்.

$$\begin{array}{llr} Q_2 = \ \ 100 \text{ காலரி} & Q_2 = 120 \text{ காலரி} & \\ W = \ \ 50 \text{ காலரி} & W = 60 \text{ காலரி} & (d) \\ Q_1 = -50 \text{ காலரி} & Q_1 = -60 \text{ காலரி} & \end{array}$$

கார்னுட் சுழற்சியை எதிர்த்திசையில் நிகழுமாறு செய்யும் போது T_1 வெப்ப நிலையில் 50 காலரி வெப்பம் உட்கொள்ளப் படின், புனைவியல் வாயுவின்மீது 50 காலரி வேலை செய்யப்பட் டிருக்கும். மேலும் T_2 வெப்ப நிலையில் 100 காலரி வெப்பம் வெளிவிடப்படும்.

முன்பு பார்த்த அட்டவணையில் குறிப்பிட்டுள்ள முன்னேறு சுழற்சிகளுக்கியைந்த பின்னேக்கு சுழற்சிகளுக்கான முடிவு களையும் கீழ்க்கண்டவாறு அட்டவணைப் படுத்தலாம்.

$$\begin{array}{llr} Q_2 = -100 \text{ காலரி} & Q_2 = -120 \text{ காலரி} & \\ W = -50 \text{ காலரி} & W = -60 \text{ காலரி} & (e) \\ Q_1 = \ \ 50 \text{ காலரி} & Q_1 = \ \ 60 \text{ காலரி} & \end{array}$$

நாம் புனைவியல் வாயு அல்லாத மற்ஞெரு பொருளை எடுத்துக்கொள்வோம். அது 0·5-ஐ விட அதிகமான, அதாவது 0·6 வேலைத்திறனைத் தருவதாகக் கொள்வோம். இதனை முன்னேறு திசையில் ஒரு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபட வைப் போம். பின்னர் இந்த முன்னேறு திசைச் சுழற்சியிலிருந்து பெறப்பட்ட வேலையை, எதிர் கார்னுட் சுழற்சியில், ஒரு புனை வியல் வாயு முழுதும் ஈடுபடுமாறு செய்யப் பயன்படுத்துவோம். அந்த மற்ஞெரு பொருளுக்கு, முன்னேறு சுழற்சியில் T_2 வெப்ப நிலையில் 100 காலரி வெப்பம் உட்கொள்ளப்படின் (வேலைத்

திறன் 0·6 ஆதலால்) 60 காலரி வேலையே பெறப்படும். மீதி 40 காலரி வெப்பம் தாழ் வெப்பநிலையில் உள்ள தேக்கத்திற்குத் தரப்படும்.

எதிர்த்திசைக் கார்னுட் சுழற்சியில் ஒரு புனைவியல் வாயுவை இயக்கமுறச் செய்ய 60 காலரி வெப்பம் உபயோகப் படுத்தப்படின், புனைவியல் வாயுவின் வேலைத்திறன் 0·5 ஆதலால் T_1 வெப்ப நிலையில் 60 காலரி வெப்பம் உட்கொள்ளப் படும். மேலும் 120 காலரி வெப்பம் T_2 வெப்ப நிலையில் வெளி விடப்படும். இத்தகைய மாற்றங்களும் அவற்றில் விளையும் நிகர முடிவுகளும் அட்டவணை 6·2–இல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 6·2

இரண்டு கார்னுட் சுழற்சிகளையும் இணைத்தல்

	மற்ற பொருள், வேலைத் திறன் = 0·6 (முன்னேறு சுழற்சி) காலரி	புனைவியல் வாயு, வேலைத் திறன் = 0·5 (திருப்பு சுழற்சி) காலரி	வேலை செய்யும் பொருள்களுக் கான நிகர மாற்றம் காலரி	தேக்கங் களின் நிகர மாற்றம் காலரி
T_2-வில் Q	100	−120	−20	20
முழு சுழற்சிக் குமான W	60	−60	0	0
T_1-இல் Q	−40	60	20	−20

இவ்விரு சுழற்சிகளின் முடிவிலும், இரண்டு பொருள்களும் தத்தம் துவக்க நிலைமைகளுக்குத் திரும்பிவிட்டிருக்கும். இருப் பினும் இரண்டு பொருள்களிலும் உண்டான நிகர விளைவு, T_2 வெப்ப நிலையில் 20 காலரி வெப்ப வெளியேற்றமும், T_1 வெப்ப நிலையில் 20 காலரி வெப்ப உள்ளேற்றமும் ஆகும். தேக்கங்களில் உண்டான நிகர விளைவு, தாழ் வெப்பநிலைத் தோற்றுவாய்க்கு 20 காலரி வெப்ப இழப்பும், உயர் வெப்ப நிலையிலுள்ள தோற்று வாய்க்கு 20 காலரி ஆதாயமும் ஆகும். இந்த மாற்றங் களில் செய்யப்பட்ட நிகர வேலை பூச்சியம் ஆதலால், நாம் தாழ்

வெப்பநிலைத் தேக்கத்திலிருந்து, உயர் வெப்பநிலைத் தேக்கத்திற்கு நிகரவேலை ஏதும் செய்யாமல் 20 காலரி வெப்பத்தைப் பெயர்ச்சி அடையச் செய்திருக்கிறோம். ஆனால் வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி அத்தகைய ஒரு செயல் இயலாது எனச் சாற்றுவதால் (அறுதியிட்டுரைப்பதால்) நமது தொடக்கப் புனைவு கோளான, மற்றொரு பொருளடங்கிய கார்னுட் சுழற்சியின் வேலைத்திறன் 0·6 என்பது தவறுகிறது.

ஐயந்திரிபின்றிச் சொல்வதானால், உண்மையில் நாம் இதுவரை நிரூபிக்க முயன்று வெற்றி கண்டிருப்பது, புனைவியல் வாயு அல்லாத மற்ற ஒரு பொருளின் வேலைத்திறன் 0·6 ஆக இருக்கமுடியாது; ஆனால் புனைவியல் வாயுக்கு அது 0·5 ஆக இருக்கும் என்பதேயாம்.

என்றாலும் மற்ற ஒரு பொருளுக்கான வேலைத்திறன் 0·5-ஐ விட அதிகமான எந்த மதிப்பாயினும் சரி, அட்டவணை 6·2-இல் காட்டப்பட்டுள்ள நிகர முடிவு மாறாமல் அதுபோன்றே இருக்கும்.

Q_2-வின் எண்சார் மதிப்புகள் குறிப்பிட்டுக் காட்டப்படாமலேயே உள்ள ஒரு பொது வடிவத்தின் வழியாகவும் நாம் இந்த நிருபணத்தைத் தரலாம். இதற்காக, மீண்டும் புனைவியல் வாயு அல்லாத மற்ற ஒரு பொருளைப் பயன்படுத்தி கார்னுட் சுழற்சியை முன்னேறு திசையில் இயக்குவதாகக் கொள்வோம். உயர் வெப்பநிலை T_2-இல் Q_2 காலரி வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டு, முழுச் சுற்றிலிருந்து W காலரி வேலை பெறப்படுகிறது. ஆகவே Q_1 (அல்லது $\triangle E$ பூச்சியமாயிருப்பதால், $W - Q_2$) காலரி வெப்பம், T_1 வெப்பநிலையில் உட்கொள்ளப்படுகிறது. (உண்மையில் T_1 வெப்பநிலையில் வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது; ஆகவே இதிலிருந்து நாம் Q_1 ஒரு எதிர்மறை எண் என அறிகிறோம்).

T_2, T_1 ஆகிய வெப்பநிலைகளில் உள்ள அதே இரண்டு தேக்கங்களுடனும், மற்றொரு பொருள் பெற்றுள்ள அதே W மதிப்புடனும், உள்ள ஒரு புனைவியல் வாயுவுக்கு, கார்னுட் சுழற்சியை மீண்டுமாக முன்னேறு திசையில் இயக்கமுறச் செய்வோம். அப்போது பிந்தையதின் வேலைத்திறன், புனைவியல் வாயுவினால் தரப்பட்டதைவிட அதிகமானதாகப் புனைந்து கொள்ளப்பட்டிருப்பதால், அதாவது

$$\frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q_2'} \tag{6·37}$$

ஆவதால் நாம் $$Q_2' > Q_2 \tag{6·38}$$

என எழுதலாம். இங்கு Q_2' என்பது நேர்த்திசைச் சுழற்சியில், புனேவியல் வாயுவில் T_2 வெப்ப நிலேயில் உள்ளேற்றுக் கொள்ளப்பட்ட வெப்பமாகும். முன்னேறு சுழற்சியில் மற்ருெரு பொருளேப் பயன்படுத்திப் பெறப்பட்ட வேலே, திருப்பு சுழற்சியில் புனேவியல் வாயு இயக்கமுறப் பயன்படுத்தப்படின், Q_2' காலரி வெப்பம் T_2 வெப்ப நிலேயில் வெளிவிடப்படும்.

இதேபோல, T_1 வெப்ப நிலேயில் உள்ள சமவெப்பப் படியில், முன்னேறு சுழற்சியில் உள்ள மற்ருெரு பொருள் Q_1 காலரி வெப்பத்தை வெளிவிடுகிறது. மேலும், அதே அளவு வேலே W-வை உண்டாக்க புனேவியல் வாயுவை நேர்த்திசையில் இயக்கமுறச் செய்யின், வெளிவிடப்பட்ட வெப்பமான Q_1' Q_1-இன் சார்பிலா மதிப்பைவிட உயர்மதிப்புடையதாகிறது. Q மதிப்புகள் எதிர்மறைப் பண்புடையனவாதலால், Q_1' Q-வை விட குறிக்கணக்கியல் முறையில் குறைந்த மதிப்பு பெற்றிருக்கவேண்டும். ஆக ஒரு முழுச் சுற்றுக்கு $\Delta E = O$ என்பதை நினேவில் கொண்டு, நாம்

$$W = Q_2 + Q_1 = Q_2' + Q_1' \tag{6·39}$$

என எழுதலாம்.

மேலும்

$$Q_2' > Q_2 \tag{6·40}$$

$$Q_1' < Q_1 \tag{6·41}$$

ஆகவும் இருக்கும்.

இந்த வெப்ப வேலேச் சார்பு மதிப்புகளே மனதில் கொண்டு, மற்ருெரு பொருளே முன்னேறு திசையில் இயக்கமுறச் செய்யும் போதும், மேலும், பெறப்பட்ட வேலேயைப் பயன்படுத்தி, புனேவியல் வாயுவை திருப்பு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபடுத்தும் போதும் கிடைக்கும் முடிவுகளே நாம் அட்டவணேப் படுத்தலாம்.

அட்டவணை 6·3

இரண்டு கார்னுட் சுழற்சிகளை இணைத்தல்

	மற்ற பொருள், வேலைத் திறன் > $\frac{T_2-T_1}{T}$ (முன்னேறு சுழற்சி)	புனைவியல் வாயு, வேலைத் திறன் = $\frac{T_2-T_1}{T_2}$ (திருப்பு சுழற்சி)	வேலை செய்யும் பொருள்களுக்கான நிகர மாற்றம்	தேக்கத்தில் விளையும் நிகர மாற்றம்
T_2-வில் Q	Q_2	$-Q'_2$	$Q_2-Q'_2<0$	$-(Q_2-Q'_2)>0$
முழு சுழற்சிக்குமான W	W	$-W$	0	0
T_1-இல் Q	Q_1	$-Q'_1$	$Q_1-Q'_1>0$	$-(Q_1-Q'_1)<0$

மேலே விவரித்த எண்சார் கணக்கீட்டில் கண்டதுபோல, மீண்டும் நாம் ஒரு பொது நேர்வைக் கருதுவோம். அப்போது இரட்டைச் சுழற்சியின் நிகர விளைவு, T_1-இல் உள்ள தாழ் வெப்பநிலைத் தோற்றுவாயிலிருந்து, உயர் வெப்பநிலைத் தேக்கத்துக்கு, வேலைச் செலவு ஏதுமின்றி சுழற்சி முறையில் வெப்பம் பெயர்ச்சியடைவதாகும். அத்தகைய ஒரு சாத்தியக் கூறு, இரண்டாம் விதி வெளிப்படுத்தும் நமது திரண்ட அனுபவத்திற்கு எதிரானதால், நாம் எந்தப் புனைவுகோளின் அடிப்படையில் வெப்பப் பெயர்வை முன்னுரைத்தோமோ, அந்தப் புனைவுகோள் சரியற்றதாக இருக்கவேண்டும். ஆகவே இதிலிருந்து கார்னுட் சுழற்சியில் முழுதும் ஈடுபடும் எந்தப் பொருளும் $(T_2 - T_1)/T_2$-க்கு அதிகமான வேலைத்திறனைத் தர இயலாது எனப் பெறப்படுகிறது.

ஒரு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபட்டுள்ள இயல்பான ஒரு பொருளின் வேலைத்திறன், புனைவியல் வாயுக்கான வேலைத்திறனைவிடக் குறைவானதாக இருக்கமுடியாது என்பதற்கான நிரூபணம்.

நமது முழு நிருபணத்தின் இரண்டாவது படியாக, மற்ருெரு பொருள் $(T_2 - T_1)/T_2$-க்குக் குறைவான வேலைத்திறனைத் தரும் சாத்தியக் கூறைப் பெறவில்லை என்பதை நிறுவ வேண்டும். இப் படியை, முதல் படியின் நிருபணத்தில் பயன் படுத்திய அதே முறையில் விளக்கிக் காட்டலாம் என்பது தெளிவு. புனைவியல் வாயுவினுடையதைக் காட்டிலும் குறைந்த வேலைத்திறனை அந்த மற்ருெரு பொருள் தருவதாக இங்கு எடுத்துக் கொள்கிருேம். முன்போலவே, இப்போதும் அதிக வேலைத்திறன் கொண்ட பொருளை (இங்கு புனைவியல் வாயு) முன்னேறு திசையில் இயக்கமுறச் செய்து, குறைந்த வேலைத் திறன் கொண்ட பொருளை (அதாவது மற்ருெரு பொருள்) திருப்பு திசையில் இயக்கத்திற்குத் குட்படுத்துகிருேம். இங்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட எண்சார் கணக்கை எடுத்துக்காட்டாகத் தரலாம். முன்போலவே $T_2 = 2\,T_1$ என எடுத்துக் கொள் வோம். (அப்போது புனைவியல் வாயுவின் வேலைத்திறன் 0·5 ஆகிறது) மற்ருெரு பொருளின் வேலைத்திறனை 0·4 எனவும் எடுத்துக் கொள்வோம். முன்னேறு திசையில் புனைவியல் வாயுவை இயக்கி, இதன்மூலம் பெறப்படும் வேலையை, திருப்பு சுழற்சியின் வழியாக மற்ருெரு பொருளை இயக்கமுறச் செய்யப் பயன்படுத்தும்போது, நாம் பெறும் முடிவுகள் முன்போலவே

அட்டவணை 6·4

இரண்டு கார்னுட் சுழற்சிகளின் இணைப்பு

	புனைவியல் வாயு, வேலைத் திறன் = 0·5 (முன்னேறு சுழற்சி காலரி)	மற்ற பொருள், வேலைத் திறன் = 0·4 (திருப்பு சுழற்சி) காலரி	வேலை செய்யும் பொருள்களின் நிகர மாற்றம் காலரி	தேக்கங்களில் விளையும் நிகர மாற்றம் காலரி
T_2-வில் Q	80	−100	−20	+20
முழு சுழற்சிக்கான W	40	−40	0	0
T_1-இல் Q	−40	+60	+20	−20

அட்டவணை (6·4)-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதனை ஆயின் இரண்டாம் விதி மீறப்பட்டிருப்பதைத் தெளிவாக உணரலாம்.

இரண்டாவது படிக்கான நிருபணத்தை பொதுச் சொற்கூறுகளின் வழியாகப் பின்வருமாறு தரலாம், புனைவியல் வாயு மற்ற பொருளைக்காட்டிலும் அதிக வேலைத்திறன் பெற்றிருப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். இரண்டையும் முன்னேறு திசையில் T_2, T_1 வெப்ப நிலைகளில் உள்ள அதே இரண்டு தேக்கங்களுடன், அதே நிகரவேலை W-வைத் தருமாறு இயக்க முற்படின், பின்வரும் தொடர்பு உண்மையெனப் பொருந்தி நிற்கவேண்டும்.

$$\frac{W}{Q_2'} > \frac{W}{Q_2} \quad \left[Q_2' - \text{புனைவியல் வாயுக்கான வெப்பம்} \right] \qquad (6{\cdot}42)$$

ஆகவே $$Q_2 > Q_2' \qquad (6{\cdot}43)$$

ஒரு முழுச் சுற்றில் $\triangle E = O$; எனவே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி,

$$W = Q_2 + Q_1 = Q_2' + Q_1' \qquad (6{\cdot}44)$$

ஆகும். ஏனெனில் $$Q_2 > Q_2' \qquad (6{\cdot}45)$$

$$Q_1 < Q_1' \qquad (6{\cdot}46)$$

ஆகிறது.

இவ்வாறுக Q_1, Q_1'-ஐ விடக் குறிக் கணக்கியல் முறையில் குறைந்த மதிப்புடையதாகிறது. இவ் வெப்பங்கள் முன்னேறு சுழற்சியில் எதிர்மறை எண்களாவதால் Q_1, Q_1'-ஐ விட சார்பிலா மதிப்பளவில் அதிகமாக இருக்கவேண்டும். முன்னேறு சுழற்சியை புனைவியல் வாயுவைக் கொண்டு இயக்க முறச் செய்து, அதனால் பெறப்படும் வேலை W-வை, மற்றொரு பொருளை எதிர்த்திசையில் ஈடுபடச் செய்யப் பயன்படுத்தும் போது கிடைக்கும் முடிவுகள் அட்டவணை (6·5)-இல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை (6·5)-இன் கடைசிப் பத்தி இரண்டாம் விதி மீறப்பட்டிருப்பதைத் தெளிவாகக் காட்டுகிறது. ஆகவே புனைவியல் வாயுவால் தரப்பட்ட வேலைத்திறனைவிட, மற்றொரு

அட்டவணை 6·5

இரண்டு கார்னுட் சுழற்சிகளை இணைத்தல்

	புனைவியல் வாயு, வேலைத் திறன் $=\dfrac{T_2-T_1}{T_2}$ (முன்னேறு சுழற்சி)	மற்ற பொருள், வேலைத் திறன் $<\dfrac{T_2-T_1}{T_2}$ (திருப்பு சுழற்சி)	வேலை செய்யும் பொருள் களுக்கான நிகர மாற்றம்	தேக்கங்களின் நிகர மாற்றம்
T_2-வில் Q	Q'_2	$-Q_2$	$Q'_2-Q_2<0$	$-(Q'_2-Q_2)>0$
முழு சுழற்சிக்கான W	W	$-W$	0	0
T_1-இல் Q	Q'_1	$-Q'_1$	$Q'_1-Q_1>0$	$-(Q'_1-Q_1)<0$

பொருளால் பெறப்பட்ட வேலைத்திறன் குறைவு என்ற நமது புனைவுகோள் சரியற்றது என நமக்கு நன்கு தெரிகிறது.

முடிவாக, புனைவியல் வாயு அல்லாத மற்றொரு பொருளைப் பெற்றுள்ள இயந்திரத்தின் வேலைத்திறன் $(T_2 - T_1) / T_2$-வை விட அதிகமாமவோ, குறைவாகவோ இருக்கமுடியாது. ஆகவே கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடுபடும் எந்த ஒரு பொருளுக்கும்

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (6{\cdot}26)$$

ஆகும்.

ஆக

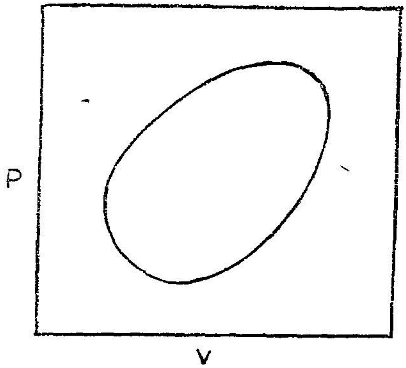
$$\oint dS = 0 \qquad (6{\cdot}32)$$

ஏதாவது ஒரு மீள் சுழற்சியில் ஏதாவது ஒரு பொருள் :

பொருளின் இயல்பு மீதான கட்டுப்பாடுகளை நீக்கி பல்வேறு நிலைமைகளை இதுவரை ஆய்ந்தோம். இனி பொருள் எந்த வகைப்பட்ட சுழற்சியில் ஈடுபடுகிறது என்பது பற்றிய நுணிக்

குறிப்பீடுகளை (specifications) நீக்கி அதனால் விளையும் பல்வேறு நிலைமைகளை ஆயப் புகுவோம்.

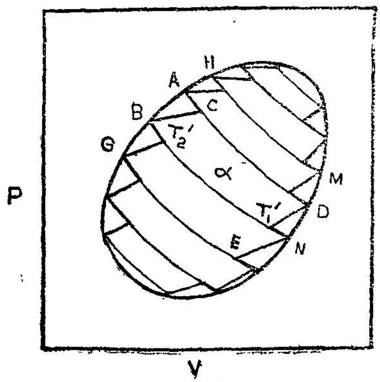
அத்தகைய ஒரு சுழற்சியை படம் (6·3*a*) விளக்கிக் காட்டுவதாகக் கொள்வோம். இதனை படம் (6·3*b*)–இல் தரப்பட்டுள்



படம் 6·3 (a)

ஒரு திருப்பு சுழற்சி

ளதுபோல தடித்த கோடு காட்டும் வழியாகப் பின்பற்றிச் செல்வோமானால், நமக்குக் கிடைக்கும் வரிப் படத்தை பல்வேறு கார்னுட் சுழற்சிகளால் ஆன தோராய வடிவமாக



படம் 6·3 (b)

கார்னுட் சுழற்சிகளால் தோராயமாக்கப்பட்ட ஒரு திருப்பு சுழற்சி

எடுத்துக் கொள்ளலாம். மேலும் பின்வரும் செய்முறை வழியாக

$$\oint dS = O \qquad (6{\cdot}32)$$

என நிரூபிக்கலாம்.

மேற்கண்ட தொகையிணைப்பெற நாம் பின்வரும் தொடர்பின் மதிப்பீட்டைக் காணவேண்டும்.

$$\left(\frac{DQ}{T}\right)_{G\to B} + \left(\frac{DQ}{T}\right)_{B\to A} + \ldots + \left(\frac{DQ}{T}\right)_{M\to D} + \left(\frac{DQ}{T}\right)_{D\to N} + \ldots$$

$$= \oint dS \qquad (6{\cdot}47)$$

சிறு சிறு கார்னுட் சுழற்சிகளை மேலும் விளக்கமாக ஆய்ந்து இம் மதிப்பீட்டை நாம் பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக $\mathcal{L}$ எனக் குறிக்கப்பட்டுள்ள சுழற்சிற்கு

$$\left(\frac{DQ_2'}{T_2'}\right)_{B\to C} + \left(\frac{DQ_1'}{T_1'}\right)_{D\to E} = \left(\sum \frac{DQ}{T}\right)_{\text{சுழற்சி } \mathcal{L}} = O \qquad (6{\cdot}48)$$

என நிச்சயமாகச் சொல்லலாம். ஏனெனில் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாப் படிகள் DQ/T-க்கு எத்தகைய சிறு பங்களிப்பும் தருவதில்லை.

இங்கு உச்சிக் கோடிட்ட அளவுகள் கார்னுட் சுழற்சி தோராயமாக்கப்பட்டிருப்பதைக் குறிக்கிறதேயொழிய படம் (6·3*a*)-இன் உண்மையான பாதையை அல்ல. படம் (6·3*b*)-க்கான PV வரிப்படத்தில் $BACB$ என்ற சிறு பரப்பிற்கு

$$\oint_{BACB} PdV = \text{பரப்பு } BACB = \oint_{BACB} DW = \oint_{BACB} DQ \qquad (6{\cdot}49)$$

எனக் கொள்ளலாம். ஒரு சுழற்சிக்கு $\Delta E = O$ என்ற உண்மையைக் கொண்டு, கடைசி எண்கூறு இணைக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகவே

$$\text{பரப்பு } BACB = \oint DQ = (DQ)_{B\to A} + O + (DQ)_{C\to B} \qquad (6{\cdot}50)$$

ஆகும்.

ஆனால்

$$(DQ)_{C\to B} = -(DQ)_{B\to C} \qquad (6{\cdot}51)$$

என்பதைக் கொண்டு

$$(DQ)_{B\to A} = (DQ_2')_{B\to C} + \text{பரப்பு } BACB \qquad (6{\cdot}52)$$

எனப் பெறலாம்.

படம் (6·3*a*)-இல் உள்ள உண்மையான சுழற்சிற்கான மேலும் நல்ல ஒரு தோராய வடிவை படம் (6·3*b*)-இல் உள்ள அதிக எண்ணிக்கை கொண்ட கார்னுட் சுழற்சிகளிலிருந்து பெறலாம். அந்த ஒவ்வொரு தோராயத்திற்கும் சமன்பாடு (6·52) பொருந்தி வரவேண்டும். ஆனால் தோராயப்படுத்தலுக்குப் பயன்படும் சுழற்சி எண்ணிக்கைகளை அதிகப்படுத்தின் பரப்பு *BACB* கொஞ்சம் கொஞ்சமாகக் குறைந்து வருகிறது. நாம் முடிவற்ற எண்ணிக்கை கொண்ட சுழற்சிகளின் வரம்பைக் கவனிப்பின், அங்கு உண்மையான சுழற்சிக்கான தோராயம் நிறைவு பெறுகிறது. ஆகவே

$$\text{பரப்பு } BACB \rightarrow O \qquad (6{\cdot}53)$$

அதாவது

$$(DQ)_{B\to A} = (DQ_2')_{B\to C} \qquad (6{\cdot}54)$$

உண்மையான பாதையின் ஒவ்வொரு இரட்டைப் பிரிவுக்கும் (pair of sections) அதாவது *BA*, *DN* ஆகிய ஒவ்வொன்றுக்கும் இயைந்த சமவெப்ப இரட்டைகள் (isothermal pairs) உண்டு; அவையாவன : *BC*, *DE* என்பன. இவை (பின்னவை) தோராயமாக்கப்பட்ட கார்னுட் சுழற்சியின் பகுதிகள். ஆகவே,

$$\oint dS = \left(\frac{DQ}{T}\right)_{B \to A} + \ldots + \left(\frac{DQ}{T}\right)_{D \to N} + \ldots$$

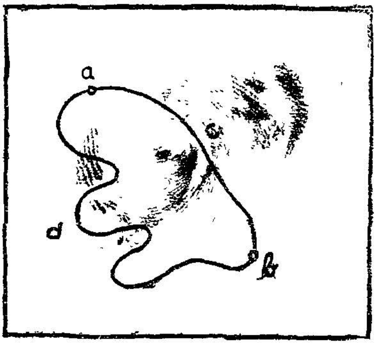
உண்மையானது

$$= \left(\frac{DQ_2'}{T_2'}\right)_{B \to C} + \ldots + \left(\frac{DQ_1'}{T_1'}\right)_{D \to E} + \ldots = O \qquad (6{\cdot}55)$$

என எழுதலாம். ஆகவே எந்த ஒரு மீள் சுழற்சிக்கும் dS ஒரு சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழு என நாம் முடிவு கொள்ள லாம்.

என்ட்ரபி S, அமைவின் நிலையமைவை மட்டுமே பொறுத்தது.

நிலையமைவு a-யிலிருந்து b-க்குச் செல்லும்போது, படம் (6·4)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளதுபோல் நாம், முடிவற்ற எண்ணிக் கையுள்ள பாதைகளில், எந்த ஒரு பாதையை வேண்டுமா னுலும் பின்பற்றலாம். படம் (6·4)-இல் acb, adb என்ற இரண்டு



V

படம் 6·4

ஒரு புள்ளியிலிருந்து மற்றொரு புள்ளிக்குச் செல்லும் இரண்டு மீள் பாதைகள்

மீள் பாதைகள் விளக்கமாக தரப்பட்டுள்ளன. இவ்விரண்டின் வடிவங்களும் பெரிதளவு வேறுபடினும் ஒவ்வொன்றிற்குமான என்ட்ரபி மாற்றம் ஒன்றேயாக இருக்க வேண்டும். ஏனெனில் முழுச்சுற்று $acbda$-யில் என்ட்ரபி மாற்றம் பூச்சியமாகும்.

அதாவது

$$\int_{\substack{\text{பாதை} \\ abc}} dS + \int_{\substack{\text{பாதை} \\ bda}} dS = 0 \qquad (6{\cdot}56)$$

ஆகவே

$$\int_{\substack{\text{பாதை} \\ acb}} dS = - \int_{\substack{\text{பாதை} \\ bda}} dS = \int_{\substack{\text{பாதை} \\ adb}} dS \qquad (6.57)$$

சமன்பாடு (6·57)-இல் உள்ள வலப்பக்கச்சமக்குறி சரியானதே. ஏனெனில் அங்கும் பாதை ஒன்றேதான். ஆனால் வரம்புகள் மட்டுமே மாற்றப்பட்டிருக்கின்றன. சமன்பாடு (6·57)-இன்படி a-யிலிருந்து b வரை செல்லும் எல்லா மீள் பாதைகளும் அதே என்ட்ரபி மாற்றத்துடனேயே நிகழ்கின்றன.

$S_a - S_b$, அதனைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்திய மீள் பாதையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை ஆதலால் S_b, S_a ஆகியவை முறையே அமைவுகள் b, a ஆகியவற்றின் நிலையமைவுகளினுடைய சார்புகளாகத்தான் இருக்க வேண்டும்.

இரண்டாம் விதிக்கான மாற்று வடிவக் கூற்று

நாம் பயன்படுத்திய அடிப்படையான சொல் வடிவத்தைத் தவிர, இரண்டாம் விதிக்கு வேறு பல வடிவங்களும் உள்ளன. பொதுவாக, இந்த மாற்று வடிவங்களில் ஏதேனும் ஒன்றை, நமது நீண்ட அனுபவத்தின் அடிப்படை வெளிப்பாடாகக் கொண்டு அதன் மூலம் மற்ற வடிவங்களின் உண்மைத் தன்மையை நிரூபித்துவிடலாம். நாம் பயன்படுத்திய மூலக் கூற்றை (original statement) அடிப்படையாகக் கொண்டு, மற்றவற்றை இதிலிருந்து நிரூபிப்போம்.

இரண்டாம் விதியின் மிகப் பயனுள்ள கூற்றாக பின் வருவதை (கெல்வின் — ப்ளாங் Kelvin - Planck கூற்றை)க் கொள்ளலாம்.

" ஒரு சுழற்சியில் ஈடுபட்டுள்ள ஒரு தேக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தை எடுத்து தேக்கத்திலோ அல்லது அதன் சுற்றுச் சூழ்நிலைகளிலோ எந்த மாற்றமும் உடன் நிகழாமல், மாறு வெப்ப நிலையில் வேலையாக மாற்றக்கூடிய ஒரு இயந்திரத்தை உருவாக்க முடியாது".

வேறு வழியாகச் சொல்வதானால், நிலையான வெப்ப நிலையில் உள்ள ஒரு தேக்கத்திலிருந்து வந்த வெப்பம் வேலையாக மாற்றப்படுவதற்கான ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையை நிகழச் செய்வது இயலாது.

இந்தக் கூற்றுக்கான நிரூபணம் நேரடியானது. மீண்டும், நாம், இந்தப் புதிய கூற்று மறுத்துரைக்கும் செயல்முறையை நிகழ்த்த இயலும் எனப் புனைந்து கொள்வோம். இதன் துணை கொண்டு, நாம், இரண்டாம் விதிக்கான நமது மூலக் கூற்றை மறுத்துரைக்கலாம். இந்த மறுப்பு (அ) முரண்பாடு நமது எல்லாக் கவன நோக்கீடுகளையும் மீறுவதாக இருப்பதால், நமது புனைவு சரியற்றதாக இருக்க வேண்டும்.

மாறு வெப்ப நிலை T_1-இல் உள்ள ஒரு தேக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தைப் பெற்று அதனை வேலையாக்கக்கூடிய ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையை நாம் நிறைவேற்ற இயலுவதாகக் கொள்வோம். அப்படியெனில், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி, இயந்திரத்தின் நிகர ஆற்றல் மாற்றம் ΔE பூச்சியமாக இருக்க வேண்டும். ஏனெனில் இந்த அமைவு, அதன் துவக்க நிலைக்குத் திரும்பிவிட்டிருக்க வேண்டும். இருந்தாலும் ஓரளவு வெப்பம், வேலை W-ஆக மாற்றப்பட்டிருப்பதால் நாம் அவ்வாறு பெறப்பட்ட வேலையை, கார்னுட் சுழற்சியை எதிர்த் திசையில் இயக்கப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம். திருப்பு திசையில் நிகழும் இந்தக் கார்னுட் (குளிரூட்டும்) (cooling) சுழற்சியின் நிகர விளைவு, தாழ் வெப்ப நிலை T_1-இல் உள்ள தேக்கத்திலிருந்து உயர் வெப்ப நிலை T_2-இல் உள்ள தேக்கத்திற்கு, ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையால், ஓரளவு வெப்பத்தைப் பெயர்ச்சியடையச் செய்வதாகும்.

சமவெப்பச் செயல்முறையிலும், திருப்பு திசை கார்னுட் செயல்முறையிலும் செய்யப்பட்ட நிகர வேலைகள் இரண்டும் சேர்ந்து பூச்சியம் ஆகும். ஒரு சமவெப்பச் செயல்முறை சுழற்சித் தன்மையுடையது என நாம் எடுத்துக் கொண்டுள்ளோம்; மேலும் கார்னுட் சுழற்சியும் அது போன்றதே. ஆகவே நிகர விளைவு அதாவது T_1-இலிருந்து T_2-க்கு வெப்பம் பெயர்தல் இரண்டாம் விதியின் துவக்கக் கூற்றை மீறுவதாக உள்ளது. ஆகவே நமது புதிய புனைவான, 'ஒரு சம வெப்ப சுழற்சிச் செயல்முறையில் வெப்பம் வேலையாக மாற்றப்படும்' என்பது சரியற்றது. இதன் விளைவாக வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதிக்கான நமது முதல் கூற்று நிரூபிக்கப்பட்டதாகிறது.

மீள் செயல்முறைகளில் என்ட்ரபி மாற்றங்கள்

என்ட்ரபி வகைக் கெழுவின் சரித் தன்மையை நிறுவிய பின், சில குறிப்பிட்ட நிலைமைகளில் இந்த என்ட்ரபி சார்புக் கான மதிப்பைப் பற்றிய சில ஆய்வுகளில் நமது கவனத்தைச் செலுத்துவோம்.

கார்னுட் சுழற்சியில் படிகள்

கார்னுட் சுழற்சியின் நான்கு படிகளும், பின்வரும் இரண்டு வகைகளில் ஏதேனும் ஒன்று அல்லது மற்ருென்றுக்குள் அடங்கும். அவையாவன:

1. சமவெப்ப மாற்றங்கள்
2. வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மாற்றங்கள்.

ஒவ்வொரு வகைக்கும், என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக் கிடும் வழியை சமன்பாடு (6·5)-இல் தந்துள்ள dS-க்கான வரை யறையிலிருந்து வெளிப்படையாகத் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

சமவெப்ப மீள் மாற்றங்களுக்கு, அமைவின் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = \int dS = \int \frac{DQ}{T} = \frac{1}{T}\int DQ = \frac{Q}{T} \quad (6{\cdot}58)$$

என்பதால் தரப்படுகிறது என்பது தெளிவு.

ஒரு குறிப்பிட்ட நேர்வுக்கு, அதாவது ஒரு மோல் புணவியல் வாயுவின் விரிவுக்கு, ΔE பூச்சியம் ஆதலால்

$$Q = W = RT \ln \frac{V'}{V} \quad (6{\cdot}59)$$

ஆகும். இங்கு V', V என்பவை முறையே இறுதி துவக்கப் பருமன்களாகும். எனவே,

$$\Delta S_{\text{வாயு}} = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V'}{V} \quad (6{\cdot}60)$$

ஆகும்.

ஒரு கார்னுட் சுழற்சியின் எந்த ஒரு சமவெப்பப் படி நிலைக்கும் Q, அமைவால் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமாக இருப்பின், $-Q$ என்பது அமைவின் சுற்றுச் சூழ்நிலைகளால் உட்கவரப்பட்ட வெப்பமாகும்.

ஆகவே

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -\frac{Q}{T} \qquad (6{\cdot}61)$$

ஆகவே, அமைவு, அதன் சுற்றுச் சூழ்நிலை ஆகிய இரண்டிற்கும் அல்லது, பேரண்டத்திற்கு

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = \Delta S_{\text{அமைவு}} + \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = O \qquad (6{\cdot}62)$$

கார்னுட் சுழற்சியின் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாப் படிகளில், வெப்பப் பரிமாற்றங்கள் இருப்பதில்லையாதலால்

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = \Delta S_{\text{மொத்தம்}} = O \qquad (6{\cdot}63)$$

என நாம் எளிதில் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

நிலைமைத் திரிபுகள் :

ஒரு நிலைமை மற்றொன்றாக மாறுவதை, எடுத்துக்காட்டாக பனிக்கட்டி நீராவதை, மீள் தன்மையுடனும், மாரு வெப்ப நிலையிலும் நிகழ்த்தலாம். இத்தகைய சூழ்நிலைகளில் சமன்பாடு (6·58) ஐயமின்றிப் பொருந்தும். பொதுவாக சமநிலை நிலைமைத் திரிபுகள் நிலையான அழுத்தத்திலும் நிகழ்த்தப் படுகின்றன. இத்தகைய திரிபுகளில், வளி மண்டலத்தை எதிர்ப்பதைத் தவிர வேறு வேலை ஏதும் செய்யப்படுவதில்லை. ஆதலால் Q திரிபு வெப்பத்தால் (heat of transition) தரப்படுகிறது. எனவே

$$\Delta S_{\text{பொருள்}} = \frac{\Delta H_{\text{திரிபு}}}{T} \qquad (6{\cdot}64)$$

இந்த சமவெப்ப மீள் நிலைமை மாற்றங்களில், கார்னுட் சுழற்சியின் சமவெப்பப் படிகளைப்போல, பொருளால் உட்கொள்ளப்பட்ட ஒவ்வொரு நுண்ணளவு வெப்பத்திற்கும்

சமானமான அளவுள்ள வெப்பம், சுற்றுச் சூழ்நிலைகளால் வெளியிடப்பட்டிருக்க வேண்டும். இதன் விளைவாக

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -\Delta S_{\text{பொருள்}} \qquad (6.65)$$

என்றாகும். ஆகவே இணைப்பு முழுதுக்குமான மொத்த என்ட்ரபி மாற்றம் மீண்டும் பூச்சியமாகிறது.

திரிபு மாற்றத்திற்கான ΔS கணக்கீட்டுக்கான ஒரு குறிப்பிட்ட மேற்கோளை நாம் இங்கு தரலாம். $0°$ செ-யில் பனி உருகுவதற்கான சோதனைத் தரவை இங்கு கவனிப்போம்.

$$\underset{(\text{திண்}, 0°\text{ செ.})}{H_2O} = \underset{(\text{திர}, 0°\text{ செ.})}{H_2O} \;;\; \Delta H = 1436 \text{ காலரி மோல்}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{நீர்}} = \frac{1436}{273 \cdot 15} = 5 \cdot 257 \text{ காலரி மோல்}^{-1}\text{ பாகை}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -5 \cdot 257 \quad ,,$$

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = 0$$

சம அழுத்த வெப்பநிலை உயர்வு :

அநேக நேர்வுகளில், ஒரு பொருளின் வெப்பநிலை உயர்வுடன் விளையும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிட வேண்டிய அவசியம் ஏற்படுகிறது. அத்தகைய வெப்பநிலை உயர்வை மீள் தன்மையில் நிகழ்த்தலாம். அப்போது என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுவதற்கான சமன்பாட்டில், உள்ளேற்றுக் கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்காக ஒரு வெளிப்பாட்டைப் பதிலிடலாம். செயல்முறை மாறு அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப் படுவதால்

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = \int \frac{DQ}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{C_p dT}{T} = \int C_p d \ln T \quad (6 \cdot 66)$$

ஆகும். Cp மாறிலியாக இருப்பதால்

$$\Delta S = C_p ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (6 \cdot 67)$$

ஆகிறது. இங்கு T_2, T_1 ஆகியவை முறையே இறுதி, துவக்க வெப்பநிலைகள் ஆகும். இங்கும் முன்போலவே

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = -\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}}$$

ஆவதால், இணைவுக்கான அல்லது பேரண்டத்தின்

$$\Delta S = O$$

ஆகும்.

சமப்பருமன் வெப்பநிலை உயர்வு

மாருப் பருமனில் நிகழும் வெப்பநிலை உயர்வுக்கான என்ட்ரபி மாற்றம், மாரு அழுத்தத்தில் எதிர்ப்பட்டதைப் போன்றதே; ஆனல் இங்கு C_p-க்குப் பதிலாக Cv-ஐப் பதிலிடுகிரேம்.

இவ்வாருக, $PdV = O$ ஆதலால்

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = \int \frac{DQ}{T} = \int \frac{DE}{T} = \int \frac{CvdT}{T} = \int Cvd \ ln \ T \quad (6{\cdot}68)$$

ஆகும். இங்கும் பேரண்டத்தின் $\Delta S = O$ ஆகிறது.

பொதுக்கூற்று

ஆற்றல் பாதுகாப்பு விதியிலிருந்து, எப்போதெல்லாம் ஓர் அமைவு, ஓரளவு DQ வெப்பத்தை உட்கொள்கிறதோ, அப்போதெல்லாம் சுற்றுச் சூழ்நிலை சமான அளவு வெப்பத்தை இழக்கிறது என்பது வெளிப்படை.

எனவே

$$DQ_{\text{அமைவு}} = -DQ_{\text{சு. சூழ்நிலை}} \quad (6{\cdot}69)$$

ஒரு மீள் செயல்முறையில்,

$$\frac{DQ \ \text{அமைவு}}{T} + \frac{DQ \ \text{சு. சூழ்நிலை}}{T} = O \quad (6{\cdot}70)$$

எனப் பெறுகிரேம். ஆகவே,

(1) மீள் செயல்முறையில் ஈடுபட்டுள்ள அமைவு, சுற்றுச் சூழ்நிலை இரண்டிற்கும்,

(2) மீள் தன்மையுள்ள சுழற்சிச் செயல்முறையில் ஈடுபடும் ஓர் அமைவுக்கும்,

$$\oint dS = O \qquad (6.71)$$

என்பது தெளிவாகிறது.

மீட்சியிலாச் செயல்முறைகளில் என்ட்ரபி மாற்றங்கள்

இதுவரை, மீள் செயல்முறைகளுக்கான என்ட்ரபி மாற்றங்களே விவரிக்கப்பட்டன. ஒரு மீட்சியிலாச் செயல் முறைக்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தை நிர்ணயிக்க, அதே துவக்க, இறுதி நிலைகளுக்கிடைப்பட்ட ஒரு மீள் செயல்முறையை நாம் முதலில் கண்டுபிடிக்க வேண்டியிருக்கின்றது. S அமைவின் குணமாதலால், ΔS, மீள், மீட்சியிலா ஆகிய இரண்டு செயல் முறைகளுக்கும் ஒன்றுகவே இருக்கும். ஆகவே என்ட்ரபி மாற்றங்களை மீள் பாதையின் குண நலன்களிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான சமவெப்ப விரிவு

ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான, மீள்தன்மையுள்ள சமவெப்ப விரிவுக்கு

$$\Delta S_{(\text{வா})} = R\ln\frac{V'}{V} \qquad (6.60)$$

என முன்னரே காட்டப்பட்டது. S ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பு என்ற உண்மையிலிருந்து நாம் ஒன்றைத் தெரிந்து கொள்ள லாம். அதாவது முறையே V, V' என்ற அதே துவக்க இறுதிப் பருமன்கள் பெற்ற மீட்சியிலா சமவெப்பச் செயல் முறையிலும் $\Delta S_{(\text{வா})}$ அதுவாகவேதான் இருக்க முடியும். என்றுலும் சுற்றுச் சூழ்நிலைகளின் என்ட்ரபி மாற்றம் இவ்விருவகைச் செயல்முறைகளிலும் வேறுபடும்.

முதலில் ஒரு முனைக்கோடி (extreme) நேர்வைக்கருதுவோம். அதாவது, வெற்றிடத்தில் வேலை ஏதும் செய்யப்படாமல் நிகழும் சமவெப்ப விரிவை எடுத்துக் கொள்வோம். செயல்

முறை சமவெப்பத்தன்மையுடையதால், குறையற்ற வாயுக்கான ΔE பூச்சியமாக இருக்க வேண்டும். இதன் விளைவாக, வாயுவால் உட்கவரப்பட்ட வெப்பம் Q–வும் பூச்சியமாக இருக்க வேண்டும்.

$$Q = \Delta E + W = 0 \quad (6{\cdot}72)$$

இவ்வாருக, சுற்றுச் சூழ்நிலை எந்த வெப்பத்தையும் இழக்கவில்லை. உண்மையில் அது நிலை மாற்றம் எய்தவுமில்லை. ஆகவே,

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = 0 \quad (6{\cdot}73)$$

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = R ln \frac{V'}{V} + 0 > 0 \quad (6{\cdot}74)$$

வேறுவழியாகக் கூறின், மீட்சியிலா விரிவு பேரண்டத்தின் என்ட்ரபி உயர்வுடன் நிகழ்கிறது எனலாம்.

எந்த இயல்பான சமவெப்ப விரிவிலும், வாயுவால் செய்யப்பட்ட வேலை பூச்சியமல்ல; ஆனால் மீள்தன்மைச் செயல்முறையில் பெறப்பட்டதைக் காட்டிலும் குறைவானது. ஒரு பூரிவியல் வாயுவுக்கு ΔE இன்னமும் பூச்சியமே. மேலும்

$$W_{\text{மீட்சியிலா, வாயு}} < RT ln \frac{V'}{V} \quad (6{\cdot}75)$$

ஆதலால்

$$Q_{\text{மீட்சியிலா, வாயு}} < RT ln \frac{V'}{V} \quad (6{\cdot}76)$$

ஆகிறது. அப்படியிருப்பினும் வாயுவுக்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தை இப்போதும் சமன்பாடு (6·60)-இலிருந்தே பெறலாம். ஏனெனில் அது, அதே இரண்டு முனைப்புள்ளிகளுக்கிடைப்பட்ட மீள்தன்மையுடைய செயல்முறைக்கான என்ட்ரபியுடன் சமமானதாகும்.

இனி சுற்றுச் சூழ்நிலைக்கு நமது கவனத்தைத் திருப்புவோம். மாரு வெப்ப நிலையிலும், மாரு அழுத்தத்திலும் உள்ள சமநிலையில் ஈடுபட்டிருக்கும் பனி-நீர்க்கலவையால் ஆன ஒரு

பேரளவு அமைவில் ஒரு பாத்திரம் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். அதில் ஒரு வாயுவை எடுத்துக் கொள்வோம். மேலும் அவ்வாயு ஓர் இயல்பான சமவெப்ப விரிவில் ஈடுபட்டிருப்பதாகவும் வைத்துக் கொள்வோம். அப்போது சூழ்நிலை இழந்த வெப்பமும், வாயு ஏற்றுக்கொண்ட வெப்பமும் அளவில் சமமாகவும் குறியில் எதிராகவும் இருக்க வேண்டும். அதாவது

$$Q_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -Q_{\text{மீட்சியிலா, வாயு}} \qquad (6{\cdot}77)$$

ஆகும். என்றாலும், மாறு வெப்ப நிலையிலும், மாறு அழுத்தத்திலும் உள்ள பனி—நீர்க் கலவையின் என்ட்ரபி மாற்றம் வெளிவிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவை மட்டுமே பொறுத்தது. ஆகவே,

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = \frac{Q_{\text{சு. சூழ்நிலை}}}{T} \qquad (6{\cdot}78)$$

ஆகும். ஏனெனில் இச்செயல் முறையில் விளைந்த பனி–நீர்க் கலவையின் நிலைமை மாற்றம், ஒரு மீள்தன்மையுள்ள சம வெப்ப விரிவில் ஒரு வாயுவுக்கு அதே அளவு வெப்பம் தரப்பட்டிருப்பின் ஏற்பட்டிருக்கக் கூடிய நிலைமை மாற்றத்திற்குச் சமமாகும்.

சமன்பாடுகள் (6·76), (6·78) ஆகியவை வெளிப்படுத்தும் சூழ்நிலைகளைக் கருத்தில் கொண்டு நோக்கின்,

$$\frac{Q_{\text{சு. சூழ்நிலை}}}{T}$$ -யின் சார்பிலா மதிப்பு

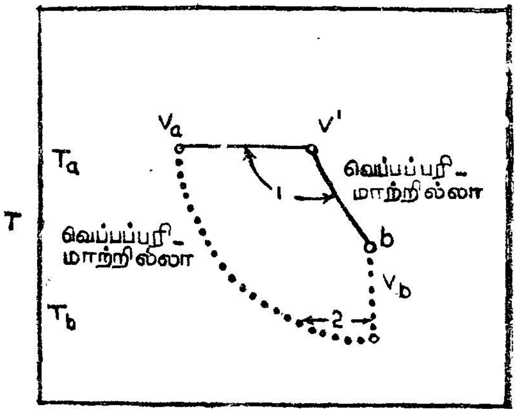
$R\, ln \dfrac{V'}{V}$ - யினுடையதைவிடக் குறைந்தது எனத் தெரிந்து கொள்ளலாம். ஆகவே, வாயு, சுற்றுச்சூழ்நிலை ஆகிய இரண்டிற்குமான என்ட்ரபி மாற்றம் நேர்க்குறி பெற்றிருக்க வேண்டும்.

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = \Delta S_{\text{வாயு}} + \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = R ln \frac{V'}{V} + \frac{Q_{\text{சு. சூழ்நிலை}}}{T}$$

$$= R ln \frac{V'}{V} - \frac{Q_{\text{மீட்சியிலா, வாயு}}}{T} > 0 \qquad (6{\cdot}79)$$

ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான மீட்சியிலா, வெப்பப் பரிமாற்றமிலா விரிவு

மிகச் சரியாகச் சொல்வதெனின். படம் (6'5)-இல் உள்ளதைப் போல, மீட்சியிலாச் செயல் முறையை ஒரு பாதையால் வரைந்து காட்ட இயலாது. ஏனென்றால் அத்தகைய செயல்



படம் 6 5

நிலையமைவு a-யிலிருந்து b-க்கு நிகழும் மீட்சியிலா மாற்றம்

புள்ளிக் கோடுகள், ஒரே இறுதி நிலைப் புள்ளிகளுக்கிடையில் சாத்தியமாகக்கூடிய இரண்டு மீள் பாதைகளைக் குறிக்கின்றன.

முறையில், பொருளின் எல்லாப் பகுதிகளும், கொடுத்துள்ள ஒரு காலப் பொழுதில் ஒரே வகைப் பண்புகள் பெற்றிருப்பதில்லை. முன்பே சுட்டிக் காட்டியது போல, ஒரு விரிவில் ஈடுபட்டுள்ள அழுத்தங்களின் இயக்கத்தில் ஓர் இடைவெளி உண்டாகிறது. இதனால் அழுத்து தண்டிற்கு மிக அருகில் உள்ள அழுத்தமும் வெப்பநிலையும், வாயுவின் உள்ளிடத்தில் இருக்கும் அழுத்தம், வெப்பநிலைகளிலிருந்து பெரிதும் மாறுபடுகின்றன. அப்படியிருப்பினும் துவக்க, இறுதி நிலைகளான *a*, *b* ஆகிய இரண்டையும் நாம் படத்தில் காட்டலாம்.

இந்த மீட்சியிலா, வெப்பப் பரிமாற்றமிலாச் செயல் முறையில் *a*-யிலிருந்து *b*-க்கான மீள்பாதையை ஆய்தல் அவசியம். எண்ணற்ற மீள்பாதைகள் இங்கு சாத்தியமாகின்றன. அவற்றுள் இரண்டு மட்டும் படம் (6·5)-இல், புள்ளிக் கோடுகளால் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

முதலாவது படத்தில் இரண்டு படிகள் உள்ளன:

(1) V' கனஅளவு வரும் வரை, வெப்பநிலை Ta-வில் நிகழும் சமவெப்ப மீள்விரிவு;

(2) V'-இலிருந்து Vb-க்குச் செல்லும் ஒரு வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் விரிவு;

கொடுத்துள்ள வாயுக்கான என்ட்ரபி மாற்றம் இவ்விரண்டு படிகளின் என்ட்ரபி மாற்றத்தின் கூடுதலால் கிடைக்கிறது.

$$\Delta S_{(\text{வா})} = Rln \frac{V'}{Va} + O \qquad (6{\cdot}80)$$

$V' > Va$ ஆக இருப்பதால், மீள்பாதைக்கான என்ட்ரபி மாற்றம் சந்தேகத்துக்கிடமின்றி நேர்க்குறி உடையதாகிறது. ஆகவே மீட்சியிலாச்செயல் முறைக்கும் அதுவே பொருந்தும்.

மாறாக சுற்றுச் சூழ்நிலை. மீட்சியிலா விரிவின் போது எந்த நிலைமாற்றமும் உறுவதில்லை; ஏனெனில் செயல்முறை வெப்பப் மில்லாதது. ஆகவே

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = O \qquad (6{\cdot}81)$$

இதன் விளைவாக, அமைவு, சுற்றுச் சூழ்நிலை இரண்டுக்கும்

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = \Delta S_{\text{வாயு}} + \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = Rln \frac{V'}{V} > O \qquad (6{\cdot}82)$$

என்றாகும். இவ்வாறாக, மீண்டும், ஒரு மீட்சியிலாச் செயல் முறை ஒரு நிகர என்ட்ரபி உயர்வுடன் விளைகிறது எனப் பார்க்கிறோம்.

ஓர் உயர் வெப்ப நிலையிலிருந்து, ஒரு தாழ் வெப்ப நிலைக்கு நிகழும் வெப்பப் பாய்வு

இத்தகைய ஒரு செயல்முறையை பின்வரும் ஒரு கற்பனை மூலம், நமது மனக்கண் முன் நிறுத்துவோம். உயர் வெப்ப நிலை T_2-வில் உள்ள ஒரு பெரிய தேக்கத்திலிருந்து, தாழ் வெப்பநிலை T_1-இல் உள்ள ஒரு தேக்கத்திற்கு, ஒரு கடத்தியின் வழியாக வெப்பப்பாய்வு நிகழ்வதாகக் கொள்வோம்.

(அளவில்) பெரிய தேக்கங்களைக் கருத்தில் கொள்வதன் மூலம், வெப்பத் தோற்றுவாய்கள் மாறு வெப்பநிலையில் இருப்பதாகக் வைத்துக் கொள்ளலாம்; அதாவது Q அளவுக்குச் சிறிய வெப்ப ஏற்பு அல்லது இழப்பால் அவற்றின் வெப்பநிலை கணிசமாகப் பாதிக்கப்படுவதில்லை எனப்பொருள்.

இவ்வகை மீட்சியிலாப் பாய்வின் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிட, இதற்கியைந்த ஒரு மீள் செயல்முறையைக் கருதுவது அவசியமாகிறது. இச் செயல்முறை எண்ணற்ற பாதைகள் வழியாக மீள் தன்மையுடன் செயல்படக்கூடும். அவற்றுள் ஒன்று, ஒரு புனைவியல் வாயு, T_2 வெப்ப நிலையில், Q அளவு வெப்பத்தை மீள் தன்மையுடன் உட்கொள்ள விடுவதாகும். பின்னர் அவ்வாயுவை வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாமலும், மீள் தன்மையுடனும் (ஆகவே என்ட்ரபி மாற்றமின்றியும்) அது T_1 வெப்பநிலையை அடையும்வரை விரிவடையச் செய்யலாம். T_1 வெப்பநிலையில் வாயு மீள் தன்மையுடன் அமுக்கப்படுகிறது; அப்போது அது Q அளவு வெப்பத்தை வெளிவிடுகிறது. இந்த மீள் செயல்முறையின்போது T_2-வில் உள்ள தேக்கம் வெப்பத்தை வெளிவிட்டு பின்வரும் என்ட்ரபி மாற்றம் அடைகிறது.

$$\Delta S_{\text{சூடான தேக்கம்}} = -\frac{Q}{T_2} \tag{6·83}$$

மீட்சியிலாச் செயல்முறையிலும் இதே நிலைமாற்றம் நிகழ்வதால் சூடான தேக்கத்துக்கான ΔS-ஐ இன்னமும் (6·83)-ஐக் கொண்டே கணக்கிடலாம். மீள் செயல்முறையின்போது T_1-இல் உள்ள தேக்கம் வெப்பத்தை உட்கொண்டு, பின்வரும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைப் பெறுகிறது.

$$\Delta S_{\text{குளிர் தேக்கம்}} = \frac{Q}{T_1} \tag{6·84}$$

மீட்சியிலாச் செயல்முறையில் இதே நிலைமாற்றம் நிகழ்வதால், முன்போலவே குளிர் தேக்கத்துக்கான ΔS-ஐ சமன்பாடு (6·84)-ஆலேயே கணக்கிடலாம்.

மீட்சியிலாச் செயல்முறைகளில், ஏதேனும் மாற்றங்களுக்குட்படுபவை இவ்விரண்டு தேக்கங்களே ஆகும்.

$T_2 > T_1$ ஆதலால் அமைவு முழுமைக்குமான என்ட்ரபி மாற்றம் நேர்க்குறியுடையதாகும்.

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} = \Delta S_{\text{சூடான தேக்கம்}} + \Delta S_{\text{குளிர் தேக்கம்}}$$

$$= -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} > 0 \qquad (6{\cdot}85)$$

மீண்டும், ஒரு மீட்சியிலாச் செயல்முறையின் வாயிலாக பேரண்டத்தின் என்ட்ரபி உயர்கிறது என நாம் காண்கிறோம்.

நிலைமைத் திரிபு (Phase Transition)

மீட்சியிலா நிலைமைத் திரிபுக்கான ஒரு வசதியான விளக்கச் சான்று, மாறு அழுத்தத்தில் —10° செ-யில் நீர் படிகமாதல் ஆகும்.

$$\underset{(\text{திர};\,-10^\circ\,\text{செ})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்};\,-10^\circ\,\text{செ.})}{H_2O} \qquad (6{\cdot}86)$$

இங்கும் என்ட்ரபி மாற்றங்களைக் கணக்கிட, —10° செ-யில் உள்ள திரவ நீரிலிருந்து 10° செ-யில் உள்ள திட நீருக்குச் செல்லும் அநேகப் படி (நிலை) வரிசைகளை ஆய்தல் ஆகும். அத்தகைய வரிசையில் ஒன்று பின்வருமாறு :

1. மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட நீரை, மிக மெதுவாக (மீள் தன்மையுடன்) —10° செ-யிலிருந்து 0° செ-க்குச் சூடு படுத்துதல்.

2. 0° செ-யில் உள்ள நீரை மிக மெதுவாக (மீள் தன்மையுடன்) 0° செ-யில் உள்ள பனிக்கட்டியாக மாற்றுதல்.

3. பனிக்கட்டியை 0° செ-யிலிருந்து —10° செ-க்கு மிக மெதுவாக (மீள் தன்மையுடன்) குளிர வைத்தல்.

இந்த ஒவ்வொரு படி நிலையும் மீள் தன்மையுடையதாகையால், முன்னர் விவரித்த முறைகளைப் பின்பற்றி என்ட்ரபி மாற்றங்களை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

S ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாதலால், இந்த என்ட்ரபி மாற்றங்களின் கூடுதல், (6·86)-ஆல் காட்டப்படும் செயல்

முறைக்கான என்ட்ரபி மாற்றமாகும். இதற்குத் தேவையான கணக்கீடுகள் அட்டவணை (6·6)-இல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 6·6

நீரின் தன்னியல்பான படிகமாதலுக்குரிய என்ட்ரபி மாற்றம்

H_2O (திர, $-10°$ செ) $=$ H_2O (திர, $0°$ செ)

$$\Delta S_1 = \int\frac{DQ}{T} = \int\frac{C_p\,dT}{T} = C_p\,ln\frac{T_2}{T_1}$$

$= 0{\cdot}671$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

H_2O (திர, $0°$ செ) $=$ H_2O (திண், $0°$ செ)

$$\Delta S_2 = \int\frac{DQ}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-1436}{273{\cdot}15}$$

$= -5{\cdot}257$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

H_2O (திண் $0°$ செ) $=$ H_2O (திண், $-10°$ செ)

$$\Delta S_3 = \int\frac{DQ}{T} = \int\frac{C_p\,dT}{T} = C_p\,ln\frac{T_1}{T_2}$$

$= -0{\cdot}324$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

கூட்டினால்

H_2O (திர, $-10°$ செ) $=$ H_2O (திண், $-10°$ செ)

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$= -4{\cdot}910$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

இங்கு T_2 $0°$ செ-ஐயும், T_1, $-10°$ செ-யையும் குறிப்பிடுகின்றன.

செயல்முறை மீட்சியிலாத் தன்மை பெற்றிருந்தாலும், $-10°$ செ-யில் நீர் படிகமாகும்போது அதன் என்ட்ரபி குறைகிறது. (அதாவது ΔS எதிர்க்குறியுடையதாகிறது) என்பது இங்கு குறிப்பிடத் தக்கது. இந்த எடுத்துக்காட்டு அமைவு,

அதன் சுற்றுச் சூழ்நிலை இரண்டின் என்ட்ரபி மாற்றத்தின் குறிதான் மீட்சியிலாத் தன்மையுடன் தொடர்புபடுத்தப்பட்டிருக்கிறதே யொழிய, ஏதேனும் ஓர் ஆக்கக்கூறு மட்டிலுமுடைய என்ட்ரபி மாற்றத்தின் குறி, அவ்வாறு தொடர்புபடுத்தப்படவில்லை என்பதை வலியுறுத்துகிறது. இணைப்பிற்கான ΔS-ஐப் பெறச் சுற்றுச் சூழ்நிலையின் என்ட்ரபி மாற்றத்தை நாம் கருதவேண்டும். ஏனெனில், சமன்பாடு (6·86)-இல் விவரிக்கப்பட்ட செயல்முறை மீட்சியிலாத் தன்மையுடன் நடைபெறுகிறது. $-10°$ செ. வெப்பநிலையில் உள்ள பெரிய தேக்கத்தில் அந்த நீர் இருப்பதாகக் கொள்வோமானால், படிகமாதல் நிகழும்போது Q அளவு வெப்பம் வெளியேறும். இதே அளவு வெப்பம், வெப்பநிலையில் எந்தக்கணிசமான உயர்வுமின்றித் தேக்கத்தால் உட்கொள்ளப்படும். தேக்கத்தின் நிலைமாற்றம், அதனை மீள் தன்மையுடன் சூடாக்கும்போது நிகழும் அதே நிலைமாற்றமாகும். ஆகவே ΔS–ஐ

$$\Delta S_{\text{தேக்கம்}} = \int \frac{DQ}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$$= \frac{(-1343)}{263 \cdot 15} = 5 \cdot 103 \text{ காலரி பாகை}^{-1} \quad (6 \cdot 87)$$

எனத் தரலாம். இங்கு ΔH, $-10°$ செ-யில் நீர் படிகமாகும்போது வெளிவிடப்படும் வெப்பமாகும். ஆகவே, பேரண்டத்தின் என்ட்ரபி உயர்ந்துவிட்டது என்பதில் ஐயமில்லை.

$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = \Delta S_{\text{நீர்}} + \Delta S_{\text{தேக்கம்}} = -4 \cdot 910 + 5 \cdot 103$$

$$= 0 \cdot 193 \text{ காலரி பாகை}^{-1} \quad (6 \cdot 88)$$

வேதி வினை

இறுதி எடுத்துக்காட்டாக ஒரு குறிப்பிட்ட வேதி வினையை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$\underset{(வா)}{H_2} + \underset{(வா)}{\tfrac{1}{2} O_2} = \underset{(திர)}{H_2O} \quad (6 \cdot 89)$$

வாயுநிலை ஹைட்ரஜன், வாயுநிலை ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றிலிருந்து அறை வெப்பநிலையில் நீர் உருவாதல் ஒரு தன்னியல்பு வினையாகும்; எனினும் இதன் வேகம், வினைவேக மாற்றி ஏதும் இல்லாதபோது, கண்டறிய இயலாத அளவுக்குக் குறைவானது.

298° கெ-யில், மாரு அழுத்தத்தில், மீட்சியிலா வினையின் வெப்பம் —68,317 காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகும். என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிட இதே மாற்றத்தை மீள்தன்மையில் நிகழ்த்த வேண்டும். இதனைத் தகுந்த மின் முனைத் தொகுதிகளுடன் மின் வேதியியல் முறையில் நிகழ்த்தலாம். மீள்தன்மைச் சூழ் நிலைகளில் (6·89)–இல் தரப்பட்டுள்ள வினையின் வெப்பம், —11,627 காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகும். ஆகவே, மீள் அல்லது மீட்சியிலா மாற்றத்திற்கு

$$\Delta S_{\text{வேதி}} = \frac{-11,627}{298\cdot15} = -39\cdot00 \qquad (6\cdot90)$$

என்ட்ரபி அலகுகள் ஆகும்.

உண்மையான தன்னியல்பு வினையில் உள்ள சுற்றுத் தேக்கத்தைப் பொறுத்தவரை, உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம், 68,317 காலரி ஆகும். மேலும், இந்த வெப்பம் தேக்கத்தின் நிலைமையில் ஏற்படுத்திய மாற்றமும், சமஅளவு வெப்பத்தை மீள் தன்மையுடன் தரும்போது உட்கவரப்பட்ட வெப்பம் உண்டாக்கிய நிலைமை மாற்றமும் ஒன்றே ஆகும். முக்கியமாக, வெப்பநிலை மாருமலிருக்குமளவிற்குச் சுற்றுச் சூழ்நிலையைப் பேரளவுடையதாகச் செய்யின், அதன் என்ட்ரபி மாற்றத்தை

$$\Delta S_{\text{தேக்கம்}} = \frac{68,317}{298\cdot15} = 229\cdot12 \text{ எ. அ.} \qquad (6\cdot91)$$

என்றவாறு கணக்கிடலாம். நீர் தன்னியல்பாக உருவாகும் போது, அமைவு, அதன் சுற்றுச் சூழ்நிலை, வேதிப்பொருள்கள், அதன் சூழல்கள் ஆகியவை தத்தம் என்ட்ரபி உள்ளுறைகளில் உயருகின்றன.

ஆகவே,

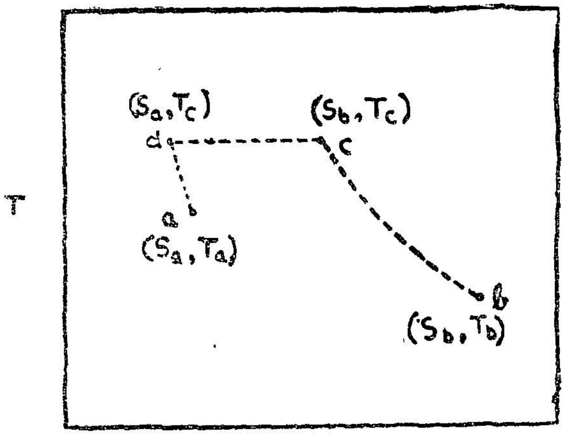
$$\Delta S_{\text{மொத்தம்}} = -39\cdot00 + 229\cdot12 = 190\cdot12 \text{ எ. அ.} \qquad (6\cdot92)$$

என்ருகிறது.

பொதுக் கூற்று

மேலே காட்டப்பட்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து இங்குக் குறிப்பிடப்பட்ட நேர்வுகளில் மீட்சியிலாச் செயல்முறை நிகழும்

போது மொத்த என்ட்ரபி உயருகிறது எனத் தெளிவாகத் தெரிகிறது. அத்தகைய உயர்வு பொதுவாகத் தனிப்பட்ட அமைவுகளுக்கே (isolated systems) நிகழுகின்றன என இன்னும் காட்டப்படவில்லை. தனிப்பட்ட அமைவு என்பது நமது ஆய்வில் அகப்படும் எல்லா மாற்றங்களையும் தன்னகத்தே அடக்கிக் கொள்ளக்கூடிய ஒரு பரப்பெல்லையாகும். அப்போது, இந்தத் தனிப்பட்ட பரப்பெல்லைக்கும் வெளி உலகத்துக்குமிடையில் பொருளோ வெப்பமோ பரிமாற்றமடைவதில்லை. இவ்வாறுகத் தனித்த பரப்பெல்லை (isolated region), அதன் சுவர்களுக்குள்ளே நிகழும் எந்தத் தன்னியல்பு செயல்முறைகளின்போதும் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாதவாறு காப்பிடப்பட்டு விடுகிறது.



படம் 6·6

பொது மீட்சியிலா மாற்றத்திற்கான வரிப்படம்

அதே இறுதிநிலைப் புள்ளிகளுக்கிடையில் சாத்தியமாகக்கூடிய மீள்பாதையைப் புள்ளிக்கோடு குறிப்பிட்டுக் காட்டுகிறது.

படம் (6·6)-இல் காட்டியுள்ளதுபோல, a என்ற நிலையிலிருந்து b என்ற நிலைக்குச் செல்லும் ஒரு தனித்த அமைவு ஈடுபட்ட ஏதேனும் ஒரு மீட்சியிலாச் செயல்முறையை எடுத்துக் கொள்வோம். செயல்முறை மீட்சியிலாச் தன்மையுடையதால், நாம் முடிவுநிலைப் புள்ளிகளை மட்டுமே (பாதையை அல்ல) வரிப்படத்தில் காட்ட இயலும். அப்படி இருப்பினும் நாம் நமது சுழற்சியைப் புள்ளிக் கோடுகள் காட்டியவாறு, பல மீள் படிநிலைகள் அடங்கிய வரிசையால், b-யிலிருந்து a-க்குத்

திரும்பச் செல்வதன் மூலம் முற்றுப் பெறச் செய்வோம். bc என்ற வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாப் பாதை T_c என்ற வெப்பநிலைவரை பின்பற்றப்படுகிறது. இது T_a-வைவிட உயர்ந்தோ அல்லது தாழ்ந்தோ இருக்கலாம். படம் (6·6)-இல் T_c, T_a-வைவிட உயர்ந்ததாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஆனால், சில தனிப்பட்ட நேர்வுகளில் அது தாழ்வாகவும் இருக்கலாம். T_c-யை நிலைக்க வைப்பதற்கான ஒரே தேவை, அது நிலை c-யிலிருந்து d-க்கு ஒரு சமவெப்ப மீள் செயல்முறை நிகழ இயலக்கூடிய வெப்ப நிலையாக இருக்கவேண்டும் என்பதாகும். இங்கு d, ஒரு மீள் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மாற்றம் அமைவை அதன் துவக்க நிலைமை a-க்குத் திருப்பிவிடக் கூடியதாகத் தேர்ந்தெடுக்கப் பட்டிருக்கிறது. இம் மூன்று மீள் படிநிலைகளாலும், அமைவு நிலையமைவு b-யிலிருந்து நிலையமைவு a-க்குத் திரும்பச் சென்றிருக்கிறது. இந்த மீள் செயல்முறையின் முதல், மூன்று வது படிநிலைகள், வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாத் தன்மை பெற்றிருப்பதால், என்ட்ரபிகளில் எவ்வகை மாற்றமும் பெறப்படுவ தில்லை. இதன் விளைவாக நிலையமைவு c-யின் என்ட்ரபி b-யினுடையதற்குச் சமானமானதாக இருக்க வேண்டும். அதனை S_b என வைப்போம். அதேபோல நிலையமைவு d-யின் என்ட்ரபி S_a-ஆக இருக்க வேண்டும். எப்படியாயினும் சரி, cd என்ற பாதையின் வழியாக ஓர் என்ட்ரபி மாற்றம் நிகழ் கிறது. இது ஒரு சமவெப்ப மீள்முறையாதலால்,

$$S_d - S_c = S_a - S_b = \frac{Q}{T_c} \qquad (6{\cdot}93)$$

ஆகும்.

$S_a - S_b$ என்ற இந்த என்ட்ரபி மாற்றம் ஓர் எதிர்க்குறி எண்ணாக இருக்க வேண்டும். அதாவது $Q < O$ ஆகும். ஏனெனில் Q ஒரு நேர்க்குறி எண்ணாக இருப்பின் $(Q > O)$ மாற்று வடிவத்தில் தந்துள்ள வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை நாம் மீறிவிட்டிருப்போம். இது எப்படியெனப் பின்வரும் ஆய்வுகள் தெளிவாக்கும். a-யிலிருந்து b-க்கான மீட்சியிலா வெப்பப் பரிமாற்ற முறையும் அதனைத் தொடர்ந்த மூன்று மீள் படிநிலைகளும் அடங்கிய முழுச்சுற்றில்,

$$\underset{\text{சுற்று}}{\Delta E} = O \qquad (6{\cdot}94)$$

ஆதலால்

$$Q_{\text{சுற்று}} = W_{\text{சுற்று}} \qquad (6{\cdot}95)$$

என எழுதலாம். மேலும் படம் (6·6)-இல் உள்ளதன் நான்கு படிநிலைகளில், மூன்று வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாதவை (ஒன்று மீட்சியில்லாமல், மற்றிரண்டும் மீள் தன்மையுடன்). ஆகவே $Q_{\text{சுழற்சி}}$, சமவெப்பப் படிநிலைக்கான Q [அதாவது சமன்பாடு (6·93)-இன் Q]-வுடன் சமானமாவிடுகிறது.

$Q > 0$ ஆக இருப்பின் $W > 0$ ஆகும். அதாவது அமைவில் வேலை செய்யப்பட்டிருக்கும். வேறு வழியாகச் சொல்வதானால் Q நேர்க்குறி பெற்றிருப்பின், மாரு வெப்பநிலை T_c-யில் வெப்பம் வேலையாக மாறிவிடக்கூடிய ஒரு சுழற்சிச் செயல்முறையை நிகழ்த்துவதில் நாம் வெற்றி கண்டிருப்போம். இரண்டாவது விதியின் மாற்று வடிவக் கூற்றின் பிரகாரம், அத்தகைய செயல்முறை நிகழ்த்தப்படக்கூடியதன்று. ஆகவே, Q ஒரு நேர்க்குறி எண்ணாக இருக்கமுடியாது. Q ஓர் எதிர்க்குறி எண்ணாக இருக்கவேண்டுமாதலால், சமன்பாடு (6·93)-லிருந்து $S_a - S_b$ ஓர் எதிர்க்குறி அளவாயிருத்தல் வேண்டும் எனப் பெறலாம்.

அதாவது $$S_a - S_b < 0 \qquad (6{\cdot}96)$$

எனவே $$S_b - S_a > 0 \qquad (6{\cdot}97)$$

ஆக இருக்க வேண்டும்.

படம் (6·6)-இல் காட்டப்பட்டுள்ள மூன்று மீள் படிநிலைகளை நாம் பயன்படுத்திவிட்டிருக்கின்றோம். இது, உண்மையான மீட்சியிலாச் செயல்முறைக்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிட வகை செய்வதற்காகத்தான். இப்போது நாம் அந்த மீள் படிகளை ஒதுக்கிவிடலாம்; பின்னர் தனித்த, வெப்பப் பரிமாற்றமற்ற தன்னியல்பு செயல்முறை மீது மட்டும் நமது கவனத்தைச் செலுத்துவோம். இது தனித்த வெளிப்புறப் பரப்பெல்லை ஒன்றில் நிகழ்ந்ததாகும். இந்த எல்லைக்குட்பட்ட வரை என்ட்ரபி மாற்றம் நேர்க்குறி உடையது எனக் காட்டப் பட்டிருக்கிறது.

அதாவது

$$\Delta S_{\text{தனித்த பரப்பெல்லை}} = (S_b - S_a) > 0$$

இந்தத் தனிப்பட்ட பரப்பெல்லைக்குப் புறம்பாக வேறெந்த மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை. ஆகவே மீட்சியிலா மாற்றத்தில் ஈடுபட்டுள்ள தனித்த அமைவில், என்ட்ரபி உயர்வு இருந்தாக வேண்டும் என நாம் விளக்கமாகக் காட்டியுள்ளோம்.

என்ட்ரபி ஒரு முழுச் சோர்வுநிலை காட்டி

புறவெளியில் அமைந்த ஒரு மூடிய பிரிவில் நிகழும், நமது கவனிப்பில் அடங்கும் எல்லா மாற்றங்களுக்கும்,

$$\Delta S \geq 0 \tag{6·99}$$

என நாம் நிரூபித்திருக்கிறோம். இதில் உள்ள சமானக் குறி, சமநிலையில் உள்ள தனித்த அமைவுகளுக்கும், சமமின்மைக் குறி தன்னியல்பு மாற்றங்களுக்குட்படும் திறனுடைய எல்லா அமைவுகளுக்கும் பொருந்தும். மீள் மாற்றங்கள் முன்னரே வலியுறுத்திச் சொன்னதுபோல, சில உண்மையான மாற்றங்களின் புனைவியல் வடிவங்களே ஆகும்.

அநேக நேர்வுகளில் உண்மையான மாற்றங்கள், வரம்பு கட்டும் புனைவியல் நேர்வுகளின் சூழ்நிலைகளுக்குப் பெரிதும் ஒப்புமையுடைய சூழ்நிலைகளில் நிகழ்த்தப்பட இயலும். அப்படியிருப்பினும், உண்மையாகப் பார்க்குமிடத்து, கவனித்தறியக் கூடிய எல்லா மாற்றங்களும் உண்மையில் மீட்சியில்லாத வகையைச் சேர்ந்தவையே; அதாவது கவனிக்கக்கூடிய எல்லா மாற்றங்களுக்கும், அமைவு, சுற்றுச் சூழ்நிலை இரண்டின் அல்லது பேரண்டத்தின் ΔS நேர்க்குறி பெற்றிருக்கும்.

இதனை உணர்ந்த பின்னரே க்ளாஷியஸ் அவரது புகழ் வாய்ந்த விதியை வெளியிட்டார்.

அதாவது :

'Die Energie der Welt ist konstant;
Die Entropie der Welt strebt einem
Maximum zu'

(பேரண்டத்தின் ஆற்றல் ஒரு மாறிலி; பேரண்டத்தின் என்ட்ரபி உச்ச அளவை நோக்கிச் செல்ல விழைகிறது.)

ஒரு துவக்கநிலை மாணவனுக்கு இத்தகைய கூற்று தெளிவுக்குப் பதில் குழப்பத்தைத்தரும் வடிவமாகத் தோன்றும்.

ஆற்றல் மாறுமல் இருக்கிறதுஎன்பதைப் புரிந்துகொள்வதில் எத் தகைய சிரமமும் இருக்காது. ஆற்றல் பாதுகாக்கப்படுவதால் நிலைப்புத் தன்மையை உடைமைப் பண்பாக்கும் (attribute) கருத்துகளின் வரிசையில் இவ்வுண்மையும் அடங்கிவிடும். பொதுவாக ஆற்றல் என்பது பருப்பொருள் சார்ந்த பாய்மம் போல மனத்தில் கற்பனை செய்து கொள்ளப்படுவதால், அது ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்துக்குப் பாய்ந்து செல்லினும் அதன் பாதுகாப்பை எளிதில் மனக்கண்முன் நிறுத்திப் புரிந்து கொள்ளலாம். என்ருலும் இதேபோன்ற ஓர் உருவகத்தை என்ட்ரபிக்கும் பயன்படுத்திஞல், தன்னியல்பு மாற்றமடையும் முற்றிலும் தனிப்படுத்தப்பட்ட ஓர் அமைவில் என்ட்ரபி உயரும் போதெல்லாம், ஒன்றுமின்மையிலிருந்து என்ட்ரபி உண்டாக் கப்படுவதாக ஓர் அச்சுறத்தக்க முடிவே புலப்படும்.

என்ட்ரபி உயர்வு எனும் கருத்தைப் புரிந்து கொள்வதில் உள்ள தலையாய சிரமம் சொற்ருெடர் சார்ந்ததே ஆகும். நமது வாழ்க்கை முழுவதிலும் மற்ற இடங்களில் எந்த நுண்ணிய ஆய்வுமின்றிப் பயன்படுத்திய சில வார்த்தைகளுக்கு நம்மை யறியாமலேயே நாம் சில உள்ளார்ந்த அர்த்தங்களைக் கொடுத்துவிடுவதுண்டு. அத்தகைய அர்த்தங்களை நம்மால் நீக்குவது என்பது சற்றுக் கடினமான ஒன்று. 'என்ட்ரபி உயர்வு' எனச் சொல்லும்போது, பருப்பொருள் சார்ந்த பண் டங்களின் விவரணத்திற்குப் பொருந்தும் ஒரு மொழியையே நாம் பயன்படுத்துகிரோம். ஆகவே, நாம் பருப்பொருள் சார்பண்டங்களுக்கென்றே உரிய சில சிறப்பியல்புகளை என்ட்ரபிக்குத் தாஞகவே இணைத்துவிடுகிரோம். இவை நிச்சயம் என்ட்ரபியுடன் சம்பந்தப்படாதவை. ஆகவேதான் நமக்கு இத்தகைய குழப்பம் ஏற்படுகிறது.

ஆக, என்ட்ரபி என்பது ஒரு கணக்கியல் சார்பு என்ப தையே ஒருவர் உணர வேண்டும். அது நமது அனுபவ பூர்வமான மாறிகளான வெப்பநிலை, அழுத்தம், இயைபு ஆகிய வற்றின் கச்சிதமான சார்பு ஆகும். இயற்கைச் செயல்முறை கள் சில குறிப்பிட்ட திசைகளிலேயே நிகழ விழைகின்றன. அதாவது அழுத்தம், வெப்பநிலை, இயைபு போன்றவை சில குறிப்பிட்ட வழிகளிலேயே மாறுகின்றன. ஆனுல், அவ்வழிகள் சிக்கலானவை. அவற்றையே, என்ட்ரபி எனும் இத் தனிச் சார்பு மிகவும் கச்சிதமாக என்ட்ரபி மாற்றத்தால் விவரிக்கிறது. அதாவது $\Delta S > 0$ ஆகிறது.

வரலாற்று வழியாக நோக்கும்போது, என்ட்ரபிக் கருத்தை ஆழ்ந்துணர்ந்து, அதனை ஓர் அறிவியற் சிந்தனை எனக் கொள்வதற்கான துவக்கநிலைத் தயக்கமும், இதனைப்பற்றிய தொடக்கநிலை மாணவனின் அச்சமும், க்ளாஷியஸ் என்ட்ரபியை வேறு விதமாக (அப்படி அவர் தாராளமாகச் செய்திருக்கலாம்) வரையறுத்திருப்பின், முற்றிலும் நீக்கப்பட்டிருக்கும். அதாவது, அவரது வரையறை இப்படியும் இருந்திருக்கலாம்.

$$dS' = -\frac{DQ_{\text{மீள்}}}{T} \qquad (6{\cdot}100)$$

இங்கு நேர்க்குறிக்குப் பதில் எதிர்க்குறி அமைந்துள்ளது. இந்த வரையறையின்படி, நாம் முன்பு வருவித்த எல்லா வெப்ப இயக்க விளைவுகளும் முன்போலவே உண்மையாக இருக்கும்; ஆனால், சில தொடர்புகளில் குறிமட்டும் மாறும். அதாவது சமன்பாடு (6·99)-இன் வடிவம் ஒரு தனித்த அமைவுக்கு,

$$\Delta S' \leq 0 \qquad (6{\cdot}101)$$

என ஆகும். இங்குள்ள சமானக் குறி சமநிலையில் உள்ள தனித்த அமைவுக்கும், சமானமின்மை தன்னியல்பு மாற்றங்களில் ஈடுபடக்கூடிய தனிப்பட்ட அமைவுக்கும் பொருந்தும். இருப்பினும், இப்போது, இயல்பான மாற்றங்களில் ஈடுபடும் எல்லாத் தனிப்பட்ட புறவெளிப் பிரிவுகளுக்கும் (isolated sections of space) என்ட்ரபி குறைவதாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். க்ளாஷியஸ் போலவே சொல்ல முற்படின், நாம்

> 'die Entropie der Welt strebt einem Minimum zu'

எனலாம்.

கவனிக்கக்கூடிய தன்னியல்பு வினைகள், மேற்கொண்டு தன்னியல்பாகச் செல்ல இயலும் தன்மையைக் குறைக்கக் கூடிய திசையிலேயே செல்கின்றன என்ற நமது அனுபவத்திற்கு மேற்கண்ட கூற்று, பொருந்தி நிற்பது மிகவும் வெளிப்படை. மேலும் பேரண்டம் (அல்லது நமது சூரிய குடும்பம் மட்டும்), காலப்போக்கில், இறுதியாக எந்தத் தன்னியல்பு வினையும் இயலக்கூடாத ஒரு நிலையை நோக்கியே நகர்ந்து

கொண்டிருக்கிறது. இதுவும் நமது அனுபவமே. இந்த அத்தியாயத்தின் துவக்கத்தில் குறிப்பிட்டவை போன்ற மேலும் சில எடுத்துக்காட்டுகளை இங்கு வலியுறுத்துவது மிக அவசியம்.

கரைபொருள்கள் அடர்த்தி (செறிவு) மிகுந்த கரைசல்களிலிருந்து செறிவு குறைந்த கரைசல்களுக்கே ஊடு பரவிச் செல்கின்றன.

கடிகாரங்கள் இயங்கி, இறுதியில் நின்றுவிடுகின்றன.

காந்தங்கள் சுயமாகவே காந்தத் தன்மை இழக்கின்றன.

இந்தத் தனித்தனி மாற்றங்களில் சிலவற்றைச் சில வெளிப்புறச் சக்தியால் திசை திருப்ப இயலும் என்றாலும், இந்த வெளிப்புறச் சக்தியே, மேற்கண்ட தன்னியல்பு மாற்றம் வகையற்றுப் போகுமாறு ஒரு மாற்றத்திற்குட்பட்டாக வேண்டும். ஒவ்வோர் அமைவையும், அதன் துவக்க நிலைமைக்குத் திருப்பிக் கொணர்தல் இயலாது. பூமியின்மீது வேலை செய்வதற்கான ஆற்றலின் இறுதிப் பிறப்பிடம் சூரியன் அல்லது அணுக்கரு ஆற்றல் ஆகும்; இவ்விரண்டில் எதுவாயினும் இறுதி அணுக்கரு வினைகள் ஒரே திசையில்தான் செல்கின்றன. அதுவும் தன்னியல்பு மாற்றத்திற்கான திறன் இழக்கும் திசையிலேயே நகருகின்றன.

இவ்வாறாக என்ட்ரபியை நாம் ஒரு நிலைமை அல்லது தன்மையின் காட்டியாகத்தான் காண வேண்டுமே தவிர, ஏதோ ஒரு கற்பனைப் பாய்மத்தின் (imaginary fluid) உள்ளுறையின் அளவாகக் கொள்ள இயலாது.

ஆக தன்னியல்பு, மாற்றத்திற்கான திறனுக்கு அது ஒரு காட்டி. ஒரு தனித்த அமைவின் தன்னியல்பு மாற்றத்திற்கான விழைவு குறையும் போது, அதன் என்ட்ரபி உயருகிறது என்றவாறு இக் காட்டி முதன் முதலில் வரையறுக்கப்பட்டு விட்டது ஒரு வரலாற்றுச் சம்பவமே. ஆகவே, நாம் பொருத்தமாகச் சொல்வதானால், 'என்ட்ரபி முழுச் சோர்வின் ஒரு காட்டி' (index of exhaustion) எனலாம். தன்னியல்பு மாற்றத்திற்கான திறனை ஓர் அமைவு இழக்க இழக்க, இத் திறன் மென்மேலும் குறைந்து, அதாவது அவ்வமைவு மேலும் மேலும் சோர்வடைந்து, அதன் என்ட்ரபி மேலும் மேலும் உயருகிறது.

சில சந்தர்ப்பங்களில், முக்கியமாகப் போதனு முறைக் கண்ணோட்டத்தில் இக் காட்டிக்கு முதலில் தரப்பட்ட குறியை மாற்றுவது நல்லதாகப்படும். அப்போது அது இழந்துவிட்ட திறனுக்குப் பதில் மீதமிருக்கும் திறனை அளவிடும். இருப்பினும் புள்ளிவிவர இயக்கவியலின் வளர்ச்சியினுலும், என்ட்ரபியை (இயக்க—மூலக்கூறுக் கொள்கையின் வழியாக) அமைவின் ஒழுங்கின்மையுடன் ஒப்பிட்டு இனங்கண்டு கொண்டமையாலும், க்ளாஷியஸால் முதன் முதலில் பயன்படுத்தப்பட்ட குறியே மிகவும் வசதியானதாகத் தென்படுகிறது.

எல்லாவற்றையும் சமநிலையை நோக்கி அனுப்பிவிட விழையும் எல்லா மாற்றங்களின் பொது விழைவினை, மூலக் கூறுகள் ஒழுங்கான இடஅமைவிலிருந்து ஒழுங்கற்ற இட அமைவிற்கு இடமாற்றம் பெறும் நிலையுடன் இணைக்கலாம். மேலும், ஒழுங்கான அமைவுகளைவிட ஒழுங்கற்ற அமைவுகளே அதிகமாக இருப்பதால், எல்லாப் பொருள்களும் சமநிலையை அணுகும்போது என்ட்ரபிக் காட்டி உயருவது பொருத்தமென்றேபடுகிறது.

இப் பிரிவில் என்ட்ரபியையும் ஆற்றலையும் மனக்கண் முன் உருவகப்படுத்தி உணரும் விதங்களில் உள்ள வேறுபாடுகளை அழுத்தந் திருத்தமாக நாம் விரித்துரைத்திருப்பினும் ஒரு மரபுவழி வெப்ப இயக்கவியல் கண்ணோட்டத்திலிருந்து பார்ப்பின் ஒவ்வொன்றும் எவ்வளவுக் கெவ்வளவு உண்மையோ அவ்வளவுக்கு உண்மையற்றதும் ஆகும் என்பதை நாம் இங்கு வலியுறுத்தவும் வேண்டும்.

அதாவது, மீண்டும் வற்புறுத்திக் கூறப்புகின், DQ, DW ஆகியவை சரித்தன்மையற்ற வகைக்கெழுக்களாயிருப்பினும், $DQ-DW$ என்ற வேறுபாடு சரித்தன்மைக்குணம் பெற்றுள்ளது என அனுபவம் நமக்கு உணர்த்தியுள்ளது. ஆகவே இதனை (இவ்வேறுபாட்டை) புதியதொரு பெயராலும் குறியீட்டாலும் அழைக்கிறோம். இதே போல, DQ சரித்தன்மையற்றதாயினும், DQமீள்$/T$ சரித்தன்மையுடையது (மேலும் பயனுள்ள வேறு சில குணங்களும் பெற்றது) என நாம் அனுபவபூர்வமாக உணர்ந்திருப்பதால் இதுவும் ஒரு புதுப் பெயராலும், dS என்ற புதியதொரு குறியீட்டாலும் அழைக்கத்தக்கதாகிறது.

E, S இரண்டும் கணக்கியல் சார்புகள். அவை நிலையமைவின் மாறிகளில் சரித்தன்மையுள்ள வகைக் கெழுவைத் தருகின்றன. எனவே, அவற்றை எந்த அளவுகளால் வரை

யறுக்கிறேமோ அவை சரித்தன்மையற்றவையாயினும், தாம் மட்டும் நிலையமைவின் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளாகிவிடுகின்றன. அனுபவத்தின் மாறிகளான வெப்பநிலை, அழுத்தம், இயைபு ஆகியவை இயற்கைச் செயல் முறைகளில் மாற்றமடைய இயலும் மிகவும் சிக்கலான விதங்களை E, S இரண்டும் மிகவும் கச்சிதமாகவும், சுருக்கமாகவும் தொகுத்தளிக்கின்றன.

வாயுக்களின் என்ட்ரபிக்கான பொதுச் சமன்பாடுகள்

புனைவியல் வாயுவின் என்ட்ரபி

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டு விதிகளின் கணக்கியல் வடிவக் கூற்றுகளைப் பயன்படுத்தி, ஒரு புனைவியல் வாயுவின் என்ட்ரபிக்கான வெளிப்படையான சமன்பாடு ஒன்றை நாம் பெறலாம். இந்த வருவித்தலை நிகழ்த்த வாயு ஈடுபடும் மாற்றங்கள் மீள்தன்மையுடையன என நாம் புனைந்து கொள்வோம். என்றாலும் வெளிப்பாட்டின் இறுதி வடிவம் கிடைத்ததும் அதனை மீட்சியிலாச் செயல்முறைக்கும் பொருத்தமுடியும்; ஏனெனில் என்ட்ரபி, அமைவின் நிலையமைவின் பண்பே ஆகும்.

விரிவு வேலை மட்டும் சாத்தியமாகக் கூடிய ஓர் அமைவில், முதல் விதியை

$$dE = DQ - PdV \qquad (6{\cdot}102)$$

எனக்கூறலாம். நாம் ஒரு மீள் மாற்றத்தைக் கருதுவதால்

$$dS = \frac{DQ}{T} \qquad (6{\cdot}103)$$

ஆகும்.

ஆனால்
$$DQ = PdV + dE \qquad (6{\cdot}104)$$

ஆக,
$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} \qquad (6{\cdot}105)$$

ஒரு புனைவியல் வாயுவுக்கான உள்ளக ஆற்றல், அதன் வெப்பநிலையின் சார்பு மட்டுமே ஆகும். இதன் பயனாக,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = C_v\, dT \qquad (6{\cdot}106)$$

என ஆகிறது. (6·106) –ஐப் பயன்படுத்தி, dE-ஐப் பதிலிட்டு (6 105)–இல் P/T–க்குப் பதிலாக, புனைவியில் வாயுவின் நிலையமைவுச் சமன்பாட்டைப் பொருத்தினால்,

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V} \qquad (6{\cdot}107)$$

எனப் பெறலாம்.

C_v மாறிலியாக இருப்பின், பிந்தைய வெளிப்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தி,

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_o \qquad (6{\cdot}108)$$

எனப் பெறலாம். இங்கு S_o என்பது தொகைகாணல் மாறிலி; இது ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் உரிய சிறப்பியல்பு. இந்தத் தொகை காணல் மாறிலியை, பண்டைய வெப்ப இயக்கவியல் முறைகளின் மூலம் வெளிப்படையாக மதிப்பிட முடியாது. எனினும் இயக்க-மூலக்கூறுக் கொள்கை, புள்ளிவிவர முறைகள் ஆகியவற்றின் மூலம் அதனை மதிப்பிடலாம். ஓர் ஒற்றையணு (monatomic) வாயுக்கான S_o-இன் மதிப்பைக்காண சக்கூர் (Sackur), டெட்ரோட் (Tetrode) ஆகியோரால் முதன் முதலில் ஒரு சமன்பாடு வருவிக்கப்பட்டது.

இயல்பு வாயுவின் என்ட்ரபி

ஓர் இயல்பு வாயுவின் என்ட்ரபியைக் கணக்கிட ஒரு பொதுச் சமன்பாட்டை வருவிக்கும் முறை ஒரு புனைவியல் வாயுக்கான முறையைப் போன்றதே. முந்தைய பிரிவில் சமன்பாடு (6·105) வரை ஆயப்பட்ட முறை பொதுவானது; புனைவியல் வாயுக்களுக்கு மட்டுமே உரியது எனக் கட்டுப்படுத்தப்பட்டதன்று. ஆகவே, இச் சமன்பாட்டை இயல்பான வாயுவைப் பற்றிப் பயிலுவதற்கான துவக்க நிலையாகக் கொள்ளலாம்.

புனைவியல் தன்மையற்ற மற்ற வாயுக்களுக்கு, சமன்பாடு (6·106)–இன் பதிலீட்டையோ, நிலையமைவுக்கான புனைவியல் சமன்பாட்டைப் புகுத்துதலையோ நம்மால் செய்ய இயலாது. எனினும் (6·105)–இல் உள்ள மொத்த வகைக்கெழுவைக் கொண்டு, dE–க்கான ஒரு தகுந்த பதிலீட்டை நிகழ்த்த

முடியும். அதற்காக உள்ளக ஆற்றல் E-யை V, T-ஆகியவற்றின் சார்பாகக் கருதும் போது பெறபபடும் பகுதி வகைக்கெழுக்களை நாம் பயன்படுத்தலாம்.

எனவே,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \qquad (6{\cdot}109)$$

என்றாகிறது.

ஆக,

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \frac{P}{T} dV \qquad (6{\cdot}110)$$

எனப் பெறலாம்.

என்டரபியையும் V, T ஆகியவற்றின் சார்பாக நாம் கருதலாம் என்பதை இங்கு நினைவில் கொள்ளின் dS-இன் மொத்த வகைக்கெழுக்கான இரண்டாவது சமன்பாடு ஒன்றையும் நாம் பெறலாம். எனவே,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \qquad (6{\cdot}111)$$

என்றாகிறது. சமன்பாடுகள் (6.110), (6·111) ஆகியவற்றில் உள்ள dT எண் கூறுகளின் குணகங்களை ஒப்பிட்டால் பின்வரும் சமன்பாடு ஒன்று கிடைக்கிறது.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_v \qquad (6{\cdot}112)$$

பின்பு விவரிக்கப்பட இருக்கும் ஒரு முறையைப் பயன்படுத்தி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (6{\cdot}113)$$

என்ற தொடர்பு உண்மையானது எனவும் மிக எளிதில் நாம் காட்டலாம். ஆகவே,

$$dS = \frac{C_v}{T}\, dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad (6{\cdot}114)$$

என நமக்கு எளிதில் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து

$$S = \int C_v d \ln T + \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \text{மாறிலி} \qquad (6{\cdot}115)$$

எனப் பெறலாம். இந்த வெளிப்பாட்டிற்கான தொகை காண, வாயுவின் நிலையமைவுச் சமன்பாட்டையும், வெப்ப நிலையின் மீது C_v-யின் சார்பையும் தெரிந்து கொள்ளுதல் அவசியம். ஒரு வாயு வான் டெர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிற்கு இயைந்து வருகிறது எனின்,

$$S = \int C_v d \ln T + R \ln (V-b) + \text{மாறிலி} \qquad (6{\cdot}116)$$

என நாம் எளிதில் காட்டலாம்.

வெப்பநிலைத் திட்ட அளவுகள்
(Temperature Scales)

என்ட்ரபிச் சார்பையும், அதன் குணங்களையும் நிறுவுவதைத் தவிர வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி, ஒரு புனைவியல் வாயுவின் குணங்களைப்பற்றி ஏதும் குறிப்பிடாமலேயே, ஆனால் ஒரு புனைவியல் இயந்திரத்தின் குணங்களை நோக்கிட்டு, ஒரு வெப்பநிலைத் திட்ட அளவைச் சமைக்க அனுமதிக்கிறது. அப்படியிருப்பினும் இரண்டு திட்ட அளவுகளும் சமானமாகிவிடுகின்றன. இந்த ஒருங்கமைவைக் காட்ட, முதலில் வாயுத் திட்ட அளவைச் சற்று விவரமாக ஆய்வோம்.

புனைவியல் வாயுத் திட்ட அளவு (Ideal Gas Scale)

இந்தத் திட்ட அளவு, வெப்பநிலையை ஒரு நிலைத்த அழுத்தத்தில் அளவிடப்பட்ட ஒரு புனைவியல் வாயுவின் பருமன் வழியாக வரையறுக்கிறது. அதாவது இரண்டு வெப்பநிலைகளின் விகிதம், நிலைத்த அழுத்தத்தில் அவ்வாயு அடைத்துக் கொள்ளும் இரண்டு பருமன்களின் விகிதத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது அதாவது :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (6{\cdot}117)$$

இவ் வரையறையை முழுமையாக்க, வெப்பநிலைத் திட்ட அளவில் கொள்ளும் அலகின் உருவளவு (size of the unit) பற்றி முதலில் தேர்ந்துவிடுவது அவசியமாகிறது. இந்த உருவளவு

$$T_{\text{கொதிநிலை}} - T_{\text{உறைநிலை}} = 100 \qquad (6{\cdot}118)$$

என்ற சமன்பாட்டால் வசதியாக நிறுவப்பட்டுவிடுகிறது. கொதிநிலை உறைநிலைகள் 1 வ. ம. அழுத்தத்தில் காற்றில் நீரின் இயைந்த வெப்பநிலைகளைக் குறிப்பிடுகின்றன.

வெப்ப இயக்க வெப்பநிலைத் திட்ட அளவு (Thermodynamic Temperature Scale)

தேர்வு முறையாக, வெப்ப இயக்க வெப்பநிலையை θ என்ற குறியீடு குறிப்பிடுவதாகக் கொள்வோம். θ_2, θ_1 ஆகிய இரண்டு வெப்பநிலைகளின் விகிதம், முறையே இவ்விரு வெப்ப நிலைகளிலும் உள்ள இரண்டு தேக்கங்களுக்கிடையில் வேலை செய்யும் கார்னொட் சுழற்சியில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பங் களின் சார்பிலா மதிப்புகளின் விகிதமாக எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது.

அதாவது,

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \qquad (6{\cdot}119)$$

இங்கும் கூட, திட்ட அளவின் ஓர் அலகு மாறுபாட்டிற்கு, எந்த ஓர் உருவளவையும் எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆனால் மரபு வழியாக, இந்த அலகு நீரின் உறைநிலை, கொதிநிலைகளின் மூலமாகப் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$\theta_{\text{கொதிநிலை}} - \theta_{\text{உறைநிலை}} = 100 \qquad (6{\cdot}120)$$

இவ்வாறு, வெப்ப இயக்கத் திட்ட அளவு, இல்லாத ஒரு புனை வியல் பொருளின் குணங்களை நோக்கிடும் ஒரு நிலையைத் தவிர்க்கிறது. மாறாக, இது இல்லாத ஒரு புனைவியல் இயந்திரத் தின் பண்புகள் வழியாக வரையறுக்கப்படுகிறது.

வெப்ப இயக்க, புனைவியல் வாயுத் திட்ட அளவுகளின் சமானம்

ஒரு புனைவியல் வாயுவை, ஒரு கார்னுட் சுழற்சியில் ஈடு படுத்தும்போது, வெப்ப, குளிர்த் தேக்கங்களில் உட்கவரப்படும் வெப்பங்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = O \qquad (6{\cdot}121)$$

என்ற வெளிப்பாட்டால் தொடர்புபடுத்தப்பட்டுள்ளன என முன்பே பார்த்தோம். இத் தொடர்பைச் சிறிது இடமாற்றத்திற் குட்படுத்தி,

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \qquad (6{\cdot}122)$$

என எளிதில் பெறலாம்.

அப்போது

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (6{\cdot}123)$$

என ஆகும் என்பது தெளிவு.

வேறு வகையாகச் சொல்வதானுல், θ, T-யுடன் விகித சமத்தில் உள்ளது எனலாம்.

அல்லது,

$$\theta = kT \qquad (6{\cdot}124)$$

சமன்பாடு (6·123)-இல் உள்ள θ_2-வை நீரின் கொதிநிலையைக் குறிக்கும் வெப்பநிலையான $\theta_{\text{கொ. நி.}}$-ஆகவும் θ_1-ஐ, $\theta_{\text{உ. நி.}}$ ஆகவும் கொள்ளின், பின்வரும் வெளிப்பாட்டில் சமன்பாடு (6·123)-ஐப் பதிலிடுவதன் மூலம்,

$$\theta_{\text{கொ. நி.}} - \theta_{\text{உ. நி.}} = 100 = T_{\text{கொ. நி.}} - T_{\text{உ. நி.}} \qquad (6{\cdot}125)$$

அல்லது

$$\theta_{\text{உ. நி.}} = T_{\text{உ. நி.}} \qquad (6{\cdot}126)$$

என எளிதில் காட்டலாம்.

இச்சமானம், சமன்பாடு (6·124)-இல் உள்ள விகிதசம மாறிலி k-யின் மதிப்பை நிறுவுகிறது.

ஆகவே,

$$\theta = T \qquad (6{\cdot}127)$$

ஆகும். அதாவது வெப்ப இயக்க வெப்பநிலைத் திட்ட அளவு, ஒரு புனைவியல் வாயு அடங்கிய வெப்பநிலைமானியின் வழியாக வரையறுக்கப்பட்ட திட்ட அளவுடன் ஒன்றி விடுகிறது.

தனி பூஜ்யத்தின் மதிப்பு

வெப்ப இயக்க வெப்பநிலைத் திட்ட அளவு, புனைவியல் வாயுத் திட்ட அளவுடன் ஒன்றிவிடுவதால், தனி பூஜ்யத்தின் எண்சார் மதிப்பை நாம் நிர்ணயித்து விடலாம். இதற்காக, ஒரு புனைவியல் வாயுவின் பருமன் - வெப்பநிலை (°செ.) வரை படத்தை, மாரு அழுத்தத்தில் பூச்சியப் பருமனுக்கு நீட்டுகிறோம்.

என்றாலும் உண்மையான நிர்ணயங்கள் வெப்ப இயக்க வரையறையையும், ஜூல்-தாம்சன் செயல்முறைச் சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்தலையும் பொறுத்திருக்கின்றன. நீரின் கொதிநிலை, உறைநிலை ஆகியவை, வெப்ப இயக்க வெப்பநிலைத் திட்ட அளவின் நிலைப்புப்புள்ளிகள் ஆகும் என்ற மரபுவழித் தேர்வை நாம் பின்பற்றினால், 0° செ, 273 ± 0.01° கெ.-க்கு இயைந்து விடுகிறது.

வெப்ப இயக்க வெப்பநிலை அளவுகளுக்கு இரண்டு நிலைப்புப் புள்ளிகளைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டியதில்லை என 1848-இல் கெல்வின் சுட்டிக் காட்டினார்; இதனையே 1939-இல் குயாக் (Giauque) மீண்டும் வலியுறுத்தினர். இதற்கான மாற்று முறையும் தரப்பட்டது; உண்மையில் இது மேலும் வசதியானது. இதற்காக ஒரு நிலைத்த புள்ளி — எடுத்துக்காட்டாக நீரின் மும்மை (முந்நிலைமை)ப் புள்ளி (triple point)-யின் எண்சார் மதிப்பு தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டது. இதிலிருந்து எந்த ஒரு தனி வெப்பநிலையும் பின்வரும் தொடர்பால் வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$T = 273{\cdot}1600 \text{ வரம்பு}_{P\to O} \left[\frac{(PV)_T}{(PV)_{T\,\text{மு. பு.}}}\right] \qquad (6{\cdot}128)$$

இதில் $T_{\text{மு. பு.}}$ -க்கான மதிப்பு 273·1600° கெ. எனத் தரப்பட்டிருக்கிறது. காற்றில்லாதபோது, பனி, நீர், நீரிய ஆவி ஆகிய மூன்றும் சமநிலையில் இருக்கும் இந்த மும்மைப் புள்ளி, பனிப்புள்ளி (ice point)யை விட வசதியானது. ஏனெனில், பின்னதில் உள்ள நீர், அதில் கரைந்த வாயுவுடன் பூரிதமடைந்திருப்பதால், அழுத்தத்தைப் பொறுத்து இந்தச் செறிவு மாறுபடும்போது, சில சிக்கல்கள் விளைகின்றன. இது முன்னதில் நீக்கப் பெற்றுவிடுகிறது.

இந்த கெல்வின் - குயாக் யோசனை, அனைத்து நாடுகளின் ஒப்பந்தப்படி பின்பற்றப்புடுகிறது; ஆகவே, பனிப்புள்ளியான 0° செ. வெப்ப இயக்கத் திட்ட அளவுடன் பின்வருமாறு தொடர்புறுகிறது:

$$0^\circ \text{ செ.} = 273{\cdot}150^\circ \text{ கெ.} \qquad (6{\cdot}129)$$

அதாவது, பனிப்புள்ளியின் சோதனை மதிப்பு மும்மைப் புள்ளியின் மதிப்பைவிட 0·010° குறைவானது.

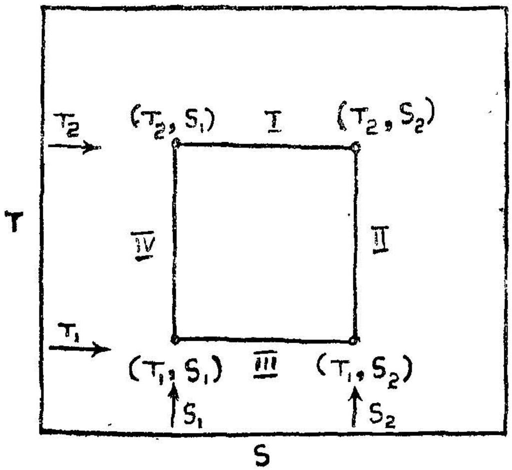
வெப்பநிலை – என்ட்ரபி வரிப்படம்

பல்வேறு மீள் சுழற்சிகளுக்கான வரிப்படங்களை வரையும் போது, பொதுவாக அழுத்தம் பருமனுக்கெதிராகப் புள்ளியிடப் படுகிறது. ஏனெனில் வளைவின் கீழுள்ள பரப்பு $\int PdV$, எந்த ஒரு படியிலும் செய்யப்பட்ட வேலையைத் தருகிறது. இவ்வாறன்றி, நாம் வெப்பநிலையையும் பருமனையும் அச்சுக்களாகப் பயன்படுத்தினால், இப்போது உருவாகும் வரிப்படம், ஒரு சம வெப்பச் செயல்முறையில் வெப்பநிலை மாறிலியாவதை வலியுறுத்துகிறது. என்றாலும் இதில் ஒரு குறையுள்ளது. அதாவது இங்கு, பரப்பு, வேலையுடன் தொடர்புபடுத்தப்படுவதில்லை.

வெப்பநிலை, என்ட்ரபி ஆகியவற்றை அச்சுக்களாகக் கொண்டு வரையும் வரிப்படம், குறிப்பிட்ட பயனுடையதுஎனக் கிப்ஸ் சுட்டிக் காட்டினார். ஏனெனில் இது ஒரு மீள் சுழற்சியில் ஈடுபட்ட வேலையை மட்டுமன்றி, வெப்பங்களையும் வரைபட முறையில் எடுத்தியம்புகிறது.

மேலும், இவ்வகை வரிப்படம் வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் செயல்முறையின் சம என்ட்ரபித் தன்மையையும், சம வெப்பப் படிகளின் வெப்பமாருத் தன்மையையும் வலியுறுத்துகிறது.

ஓர் எளிய கார்னுட் சுழற்சிக்கான எடுத்துக்காட்டு வரைபடம் (6·7)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 6·7

ஒரு கார்னுட் சுழற்சிக்கான, கிப்ஸ்-இன் வெப்பநிலை-என்ட்ரபி வரிப் படம்

முன்னேறு சுழற்சியின் நான்கு படிகளும் எண்களால் சுட்டிக் காட்டப்பட்டுள்ளன. முதற் படியில், வெப்பநிலை மாறிலியாக உள்ளது; வேலை செய்யும் பொருளால் வெப்பம் Q_2 உள்ளேற்கப்படுகிறது. அப்போது என்ட்ரபி S_1-இலிருந்து S_2-க்கு உயர்கிறது. இந்தப் படி, மீள் தன்மையும் சமவெப்பத் தன்மையும் உடையதால்,

$$\frac{Q_2}{T_2} = \Delta S = S_2 - S_1 \qquad (6·130)$$

ஆகும்.

மேலும்,

$$Q_2 = T_2 (S_2 - S_1)$$

= வரி *I*-இன் கீழ் உள்ள பரப்பு (6·131)

ஆகும்.

படி *II*-இல், வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா மீள் விரிவில், வெப்ப நிலை தாழ்கிறது; ஆனால் என்ட்ரபி மாறுவதில்லை. படி *II*-இன் சம என்ட்ரபித்தன்மை நெடுக்கைக் கோட்டால் (perpendicular line) வலியுறுத்தப்படுகிறது.

படி *III*-இல் ஒரு சமவெப்ப மீள் அழுத்தம் நிகழ்கிறது. இங்கு வெளிவிடப்படும் வெப்பம் Q_1 ஆகும். இப் படி மீள் தன்மையும் சமவெப்பத் தன்மையும் உடையதால்,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \Delta S = S_1 - S_2 = -(S_2 - S_1) \qquad (6·132)$$

எனவும்;

$$Q_1 = -T_1 (S_2 - S_1)$$ = கோடு *III*-இன் கீழ் உள்ள எதிர்க்குறி உடைய பரப்பு (6.133)

எனவும் ஆகிறது.

நான்காவது படியில் என்ட்ரபி மாற்றம் ஏதுமில்லை. இது வெப்பப் பரிமாற்றமற்றது; மீள் தன்மையுடையது. ஆனால் வெப்பம் துவக்க மதிப்பான T_2-க்கு உயருகிறது. இப்போது சுழற்சி முற்றுப்பெற்று விட்டதால்,

$$\Delta E = O \qquad (6·134)$$

ஆகும்.

மேலும்,

$$Q_2 + Q_1 = W \qquad (6·135)$$

ஆகவே,

$$W = T_2 (S_2 - S_1) - T_1 (S_2 - S_1)$$

$$= (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$$

= சுழற்சியினுள் அடங்கும் பரப்பு (6·135)

இவ்வாருக, சுழற்சியின் வேலையும், வெளியேறிய வெப்பங்களும் ஒரு *T-S* வரிப்படத்தால் தெளிவாகக் காட்டப்பட்டுள்ளன; மேலும் சமவெப்ப சம என்ட்ரபிப் படிகளின் தன்மை இங்கு *வன்மையாகச் சாற்றியுரைக்கப்பட்டுள்ளது* (strongly emphasised).

7. பயனுறு ஆற்றல் சார்புகள்

(Free Energy Functions)

புதிய சார்புகளுக்கான அவசியம்

முந்தைய அத்தியாயத்தில் வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது அடிப்படை எடுகோள் உருவாக்கப்பட்டு, அதன் வழியாக, ஒரு பயனுள்ள வெப்ப இயக்கச் சார்பாக என்ட்ரபி வரையறுக்கப்பட்டது. இந்தப் புதிய வெப்ப இயக்கச் சார்பை ஆயும்போது, அது ஒரு வேதியியல் அல்லது இயற்பியல் மாற்றத்தின் தன்னியல்புத் தன்மைக்கான உரைகல்லாக (விதிக் கட்டளையாக) அமைவதற்கென்று நாம் விரும்பும் குணத்தைப் பெற்றிருப்பதாகப் பார்த்தோம். ஒரு மாற்றத்தில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்களிலும், அதன் சுற்றுச் சூழ்நிலையிலும் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் நேர்க்குறி பெற்றிருப்பின் அவ்வினை மீட்சியிலாத் தன்மையுடையதாகும். நேர்க்குறி உடைய ΔS பெற்ற ஒரு வினை தன்னியல்பாக நடந்தாலும் நடக்கலாம் (அல்லது நடக்காமலும் போகலாம்); எதிர்க்குறி உடைய (மொத்த) ΔS பெற்ற ஒரு வினை தன்னியல்பாக நடக்கவே நடக்காது.

இவ்வாறாக, வேதி வெப்ப இயக்கவியலில் நமது தலையாய குறிக்கோளை நாம் கோட்பாட்டளவில் அடைந்துவிட்டோம் எனலாம். அதாவது தன்னியல்புத் தன்மைக்கான விதிக் கட்டளை (கோட்பாட்டளவில்) உருவாக்கப்பட்டுவிட்டது. அப்படியிருந்தும், நடைமுறைத் தேவைகளைப் பொறுத்தவரை, பொதுவாக நோக்குமிடத்து, இந்த உரைகல் இதே வடிவத்தில் வசதியானதாகப் படவில்லை. ஏனெனில், அது சுற்றுச் சூழ்நிலை, தலையாய முக்கியத்துவமுடைய ஈடுபடும் பொருள்கள், ஆகியவற்றின் குணங்களை அறிந்திருக்க வேண்டிய தேவையை ஏற்படுத்தி விடுகிறது. இந்த உரைகல்லை, சுற்றுச் சூழ்நிலை

யுடன் நேரடியாக ஈடுபடத் தேவையற்ற வகையில் மாற்றியமைத்துவிடின், இது மேலும் பயனுடையதாகிவிடும். இதற்கான பல்வேறு முயற்சிகளுக்குப் பிறகு ஒரு தகுந்த உருமாற்றம் கையாளப்பட்டது. இதன்படி, கட்டற்ற ஆற்றல் சார்புகள் எனப்படும் சில புதிய வெப்ப இயக்கச் சார்புகள் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டன. இந்தக் கட்டறு ஆற்றல் சார்புகள் தன்னியல்புத் தன்மைக்கான உரைகல்லாகப் பணியாற்றுவதைத் தவிர வேறு சில பயனுள்ள குணங்களையும் பெற்றிருக்கின்றன; அதாவது: அவை சமநிலை வினைகளிலிருந்து பெறக்கூடிய உச்ச விளைச்சல்களை முன்னுரைக்கின்றன; மேலும், குறிப்பிட்ட ஒரு மாற்றத்திலிருந்து பெற இயலும் உச்ச அளவு வேலையையும் அவை முன்கூட்டியே தருகின்றன.

வரையறைகள்

பொதுவாக இரண்டு கட்டில்லா (கட்டறு—பயனுறு) ஆற்றல் சார்புகள் வழக்கிலிருக்கின்றன. A எனப்படும் ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) கட்டறு ஆற்றல் தொடர்பு

$$A = E - TS \tag{7·1}$$

எனவும்,

G (அல்லது F) எனப்படும் கிப்ஸ் (Gibbs) கட்டறு ஆற்றல்

$$G = H - TS \tag{7·2}$$

எனவும் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

அநேக வேதித் தீர்வாய்வுகளில், கிப்ஸ் கட்டறு ஆற்றலே பெரிதும் பயனளிப்பதாக உள்ளது. இதற்கான காரணங்களை நாம் விரைவில் தெளிவாக உணரலாம். கிப்ஸ் கட்டறு ஆற்றலே அடிக்கடி பயன்படுவதால், இதனை, முதல் சொல் இல்லாமல் வெறும் கட்டறு ஆற்றல் என அழைப்பது பழக்கமாகிவிட்டது. நாமும் இவ்வழக்கத்தையே பின்பற்றுவோம்.

வரையறைகளின் பின்விளைவுகளும் வருவிக்கப்பட்ட தொடர்புகளும்

கட்டறு ஆற்றல் ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பு

G, A ஆகிய இரண்டும் வெளிப்படையான எளிய சமன்பாடுகளாலேயே வரையறுக்கப்படுகின்றன. இவை, அமைவின் நிலையமைவின்மீது மட்டுமே சார்ந்துள்ள மாறிகளின் வாயிலாக

வரையறுக்கப்படுவதால், இப்புதிய சார்புகள் இரண்டும் வெப்ப இயக்க குணங்களே ஆகின்றன. ஆகவே அவற்றின் வகைக் கெழுக்கள் சரித்தன்மையுடையனவாகி விடுகின்றன. எனவே நாம்,

$$\oint dG = O \tag{7·3}$$

$$\oint dA = O \tag{7·4}$$

என்ற வெளிப்பாடுகளை எழுதலாம்.

G, A இரண்டிற்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு

இச்சார்புகளின் வரையறைகளிலிருந்து பின்வரும் தொடர்புகளை நாம் தெளிவாக அறியலாம்:

$$G = H - TS$$

$$= E + PV - TS$$

$$= E - TS + PV \tag{7·5}$$

$$= A + PV \tag{7·6}$$

சமவெப்பச் சூழ்நிலைக்கான கட்டறு ஆற்றல் சார்புகள்

வேதித் தீர்வாய்வுகளில், மாரு வெப்பநிலையில் நிகழும் மாற்றங்கள் அதிகமான கவனத்திற்குகந்தவை. நிலைத்த வெப்பநிலைகளில் நிகழும் அறுதியிட்ட மாற்றங்களுக்கு சமன்பாடு (7.2)-ஐ

$$\begin{aligned}\Delta G = G_2 - G_1 &= (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= H_2 - H_1 - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) \\ &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned} \tag{7·7}$$

என எழுதலாம்.

இதேபோல, ஒரு நுண்ணளவு மாற்றத்திற்கு, சமவெப்பச் சூழ்நிலைகளில் ($dT = O$),

$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$= dH - TdS \qquad (7{\cdot}8)$$

எனலாம்.

இதே பாங்கில் A-க்கான சமன்பாடுகளையும்,

$$\triangle A = \triangle E - T\triangle S \qquad (7{\cdot}9)$$

$$dA = dE - TdS \qquad (7{\cdot}10)$$

என எழுதலாம்.

முழு வகைக்கெழுக்களுக்கான சமன்பாடுகள்

இரண்டு கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான செய்முறை ஒன்றுகவே இருப்பதால், நாம் கிப்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் G-க்கான வருவித்தலை மட்டும் விவரமாக ஆய்வோம்.

சமன்பாடு (7·2)-இன் வரையறையிலிருந்து தொடங்கின்,

$$G = H - TS \qquad (7{\cdot}2)$$

எனலாம். இதன் வகைக்கெழு காணின்,

$$dG = dH - TdS - SdT \qquad (7{\cdot}11)$$

ஆகும். ஆனல்,

$$H = E + PV \qquad (3{\cdot}1)$$

ஆகும். இதிலிருந்து,

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad (3{\cdot}3)$$

எனப் பெறுகிறோம். ஆகவே dG-க்கு, dH-ஐப் பதிலிடின்

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad (7{\cdot}12)$$

என ஆகிறது.

இயந்திர வேலை (அதாவது PdV வேலை) தவிர மற்றெந்த வேலையும் செய்யாத ஓர் அமைவை அல்லது ஒரு பொருளை ஆயின், dE-க்குப் பதிலாக, முதல் விதியிலிருந்து

$$dE = DQ - PdV \qquad (7.13)$$

எனப் பதிலீடு செய்யலாம். அப்போது,

$$dG = DQ + VdP - TdS - SdT \qquad (7\cdot14)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

G-யில் ஏற்படும் மாற்றம், ஏதேனும் ஒரு மீள் தன்மையுள்ள மாற்றத்திற்குரியதெனின், என்ட்ரபிக்கான வரையறையை,

$$dS = \frac{DQ}{T} \qquad (6\cdot5)$$

எனத் தரலாம். இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

$$DQ - TdS \qquad (7.15)$$

என்றாகும். இதனைச் சமன்பாடு (7.14)-இல் பொருத்தினால்,

$$dG = VdP - SdT \qquad (7\cdot16)$$

என ஆகும்.

இதே முறையை முழுதுமாகப் பின்பற்றுவதன் மூலம் ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் கட்டறு ஆற்றலுக்கான முழு வகைக் கெழுவையும்,

$$dA = -PdV - SdT \qquad (7.17)$$

என வருவிக்கலாம்.

கட்டறு ஆற்றலின் அழுத்த, வெப்பநிலைக் குணகங்கள்

சமன்பாடு (7.16)-ஐ ஆயின், நாம் ஒன்றைத் தெளிவாகத் தெரிந்து கொள்ளலாம். அதாவது, வெப்பநிலையை மாறாமல் வைப்பின், வெளிப்பாட்டின் வலப்பக்கமுள்ள இரண்டாவது எண்கூறு மறைந்துவிடும்; கிடைக்கும் சமன்பாட்டை சற்று மாற்றி அமைப்பின்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad (7\cdot18)$$

என ஆகிறது.

ஆக, ஒரு பொருளின் கட்டறு ஆற்றலின் அழுத்தக் குணகம், அப்பொருளின் பருமன்மீது நேரடியாகச் சார்ந்திருக்கிறது என அறிகிறோம்.

பெரும்பாலும், ஒரு வேதி வினையின் G-யைவிட, அதன் ΔG, அழுத்தத்தைப் பொறுத்து எவ்விதம் மாறுபடுகிறது என்றே நாம் அறிய விரும்புகின்றோம். இதற்குத் தேவையான தொடர்பை சமன்பாடு (7·18)-இலிருந்து சுலபமாகப் பெறலாம். ஒரு திட்டமான (definite) தொடர்பைப் பெற, ஒரு குறிப்பிட்ட வேதி வினையைக் கருத்தில் கொள்வோம். அதனை ஓர் எளிய சமன்பாட்டு வடிவத்தில்,

$$A+B = C+D \tag{7·19}$$

என எழுதலாம். இதில் அடங்கிய ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் (7·18)-க்கியைந்த சமன்பாடுகளை எழுதின்,

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial P}\right)_T = V_A \tag{7·20}$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial P}\right)_T = V_B \tag{7·21}$$

$$\left(\frac{\partial G_C}{\partial P}\right)_T = V_C \tag{7·22}$$

$$\left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T = V_D \tag{7·23}$$

எனக் கிடைக்கும்.

வினைபடு பொருள்களுக்கான அழுத்தக் குணகங்களை, வினைபொருள்களுடையனவற்றிலிருந்து கழித்தால், நமக்கு வேண்டிய தொடர்பு கிடைக்கிறது.

$$\left(\frac{\partial G_C}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_A}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_B}{\partial P}\right)_T = V_C + V_D - V_A - V_B \tag{7·24}$$

அல்லது,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad (7{\cdot}25)$$

என்ருகிறது.

இனி, கட்டறு ஆற்றலின் வெப்பநிலைக் குணகத்தைப் பற்றிக் கவனிப்போம். அழுத்தக் குணகத்திற்கான வகைக் கெழுவை வருவிக்க நாம் முன்பு பயன்படுத்திய அதே முறையை இங்கும் நாம் பின்பற்றலாம்.

சமன்பாடு (7.16)-இன்படி அழுத்தம் மாருமல் வைக்கப் படின், வலப்பக்கம் உள்ள முதல் எண்கூறு அருகிவிடும் (vanish). அப்போது கிடைக்கும் வெளிப்பாட்டைச் சற்று மாற்றி அமைப்பின்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (7{\cdot}26)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்துடன் (ΔG) நிகழும் ஒரு வேதி மாற்றத்திற்கு, இதே போன்ற முறையைச் சமன்பாடுகள் (7·19) முதல் (7·25) வரை பின்பற்றி,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \qquad (7{\cdot}27)$$

எனப் பெறலாம். ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் வருவித்தல்களையும் இதுபோன்றே நிகழ்த்தின் நமக்குப் பின் வரும் முடிவுகள் கிடைக்கின்றன.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \qquad (7{\cdot}28)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial V}\right)_T = -\Delta P \qquad (7{\cdot}29)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (7{\cdot}30)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \qquad (7\cdot31)$$

கொண்டுகொடுப்புத் தொடர்பிலிருந்து (Reciprocal Relations) பெறப்படும் சமன்பாடுகள்

கட்டறு ஆற்றல் $G\,(T, P)$ ஒரு வெப்ப இயக்கப் பண்பாதலால், அதாவது dG ஒரு சரித்தன்மை வாய்ந்த வகைக் கெழுவாதலால் கொண்டு கொடுப்புத் தொடர்பு இதற்குப் பொருந்தி வரவேண்டும். ஆக,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \qquad (7\cdot32)$$

என நாம் எழுதலாம்.

மேலும்,

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial G}{\partial T} \qquad (7\cdot33)$$

ஆகும். ஆனல் முந்தைய ஆய்வுகளிலிருந்து,

$$dG = VdP - SdT \qquad (7\cdot16)$$

எனப் பார்த்திருக்கிரும். (7.16), (7.32) இரண்டையும் ஒப்பு நோக்கின்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad (7\cdot18)$$

என ஆகிறது. மேலும்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (7\cdot26)$$

ஆகவே,

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad (7\cdot34)$$

அல்லது,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad (7{\cdot}35)$$

என ஆகும். இதே போன்ற முறையைப் பின்பற்றி, சார்பு A–வுக்கும்

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (7{\cdot}36)$$

என நாம் காட்டலாம்.

வேதிமாற்றத்தின் இயல்பைக்காட்டும் உரைகல்கள் (விதிக்கட்டளைகள்)

கட்டறு ஆற்றல் சார்புகளின் வரையறைகளையும், அவற்றின் குணங்களை வெளிப்படுத்தும் சில பயனுள்ள சமன்பாடுகளின் வருவித்தல்களையும் இதுவரை ஆய்ந்தோம். இனி நமது முக்கியமான குறிக்கோள் பற்றிச் சற்றுக் கவனிப்போம். அதாவது கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தையும், இயற்பியல் அல்லது வேதியியல் மாற்றங்களின் தன்மையையும் எவ்வாறு இணைக்கலாம் என்பதற்கான அடிப்படைகளை நாம் இனி ஆயப் புகுவோம். இதன்மூலம் ஒரு மாற்றத்தின் ΔG–க்கும், அதன் தன்னியல்புத் தன்மைக்குமான தொடர்பை நாம் காண விழைகின்றோம்.

சமநிலைக்கான விதிக் கட்டளைகள்

மாறா அழுத்தத்திலும் வெப்ப நிலையிலும் :

ஒரு நிலைத்த வெப்ப நிலையில் சமநிலையில் உள்ள பொருள் அடங்கிய ஒரு தொகுதியைக் கருதுவோம். இதனை, சுற்றுச் சூழ்நிலையின் (படம் 7.1) மாறா அழுத்தம் தவிர மற்றெந்த வெளிவிசைக்கும் உட்படாமலிருக்கும்படி செய்வோம். பொருள்கள், அவற்றின் சுற்றுச் சூழல்கள் இரண்டிற்கும்

$$\Delta S_{\text{தனித்த அமைவு}} = 0 \qquad (7{\cdot}37)$$

என நாம் எழுதலாம். ஏனெனில் முன்பொரு அத்தியாயத்தில் நாம் முடிவாகக்கண்டதுபோல, சமநிலையில் உள்ள ஒரு தனித்த அமைவின் என்ட்ரபி மாற்றம் பூச்சியம் ஆகும்.

ஆனால்,

$$\Delta S_{\text{தனித்த அமைவு}} = \Delta S_{\text{பொருள்கள்}} + \Delta S_{\text{சு. சூழல்}} = O \qquad (7\cdot38)$$

ஆகும். மேலும்,

$$\Delta S_{\text{சு. சூழல்}} = -\Delta S_{\text{பொருள்கள்}}$$

$$= \frac{-Q_{\text{பொருள்}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{பொருள்}}}{T} \qquad (7\cdot39)$$

ஆகும். இதில், கடைசி இரண்டு சமானங்களும், வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றின் மாறுத் தன்மையால் விளைந்தவை. இதன் விளைவாக, சமன்பாடு (7.38)-ஐ

$$\Delta S_{\text{பொருள்}} - \frac{\Delta H_{\text{பொருள்}}}{T} = O \qquad (7\cdot40)$$

என மாற்றி எழுதலாம்.

அல்லது

$$T\Delta S - \Delta H = -\Delta G_{P,T} = O \qquad (7\cdot41)$$

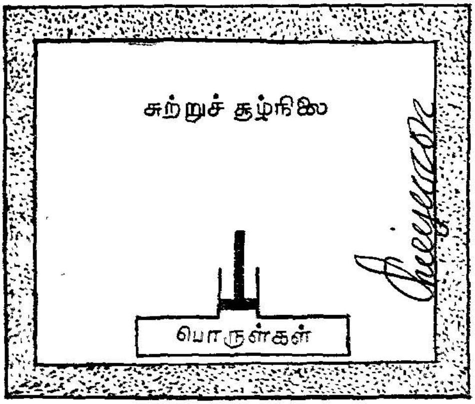
ஆகும். இங்கு ΔS, ΔH, ΔG என்பவை பொருள்களுக்கு மட்டுமே உரிய மாற்றங்களைக் குறிக்கின்றன; அவை சுற்றுச் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்திருப்பதில்லை.

நாம் நுண்ணளவு மாற்றத்திற்குரிய வடிவமான சமன்பாடு (8-40)-இலிருந்து தொடங்கியிருப்பின்,

$$dS_{\text{தனித்த அமைவு}} = O \qquad (7\cdot42)$$

ஆகும்.

(7.38) முதல் (7.40) வரையுள்ள சமன்பாடுகளுக்கியைந்த படிகளின் மூலம்,



படம் 7·1

ஒரு தனித்த அமைவை உருவாக்கும் பொருள்களும் சுற்றுச் சூழ்நிலையும்

$$dG_{P, T} = O \qquad (7{\cdot}43)$$

என நிரூபித்திருக்கலாம்.

சமன்பாடு (7.43) ஓர் இயல்பான, உண்மையான எடுத்துக் காட்டைப் பொறுத்தவரை என்ன உட்பொருள் உடையது எனப் பார்ப்போம். (படம் 7.1)-இல் காட்டப்பட்டுள்ள கொள் கலத்தினுள் நீரிய ஆவியுடன் சமநிலையில் உள்ள சிறிதளவு நீர் இருப்பதாக எடுத்துக் கொள்வோம். வெப்பநிலை மாறுமல் நிலையாக இருக்கட்டும். இச்சமநிலையை

$$\underset{(\text{திர})}{H_2O} = \underset{(\text{வாயு})}{H_2O} \qquad (7{\cdot}44)$$

என எழுதலாம். எடுத்துக்கொண்ட $H_2O_{\text{வாயு}}$ -வின் மோல்களின் எண்ணிக்கையை n என வைப்போம். புறவெளிக் குணங்களான G, V ஆகியவை கொள்கலத்தின் மொத்தக் கட்டறு ஆற்றலையும், மொத்தப் பருமனையும் குறிப்பதாகக் கொள்வோம். சமன்பாடு (7·43)-இன்படி சமநிலை நிறுவப்பட்டிருப்பின்,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P, T} = O \qquad (7{\cdot}45)$$

ஆகும்.

சமன்பாடு (7.41)-ஐ வருவிக்கும்போது, எளிமைக்காக, பேரளவு மாற்றம் முழுமைக்கும், அழுத்தமும் வெப்ப நிலையும் மாருமலிருந்தன என நாம் புனைந்து கொண்டோம். உண்மையில் மாற்றத்தின் துவக்கத்திலிருந்த அதே வெப்பநிலையும், அழுத்தமும் அதன் இறுதியிலும் இருந்தாக வேண்டும் என்பது அவசியமானதொரு நிபந்தனையாகிறது. ஏனெனில் ΔG, அமைவின் துவக்க இறுதி நிலையமைவுகளை மட்டுமே பொறுத்தது. ஆகவே சமவெப்ப, சமஅழுத்த மாற்றத்தின் ΔG பூச்சியம் ஆனுல், அதே இறுதிநிலைப் புள்ளிகள் பெற்ற மற்றெந்தப் பாதைக்கும் அது பூச்சியமாகவே இருக்கும்.

இவ்வாருக, நாம் ஓர் இயற்பியல் அல்லது வேதியியல் சமநிலைக்கான ஓர் எளிய விதிக்கட்டளையைப் பெற்று விட்டோம். சமநிலையில் உள்ள அமைவு ஒன்று, சுற்றுச் சூழ்நிலையின் அழுத்தத்தைத் தவிர மற்றெந்த வெளி விசைக்கும் உட்படாததாக இருக்கட்டும். அப்போது, துவக்க வெப்பநிலை அழுத்தங்கள், இறுதி வெப்பநிலை அழுத்தங்களுடன் சமமாகி விடுமாறு நிகழும் எந்த மாற்றத்திற்கும், கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் பூச்சியம் ஆகும்.

சமன்பாடு (7·41)-ஆல் வெளியிடப்பட்ட இந்தப் புதிய விதிக் கட்டளையில், சுற்றுச் சூழ்நிலை பற்றி எதுவும் குறிப்பிடப்படவில்லை. இவ்வாருக, என்ட்ரபி விதிக் கட்டளையின் ஓர் இடர்ப்பாட்டை (difficulty) நாம் ஒருவாருகக் கடந்து விட்டதாகக் கொள்ளலாம். ஆனுல் உண்மையில் நாம் செய்தது என்ட்ரபி விதிக்கட்டளைக்கான ஒரு பதிலீடேயாகும். இவ்விதிக் கட்டளை, நிலைத்த குறிப்பிட்ட பருமனும் உள்ளக ஆற்றலும் உடைய ஒரு தனித்த அமைவுக்கு வசதியாகப் பொருத்தக்கூடியது. ஆனுல் நமது புதிய விதிக் கட்டளை, வேதியியல் அல்லது இயற்பியல் மாற்றத்திற்கு, மேலும் பொதுவான சூழ்நிலைகளில், அதாவது குறித்த வெப்ப நிலையிலும் அழுத்தத்திலும் உள்ள அமைவுக்குப் பொருத்தக்கூடிய ஒன்ருகும்.

இப்போது குறித்துக் காட்டப்பட்ட சூழ்நிலைகளில் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தையும் ஆய்வோம். வெப்பநிலை மாருமலும், செயல்முறை மீள் தன்மையுடையதாகவும் இருப்பதால்,

$$dA'_{P,T} = dE - TdS = DQ - PdV - TdS = TdS - PdV - TdS \quad (7{\cdot}46)$$

என எழுதலாம். அல்லது,

$$dA_{P,\,T} = -PdV \qquad (7{\cdot}47)$$

ஆகும். மேலும்,

$$\Delta A_{P,\,T} = -P\Delta V \qquad (7{\cdot}48)$$

ஆகும். PdV எனும் அளவு சமநிலையில் இருக்கும் அமைவின் நுண்ணளவு மாற்றத்தின் போது, அழுத்தும் வளிமண்டலத்தைப் பின்னுக்கி நகர்த்தத் தேவையான வேலையாகும். அப்போது $\Delta A_{P,\,T}$ என்பது பேரளவு மாற்றத்திற்கான வேலையின் எதிர்க் குறி பெற்ற அளவாகும்; அதாவது அது $-P\Delta V$ ஆகும்.

மாரு வெப்ப நிலையிலும், பருமனிலும்:

வேதி மாற்றங்களில் ஈடுபடும் மற்றொரு வகைச் சூழ்நிலைத் தொகுதிகள், குறித்த பருமன், மாரு வெப்பநிலை ஆகும். இத்தகைய நிலைமைகளில், A எனும் சார்பே சமநிலைக்கான மிகப் பொருத்தமான விதிக்கட்டளையாகிவிடுகிறது. சமன்பாடு (7·41)-ஐ வருவிக்க நாம் பயன்படுத்தியதைப் போன்ற முறை றைக் கொண்டு,

$$\Delta A_{V,\,T} = O \qquad (7{\cdot}49)$$

என நாம் காட்டலாம். இதேபோல, சமநிலையில் உள்ள ஒரு பொருள் தொகுதிக்கு, சமன்பாடு (7·45)-க்கியைந்த ஒரு சமானம் பொருந்தும் என நாம் எளிதில் நிறுவலாம்.

ஆகவே,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,\,T} = O \qquad (7{\cdot}50)$$

ஆகிறது.

தன்னியல்புக்கான விதிக்கட்டளைகள்

சமநிலைக்கான விதிக்கட்டளைகளை நிறுவியபின், மாற்றங்கள் தன்னியல்பாக நடக்கும்போது ΔG, ΔA ஆகியவற்றின் தன்மையை நாம் ஆயப்புகலாம்.

மாறு அழுத்தத்திலும் வெப்ப நிலையிலும்:

மீண்டும், மாறு அழுத்தத்திலும் வெப்ப நிலையிலும் உள்ள பல பொருள்கள் அடங்கிய ஒரு தொகுதியை எடுத்துக் கொள்வோம். ஆனால் இச்சமயம் மாற்றம் தன்னியல்பாக நடக்கக் கூடியதாக இருக்கும். முன்போலவே, பொருள்களின் மீதான ஒரே கட்டுப்பாடு சுற்றுச் சூழ்நிலை தரும் மாறு அழுத்தம் மட்டுமே ஆகும். அதாவது அமைவில், மின் வேலை போன்ற எந்த ஒரு பயன்தரு வேலையும் செய்யப்படவில்லை. ஒரு வேதியியலாரின் தலையாய விருப்பத்திற்குகந்தவை அத்தகைய சூழ்நிலைகளே. ஏனெனில் வெளிக் காற்றுடன் தொடர்பு கொண்ட உபகரணத்தில், அதாவது மாறு அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப்படும் வினையின் இயலும் தன்மைபற்றிய தகவலையே அவர்கள் பெரிதும் நாடுகின்றனர்.

படம் (7·1)-ஐ நோக்கின், அதன்படி ஒரு தன்னியல்பு வினை நிகழக்கூடும். ஆதலால்

$$\Delta S_{\text{தனித்த அமைவு}} = \Delta S_{\text{பொருள்}} + \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} > 0 \quad (7{\cdot}51)$$

எனக் கூறலாம். மேலும்

$$Q_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -Q_{\text{பொருள்}} \quad (7{\cdot}52)$$

ஆகும். மாற்றம் மாறு அழுத்தத்திலும், மாறு வெப்பத்திலும் நிகழ்வதால்

$$\Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} = -\frac{Q_{\text{பொருள்}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{பொருள்}}}{T} \quad (7{\cdot}53)$$

ஆகும். ஆகவே ஒரு தன்னியல்பு வினைக்கு

$$\Delta S_{\text{பொருள்}} - \frac{\Delta H_{\text{பொருள்}}}{T} > 0 \quad (7{\cdot}54)$$

அல்லது

$$\Delta G_{P,T} < 0 \quad (7{\cdot}55)$$

என எழுதலாம்.

இங்கு $\triangle G$ பொருள்களை மட்டுமே குறிக்கின்றன; சூழ்நிலைகளை அல்ல.

இவ்வாறாக, மாறா அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் உள்ள, சுற்றுச் சூழ்நிலை அழுத்தத்துக்கு மட்டுமே உட்பட்டு நிகழ்கிற ஒரு தன்னியல்பு மாற்றத்திற்கு, அதில் பங்கேற்கும் பொருள்களின் கட்டறு ஆற்றல குறைய வேணடும். இவ்வாறாக, சமன்பாடு (7·41)-க்கான ஒரு நிரப்பு (complementry) விதிக் கட்டளையை நாம் பெற்றிருக்கிறோம்.

மாறும் பருமனிலும் வெப்பநிலையிலும்:

மேற்கண்ட சமன்பாடு (7·55)-ஐ வருவிக்க நாம் பின்பற்றியதைப் போன்ற முறையைப் பின்பற்றி, மாறுவெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் உள்ள, சுற்றுச் சூழ்நிலையின் அழுத்தம் மட்டுமே ஒரு கட்டுப்பாடாகக் கொண்ட ஒரு தன்னியல்பு அமைவுக்கு,

$$\triangle A_{V,T} < O \qquad (7{\cdot}56)$$

என நாம் எளிதில் காட்டலாம்.

வினைவெப்பம் தன்னியல்புக்கான ஒரு தோராயமான விதிக் கட்டளை

நீண்ட நாட்களாக, எத்தகைய உண்மையான விதியின் ஆதாரமுமின்றி இப்படி ஓர் எண்ணம் நிலவி வந்தது: அதாவது கொடுத்துள்ள ஒரு வினைக்கான எந்தல்பி மாற்றம் எதிர்க்குறி உடையதாக இருப்பின், அதாவது மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பம் வெளிவிடப்படும் எனில், மாற்றம் தன்னியல்பாக நிகழமுடியும். இவ்விதி பல வினைகளுக்குச் சரிபார்க்கப்பட்டது. அப்படியிருப்பினும், இதற்கு அநேக விதிவிலக்குகள் அறியப்பட்டன. ஒன்று முந்தைய அத்தியாயத்தில் சுட்டிக்காட்டப்பட்டது.

எந்த நிலைமைகளில், அல்லது எத்தகைய நிபந்தனைகளுக்குட்பட்டு, எந்தல்பி மாற்றத்தைத் தன்னியல்புத் தன்மைக்கு ஒரு விதிக்கட்டளையாகக் கொள்ளலாம் எனக் காண்பது சற்றுச் சுவையானது. நாம் ஆய்பவை பெரும்பாலும் சமவெப்பச் செயல்முறைகளாதலால், மாறா வெப்பநிலையில், கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தரும் சமன்பாடாக (7·7)-ஐ எடுத்துக் கொள்ளலாம். இவ்வெளிப்பாட்டிலிருந்து நாம் தெரிந்து கொள்வது, $T\triangle S$, $\triangle H$-உடன் ஒப்பிடும்போது சிற்றளவுடையதாக இருப்பின் $\triangle H$-க்கும், $\triangle G$-க்கும் இடையில் சிறிதளவு

வேறுபாடே இருக்கும் என்பதாகும். பொதுவாக $T\Delta S$, சில ஆயிரம் கலோரிகள் மதிப்புடையதாக இருக்கும். அப்போது ΔH போதுமான அளவு பெரிதாக இருப்பின் ஒருவேளை 10 கி. காலரிக்கு மேல் இருப்பின், ΔH-இன் குறியும், ΔG-யின் குறியும் ஒன்றேயாக இருக்கும். ஒப்பிடும் போது உயர்மதிப் புடைய அத்தகைய வினை வெப்பங்களுக்கு (மாரு அழுத்தத் தில்) ΔH, தன்னியல்புத் தன்மைக்கு ஒரு நம்பத் தகுந்த விதிக் கட்டளையாகிறது. ஏனெனில் ΔH எதிர்க்குறி பெற்றிருப்பின், அடிப்படை விதிக்கட்டளையான ΔG, ஒருவேளை எதிர்க்குறியும் கூடப் பெற்றிருக்கலாம். என்ருலும், ΔH ஓர் அடிப்படை விதிக் கட்டளை அல்ல என்பதை நாம் உணர்தல் வேண்டும். அதன் குறி அடிப்படையில் பெறப்படும் முடிவான தீர்ப்புகள், குறிப் பாக, ஈடுபட்டுள்ள அளவு சிறிதாக இருக்கும்போது, அநேக மாகத் தவருனவையாகவே இருக்கலாம்.

கட்டறு ஆற்றலும் சமநிலை மாறிலியும்

முந்தைய பிரிவில், கட்டறு ஆற்றல்கள் சமநிலைக்கான விதிக்கட்டளைகளாகவும், மாற்றங்களின் தன்னியல்புத்தன் மைக் காட்டிகளாகவும் பணியாற்றுகின்றன என நிறுவினேம். இவ்வாருக, ΔG-யின் குறியிலிருந்து, கொடுத்துள்ள மாற்றம் தன்னியல்பாகச் செல்லுமா, செல்லாதா என முன்னுரைப்பது சாத்தியமாகிறது. மேற்கொண்டு ஆயும்போது, ΔG மேலும் அதிகமான தகவல்களைக் கொடுக்கவல்லது எனத் தெரிகிறது. குறிப்பாகச் சொல்லுமிடத்து, சில குறித்த நியமச் சூழ்நிலை களில், கொடுத்துள்ள ஒரு வினைக்கு, கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத் திலிருந்து சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட இயலும்; என்ருலும், முதலில் நமது நியமச் சூழ்நிலைகள் என்ன என்பதை நாம் வரையறுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

வரையறைகள்

கொடுத்துள்ள வினையின் ΔG, வினைபடு பொருள்கள் வினைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் நிலைமைகளைப் பொறுத் துள்ளது என்பது தெளிவு. வேதி மாற்றங்களின் கட்டறு ஆற்றல் மாற்ற மதிப்புகளை நாம் அட்டவணை வாயிலாகத் தர வேண்டுமெனில், இந்த ΔG குறிப்பிடும் சில நியமச் சூழ் நிலைகள் பற்றி ஒரு பொது ஒப்புதல் மேற்கொள்வது அவசியமா கிறது. ஏனெனில் ஒரே சூழ்நிலைகளுக்கு நோக்கீடு செய்யப் படாத இரண்டு பொருள்களுக்கான கட்டறு ஆற்றல் மதிப்புகளை அட்டவணைப்படுத்துதல் பொருளற்றது. மரபு வழியாக ஒப்புக்

கொள்ளப்பட்ட நியமநிலைகள் அட்டவணை (7·1)-இல் தரப் பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 7·1

வினைகளின் கட்டறு ஆற்றல்களுக்கான நியம நிலைகள்

திண்மத்திற்கான நியமநிலை	குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்கும் தூய திண்மம்.
திரவத்திற்கான நியமநிலை	குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்கும் தூய திரவம்.
வாயுக்கான நியமநிலை	புனைவியல் வாயுக்கான நியமநிலை

நியமநிலைகள் தவிர, பொருள்கள் உருவாதலின் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தைப்பற்றியும் ($\Delta Gf°$) நாம் சிலசமயம் பேசுகிறோம். இந்த அளவைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம் அது, எல்லாப் பொருள்களும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் இருக்கும் போது, நியமநிலைமைகளில் உள்ள தனிமங்களிலிருந்து நியமநிலையில் உள்ள வேறு பொருள் உருவாகும் போது உடன்விளையும் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றமாகும். எடுத்துக் காட்டாக, CO_2-வின் உருவாதல் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் பின்வரும் வினையைக் குறிப்பிடுகிறது.

$$\underset{\text{(க்ராஃபைட், 1 வ.ம.)}}{C} + \underset{\text{(வா, 1 வ.ம.)}}{O_2} = \underset{\text{(வா, 1 வ.ம.)}}{CO_2}$$

$$\Delta G = \Delta Gf° = -94{,}2598 \text{ கி. காலரி மோல}^{-1} \quad (7·57)$$

$\Delta Gf°$ எந்தத் தனிமத்திற்கும் பூச்சியம் ஆகும் என்ற நமது வரையறையின் விளைவே யேற்காணும் சமன்பாடாகும்.

நாம் எந்த ஒரு வினைக்கும் நியம கட்டறு ஆற்றல் பற்றியும் பேசலாம். இந்த அளவாவது, நியமநிலைகளில் உள்ள வினைபடு பொருள்கள், நியமநிலைகளில் உள்ள விளைபொருள்களாக மாறும்போது உடன்விளையும் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றமாகும்.

கட்டறு ஆற்றல் ஒரு வெப்ப இயக்கக் குணம் ஆதலாலும், ஆகவே அது, வேதிமாற்றம் நிகழ்த்த நாம் பின்பற்றிய பாதையைப் பொறுத்ததல்ல ஆதலாலும், நாம் எளிய கூட்டல் விதிகள் மூலம்,

$$\Delta G^{\circ} = \underset{\text{வினைபொருள்கள்}}{\sum \Delta Gf^{\circ}} - \underset{\text{வினைபடுபொருள்கள்}}{\sum \Delta Gf^{\circ}} \quad (7{\cdot}58)$$

என எளிதில் நிருபிக்கலாம்.

ΔG°-க்கும் சமநிலை மாறிலிக்குமுள்ள தொடர்புகள்

ΔGf°-க்குத் தேவையான வரையறையை நிறுவியபின், ஒரு வினையின் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தையும் அதன் சமநிலை மாறிலியையும் இணைக்கும் முக்கியமான தொடர்பை வருவிக்கப் புகுவோம். தற்போதைக்கு, நமது ஆய்வை தூய புனைவியல் வாயுக்கள், மாசற்ற திரவங்கள், திண்மங்கள் ஆகிய வற்றுடன் நிறுத்திக் கொள்வோம்; ஏனெனில், இயல்பு வாயுக்களின் கட்டறு ஆற்றல் சார்புகளுக்கான வடிவத்தை நிறுவும் நிலையில் நாம் இப்போது இல்லை.

சமன்பாடு (7·15) ஒரு நிலைத்த வெப்பநிலையில் ($dT=0$),

$$dG = VdP \quad (7{\cdot}59)$$

என்றாகிவிடுகிறது என நாம் உணர்ந்தால், ஒரு புனைவியல் வாயுவின் சமவெப்ப விரிவுக்கான கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தைப்பெற நாம் ஒரு சமன்பாட்டை சுலபமாக வருவிக்கலாம். ஒரு புனைவியல் வாயுவுக்கு,

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (7{\cdot}60)$$

ஆகும். எனவே,

$$dG = \frac{nRT}{P}\, dP \quad (7{\cdot}61)$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (7{\cdot}62)$$

என்றுகிறது. இவ்வெளிப்பாடு பின்வரும் வருவித்தலுக்கு மிகவும் முக்கியமானது. ஒரு வேதி மாற்றத்தை,

$$\underset{(\text{வா},\ P_A)}{aA} + \underset{(\text{வா},\ P_B)}{bB} = \underset{(\text{வா},\ P_C)}{cC} + \underset{(\text{வா},\ P_D)}{dD} \qquad (7{\cdot}63)$$

என்றவாறு குறிப்பிடுவோம். இங்கு சிறிய எழுத்துகள் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பிடுகின்றன.

தற்போதைக்கு ஒவ்வொரு பொருளும், கொடுத்துள்ள ஒரு பகுதி அழுத்தத்தில் ஒரு தூய புனைவியல் வாயுவாகக் கொள்ளப்படுகிறது. இவ்வினையுடன் வினையும் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் ΔG ஆக இருக்கட்டும். இவ்வினையின் ΔG°-ஐக் கணக்கிடுவதாக வைத்துக் கொள்வோம். அதற்காக, சமன்பாடு (7·63)-உடன் தகுந்த சமன்பாடுகளை நாம் சேர்க்க வேண்டும். அப்போது ஒவ்வொரு பொருளும் அதன் பகுதி அழுத்தத்திலிருந்து 1 வ. ம. அழுத்தத்திற்குச் செல்கிறது. பின்னர் இவ்வினைகளுடன் வினையும் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களை (7·63)-க்கான ΔG-யுடன் கூட்டுவதன் மூலம் நாம் வேண்டும் முடிவைப் பெறலாம். ஆக, நாம் பின் வருமாறு கூட்ட வேண்டும்.

$$\underset{(P_A)}{aA} + \underset{(P_B)}{bB} = \underset{(P_C)}{cC} + \underset{(P_D)}{dD} \qquad \Delta G \qquad (7{\cdot}63)$$

$$\underset{(P_A'=1)}{aA} = \underset{(P_A)}{aA};\ \Delta G = aRT\ln\left(\frac{P_A}{1}\right) \qquad (7{\cdot}64)$$

$$\underset{(P_B'=1)}{bB} = \underset{(P_B)}{bB};\ \Delta G = bRT\ln\left(\frac{P_B}{1}\right) \qquad (7{\cdot}65)$$

$$\underset{(P_C)}{cC} = \underset{(P_C'=1)}{cC};\ \Delta G = cRT\ln\left(\frac{1}{P_C}\right) \qquad (7{\cdot}66)$$

$$\underset{(P_D)}{dD} = \underset{(P_D'=1)}{dD};\ \Delta G = dRT\ln\left(\frac{1}{P_D}\right) \qquad (7{\cdot}67)$$

$$\underset{(P_A'=1)}{aA} + \underset{(P_B'=1)}{bB} = \underset{(P_C'=1)}{cC} + \underset{(P_D'=1)}{dD} \qquad (7{\cdot}68)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G + aRT \ln P_A + bRT \ln P_B + cRT \ln \left(\frac{1}{P_C}\right) + dRT \ln \left(\frac{1}{P_D}\right) \quad (7{\cdot}69)$$

சமன்பாடு (7·69)-ஐ மேலும் எளிதாக்கலாம். மடக்கை எண் கூறுகளை ஒருங்கு சேர்த்தால்

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G + RT \ln \frac{(P_A)^a \, (P_B)^b}{(P_C)^c \, (P_D)^d} \quad (7{\cdot}70)$$

என்றாகிறது. விகிதத்தைத் தலைகீழாக மாற்றியமைப்பின்

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G - RT \ln \frac{(P_C)^c \, (P_D)^d}{(P_A)^a \, (P_B)^b} \quad (7\ 71)$$

என ஆகும். சமன்பாடு (7·63)-இல் உள்ள அழுத்தங்கள் சமநிலை மதிப்புகளுக்கு இயைந்துவரின், நாம் சமவெப்ப சமப் பருமன் மாற்றங்களைக் கையாளுவதால், (அதாவது சுற்றுச் சூழ்நிலை தரும் அழுத்தம் மட்டுமே ஒரே கட்டுப்பாடு ஆகிவிடுவதால்,)

$$\Delta G = O \quad (7{\cdot}72)$$

ஆகும்.

சமநிலை அழுத்தங்களுக்கிடைப்பட்ட விகிதத்தை K என வரையறுப்போம். அப்போது

$$\left[\frac{(P_C)^c \, (P_D)^d}{(P_A)^a \, (P_B)^b}\right]_{\text{சமநிலை}} = K \quad (7{\cdot}73)$$

ஆகும்.

எனவே சமன்பாடு (7.71),

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (7{\cdot}74)$$

என்றாகும்.

K, ΔG°-இன் எதிர் மடக்கையுடன் விகித சமத்திலிருப்பதால், K ஒரு மாறிலியாக இருந்தாக வேண்டும். மேலும் ΔG° என்பது குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைமைகளுக்கான (பொருள்கள்

தத்தம் நியம நிலைமைகளில் இருக்கும்போது அது பெறும்) கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் ஆகும். K, பொதுவாக வெப்ப இயக்கச் சமநிலை மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது. அது உண்மையில் ஒரு மாறிலியாகும். வினையின் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் தெரிந்திருப்பின் அதன் எண்சார் மதிப்பை சமன்பாடு (7·74)-இலிருந்து விரைவில் கண்டு கொள்ளலாம். K சமநிலை அழுத்தங்களுக்கே குறிப்பிடப்படினும், அதனைச் சமன்பாடு (7·74)-இன் உதவியுடன், ஒவ்வொன்றும் தனித்தனியாக ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் உள்ள வாயுக்களுக்கிடையில் நிகழும் வினைக்கான ΔG° தரவுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

K வெப்பநிலை மீது பெற்றுள்ள சார்பு

ஒரே ஒரு வெப்பநிலையில் தரப்பட்ட ΔG° மதிப்பிலிருந்து, சமநிலை மாறிலி K-ஐக் கணக்கிடமுடியும். இதனுடன்கூட, K-ஐ வெப்ப நிலையின் சார்பாகவும் கணக்கிடக்கூடுமெனின், அது மிகவும் வரவேற்கத் தக்கதே. அப்போது மிகக் குறுகிய வெப்பநிலை இடைவெளிகளில் ΔG° மதிப்பை விரிவாக அட்டவணைப்படுத்தத் தேவையிராது. இதற்குத் தேவையான சார்புவழித் தொடர்பை வருவிக்க ΔG, ΔH இரண்டுக்குமிடைப்பட்ட ஒரு நேரடி (direct)த் தொடர்பு தேவைப்படுகிறது.

ΔG, ΔH இரண்டுக்கு மிடைப்பட்ட நேரடித் தொடர்பு

அடிப்படை வரையறையான

$$G = H - TS \qquad (7\cdot2)$$

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்தே தொடங்குவோம். இதிலிருந்து

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \qquad (7\cdot75)$$

எனப் பெறலாம். மாறு அழுத்தத்தில் இதனை வகைப்படுத்தின்,

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ \frac{G}{T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right)\right] - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$= H\left(\frac{\partial\,(1/T)}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad (7\cdot76)$$

இம் மூன்று எண்கூறுகளில் ஒவ்வொன்றையும் மேலும் சுருக்கிப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$H \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T}\right)_P \quad - \frac{H}{T^2} \qquad (7{\cdot}77)$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \qquad (7{\cdot}78)$$

$$dS_p = \frac{DQ_P}{T} = \frac{C_p\, dT}{T} \qquad (7{\cdot}79)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \qquad (7{\cdot}80)$$

சமன்பாடுகள் (7·77), (7·80) ஆகியவற்றைச் சமன்பாடு (7·76)–இல் பதிலிடின்

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad (7{\cdot}81)$$

என ஆகும்.

சமன்பாடு (7·25)-ஐ வருவிக்க நாம் பயன்படுத்தியதற்கொப்பான முறையைப் பின்பற்றிச் சமன்பாடு (7·81)-இலிருந்து, நாம்,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (7{\cdot}82)$$

என விரைவில் பெறலாம்.

ΔH வெப்பநிலையைப் பொறுத்த சார்பு

ΔH வெப்பநிலையைச் சார்ந்திருப்பதற்கான பொது வெளிப்பாட்டை முன்னரே பார்த்தோம். அதாவது:

$$\Delta H = \Delta H_o + \int \Delta C_p\, dT \qquad (7{\cdot}83)$$

மாற்றத்தில் ஈடுபடும் பொருள்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களை ஓர் எளிய அடுக்கு வரிசையில்,

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \qquad (7{\cdot}84)$$

எனக்குறிப்பிட்டால் (a, b, c ஆகியவை மாறிலிகள்), சமன்பாடு (7·83),

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \dots \qquad (7{\cdot}85)$$

என்றவாறு மாறுகிறது.

இங்கு Δ மதிப்புகள் விளைபொருள்களின் குணகங்களின் கூட்டுத்தொகையிலிருந்து வினைபடு பொருள்களின் குணகங்

களின் கூட்டுத் தொகையைக் கழித்துவரும் வேறுபாட்டைக் குறிக்கிறது. சமன்பாடு (7·85)-ஐ (7·82)-இல் நுழைத்துப் பின்னர் தொகைகாணின் பின்வரும் முடிவு கிடைக்கிறது:

$$\int d\ \frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2}\ dT =$$

$$-\int\left(\frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{3}\ T + \frac{\Delta H_0}{T^2}\right)dT \quad (7.86)$$

இங்கு அழுத்தம் மாருமல் இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. மேலும், இங்கு T^3-ஐவிட உயர்ந்த மதிப்புடைய எண் கூறுகள் புறக்கணிக்கப்பட்டுள்ளன.

தொகை காணல் மாறிலியை நாம் T எனக் குறிப்போமானல், முந்தைய வெளிப்பாட்டை,

$$\frac{\Delta G}{T} = I - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2}\ T - \frac{\Delta c}{6}\ T^2 + \frac{\Delta H_0}{T} \quad (7{\cdot}87)$$

என எழுதலாம். இதிலிருந்து இறுதியாக,

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta G\ T \ln T + IT - \frac{\Delta b}{2}\ T^2 - \frac{\Delta c}{b} T^3 \quad (7{\cdot}88)$$

என ΔG-க்கான ஒரு வெளிப்படையான தொடர்பைப் பெறுகிறோம்.

முன்பு விவரித்தவாறு, வினை வெப்பத்திற்கான ஒரு மதிப்பு தெரியின் மாறிலி ΔH_0-ஐ மதிப்பிடலாம். இதே போல ΔH_0-உம் ΔG-யின் ஒரு மதிப்பும் தெரிந்திருப்பின் மாறிலி I-யின் மதிப்பையும் நிர்ணயித்துவிடலாம்.

சமன்பாடு (7·88)-இன் உபயோகத்தை, ஒரு குறிப்பிட்ட மாதிரிக் கணக்கைக் கொண்டு நன்கு விளக்கலாம். ஒரு வினையை,

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{O_2} = \underset{(\text{வா})}{CO_2} \quad (7{\cdot}89)$$

எனக் குறிப்பிடுவதாகக் கொள்வோம். வெப்ப ஏற்புத் திறன் சமன்பாடுகளிலிருந்தும், ΔHf^0 மதிப்பிலிருந்தும் நாம் முன்பே பார்த்தபடி,

$$\Delta G = -94{,}218{\cdot}3 + 1{\cdot}331\,T - 3{\cdot}357\times10^{-8}T^2 \times 25{\cdot}70\times10^{-7}T^3 \qquad (7{\cdot}90)$$

எனப் பெறலாம். இதனைச் சமன்பாடு (7·86)-இல் பதிலிடின் $\Delta G/T$-க்கான பின்வரும் சமன்பாட்டை நாம் பெறலாம்.

$$\frac{\Delta G}{T} = I - 1{\cdot}331\ln T + 3{\cdot}357\times10^{-8}T - 12{\cdot}85\times10^{-7}\,T^2 - \frac{94{,}218{\cdot}3}{T} \qquad (7\ 91)$$

298·15° கெ. வெப்பநிலையில் CO_2-வின் உருவாதலின் நியம கட்டுறு ஆற்றல் $\Delta G°$, $-94{,}259{\cdot}9$ காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகும். இதனை ΔG-க்காகப் பதிலிடின் தொகை காணல் மாறிலி I-யின் மதிப்பைப் பெறலாம். இவ்வாறாக,

$$I = 15{\cdot}208 \qquad (7{\cdot}92)$$

ஆகிறது. ஆக வினை (7·89)-க்கான நியம கட்டுறு ஆற்றல் மாற்றத்தை வெளிப்படையாகத் தரும் சமன்பாடு

$$\Delta G° = 15{\cdot}208T - 3{\cdot}0657\log T + 3{,}357\times10^{-3}T^2 - 12{\cdot}85\times10^{-7}T^3 - 94{,}218{\cdot}3 \qquad (7{\cdot}93)$$

என்றாகிறது.

K, வெப்பநிலையின் ஒரு சார்பு

சமநிலை மாறிலியை, வெப்பநிலையுடன், வெப்ப இயக்கச் சார்புகள் ஏதேனும் ஒன்றின் வழியாகத் தொடர்புபடுத்தலாம்.

வகைக் கெழுச் சமன்பாடு

சமன்பாடு (7·74)-இல் (7·82)-ஐப் பதிலிடின்

$$\left[\frac{\partial\,(\Delta G°/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H°}{T^2} = \left(\frac{\partial(-RT\ln K/T)}{\partial T}\right)_P = -R\left(\frac{\partial\ln K}{\partial T}\right)_P \qquad (7{\cdot}94)$$

எனக் கிடைக்கும்.

இச்சமன்பாட்டைச் சற்று மாற்றி அமைப்பின்,

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad (7.95)$$

எனப் பெறலாம்.

தொகை காணல் சமன்பாடு:

சமன்பாடு (7·84)-இல் குறிப்பிடப்பட்ட அடுக்கு வரிசையில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களைப் பொருத்தின், ΔG-யை சமன்பாடு (7·88)-ஆல் வெளிப்படுத்தலாம். ஆகவே சமன்பாடு (7·74)-ஐப் பயன்படுத்தி சமன்பாடு (7·88)-க்குப் பதிலாக,

$$\ln K = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T - \frac{I}{R} + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 \qquad (7{\cdot}96)$$

எனப் பெறலாம்.

பொது நேர்வில் (In a general case), வெப்ப ஏற்புத்திறன்களுக்கான சார்பு கிடைக்காத போது. சமன்பாடு (7·95)-ஐ தொகை காண வேண்டியுள்ளது. அதாவது

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\,dT \qquad (7{\cdot}97)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

பயன்தரு வேலையும் கட்டறு ஆற்றலும்

இதுவரை நாம் கருதிய அமைவுகளில் நாம் விதித்த ஒரே கட்டுப்பாடு அமைவின் மீது சுற்றுச் சூழ்நிலை தரும் அழுத்தம் மட்டுமே ஆகும். அத்தகைய நிலைமைகள், வேதி வினைகளின் தன்னியல்புத்தன்மை அல்லது சமநிலைத்தன்மை பற்றிய பொதுத் தீர்வாய்வுகளைப் பொறுத்தவரை தலையாய முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. அப்படியிருப்பினும் வளிமண்டலத்தை எதிர்ப்பது தவிர வேறெந்த வேலையும் செய்ய இயலாதவாறு ஏற்படுத்தப்பட்ட அமைவுகளையும் பற்றிச் சிறிது கவனம் செலுத்த வேண்டும்.

பெரும்பாலான நேர்வுகளில் அத்தகைய கூடுதல் வேலைகளுக்கென மின்னியல் முறை வெளிப்பாடுகளே பெரும்பாலும் ஆயப்படும் எனினும், சுருள் வில்லின் இழுவிசை (tension of a spring) அல்லது காந்த, மையவிலகு (centrifugal) ஈர்ப்பரப்பு (adsorption) விசைகள் போன்ற கட்டுப்பாடுகளும் பல தீர்வாய்வுகளில் பெரும் பங்கேற்கின்றன என்பது இங்கு குறிப்பிடத் தக்கது.

சமவெப்ப மாற்றங்களின் சில பண்புக் கூறுகள்

கட்டறு ஆற்றலுக்கும், பயன்தரு வேலைக்குமிடையில் உள்ள சில நடை முறைத் தொடர்புகளை, சமவெப்பச் செயல் முறைகளுக்கு மட்டுமே பெறக்கூடும்.

சமவெப்பச் செயல் முறைகளுக்கான சில வெப்ப இயக்கக் குணங்களை குறிப்பாக, மீள், மீட்சியிலாச் செயல் முறைகளை ஒப்பிட்டு நோக்கு முகத்தால் இங்கு ஆய்வோம்.

உண்மையான நிலையை உணர ஒரு குறிப்பிட்ட எடுத்துக் காட்டை மனத்திற் கொள்வோம். அதாவது வாயு நிலைத் தனிமங்கள் H_2, Cl_2 ஆகியவற்றிலிருந்து 1 மோல் HCl கரைசல் உருவாதலை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$\underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} Cl_2} = \underset{(\text{நீரிய})}{HCl} \qquad (7{\cdot}98)$$

இந்த வாயுக்கலவையை, ஓர் எளிய வேதியியல் தூண்டலுக்கு (stimulus) உட்படுத்தின், வினை தன்னியல்பாக நடைபெறுகிறது. அத்தகைய ஓர் அமைவு, மாரு வளிமண்டல அழுத்தத்தைத் தவிர வேறு எந்த விதிக்கட்டுப்பாட்டுக்கும் உட்படுத்தப் படவில்லை ஆதலாலும், வெப்பநிலையை மாருமல் வைக்கக் கூடுமாதலாலும்,

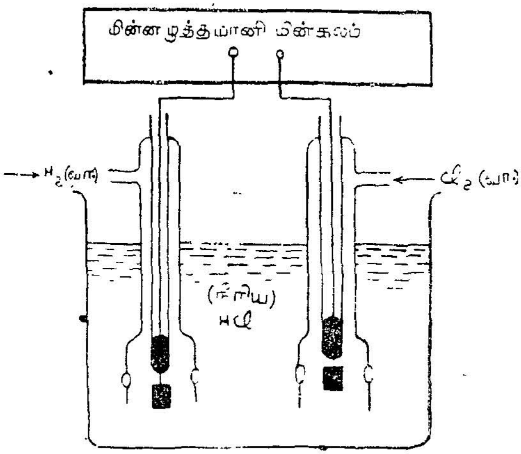
$$dG_{P,T} < 0 \qquad (7{\cdot}99)$$

என்ருகிறது. மேலும், நிகர பயன்தரு வேலை ஏதும் (அதாவது வளிமண்டலத்தை எதிர்த்துச் செய்யப்படுவதைத் தவிர வேறெந்த வேலையும்) இங்கு விவரிக்கப்பட்ட சூழ்நிலைகளில் பெறப்படுவதில்லை; ஆதலால்,

$$DW_{\text{நிகர}} = O \qquad (7\cdot100)$$

எனவும் நாம் எழுதலாம்.

மாருக, வேதி மாற்றத்தை மீள்தன்மையுடனும் நிகழ்த்த லாம். இதனை, படத்தில் (படம் 7·2) காட்டியுள்ளவாறு ஒரு மின்கலத்தின் மூலம் நிகழ்த்தலாம். இதன் ஹைட்ரஜன்,



படம் 7·2

மீள் முறையில் நீரிய HCl உருவாதல்

குளோரின் மின்முனைகள் ஒரு மின் அழுத்த மானியுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை, H_2–Cl_2 மின்கலத் தினுடையதைவிட நுண்ணளவு தாழ்ந்த நிலையில் வைக்கப் பட்டுள்ள மின்னழுத்தமானியின் மின் உந்து விசையால் எதிர்ப் பின் HCl மீள்தன்மையுடன் பெறப்படும். ஆனல் ஒரு மோல் அளவு பெறுவதற்கு முடிவற்ற காலப்பகுதி பிடிக்கும்.

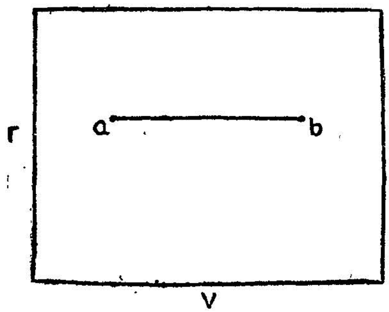
இவ்விரண்டு முறைகளிலும், அதாவது மீள்முறை அல்லது மிகவும் வீரியத்துடன் தன்னியல்பாக நடக்கும் முறை ஆகியவற்றுள் எந்த ஒரு முறையிலும், துவக்க இறுதிப் பொருள்களின் நிலைமைகள் இரண்டிலும் ஒன்ருகவே இருக்கும் வரை, கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்கள் ஒன்ருகவே இருக்கும். என்ருலும், பயன்தரு (மின்னியல்) (electrical) வேலையின் அளவு வெவ்வேருனது. இது மீளபாதையில்,

$$DW_{நிகர} \neq 0 \qquad (7{\cdot}101)$$

ஆகும்.

மின்னழுத்த மானியை, மின்கலத்தைவிட ஒரு திட்டமான தாழ் மின்னழுத்தம் பெறும்படியும் செய்யலாம்; அப்போதும் வினை (7·98) தன்னியல்பாகவே நடக்கும். இந்தச் சூழ்நிலையில் பெறப்படும் மின்னியல் வேலை, நாம் விரைவில் காண இருப்பது போல், மீள் பணியாற்றலை விடக் குறைந்ததாகும்.

ஒவ்வொரு செயல்முறையிலும், மீள்செயல்முறை அல்லது தன்னியல்புமுறை எதுவாயினும், நாம் ஒரே மாதிரியான துவக்கநிலையில் (H_2, Cl_2 வாயுக்கள்) தொடங்கி, சமமான இறுதி நிலையமைவை (HCl-கரைசல்) அடைகிறோம். இச் சமவெப்ப மாற்றங்கள் எல்லாவற்றையும் (படம் 7·3)-இல் காட்டியுள்ளது



படம் 7·3

ஒரு சமவெப்பச் செயல்முறை

போல விளக்கிக் காட்டலாம். இதில் *a* என்பது துவக்க நிலையையும், *b* என்பது இறுதி நிலையையும் குறிக்கும்.

இனி, ஒரு சமவெப்பச் செயல்முறையில், மீள்தன்மையுள்ள வேலையே உச்ச அளவு வேலை என, வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதியிலிருந்து நேரடியாக நிரூபிக்கப் புகுவோம்.

முந்தைய அத்தியாயத்தில் என்ட்ரபிக்காக நாம் பயன் படுத்தியதைப் போன்ற முறையைச் சார்ந்த ஒன்றையே நாம் இங்குப் பின்பற்றுகிறோம். நிலையமைவு *a*-யிலிருந்து நிலையமைவு

b-க்குச் சமவெப்பப் பாங்கில் செல்வதற்குச் சாத்தியமான இரண்டு முறைகளை நாம் இங்குக் கருதுவோம். அவையாவன:

(1) ஒரு மீள் செயல்முறை

(2) ஒரு மீள்தன்மையற்ற செயல்முறை

ஒவ்வொரு பாதைக்கும், வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதி உண்மையாக இருக்க வேண்டும்.

$$\Delta E_{\text{மீள்}} = Q_{\text{மீள்}} - W_{\text{மீள்}} \qquad (7\cdot102)$$

$$\Delta E_{\text{மீட்சியிலா}} = Q_{\text{மீட்சியிலா}} - W_{\text{மீட்சியிலா}} \qquad (7\cdot103)$$

E, நிலையமைவை மட்டுமே பொறுத்துள்ள சார்பாதலாலும், இரண்டு செயல் முறைகளும் ஒரே துவக்க, இறுதி நிலைப் புள்ளிகளைப் பெற்றிருப்பதாலும்,

$$\Delta E_{\text{மீள்}} = \Delta E_{\text{மீட்சியிலா}} \qquad (7\cdot104)$$

ஆகும். அல்லது

$$Q_{\text{மீள்}} - W_{\text{மீள்}} = Q_{\text{மீட்சியிலா}} - W_{\text{மீட்சியிலா}} \qquad (7\cdot105)$$

ஆகும்.

இப்போது மீட்சியிலாச் செயல்முறை, மீள்செயல் முறையைக் காட்டிலும் அதிக வேலையைத் தருவதாகக் கொள்வோம்.

அப்போது

$$W_{\text{மீட்சியிலா}} > W_{\text{மீள்}} \qquad (7\cdot106)$$

ஆகும். ஆகவே

$$Q_{\text{மீட்சியிலா}} > Q_{\text{மீள்}} \qquad (7\cdot107)$$

என்றும் ஆகும்.

மீட்சியிலாச் செயல்முறையை (ஒரே ஒரு திசையில் செல்லக் கூடியது), அமைவை நிலையமைவு *a*-யிலிருந்து நிலையமைவு *b*-க்கு எடுத்துச் செல்வதற்கும், மீள் செயல்முறையை, அமைவைத் துவக்க நிலைக்கே திரும்பக்கொணர்வதற்கும் பயன்

அட்டவணை 7·3

சமவெப்பச் சுழற்சி

	மீட்சியிலாச் செயல் முறை (முன்னேறு)	மீள் செயல்முறை (பின்னேறு)	இரு செயல்முறைகளுக்குமான நிகரம்
உட்கவரப்பட்ட வெப்பம்	Q மீட்சியிலா	$-Q$ மீள்	Q மீட்சியிலா $-Q$ மீள் >0
செய்யப்பட்ட வேலை	W மீட்சியிலா	$-W$ மீள்	W மீட்சியிலா $-W$ மீள் >0

படுத்துகிறோம். முந்தைய நிரூபணங்கள் போன்றே பல்வேறு படிநிலைகளுக்கான அட்டவணை (7·3)-ஐத் தயாரிப்போம்.

அட்டவணை (7·3)-இல் கண்டுள்ளது போல நிகர விளையாவது, ஒரு சமவெப்பச் சுழற்சியில், ஒரு நேர்க்குறி பெற்ற வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டு; ஒரு நேர்க்குறி பெற்ற வேலை செய்யப்பட்டிருப்பதாகும்; என்றாலும், அத்தகைய ஒரு பின் விளைவு, வேதியியலின் இரண்டாம் விதிக்கு நாம் தந்த மாற்று வடிவத்திற்கு முரணானதாகிறது. இதன்படி, மாரு வெப்ப நிலையில் உள்ள தேக்கத்திலிருந்து, தேக்கத்திலோ, சுற்றுச் சூழ் நிலைகளிலோ, எந்த உடன்விளை மாற்றமும் ஏற்படுத்தாமல், வெப்பத்தை வேலையாக மாற்றும் சாத்தியக்கூறு மறுக்கப்பட்டுவிடுகிறது. நாம் புனைந்து கொண்ட சுழற்சிச் செயல் முறைகளில் அத்தகைய உடன்விளை மாற்றங்கள் ஏதும் நிகழவில்லை. ஆகவே, நமது செயல்முறையும் நிகழ இயலாது; இதன் விளைவாக சமவெப்ப மீட்சியிலா வேலை, மீள் வேலையைவிட அதிகமாக இருக்க முடியாது. அப்படியெனில் நாம்,

$$W_{\text{மீட்சியிலா, சமவெப்ப}} < W_{\text{மீள், சமவெப்ப}} \quad (7{\cdot}108)$$

என முடிவு கொள்ளலாம்.

ஒரு சமவெப்ப மாற்றத்தில் மீள்வேலையே உச்ச அளவு வேலை என நிரூபித்தபின்னர், அதே இறுதி நிலைப்புள்ளிகளுக்கிடைப்பட்ட மீள், மீட்சியிலாச் செயல்முறைகளுக்கிடையிலான வெப்ப இயக்க அளவுகளை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கப்புகுவோம்.

மீள், மீட்சியிலாச் செயல்முறைகள் எதற்கும் பொருந்தக் கூடிய வெப்ப இயக்க இயலின் முதல்விதியின்படி,

$$\Delta E_{\text{மீள்}} = \Delta E_{\text{மீட்சியிலா}} \quad (7{\cdot}104)$$

$$Q_{\text{மீள்}} - W_{\text{மீள்}} = Q_{\text{மீட்சியிலா}} - W_{\text{மீட்சியிலா}}$$

என ஆகின்றன.

சமன்பாடு (7·108)-இன் உண்மைத் தன்மையை நாம் நிறுவிவிட்டதால் பின்வரும் தொடர்பு உண்மையானதாக இருக்கவேண்டும்.

$$Q_{\text{மீட்சியிலா}} < Q_{\text{மீள்}} \quad (7{\cdot}109)$$

என்ட்ரபி, நிலையமைவின் சார்பாக இருப்பதால், அல்லது வேறு வழியாகச் சொல்வதானால், வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது விதியின்படி,

$$\Delta S_{\text{மீள்}} = \Delta S_{\text{மீட்சியிலா}} \quad (7{\cdot}110)$$

ஆகும். மீள் தன்மையுள்ள சமவெப்பச் செயல் முறைக்கு

$$\Delta S_{\text{மீள்}} = \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T} \quad (7{\cdot}111)$$

(விரிவு வேலை தவிர) வேறெந்தப்பயனுள்ள வேலையும் செய்யாத, ஆனால் சம அழுத்தப் பாங்கில் நிகழ்த்தப்படும் வீரியம் மிக்க மீட்சியிலாச் செயல் முறைக்கு நாம்,

$$\underset{\text{மீட்சியிலா}}{Q} = \underset{\text{மீட்சியிலா}}{\Delta H} \qquad (7\cdot112)$$

எனவும் எழுதலாம். H என்பது நிலையமைவுச் சார்பு என்பது உண்மைதான். எனவே

$$\underset{\text{மீள்}}{\Delta H} = \underset{\text{மீட்சியிலா}}{\Delta H} \qquad (7\cdot113)$$

என்ற தொடர்பும் உண்மையாக இருக்கவேண்டும்.

வெளிப்பார்வைக்கு சமன்பாடு (7·113), (7·109), (7·112) ஆகியவற்றிற்கு முரண்பாடானது போலத் தோன்றும்; ஆயின் கூர்ந்து நோக்கும் போது,

$$\underset{\text{மீள்}}{Q} \neq \underset{\text{மீள்}}{\Delta H} \qquad (7\cdot114)$$

என்பதைக் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும். செயல்முறை சம அழுத்தத் தன்மை பெற்றிருப்பினும் இது சரியாகும். ஏனெனில் முன்பு DQ, dH இரண்டும் மாறுஅழுத்தத்தில் சமமாகின்றன என நிரூபிப்பதற்கு, PdV எண்கூறு தருவதைத் தவிர வேறெந்த வேலையும் செய்யப்படவில்லை என்ற நிபந்தனை தேவைப்பட்டது. இறுதியாக,

$$\underset{\text{மீள்}}{\Delta G} = \underset{\text{மீட்சியிலா}}{\Delta G} \qquad (7\cdot115)$$

$$\underset{\text{மீள்}}{\Delta A} = \underset{\text{மீட்சியிலா}}{\Delta A} \qquad (7\cdot116)$$

எனவும் நாம் எழுதலாம். ஏனெனில் G, A இரண்டும் நிலை அமைவின் வெப்ப இயக்கப் பண்புகள். மேலும் அவை பாதையைச் சார்ந்திருப்பதில்லை.

மாறா வெப்பநிலை, அழுத்தங்களில் ΔG-க்கும் நிகர பயனுள்ள வேலைக்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு

முன்பு காட்டப்பட்ட அதே எடுத்துக்காட்டை மீண்டும் கவனிப்போம்: அதாவது H_2, Cl_2 வாயுக்களிலிருந்து நீரிய HCl–உருவாவதை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$\underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2} Cl_2} = \underset{(\text{நீரிய})}{HCl} \qquad (7.98)$$

H_2-Cl_2 மின்கலம் மீள்தன்மையுடன் பணியாற்றும் போதும், மின்னழுத்தமானிக்கலத்தின் மின்உந்து விசை, மின்கலத்தின்-மின் உந்து விசையைவிட நுண்ணளவு தாழ்வாக இருக்குமாறும், அதனை எதிர்க்குமாறும் வைக்கப்படும் போதும், வளிமண்டலத்தை எதிர்ப்பதற்குச் செலவிடப்பட்டதைத் தவிர வேறுவகைப்பட்ட ஒரு பயனுள்ள மின்னியல் வேலை பெறப் படுகிறது. இந்த மின்னியல் வேலை மின்னழுத்தமானி-மின் கலத்தை மின்னேற்றம் செய்யப் பயன்படுகிறது. இந்த வேலையை நாம் $W_{\text{நிகர, மீள்}}$ என அழைப்போம். அப்போது

$$DW_{\text{மொத்தம்}} = DW_{\text{நிகர, மீள்}} + PdV \qquad (7\cdot117)$$

எனத் தெளிவாகக் கொள்ளலாம். செயல்முறை மாறு, வெப்ப நிலையிலும், அழுத்தத்திலும் நிகழ்வதால்

$$dG = dH - TdS = dE + PdV - TdS \qquad (7\cdot118)$$

என நாம் எழுதலாம். வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதியின் படி,

$$dE = DQ - DW \qquad (2\cdot1)$$

ஆகும். இப்போது சமன்பாடு (7·117)-இன் வழியாக

$$dE = DQ - DW_{\text{நிகர, மீள்}} - PdV \qquad (7\cdot119)$$

என எழுதலாம். சமன்பாடு (7·119)-ஐ (7·118)-இல் பதிலிட்டால்

$$dG = DQ - DW_{\text{நிகர, மீள்}} - TdS \qquad (7\cdot120)$$

எனக்கிடைக்கும். நமது ஆய்வுக்குட்பட்ட செயல்முறையை ஒரு மீள்பாங்கில் நாம் நிகழ்த்துவதால்,

$$DQ = TdS \qquad (7\cdot121)$$

ஆகும். எனவே

$$dG_{P,T} = -DW_{\text{நிகர, மீள்}} \qquad (7\cdot122)$$

ஆகிறது.

இவ்வாருக நாம் ஒரு குறிப்பிடத்தக்க உட்பொருளுள்ள முடிவை வருவித்திருக்கிறேம். அதாவது, மாரு அழுத்தத்திலும் மாரு வெப்பநிலையிலும் நிகழும் மாற்றத்தில் விளையக்கூடிய, நிகர (அதாவது வளிமண்டலம் சாராத), மீள் வேலையின் எதிர்க்குறி பெற்ற அளவுதான் இதன் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் என்பதாகும்.

சமவெப்பச் செயல்முறைகளில் மீள்வேலையே உச்சஅளவு வேலை ஆதலால், ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் இயலக்கூடிய உச்ச அளவு நிகர கிட்டும் வேலையின் எதிர்க்குறி மதிப்பை, கட்டறு ஆற்றல் தருகிறது என்பது தெளிவாகிறது. மாரு அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் உள்ள எந்த ஒரு இயல்பான செயல் முறைக்கும்,

$$DW_{\text{நிகர, மீட்சியிலா}} < dW_{\text{நிகர, மீள்}} \qquad (7{\cdot}123)$$

ஆகும். எனவே

$$DW_{\text{நிகர, மீட்சியிலா}} < -dG_{P,T} \qquad (7{\cdot}124)$$

எனலாம்.

இவ்வாருக, மாரு அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் நிகழும் எந்த ஒரு இயல்பான செயல் முறையும், நிகர பயனுள்ள வேலையைத் தருமாறு அணுக வேண்டிய வரம்பைக் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் தருகிறது.

மாரு வெப்பநிலையில் ΔA, மொத்தவேலை இரண்டிற்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு

கிப்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்துடன் சம்பந்தப்பட்டவரை, நாம் இப்போது ஆய்ந்த ஒரு மீள் செயல்முறைக்கு, ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றமும், சமவெப்ப நிலைமை களில், பின்வரும் தொடர்புகளுக்குக் கீழ்ப்படிய வேண்டும்.

$$dA = dE - TdS$$

$$= DQ - DW_{\text{மொத்த, மீள்}} - TdS$$

$$= TdS - DW_{\text{மொத்த, மீள்}} - TdS \quad (7{\cdot}125)$$

அல்லது

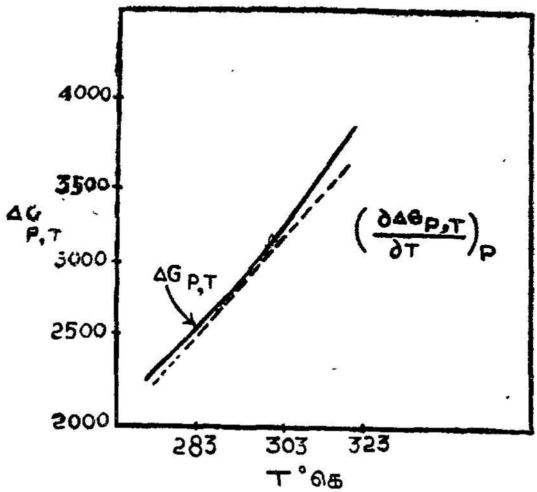
$$dA_T = -DW_{\text{மொத்த, மீள்}} \quad (7{\cdot}126)$$

ஆகும்.

இவ்வாருக, ஒரு சமவெப்ப மாற்றத்தில் பெறும் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம், ஒரு குறிப்பிட்ட வினையிலிருந்து பெறக்கூடிய உச்ச அளவு மொத்த வேலையின் (அதாவது நிகர பயன் தரு வேலை, வளிமண்டலத்தை எதிர்த்துச் செய்த வேலை இரண்டின்) எதிர்க்குறி பெற்ற மதிப்பாகும்.

கிப்ஸ் - ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு

மாரு அழுத்தத்திலும், குறித்த வெப்பநிலையிலும் ஒரு வேதி வினையிலிருந்து பெறக்கூடிய உச்சஅளவு நிகரவேலையின்



படம் 7·4

$$HSO_4^-{}_{(\text{நீரிய})} = H^+{}_{(\text{நீரிய})} + SO_4^{2-}{}_{(\text{நீரிய})}$$

என்ற சமவெப்ப, சம அழுத்த வினைக்கான நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம், வெப்பநிலையின் சார்பாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது. புள்ளிக்கோடு 25° செ. வெப்பநிலையில், சரிவைத் தருகிறது.

அளவை $-\Delta G$ தருகிறது எனக் கண்டோம். என்றாலும் ΔG-க்குப் பெறப்பட்ட குறிப்பிட்ட மதிப்பானது, சமவெப்ப மாற்றம் நிகழ்ந்த குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தது. இவ்வாறாக $\Delta G_{P,T}$ வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் வெவ்வேறு மதிப்புகள் பெற்றிருக்கும். இந்த மாறுபாடு கிட்டத்தட்ட (படம் 7·4)-இல் காட்டியுள்ளவாறு வேறுபடலாம்.

ஒரு வெப்பநிலையில் $\Delta G_{P,T}$-யின் மதிப்பைத் தெரிந்து கொண்டு, மற்றொரு வெப்பநிலையில் அதன் மதிப்பைக் கணக்கிட நாம் விரும்பலாம். அதற்கான தொடர்பு, ஏற்கெனவே நாம் பார்த்த வெளிப்பாடுகளிலிருந்து விரைவில் பெறப்படுகின்றன.

ஒரு சமவெப்ப வினைக்கு

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{7.7}$$

ஆகும். குறித்த வெப்பநிலையில்

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \tag{7·27}$$

எனவும் நாம் நிருபித்துள்ளோம். ஆகவே,

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} + T\left(\frac{\partial \Delta G_{P,T}}{\partial T}\right)_P \tag{7·127}$$

என நாம் எழுதலாம்.

சமன்பாடு (7·127) பெரும்பாலும் கிப்ஸ்–ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு என அழைக்கப்படுகிறது. ΔG, ΔH ஆகியவை தெரியின் நாம் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான வெப்பநிலைக் குணகத்தை ஐயமின்றிக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

ஒரு வினையிலிருந்து மின்னியல் வேலை பெறப்படுமாயின், கிப்ஸ்–ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு, பொதுவாக ஒரு மாற்றியமைக்கப்பட்ட வடிவத்தில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. மின்னியல் வேலை மீள்நிலைமைகளில் பெறப்படுமாயின், அதாவது மின் கலத்தைவிட நுண்ணளவே சிறிய ஓர் எதிர் மின்னழுத்தத்துக் கெதிராகப் பெறப்படின், நாம்

$$W_{\text{மின்} } = W_{\text{நிகர, மீள்}} = \text{மின்னழுத்தம்} \times \text{மின்சுமை}$$
$$= E \times nF \qquad (7{\cdot}128)$$

என எழுதலாம், இங்கு E என்பது மீள் சூழ் நிலைமைகளில் மின்கலத்திலிருந்து பெறப்பட்ட மின்னழுத்தம்; F என்பது 1 ஃபாரடே மின்னாற்றலில் உள்ள மின்சுமைகளின் எண்ணிக்கை; n என்பது மின்கலத்திலிருந்து கடந்து வந்த மின்சுமைகளின் ஃபாரடேக்களின் எண்ணிக்கை ஆகும். சமன்பாடு (7·122)-இன் தொகை காணப்பட்ட சமானத்திலிருந்து, நாம்

$$\Delta G = -nFE \qquad (7{\cdot}129)$$

என எழுதலாம். இதனை வகைக்கெழுப்படுத்தின்,

$$\left(\frac{\partial \, \Delta G}{\partial T}\right)_P = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (7{\cdot}130)$$

ஆகும். இங்கு n, F இரண்டும் வெப்பநிலை சாரா அளவுகள் ஆகும். இந்த இரண்டு வெளிப்பாடுகளையும் சமன்பாடு (7·127)-இல் பொருத்தினால்,

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (7{\cdot}131)$$

என்றாகும். இதனை மாற்றியமைப்பின், கிப்ஸ் – ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின், மாற்றியமைக்கப்பட்ட மிகவும் பழக்கப்பட்ட வடிவம் நமக்குக் கிடைக்கிறது. அதாவது

$$\Delta H = nF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E\right]. \qquad (7{\cdot}132)$$

பயனுள்ள வேலை செய்யப்படும்போது ΔH_P-க்கும் Q_P-க்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு

$$\Delta H_P = Q_P \qquad (3{\cdot}7)$$

என்ற தொடர்பை நாம் திரும்பப் பயன்படுத்தியுள்ளோம். இதற்காக நாம் உடன்பட்டுக் கொண்டவை இரண்டு. அவை யாவன: (1) அமைவின் மீதுள்ள அழுத்தம் மாறாமல் இருக்க வேண்டும். (2) விரிவு வேலை தவிர வேறெந்த வேலையும் இருக்கக்கூடாது.

இத்தகைய நிலைமைகளில்தான் அநேக வேதி வினைகள் நடக்கின்றன. ஆகவே, வினையின் வெப்பத்தை அளப்பதற்கு எந்தல்பி மாற்றம் ஒரு பயனுள்ள மதிப்பாகிறது. என்றாலும், வளிமண்டலம் சாரா வேலையும் பெறப்படினும், (எடுத்துக்காட்டாக மின்னியல் வேலை பெறும்போது) சமன்பாடு (3·7) உண்மையாகாது என்பதை இங்கு வலியுறுத்த வேண்டும். அது அப்படித்தான் இருக்க வேண்டும் என்பதைப் பின்வரும் ஆய்வுகள் சிரமமின்றி நமக்குத் தெளிவுபடுத்தும்.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி

$$dE = DQ - DW_{\text{மொத்தம்}} \qquad (7{\cdot}133)$$

இதனை நாம் இப்போதைக்கு,

$$dE = DQ - DW_{\text{நிகர}} - PdV \qquad (7{\cdot}134)$$

என எழுதிக் கொள்ளலாம். மாறா அழுத்தத்தில்

$$dH_P = dE + PdV \qquad (7{\cdot}135)$$

ஆகும்.

இதில் { (7·135)-இல்}, (7·134)–ஐப் பதிலிட்டால்

$$dH_P = DQ_P - DW_{\text{நிகர}} \qquad (7{\cdot}136)$$

எனப் பெறுகிறோம். அல்லது

$$\Delta H_P = Q_P - W_{\text{நிகர}} \qquad (7{\cdot}137)$$

என்றாகிறது. இவ்வாறாக, சம அழுத்தச் சூழ்நிலைகளில் எந்தல்பி மாற்றம், உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திலிருந்து, நிகர பயனுள்ள (வளிமண்டலம் சாரா) வேலையைக் கழித்துப் பெறும் அளவுக்குச் சமமாகிறது எனக் காண்கிறோம்.

$W_{\text{நிகர}}$ பூச்சியமாகும்போதுதான், சமன்பாடு (3·7) தரும் பொது வெளிப்பாட்டை நாம் பெறுகிறோம்.

லி சேட்டிலியர் தத்துவம்
(Le Chatelier Principle)

கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு, லி சேட்டிலியர் தத்துவத்தின் ஓர் அம்சத்தின் கணக்கியல் வெளிப்பாடு எனக் கொள்ளலாம். ஏனெனில் இது, சமநிலை மாறிலியின் உயர்வால், வினைபொருள்களின் வினைச்சல் அதிகமாவதைச் சுட்டிக் காட்டுகிறது. இத் தத்துவத்தின் உட்பொருளைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

ஒரு வினையின் முன்னேற்றத்தை (advancement) ξ_e எனக் குறிப்போம். இப் பண்பின் சமநிலை மதிப்பு, வெப்பநிலை அல்லது அழுத்தம் இவற்றின் மாற்றத்தால் எவ்விதம் பாதிக்கப் படுகிறது என்பதை நாம் காணவேண்டும். அதாவது $(\partial \xi_e / \partial T)_P$, $(\partial \xi_e / \partial P)_T$ ஆகிய பெறுதிகளின் குறியீட்டை நாம் நிர்ணயிக்கவேண்டும். முதலில் ΔG-க்கான இனங்காட்டும் சமன்பாட்டை எடுத்துக் கொள்வோம். அது

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G \qquad (7{\cdot}138)$$

என்றாகும். சமன்பாட்டின் (7·138) இடப்பக்கம் T, P ξ ஆகியவற்றின் சார்பாதலால், முழு வகைக்கெழுச் சமன்பாட்டை நாம்

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)dT + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)dP + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)d\xi \qquad (7{\cdot}139)$$

என எழுதலாம். சமன்பாடு (7·138)-ஐப் பயன்படுத்தியும், $(\partial^2 G/\partial \xi^2) = G''$ எனக் கொண்டும் சமன்பாடு (7 139)-ஐ

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T}\, dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial P}\, dP + G''\, d\xi \qquad (7{\cdot}140)$$

எனக் காட்டலாம்.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -\Delta S \text{ (வினையின் என்ட்ரபி மாற்றம்)} \qquad (7{\cdot}141)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right) = \Delta V \text{ (வினையின் பருமன் மாற்றம்)} \qquad (7{\cdot}142)$$

என நமக்கு நன்கு தெரியும். இந்த அடிப்படைச் சமன்பாடுகளிலிருந்து

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = -\Delta S dT + \Delta V dP + G'' d\xi \qquad (7\cdot143)$$

எனப் பெறலாம்.

வினை சமநிலையில் இருக்கும் காலப்பகுதி முழுதிலும், வெப்பநிலை, அழுத்தம், முன்னேற்றம் ஆகியவற்றில் மாற்றம் நிகழ்ந்து கொண்டே இருக்கிறது என நாம் வைத்துக் கொள்ளின்,

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = O \qquad (7\cdot144)$$

ஆகும். ஆகவே,

$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)$-உம் பூச்சியமாகிவிடும்.

சமநிலையில் $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ஆகும். எனவே

மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$O = -\left(\frac{\Delta H}{T}\right)(\partial T)_{\text{சமநிலை}} + \Delta V(\partial P)_{\text{சமநிலை}} + G''_e(\partial \xi)_e \qquad (7\cdot145)$$

என ஆகிறது. சமநிலையின் போது G மிகத்தாழ்ந்த மதிப்புடையது; எனவே G''_e நேர்க்குறி பெற்றிருக்கவேண்டும்.

மாறு அழுத்தத்தில் $dP = O$ ஆகும். எனவே சமன்பாடு (7·145),

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG''_e} \qquad (7\cdot146)$$

என மாறும். இதேபோல மாறு வெப்பநிலையில் $dT = O$; ஆகவே

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{G''_e} \qquad (7.147)$$

ஆகிறது.

சமன்பாடுகள் (7·146), (7·147) இரண்டும் லி சேட்டிலியர் தத்துவத்தின் அளவுசார் கூற்றுகளாகின்றன. இவை, வினையின் முன்னேற்றம் சமநிலையின் போது வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றின் மீது எவ்விதம் சார்ந்துள்ளன என விவரிக்கின்றன. G''_e நேர்க்குறியுடையதாதலால் $(\partial\xi_e/\partial T)_P$-யின் குறி ΔH-இன் குறியைச் சார்ந்திருக்கும். ΔH + எனின், அதாவது ஒரு வெப்பம் உட்கவர் வினையில் $(\partial\xi_e/\partial T)_P$ யும் + ஆகும்; ஆகவே வெப்பநிலை உயர்வு, சமநிலையில் வினையின் முன்னேற்றத்தை அதிகரிக்கும்படி செய்கிறது. ஒரு வெப்பம் உமிழ் வினைக்கு ΔH — ஆதலால் $(\partial\xi_e/\partial T)_P$ யும் — ஆகும்; இப்போது வெப்பநிலை உயர்வு, வினை சமநிலை நோக்கி முன்னேறுவதைக் குறைக்கிறது.

இதேபோல $(\partial\xi_e/\partial P)_T$-யின் குறி ΔV-யையும் பொறுத்திருக்கிறது. ΔV, — எனில் வினைபொருள் பருமன் வினைபடுபொருள் பருமனை விடக் குறைவாகும், எனவே $(\partial\xi_e/\partial P)_T$ + ஆகும்; அதாவது அழுத்த உயர்வு சமநிலை முன்னேற்றத்தை அதிகரிக்கிறது. மறுதலையாக, ΔV + எனில், $(\partial\xi_e/\partial P)_T$ —ஆகும். எனவே அழுத்த உயர்வு சமநிலை முன்னேற்றத்தைக் குறைக்கிறது.

இத்தொடர்புகள் குறிப்பிட்டுக்காட்டும் நிகர விளைவாவது: அழுத்த உயர்வு சமநிலையை வினையின் தாழ்பருமன் பக்கமும், அழுத்தக்குறைவு சமநிலையை உயர்பருமன் பக்கமும் நகர்த்தி விடுகின்றன என்பதாம். இதே போன்றே வெப்பநிலை உயர்வு சமநிலையை உயர் எந்தல்பிப் பக்கமும், வெப்பநிலைக் குறைவு அதனைத் தாழ் எந்தல்பிப் பக்கமும் தள்ளிவிடுகின்றன.

எனவே லி சேட்டிலியர் தத்துவத்தை ~~நாம் பின்வரும் முறையில்~~ வெளியிடலாம்: "சமநிலை நிறுவப்படுவதற்கான வெளி நிர்ப்பந்தங்கள் மாற்றப்படின், சமநிலை, அந்த மாற்றத்தின் விளைவை மிதமாக்கும் வகையில் நகர்ந்து கொள்கிறது".

எடுத்துக்காட்டாக, வினையுரு அமைவு ஒன்றின் பருமன் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு குறைக்கப்படின், அழுத்தம் அதற்கியைந்தவாறு உயர்ந்துவிடுகிறது. ஒரு வினையுறு அமைவில், சமநிலை ($\Delta V \neq 0$ எனில்) தாழ்பருமன் பக்கம் நகர்ந்து விடுகிறது. ஆக அழுத்த உயர்வு வினையுரு நேர்விலிருப்பதைக் காட்டிலும் குறைவாகும். அமைவின் செயலுணர்வு (response) சமநிலையின் இருப்பிடம் சற்று மாறுவதால் மிதமாக்கப்படுகிறது. அதாவது ஒரு வினையுறு அமைவின் அமுங்குந் தன்மை

(compressibility) வினையுரு அமைவினுடையதைவிட மிக அதிகம் எனப் பொருளாகிறது.

இதேபோல ஒரு வினையுரு அமைவிலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு வெப்பத்தை வெளிப்படுத்தின் வெப்பநிலை ஓர் அறுதியான அளவுக்குக் குறைகிறது. ஒரு வினையுறு அமைவில், அதே அளவு வெப்பத்தை வெளிக்கொணர்ந்தால், முந்தைய அளவைப்போல அவ்வளவு அதிகமான வெப்பநிலைத்தாழ்வு ஏற்படாது. ஏனெனில் சமநிலை தாழ் எந்தல்பிப்பக்கம் ($\Delta H \neq 0$ எனில்) நகர்ந்து கொள்கிறது. இதிலிருந்து ஒரு வினையுறு அமைவின் வெப்ப ஏற்புத்திறன், வினையுரு அமைவினுடையதைவிட மிக அதிகமானது என நாம் தெரிந்து கொள்ளலாம். அமைவை ஒரு வெப்பமாற்ற ஊடகமாகப்பயன்படுத்தும் போது இது நமக்குப்பயன்படுகிறது.

சில அமைவுகள், எடுத்துக்காட்டாக திறந்த அமைவுகள் எல்லாச் சூழ்நிலைகளிலும் லி சேட்டிலியர் தத்துவத்திற்குக் கீழ்ப்படிவதில்லை என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. எனவே இத் தத்துவம் ஒரு பொதுச் செல்லுபடித்தன்மை பெற்றுள்ளது என்பது அவ்வளவு சரியல்ல. அப்படியிருக்க வேண்டுமெனின், இத்தத்துவம் இங்கு விளக்கப்பட்டுள்ளது போல் அவ்வளவு எளிமையான வடிவம் பெற்றிருக்கவியலாது; மேலும் சிக்கலான வடிவமே பெற்றிருக்கும்.

8. வெப்ப இயக்க இயலும் நிலை திரிபுகளும்
(Thermodynamics and Changes of State)

நிலை திரிபு

பனி உருகுதல், சர்க்கரை கரைதல், பென்சீன் ஆவியாதல், ஊசிவடிவக் கந்தகம் சாய்சதுரக் கந்தகமாதல் போன்ற மாற்றங்களின் சமநிலைச் சூழ்நிலைகளை ஆய்ந்துபயில வெப்ப இயக்கவியல் பெரிதும் பயனளிக்கிறது. அத்தகைய எல்லா நிகழ்முறைகளுக்கும் சில அடிப்படை உண்மைகள் பொருந்தி வருகின்றன. அந்நிகழ்முறைகள் திரட்சிநிலை (state of aggregation) யில் ஏற்படும் திரிபுகளுக்கு (transitions) எடுத்துக்காட்டுகளாகின்றன; எனவே அவற்றை நிலைதிரிபுகள் (changes of state) அல்லது நிலைமை மாற்றங்கள் (phase transitions) எனலாம்.

நிலைமைகள் அல்லது படிநிலைகள் :
(Phases)

நிலைமை அல்லது படிநிலை எனப்படும் phase என்ற சொல் கிரேக்க மொழியிலிருந்து வந்தது; இதன் பொருள் தோற்றம் என்பதாகும். ஓர் அமைவு, தன் இயற்பியல் நிலை மட்டுமின்றி, வேதி இயைபிலும் தன்னுள் முழுமையும் ஒரே சீராக இருப்பின் அதனை ஒருபடித்தான (homogeneous) படிநிலை என்கிறோம். ஏனெனில் அதில் ஒரே படிநிலையே அமைந்திருக்கும்: எடுத்துக் காட்டுகளாக ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவுள்ள காற்று, ஒரு பனித்துண்டு ஆகியவற்றைச் சொல்லலாம். எடுத்துக்கொண்டது ஒரு புதிய நிலைமையா இல்லையா என்பதை நிர்ணயிக்க வெறும் வடிவம் (shape) அல்லது உட்பிரிவின் தரம் (degree of subdivision) ஆகியவற்றில் உள்ள வேறுபாடு மட்டும் போதாது. அதாவது விரிசலுற்ற பனிக்கட்டி ஒரே ஒரு நிலைமைதானே தவிர பல நிலைமைகள் என எடுத்துக்கொள்ளப்படக்கூடாது.

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட படிநிலைகள் பெற்ற அமைவை பலபடித்தானது (heterogeneous) என்கிறோம். இயற்பியல் முறையிலோ வேதியியல் வகையிலோ வேறுபட்ட, ஒருபடித்தான, தனித்தனியாகப் பிரிக்கக் கூடிய, ஓர் அமைவின் பகுதிகள் படிநிலைகள் எனப்படுகின்றன. இவ்வாறாக நீரும், விரிசல் விட்ட ஒரு சிறு பனித்துண்டும் சேர்ந்த கலவை ஓர், இரு-படிநிலை அமைவாகும். திரவ பென்சீனும் அதன் ஆவியும் அடங்கியுள்ள ஒரு குடுவையிலும் அவ்வாறே ஓர், இரு-படிநிலை அமைவே இருப்பதாகக் கொள்ள லாம். அதில் ஒரு சிறு கரண்டி அளவு, பென்சீனில் கரையாத சர்க்கரையைச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது ஒரு திண்மம் (சர்க்கரை), ஒரு திரவம் (பென்சீன்), ஒரு வாயு (பென்சீன் ஆவி) ஆகிய மூன்றும் கலந்த ஓர் அமைவு நமக்குக் கிடைக்கிறது.

முழுதும் வாயுக்களே அடங்கிய அமைவுகளில், சமநிலையில் ஒரே ஒரு நிலைமை மட்டுமே இருக்க முடியும். ஏனெனில் எல்லா வாயுக்களும் எல்லா விகிதத்திலும் ஒன்றுடனொன்று கலக்கக் கூடியவை. (ஆனால் அவ்வாயுக்கள் தமக்குள் வேதி முறையில் இடையீடுறக் கூடாது. எடுத்துக்காட்டு: $NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl$) திரவங்களைக் கருதும்போது, தமக்குள் கலக்கும் தன்மையைப் பொறுத்து, ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட நிலைமைகள் உண்டாகலாம். இதே போல பல்வேறு வகைப் பட்ட திண்மநிலைகளும் ஒன்றுயிருக்கக்கூடும்.

ஆக்கக் கூறுகள் :
(Components)

ஓர் அமைவின் இயைபை, அவற்றில் உள்ள ஆக்கக் கூறு களின் மூலமாக முற்றிலும் விவரிக்க முடியும். ஆக்கக்கூறு என்ற சொல்லின் பழக்கத்திலுள்ள பொருள், இங்கு சற்றுக்கட்டுப் படுத்தப்பட்டுள்ளது. நமது அமைவின் விவரணத்தைக் கூடியவரை சிக்கனமாக நிகழ்த்துவதாகக் கொள்வோம். அமைவில் அடங்கியுள்ள ஒவ்வொரு படிநிலையையும் விவரிக்கத் தேவை யான மிகக்குறைந்த எண்ணிக்கை கொண்ட, வேதித்தன்மையில் தனித்த இயைபுக் கூறுகளைக் (constituents) கொண்டு நாம் இதனை நிகழ்த்த இயலும். இவ்வாறு தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட இயைபுக் கூறுகளே ஆக்கக் கூறுகள் எனப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் அடங்கிய ஆக்கக் கூறுகளின் செறிவை நாம் வெளிப்படுத்தின், அப்போது அமைவின் ஒவ்வொரு பொருளினுடையவும், அதாவது எல்லாப் பொருள்களினுடையவும்

செறிவு தனித்தனியாக (uniquely) நிலைநிறுத்தியுரைக்க (fixed)ப் பட்டுவிடுகின்றது. எனவே, இவ்வரையறையை மேலும் நேர்த்தியாக நாம் தரலாம். பல்வேறு நிலைமைகளில் சார்பிலா முறையில் வேறுபடுத்தக்கூடிய செறிவுகளைப் பெற்ற இயைபுக்கூறுகளை ஆக்கக் கூறுகள் எனலாம்.

ஆக்கக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை நடைமுறையில் வரையறை செய்யும் போது அதனை, அமைவிலுள்ள பல்வேறு வேதி இயைபுக் கூறுகளின் மொத்த எண்ணிற்கும், அந்த இயைபுக் கூறுகளினிடையே ஏற்படக்கூடிய வெவ்வேறு தனித்த வேதிவினைகளின் எண்ணிக்கைக்கும் இடைப்பட்ட வேறுபாடாகக் கருதலாம். இங்கு தனித்த வேதிவினை என்பது, அமைவின் மற்றெந்த வேதிவினைகளின் பின்விளைவாகக் கருதப்பட இயலாத ஒரு தனி வேதிவினையைக் குறிக்கும்.

எடுத்துக் காட்டாக, கால்ஷியம் கார்பனேட், கால்ஷியம் ஆக்சைடு, கார்பன் டை யாக்சைடு ஆகியன அடங்கிய ஓர் அமைவைக் கருதுவோம். இங்கு மூன்று தனித்த வேதி இயைபுக்கூறுகள் அடங்கியுள்ளன; அவையாவன: $CaCO_3$, CaO, CO_2 இவை மூன்றுக்குமிடையில் ஒரு வினை நிகழ்கிறது. அதாவது:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$

எனவே ஆக்கக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை:

$$c = 3 - 1 = 2$$

$NaCl$, KBr, H_2O ஆகியவற்றிற் கிடைப்பட்ட அமைவு சற்று சிக்கலான ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். இவ்வமைவிலிருந்து, KCl, $NaBr$, $NaBr \cdot H_2O$, $KBr \cdot H_2O$, $NaCl \cdot H_2O$ ஆகிய இயைபுக் கூறுகளையும் நாம் பிரித்தறிய இயலும் எனக்கொள்வோம். இந்த வெவ்வேறு இயைபுக்கூறுகளுக்கிடையில் இயலக் கூடிய பல்வேறு தனித்த வேதி வினைகளாவன:

$$NaCl + KBr \rightarrow NaBr + KCl$$

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaCl \cdot H_2O$$

$$KBr + H_2O \rightarrow KBr \cdot H_2O$$

$$NaBr + H_2O \rightarrow NaBr \cdot H_2O$$

எனவே ஆக்கக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை:

$$c = 8-4 = 4$$

ஆக்கக் கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடச் சேர்த்துக்கொள்ளப்பட்ட ஒரு வேதி வினை, அமைவில் உண்மையிலேயே நிகழக்கூடிய ஒன்றாக இருக்கவேண்டும். மாறாக, தகுதியான ஒரு வினைவேக மாற்றி இல்லாமையாலோ அல்லது, அளவிடக்கூடிய வினைவேகத்தைத் தரத்தேவையான வேறெந்த ஒரு சூழ்நிலையின்மையாலோ நிகழாத ஒரு வினையாக இருக்கக்கூடாது. இவ்வாறாக, நீரின் ஆவி, ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் ஆகியவை சேர்ந்த கலவை,

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

என்ற வினை உண்மையில் நிகழாமல் இருப்பதற்கான சூழ்நிலை இருந்தால்தான் ஒரு மூன்று-ஆக்கக்கூறு அமைவாகும். என்றாலும் ஒரு தகுந்த வினைவேக மாற்றியிருப்பின், அல்லது வினைக்குத் தேவையான அளவு உயர்ந்த வெப்பநிலையிருப்பின் அமைவு ($c = 3 - 1 =$) 2 ஆக்கக்கூறுகள் அடங்கிய ஒன்றாகி விடும்.

ஆக்கக்கூறுகளை எந்த முறையில் தேர்ந்தெடுப்பின் அது சிறந்ததாக இருக்கும் என்பதை அறிய, ஒவ்வொரு தனித்தனி அமைவையும் கவனமாக ஆய்தல் மிகவும் அவசியமாகிறது. அமைவினுள் நிகழும் மற்ற வினைகளினால் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாறிவிடாத இயைபுக் கூறுகளையே ஆக்கக் கூறுகளாகத் தேர்ந்தெடுத்தல் விவேகமானது. அதாவது,

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 \uparrow$$

என்ற அமைவுக்கு $CaCO_3$, CaO ஆகியவை ஆக்கக் கூறுகளுக்கான இயலக்கூடிய தேர்வுகள் (possible choices); ஆனால் அவ்வளவு உசிதமான தேர்வுகள் ஆகா (poor choices); ஏனெனில் CO_2-வின் செறிவை எதிர்க்குறி அளவுகளால் நாம் வெளியிட வேண்டியிருக்கும். ஆக்கக்கூறுகளை இனமறிந்து கண்டு பிடிப்பது இவ்வாறாகத் தேர்வுமுறையின் பாற்பட்டதாயினும், ஆக்கக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை, கொடுத்துள்ள எந்த ஒரு தேர்வுக்கும் எப்போதும் சரியாக வரையறுக்கப்பட்ட அளவாகிறது.

கட்டறுநிலையின் விதங்கள்
(Degrees of Freedom)

ஓர் அமைவின் முழு விவரணத்தையும் பெற, சில மாறிகளின் எண்சார் மதிப்புகளையும் நாம் குறிப்பிடவேண்டும். வெவ்வேறு நிலைமைகளின் பல்வேறு ஆக்கக்கூறுகளினுடைய செறிவுகள், அழுத்தம், வெப்பநிலை, பருமன், ஆற்றல், என்ட்ரபி போன்ற, அமைவின் நிலைச்சார்புகளிலிருந்தே இந்த மாறிகள் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகின்றன. சாத்தியமான எல்லா மாறிகளின் மதிப்புகளையும் வெளிப்படையாகக் குறிப்பிடத் தேவையில்லை; ஏனெனில் அவற்றுள் சிலவற்றின் மதிப்புகளிலிருந்து மற்றவற்றின் மதிப்புகளை அறுதியாக நிர்ணயித்துக் கொள்ளலாம். என்றாலும் எந்த ஒரு முழு விவரணத்திற்கும், குறைந்தது ஒரு கொள்திறன்காரணி தேவைப்படுகிறது. ஏனெனில், அவ்வாறில்லையெனில், அமைவின் பொருண்மை, நிர்ணயிக்கப்படாத ஒன்றாகி விடுகிறது; எடுத்துக்காட்டாகச் சொல்வதெனில் ஒரு டன் நீர் கொண்ட அமைவையும், சில துளிகள் கொண்ட அமைவையும், நம்மால் வேறுபடுத்தி அறிய இயலாமற் போய்விடும்.

நிலைமைகளுக்கிடைப்பட்ட சமநிலைகள் ஒரு முக்கியமான அம்சத்தைப் பெற்றுள்ளன. அதாவது, அச்சமநிலைகள், உள்ள நிலைமைகளின் உண்மையான அளவுகளைப் பொறுத்ததல்ல. அதாவது, திரவ நீரின் மேலுள்ள நீரின் ஆவி அழுத்தம், பாத்திரத்தின் கொள்ளளவையோ, நீரின் கன அளவையோ சற்றும் பொறுத்திருப்பதில்லை. அதே போல நீரில் ஓர் உப்பின் பூரிதக் கரைசலுடைய செறிவு, ஒரு நிலைத்த, அறுதியான அளவு ஆகும்; அது நீரில் கரையாமல் மீதமிருக்கும் உப்பின் அளவைப் பொறுத்திருப்பதில்லை.

ஆகவே, நிலைமைச் சமநிலைகளை விவரிக்கும்போது கொள்திறன் காரணிகளை நாம் கருத்தில் கொள்ள வேண்டியதில்லை. இக்காரணிகள் நிலைமைகளின் பொருண்மைகளையே குறிப்பிடுகின்றன. நாம், வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவுகள் போன்ற திண்மைக் காரணிகளையே ஆய்கிறோம். இந்த மாறிகளில், சிலவற்றைச் சார்பற்ற முறையில் மாற்றலாம்; ஆனால் மீதி மாறிகள், சார்பற்ற மாறிலிகளுக்கு நாம் தந்த மதிப்புகளாலும், சமநிலைக்கான வெப்ப இயக்கத் தேவைகளாலும் நிலையான மதிப்பைப் பெற்றுவிடுகின்றன. நிலைமைகளின் எண்ணிக்கையை மாற்றாமல், சார்பற்ற முறையில் மாற்றக் கூடிய உள்ளக நிலைப்பண்பு மாறிலிகளின் எண்ணிக்கையை, அமைவின் கட்டறுநிலைவிதங்கள் அல்லது, சில சமயங்களில் அமைவின் மாறுந்தன்மை (variable) என அழைப்பர்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள தூய வாயுவின் நிலையமைவை, அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியவற்றுள் ஏதேனும் இரண்டு மாறிகளின் வழியாக முழுமையாகக் குறிப்பிட்டுரைக்கலாம். இவற்றுள் ஏதேனும் இரண்டு தெரியின் மூன்றாவதைக் கணக்கிடலாம். எனவே இவ்வமைவுக்கான கட்டறுநிலை விதங்கள் இரண்டு என்கிறோம்; அல்லது இவ்வமைவு ஓர் இரு - மாறித் தன்மையுடைய அமைவாகும்.

"நீர் - நீரின் ஆவி" அமைவில் ஒரே ஒரு மாறியை மட்டும் குறிப்பிட்டால் போதும்; அதன் நிலையை நாம் நிர்ணயித்துவிடலாம். ஒரு கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையில் திரவ நீருடன் சமநிலையில் உள்ள ஆவியின் அழுத்தம் ஒரு நிலைத்த, குறித்த மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். இவ்வமைவு ஒரு கட்டறுநிலை விதமே பெற்றுள்ளதால் இதனை ஒற்றைமாறித்தன்மையுடைய அமைவு எனலாம்.

பொதுச் சமநிலைக் கொள்கை
(General Equilibrium Theory)

வேதி ஆற்றல் வளம் (Chemical Potential)

மாறு வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும், அமைவின் எந்த ஒரு மாற்றமும், உயர் பயனுறு ஆற்றல் G_1 பெற்ற நிலையிலிருந்து தாழ்பயனுறு ஆற்றல் G_2 பெற்ற நிலைக்குச் செல்கிறது. இக்காரணத்தினால், பயனுறு ஆற்றல் G-யை ஒரு வெப்ப இயக்க ஆற்றல் வளம் என நினைக்கத் தோன்றியது. மேலும், அமைவின் எந்த ஒரு மாற்றமும் உயர் ஆற்றல் வளத்திலிருந்து தாழ் ஆற்றல் வளத்திற்குச் செல்லும் ஒரு வழியாகும். உண்மையில் ஆற்றலைக் குறிக்கும் ஒரு சார்பாக G-யைத் தேர்ந்தெடுப்பது, T, P, ஆகியவை மாறாமல் இருக்கின்றன என நாம் எடுத்துக் கொண்டதாலேயாகும். இதேபோல மாறு T, V–யில் தகுதியான ஆற்றல் வளச்சார்பு A எனவும், மாறு T, S-ல் H ஆகவும் கொள்ளலாம்.

கொடுத்துள்ள ஓர் அமைவில் உள்ள படிநிலையில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆக்கக்கூறுகள் இருப்பின், அந்த நிலைமையின் இயைபு பற்றிய எந்தக் குறிப்புமின்றி, நாம் அதன் நிலையைக் குறிப்பிட்டுரைக்க இயலாது. P, V, T ஆகியவற்றுடன் அமைவின் வெவ்வேறு வேதியியல் இயைபுக் கூறுகளின் அளவுகளைக் குறிப்பிடும் சில புதிய மாறிகளை நாம் நமது ஆய்வில் புகுத்தி

யாகவேண்டும். வழக்கம்போலவே, அதன் வேதி அளவாக மோல்-ஐப் பயன்படுத்தலாம். அவற்றின் குறியீடுகளை $n_1, n_2, n_3, \ldots n_i$ எனக்கொள்வோம். இவை முறையே 1, 2, 3...i எனக்குறிப்பிடப்படும், நாம் ஆயும் குறிப்பிட்ட நிலைமையில் உள்ள ஆக்கக்கூறுகளில் அடங்கியுள்ள மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பிடுகின்றன.

அவ்வாறெனில், ஒவ்வொரு வெப்ப இயக்கச் சார்பும் P, V, T ஆகியவை மீது மட்டுமின்றி, இந்த n மதிப்புகள் மீதும் சார்ந்துள்ளன. ஆகவே,

$$E = E(V, T, n_i,)$$

$$G = G(P, T, n_i)$$

என்பன போல நாம் சுருக்கமாக எழுதலாம். இதன் விளைவாகப் பயனுறு ஆற்றல் போன்ற ஒரு வெப்பச் சார்புக்கான ஒரு முழு வகைக்கெழு

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial ni}\right)_{T, P, n_j} dn_i \qquad (8{\cdot}1)$$

என ஆகிறது. மாறுத இயைபுள்ள எந்த ஓர் அமைவுக்கும் அதாவது எல்லா dni-யும் 0-ஆகும்போது

$$dG = -SdT + VdP.$$

ஆதலால் மேற்கண்ட சமன்பாட்டை,

$$dG = -SdT + VdP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \qquad (8{\cdot}2)$$

என எழுதலாம். $(\partial G/\partial n_i)\ T, P, n_j$ என்ற குணகம் முதலில் கிப்ஸ்-ஆல் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டது. இதனை அவர் வேதி ஆற்றல் வளம் என அழைத்து, ஒரு தனிக்குறியீடு μi-ஆல் குறிப்பிட்டார். ஆகவே,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \qquad (8{\cdot}3)$$

என ஆகிறது. இது, அழுத்தம், வெப்பநிலை, மற்றெல்லா ஆக்கக்கூறுகளின் மோல்களின் எண்ணிக்கை (n_j) ஆகிய

அனைத்தும் மாருமல் இருக்கும்போது, ஆக்கக்கூறு i-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கையில் விளையும் ஒரு சிறிய மாற்றத்திற்கியைந்த, அமைவில் ஏற்படும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் குறிப்பிடுகிறது. ஆகவே வேதி ஆற்றல் வளங்கள், ஒரு நிலைமையின் பயனுறு ஆற்றல் அதன் இயைபில் ஏற்படும் மாற்றங்களால் எவ்விதம் பாதிக்கப்படுகிறது என்பதை அளவிட்டுரைக்கின்றன. எனவே சமன்பாடு (8·2)-ஐ

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i \, dn_i \qquad (8\cdot4)$$

என நாம் எழுதுகிறோம்.

(8·4) போன்ற ஒரு சமன்பாடு, பல்வேறு ஆக்கக்கூறுகளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து ஒரு வெப்ப இயக்க வியல் சார்பு எவ்விதம் மாறுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. இது திறந்த அமைவுக்குப் பொருந்தி வருவதாகக் கருதப்படுகிறது. ஒரு திறந்த அமைவில் உள்ள எந்த ஒரு ஆக்கக்கூறு i-யின் அளவையும் நாம் மாற்ற இயலும். இதற்காக i-யுடன் dn_i-ஐச் சேர்க்கவோ அன்றி அதிலிருந்து நீக்கவோ செய்கிறோம். மாரு அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும், சமன்பாடு

$$(\text{மாருத } T, P) \quad dG = \sum \mu_i \, dn_i \qquad (8\cdot5)$$

என ஆகிறது. இத்தகைய சமன்பாடு, பல்வேறு படிநிலைகள் கொண்ட அமைவில் உள்ள ஒவ்வொரு படிநிலைக்கும் பொருந்தி வரும். மேலும் dn_i அளவுள்ள பொருண்மையின் பெயர்ச்சி ஒரு படிநிலையிலிருந்து மற்றொரு படிநிலைக்கு நிகழ்கிறது.

படிநிலை மூடிய ஒன்று என நாம் கருதுவதாக இருப்பின், அதன் எல்லைகளின் குறுக்கே பொருண்மை ஏதும் இடம்பெயர (transfer) அனுமதிக்கப்படுவதில்லை. அப்போது

$$dG = 0$$

ஆகவே,

$$(\text{மாரு } T, P \text{ மூடிய படிநிலை}) \quad \sum \mu_i \, dn_i = 0 \qquad (8\ 6$$

என எழுதுகிறோம்.

ஆனால் நாம் பல்வேறு படிநிலைகள் அடங்கிய அமைவு முழுவதுமே மூடிய ஒன்ருகக் கொள்ளும்போது,

$$\sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} + \sum_i \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} + \ldots = 0 \quad (8{\cdot}7)$$

என்ற தொடர்பு நமக்குக் கிடைக்கிறது. இங்கு, α, β, γ என்பவை பல்வேறு படிநிலைகளைக் குறிப்பிடுகின்றன.

இந்த அமைவிலும் கூட, படிநிலை எல்லைகளுக்குக் குறுக்கே ஆக்கக் கூறுகள் இடம் பெயரலாம். ஆனால் அமைவு முழுவதையும் கருதும்போது, பொருண்மை உள்நுழைதலோ வெளிச் செல்லுதலோ தவிர்க்கப்படுகிறது.

இந்தப் புதிய சார்பு μ-ஐப் பயன்படுத்தி முதலில் கிப்ஸ்-இன் படிநிலை விதியை வருவிப்போம். இவ்விதியே, படிநிலைகளுக் கிடைப்பட்ட சமநிலைகளுக்குகந்த அடிப்படைச் சமன் பாடாகும்.

நிலைமைகளுக்கிடையில் விளையும் சமநிலைக்கான சூழ்நிலைகள்

பல்வேறு நிலைமைகள் அடங்கிய ஓர் அமைவில் சமநிலை உய்வதற்கான சில குறிப்பிட்ட வெப்ப இயக்கத் தேவை (thermodynamic requirement)களை நாம் வருவிக்கலாம்.

ஒரு வெப்பச் சமநிலை உருவாக வேண்டுமெனில் எல்லா நிலைமைகளின் வெப்பநிலைகளும் சமமாக இருக்க வேண்டும். அவ்வாறில்லையெனில் வெப்பம் ஒரு படிநிலையிலிருந்து மற்றொரு படிநிலைக்குப் பாய்ந்து செல்லும். இந்த நிபந்தனையை நாம் உள்ளுணர்வினால் ஆய்ந்து கண்டு கொள்ளலாம் (intuitively recognised). இதனை, T^{α}, T^{β} என்ற இரண்டு வெப்ப நிலைகளில் உள்ள இரண்டு நிலைமைகளைக் கருதுவதன் மூலம் நிரூபிக்கவும் செய்யலாம். மாறாப் பருமனிலும் இயைபிலும் சமநிலை ஏற்படுவதற்கான நிபந்தனையை $dS=0$ எனக் கொள்ளலாம் S^{α}, S^{β} ஆகியவை இரண்டு நிலைமைகளின் என்ட்ரபிகள் எனக் கொள்வோம். மேலும், சமநிலையில் α-விலிருந்து β-வுக்கு δq அளவுக்கு வெப்பம் பெயர்வதாகவும் கொள்வோம்.

அப்போது,

$$dS = dS^{\alpha} + dS^{\beta} = 0$$

அல்லது,

$$-\frac{\delta q}{T^{\alpha}}+\frac{\delta q}{T^{\beta}}=0$$

என எழுதலாம்.

எனவே,

$$T^{\alpha}=T^{\beta} \qquad (8\cdot8)$$

என ஆகிவிடுகிறது.

ஓர் இயந்திரச் சமநிலை உருவாக, எல்லா நிலைமைகளின் அழுத்தங்களும் சமமாக இருக்கவேண்டும். இல்லாவிடில், ஒரு நிலைமையின் பருமன் மற்றொன்றின் குறைவினால் அதிகமாகி விடும். மாருத மொத்தப் பருமனிலும், வெப்ப நிலையிலும் ஓர் அமைவு சமநிலையிலிருப்பதற்கான நிபந்தனையான $dA=O$ என்ற சமன்பாட்டின் உதவியுடன் இந்த (முதல்) நிபந்தனையை வருவிக்கவும் செய்யலாம். ஒரு படிநிலை δV அளவு அதிகப் பருமனுள்ள மற்றொரு படிநிலைக்கு விரிவடைவதாகக் கொள்வோம்.

அப்போது,

$$dA=P^{\alpha}\,\delta V-P^{\beta}\,\delta V=O$$

அல்லது,

$$p^{\alpha}=p^{\beta} \qquad (8\cdot9)$$

என்ருகிறது.

சமன்பாடுகள் (8·8), (8·9) ஆகியவை உணர்த்தும் நிபந்தனைகளைத் தவிர, வேதிச் சமநிலைக்கான தேவையை வெளியிடும் மற்றொரு நிபந்தனையும் தேவைப்படுகிறது.

α, β என்ற இரண்டு நிலைமைகள் அடங்கிய ஓர் அமைவு மாரு அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் வைக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். அவ்விரண்டு நிலைமைகளிலும் உள்ள ஏதேனும் ஓர் ஆக்கக்கூறு i-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கையை n^{α}, n^{β} எனக் குறிப்பதாகவும் வைப்போம்.

சமநிலைக்கான நிபந்தனையான $dG = 0$ என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = 0 \tag{8·10}$$

என ஆகும். i ஆக்கக் கூறின் δn_i மோல்கள் α நிலைமையிலிருந்து, படிநிலை β-வுக்குச் செல்லும் ஒரு நிகழ்முறை நடப்பதாகக் கொள்வோம். இச் செயல்முறை ஒரு வேதி வினையாகவோ, அன்றி திரட்சி நிலையில் ஏற்படும் ஒரு மாற்றமாகவோ இருக்கலாம். அப்போது சமன்பாடு (8·7)–இன்படி, சமன்பாடு (8·10)

$$dG = -\mu_i^{\alpha}\,\delta n_i + \mu_i^{\beta}\,\delta n_i = 0$$

என்றாகும். அல்லது

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \tag{8·11}$$

ஒரு மூடிய அமைவில் உள்ள நிலைமைகளுக்கிடையில் பொருள் பெயர்ச்சி நிகழும்போதும், அவற்றிற்கிடையில் வேதிச் சமநிலை உருவாகும்போதும், அவ்வமைவு சமநிலையில் இருப்பதற்கான பொது நிபந்தனையை மேற்கண்ட சமன்பாடு தருகிறது.

மாறுத T, P-யில் ஓர் அமைவு சமநிலையில் இருக்கும்போது, அமைவின் எந்த ஒரு ஆக்கக் கூறு i-யுக்கும், μ_i என்ற வேதி ஆற்றல் வளம் ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் ஒரே சம மதிப்புடையதாக இருக்க வேண்டும்.

பின்வரும் தொகுப்பில், பல்வேறு சமநிலைச் சூழ்நிலைகளுக்கிடையில் உள்ள முக்கியமான சமச்சீர்மைத் தன்மைகள் வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

கொள்திறன் காரணி	உள்ளகக் காரணி	சமநிலைச் சூழ்நிலை (நிபந்தனை)
S	T	$T^{\alpha}\ T^{\beta}$
V	P	$P^{\alpha} = P^{\beta}$
n_i	μ_i	$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$

படிநிலை விதி

1875, 1876-க்கிடையில், ஜோஸையா வில்லர்ட் கிப்ஸ் (Josiah Willard Gibbs) "பலபடித்தான பொருள்களின் சமநிலை" பற்றிய அறிவியல் ஆய்வுரைத் தொடரினை வெளியிட்டார். இவற்றில் பலபடித்தான சமநிலை பற்றிய அறிவியற் பிரிவின் அடிப்படை உண்மைகள் மிக அழகாகவும் நேர்த்தியாகவும் தொகுத்தளிக்கப்பட்டிருந்தன. அவற்றில்தான் இப்போதைய படிநிலை விதியின் உட்கரு அடங்கியிருந்தது.

கிப்ஸ் படிநிலை விதியை, நாம் முன்பு வரையறுத்த கட்டறு நிலை விதங்கள் f, படிநிலைகளின் எண்ணிக்கை p, ஆக்கக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை c ஆகிய மூன்றுக்குமிடையில் உருவாகிய ஒரு தொடர்பால் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$f = c - p + 2 \qquad (8 \cdot 12)$$

இதன் வருவித்தலைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்:

கட்டறுநிலை விதங்களின் எண்ணிக்கை, அமைவை விவரிக்கத் தேவையான உள்ளக மாறிகளின் எண்ணிக்கையிலிருந்து, சார்பற்ற முறையில் மாற்றப்பட முடியாத எண்ணிக்கையைக் கழித்து வருவதற்குச் சமமாகிறது. p படிநிலைகளையும், c ஆக்கக்கூறுகளையும் கொண்டுள்ள அமைவின் நிலையைக் குறிப்பிட்டுரைக்க, வெப்பநிலை, அழுத்தம், ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் உள்ள ஒவ்வொரு ஆக்கக்கூறு ஆகியவற்றைக் குறிப்பிட்டால் போதும். எனவே இப்படிச் செய்யத் தேவையான மொத்த மாறிகள் $pc + 2$ ஆகிறது.

ஒரு படிநிலை α-வில் உள்ள ஆக்கக்கூறு i-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கையை n_i^{α} எனக் குறிப்பிடுவோம். அமைவின் அளவோ அல்லது, ஏதேனும் ஒரு படிநிலையில் உள்ள பொருளின் உண்மையான அளவோ சமநிலையைப் பாதிப்பதில்லையாதலால்

நாம் கவனிக்கவேண்டியது பல்வேறு நிலைமைகளின் ஆக்கக் கூறுகளின் ஒப்பீட்டு அளவுகள்தானே ஒழிய, அவற்றின் தனி (சார்பிலா) அளவுகள் அல்ல. ஆகவே, n_i^{α} என்ற மோல் எண் களுக்குப் பதிலாக, X_i^{α} என்னும் மோல் பின்னங்களையே நாம் பயன்படுத்த வேண்டும். இவை

$$X_i^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{\sum_i n_i^{\alpha}} \tag{8.13}$$

என்ற தொடர்பால் தரப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு படிநிலைக்கும், அவற்றிலுள்ள மோல் பின்னங்களின் கூடுகை, ஒன்றுக்குச் சமமாகிவிடும்.

$$X_1 + X_2 + X_3 + \ldots + X_c = 1$$

அல்லது

$$\sum X_i = 1 \tag{8.14}$$

ஒரு மோல் பின்னத்தைத் தவிர மற்றெல்லா மோல் பின்னங்களும் கொடுக்கப்பட்டிருப்பின், அந்த ஒன்றைச் சமன்பாடு (8·14)-ஐக் கொண்டு எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம். p படிநிலைகள் இருப்பின், சமன்பாடு (8·14)-ஐப் போன்ற p சமன்பாடுகள் இருக்கும். எனவே நாம் குறிப்பிடத் தேவையற்ற மோல் பின்னங்கள் p ஆகும்; அவற்றை நாம் கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம். ஆக குறிப்பிட்டுரைக்க வேண்டிய சார்பற்ற மாறிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை $pc+2-p$ அல்லது $p(c-1)+2$ ஆகிறது.

சமநிலையில் சமன்பாடு (8·11)-இன்படி மேற்கொண்டு சில கட்டுப்பாடுகள் விதிக்கப்படுகின்றன. அதாவது, அப்போது ஒவ்வொரு படிநிலையிலும் உள்ள ஒவ்வொரு ஆக்கக்கூறின் வேதி ஆற்றல் வளமும் ஒன்றாக இருக்கவேண்டும், என்பதாகும். இந்த நிபந்தனைகளைப் பின்வரும் சமன்பாடுகள் அடங்கிய ஒரு தொகுதியால் சுருக்கமாகத் தரலாம்.

$$
\begin{aligned}
\mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = \ldots \\
\mu_2^{\alpha} &= \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = \ldots \\
&\vdots \\
\mu_c^{\alpha} &= \mu_c^{\beta} = \mu_c^{\gamma} = \ldots
\end{aligned}
\tag{8·15}
$$

இச்சமன்பாட்டுத் தொகுதியில் உள்ள ஒவ்வொரு சமக்குறியும், அமைவின் மீது சுமத்தப்பட்ட ஒரு நிபந்தனையைக் குறிப்பிடுகிறது. இதனால் அமைவின் மாறுந்தன்மையின் எண்ணிக்கையில் ஒன்று குறைகிறது. ஆகவே இதனை ஆய்ந்து நோக்கும்போது, இத்தகைய நிபந்தனைகள் $c\,(p-1)$ இருப்பது தெரியவருகிறது.

கட்டுறு நிலைகளின் விதங்கள், தேவையான மொத்த மாறிகளிலிருந்து, கட்டுப்படுத்தும் நிபந்தனைகளைக் கழித்துவரும் மதிப்பிற்குச் சமமாதலால்

$$f = p\,(c-1) + 2 - c\,(p-1)$$

$$f = c - p + 2 \tag{8·16}$$

என்றாகிறது. இதுவே படிநிலை விதியாகும்.

ஒற்றை ஆக்கக்கூறுடைய அமைவு - நீர்

படிநிலைவிதி ஒற்றை ஆக்கக்கூறுடைய சில அமைவுகளுக்குப் பொருந்தும் விதத்தைச் சற்றுக் கவனிக்கலாம். தூய பொருள்கள் தங்கள் திரட்சி நிலைகளில் பெறும் மாற்றங்களில் ஈடுபடும் சமநிலைச் சூழ்நிலைகளுக்கான நிபந்தனைகளை நாம் இங்கு பயிலுகிறோம்.

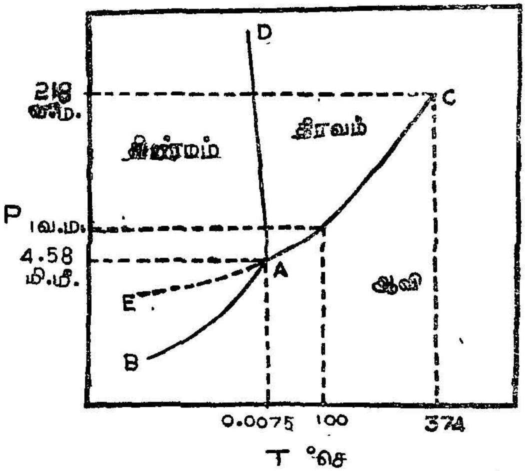
படிநிலை விதியின்படி, $c = 1$ ஆகும்போது $f = 3 - p$ ஆகும். இப்போது மூன்று விதமான அமைவுகள் உருவாவது சாத்தியமாகிறது. அவையாவன:

$p = 1$	$f = 2$:	இரு-மாறி அமைவு
$p = 2$	$f = 1$:	ஒற்றைமாறி ,,
$p = 3$	$f = 0$:	மாறியிலாத அமைவு

கட்டுறுநிலை விதங்களின் உச்ச மதிப்பு இரண்டு ஆதலால் எந்த ஓர் ஒற்றை ஆக்கக்கூறு அமைவையும் ஈரளவுடைய

வரிப்படத்தில் குறிப்பிட்டுக் காட்ட முடியும். அழுத்தம், வெப்ப நிலை இரண்டுமே மிகவும் வசதியான மாறிகள் ஆகும்.

நீர் அமைவு படம் (8·1)-இல் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இவ்வரிப்படம் மூன்று பரப்புகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 8·1

நீர் அமைவு (அளவுக்கு வரையப்பட்டதல்ல)

அவையாவன: பனி, திரவநீர், நீரின் ஆவி ஆகியவை உய்ந்திருக்கும் பரப்புகளாகும். இந்த ஒற்றைப் படிநிலைப் பரப்புக்குள் அமைவு இருமாறித்தன்மை பெற்றிருக்கிறது. மேலும், அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றைச் சார்பற்ற முறையில் மாற்ற முடியும்.

இந்தப்பரப்புகளை நான்கு கோடுகள் பிரிக்கின்றன. இக்கோடுகள், இரண்டு நிலைமைகள் சமநிலையில் ஒன்றாக உய்யக்கூடிய புள்ளிகளை இணைக்கின்றன. இவ்வாறாக AC என்ற வளைவு, திரவப்பரப்பை ஆவிப்பரப்பிலிருந்து பிரிக்கிறது; இதுவே திரவ நீருக்கான நமக்கு நன்கு தெரிந்த ஆவியழுத்த வளைவாகும் (vapour pressure curve) கொடுத்துள்ள எந்த ஒரு வெப்பநிலையிலும், நீரின் ஆவி திரவ நீருடன் சமநிலையில் இருக்கக்கூடிய ஒரே ஒரு அழுத்தம்தான் உண்டு. இந்த அமைவு ஒற்றை மாறித்தன்மையுடையது. இதன் கட்டறுநிலை விதம் ஒன்றே ஆகும். AC என்ற வளைவு C என்ற புள்ளியில் இயற்கை

யாகவே ஓர் உச்சவரம்பைப் பெற்றிருக்கிறது. அது ஒரு மாறுதானப்புள்ளி. இதற்கப்பால் திரவ, ஆவி நிலைமைகளை ஒன்றிலிருந்து ஒன்றாகப் பிரித்தறிய இயலாது.

இதே போன்று AB என்பது பனியின் பதங்கமாதல் அழுத்த (sublimation pressure) வளைவாகும். இது திண்மப் பனியுடன் நீரின் ஆவி சமநிலையில் இருக்கக்கூடிய அழுத்தத்தைத் தருகிறது. மேலும், இது பனிப்பரப்பை ஆவிப்பரப்பிலிருந்து பிரித்துக்காட்டுகிறது.

வளைவு AD திண்மப் பனிப்பரப்பையும் திரவ நீர்ப்பரப்பையும் பிரிக்கின்றது. இது, பனியின் உருகும் வெப்பநிலை அல்லது நீரின் உறை வெப்பநிலை எவ்வாறு அழுத்தத்தைப் பொறுத்து மாறுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. அத்தகைய வளைவுகள், போதுமான அளவு உயர்ந்த அழுத்தங்களில், திரவமும் திண்மமும் பிரித்தறியக்கூடாத உச்சவரம்புகளைப் பெற்றிருக்குமா என்பது இன்னும் ஐயப்பாட்டிற்குரியதாகவே உள்ளது.

இந்த மூன்று வளைவுகளும், A எனும் புள்ளியில் இடைவெட்டிக் கொள்கின்றன. இங்கு, திண்மம், திரவம், வாயு ஆகிய மூன்றும் ஒரே நேரத்தில் சமநிலையில் இருக்கின்றன. 273·16° கெ.வெப்பநிலையிலும் 4·579 மி.மீ. அழுத்தத்திலும் உள்ள இப்புள்ளிக்கு மும்மைநிலைப் புள்ளி எனப்பெயர். மூன்று படிநிலைகளும் ஒருங்குய்வதால் இவ்வமைவு மாறித்தன்மையற்றதாகிறது. கட்டறுநிலை விதங்கள் ஏதுமில்லை; எனவே படிநிலைகளில் ஏதேனும் ஒன்று மறைந்துவிடச் செய்யாமல் வெப்பநிலையையோ, அழுத்தத்தையே மிகக் சிறு அளவு கூட மாற்ற முடியாது.

பனியின் சாதாரண உருகுநிலையும், இந்த மும்மை நிலைப் புள்ளியும் ஒன்றல்ல என்பதை இங்கு நாம் மீண்டும் வலியுறுத்த வேண்டும். முன்னது, பனியும் நீரும் வெளியிலிருந்து பொருத்தப்படும் அழுத்தமான 1 வ.ம. அல்லது 760 மி. மீ.-இல் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலையாகும். இவ் வெப்பநிலை 273·15° கெ. ஆகும்.

திரவ நீரை, அது திண்மமாகாமல், அதன் உறைநிலைக்குக் கீழ் குளிர வைக்கலாம். இதனை மிகைக் குளிர்வித்தல் (supercooling) என்பர். இவ்வாறு மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட நீருக்கான ஆவி

அழுத்த வளைவை AE-யாகப்படம் காட்டுகிறது. இது AC-யின் தொடர்வளைவாகும். இது ஒரு சிற்றுறுதி நிலை உடைய அமைவாதலால் இதனைப் புள்ளிக் கோட்டால் குறிப்பிட்டுள்ளோம். மிகைக்குளிர்விக்கப்பட்ட நீரின் சிற்றுறுதி ஆவி அழுத்தம், பனியின் ஆவி அழுத்தத்தைவிட உயர்மதிப்புடையது எனப் படத்தின் மூலம் அறியலாம்.

உருகுநிலை வளைவான AD-யின் சாய்வு பற்றியும் சற்றுக் குறிப்பிடுவது பயனளிக்கும். அழுத்தம் அதிகமாகும் போது பனியின் உருகுநிலை குறைகிறது என அச்சாய்வு காட்டுகிறது. இது உண்மையில் வழக்கத்திற்குப் புறம்பானது. சாதாரணமாக பிஸ்மத் (bismuth) ஆன்டிமனி (antimony) ஆகியவையே இவ்வாறு நடந்துகொள்கின்றன. இப்பொருள்கள் உறையும் போது விரிவடைகின்றன. ஆகவே லி சேட்டிலியர் தத்துவத்தின்படி அழுத்தம் அதிகமாயின் உருகுநிலை தாழவேண்டும். பனிச்சறுக்கு விளையாட்டும், பனிப்பாறைகளின் நகர்வும், பனியின் உருகுநிலையின் சாய்வு காட்டும் புதுமையின் விளைவுகளே எனலாம். ஏனெனில் பெரும்பாலான பொருள்களின் திண்ம அடர்த்தி, அவற்றின் திரவ அடர்த்தியைவிட அதிகம்; மேலும் லி சேட்டிலியர் தத்துவத்தின்படி, அழுத்த உயர்வு, உருகுநிலையை உயர்த்துகிறது.

க்ளேபிரான்-க்ளாஷியஸ் சமன்பாடு (Clapeyron-Clausius Equation)

படிநிலைச் சமநிலை இரண்டு அடிப்படை கோட்பாட்டுச் சமன்பாடுகளின் ஆட்சியில் அடங்கும் எனலாம். முதலாவது கிப்ஸ் படிநிலை விதி. இதனையே இப்போது நாம் வருவித்தோம். இது படிநிலை வரிப்படத்தின் பொதுப்பாங்கை நிர்ணயிக்கிறது. இரண்டாவது க்ளேபிரான் - க்ளாஷியஸ் சமன்பாடு. இது வரிப்படத்தின் வளைவுகளின் சாய்வுகளை நிர்ணயிக்கிறது. இதனைப்பற்றி சிறிதளவு முன்பொரு அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப்பட்டது. படிநிலைச்சமநிலையைப் பொறுத்து இதன் வெப்ப இயக்கப்பயன்பாட்டை இங்கு மேலும் சற்று விவரிக்கலாம்.

சமன்பாடு (8·11)-இலிருந்து, α, β ஆகிய இரண்டு நிலைமைகளிலும் உள்ள ஓர் ஆக்கக்கூறு i-யின் சமநிலைக்கான நிபந்தனையை $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ எனப் பெறலாம்.

ஓர் ஆக்கக்கூறு அடங்கிய ஓர் அமைவுக்கு, வேதி ஆற்றல் வளம் μ, ஒருமோலுக்கான பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் $\overline{G}$ ஆகிய இரண்டும் ஒத்தவையாகிவிடுகின்றன. எனவே சமநிலையின் போது $\overline{G}^{\alpha} = \overline{G}^{\beta}$ என்றாகும். இரண்டு வெவ்வேறு சம நிலைகளைக் கருதுவோம். இரண்டின் வெப்பநிலை அழுத்தங்கள் சிறிதளவே வேறுபட்டிருக்கட்டும்.

(1) $T, P, \overline{G}^{\alpha} = \overline{G}^{\beta}$

(2) $T+dT, P+dP, \overline{G}^{\alpha} + d\overline{G}^{\alpha} = \overline{G}^{\beta} + \overline{G}^{\beta}$

இதிலிருந்து,

$$d\overline{G}^{\alpha} = d\overline{G}^{\beta} \tag{8·16 a}$$

எனப் பெறலாம்.

வெப்பநிலை, அழுத்தங்கள் ஆகியவற்றைப் பொறுத்து G மாறுபடும் விதத்தை

$$d\overline{G} = \overline{V}\, dP - \overline{S}\, dT$$

என எழுதுகிறோம். ஆகவே,

$$\overline{V}^{\alpha}\, dP - \overline{S}^{\alpha}\, dT = \overline{V}^{\beta}\, dP - \overline{S}^{\beta} dT$$

அல்லது

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}^{\beta} - \overline{S}^{\alpha}}{\overline{V}^{\beta} - \overline{V}^{\alpha}} = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}} \tag{8·17}$$

என எழுதலாம்.

நிலைமைத்திரிபுக்கான உள்ளுறை வெப்பம் λ எனக் கொள்வோம். அப்போது, $\Delta\overline{S}$ வெறும் λ/T-க்குச் சமமாகி விடும்; இங்கு T என்பது, நிலைமைத் திரிபு நிகழும் வெப்ப நிலையாகும். ஆகவே

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta\overline{V}} \tag{8·18}$$

எனப்பெறப்படுகிறது. இது க்ளேபெரான் சமன்பாடாகும்.

இந்தச் சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்த வேண்டின், λ, $\bar{V}$ ஆகிய இரண்டையும், வெப்பநிலை அழுத்தம் ஆகியவற்றின் சார்புகளாக நாம் பெறவேண்டியது அவசியமாகிறது. இதற்காக நாம் இரண்டு நிலைமைகளின் அடர்த்திகளையும் தெரிந்துகொள்ள வேண்டும். ஆனால் நாம் கையாளும் வெப்ப நிலைகளின் எல்லை மிகக் குறுகியதாக இருப்பின் λ, $\bar{V}$ ஆகிய இரண்டையுமே மாறிலிகளாக நாம் எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

'திரவ – ஆவி' மாற்றத்திற்கு மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{T\,(\bar{V}_{\text{வா}} - \bar{V}_{\text{திர}})} \tag{8 19}$$

b.

என ஆகும். இதிலிருந்து பல தோராயங்களை நாம் பெறலாம். ஆவியின் பருமனுடன் ஒப்பிடும் சமயத்தில் திரவத்தின் பருமனை நாம் புறக்கணிக்கும் போதும், ஆவி புனைவியல் தன்மையுடன் நடந்து கொள்ளும் போதும் இச்சமன்பாடு,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{RT^2} \tag{8 20}$$

என ஆகும். இதனை க்ளேபெரான் – க்ளாஷியஸ் சமன்பாடு என அழைப்பர்.

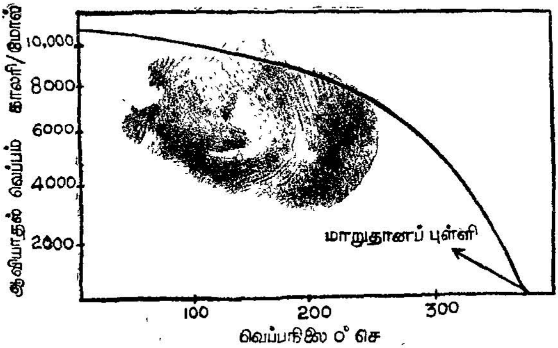
பதங்கமாதல் வளைவுக்கும் இதுபோன்ற ஒரு தோராயம் பொருந்திவரும்.

சமன்பாடு (8·20)-ஐ நாம் பின்வருமாறும் எழுதலாம்:

$$\frac{d \ln P}{d\,(1/T)} = -\frac{\lambda}{R} \tag{8·21}$$

ஆவி அழுத்தத்தின் மடக்கை மதிப்பை, $1/T$-க்கு எதிராக வரைபடத்திலிடும் போது, ஏதேனும் ஒரு புள்ளியில் அளக்கப்பட்ட சாய்வை $-R$-ஆல் பெருக்கிவரும் மதிப்பு ஆவியாதல் வெப்பத்தைத் தருகிறது. அநேக நேர்வுகளில், குறுகிய வெப்பநிலை எல்லைகளுக்குள் λ பெரிதும் மாறுமலேயே இருப்பதால் நாம் வளைவுகளுக்குப் பதில் நேர்க்கோடுகளையே பெறுகிறோம். ஆவி அழுத்தத் தரவுகளை நீட்டுகையில் இதனை நாம் நினைவில் கொள்வது பெரிதும் பயனளிக்கும்.

மிகவும் விரிந்து பரந்த வெப்பநிலை எல்லைகளில் உள்ளுறை வெப்பம் கணிசமான அளவில் மாறுகிறது. அது வெப்பநிலை உயர உயரக் குறைந்து, மாறுதானப் புள்ளியில் பூஜ்யத்தை அணுக வேண்டும். படம் (8·2) வெப்பநிலையைப் பொறுத்து



படம் 8·2

நீரின் ஆவியாதல் வெப்பத்தின் வெப்பநிலைச் சார்பு

ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் எவ்விதம் மாறுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

λ-வை மாறிலியாக எடுத்துக்கொள்ளின் சமன்பாடு (8·20)-இன் தொகைப்படுத்தப்பட்ட வடிவம்,

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (8{\cdot}22)$$

என மாறுகிறது. $\lambda_{\text{ஆவி}}$ -க்கான தோராய மதிப்பை ட்ரவ்டன் விதியான,

$$\frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{T_{\text{கொ.நி.}}} \simeq 22 \text{ காலரி பாகை}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து பெறலாம். அநேக முனைப்பிலாத் (non polar) திரவங்களுக்கும் இவ்விதி சுமாராகப் பொருந்தி வருகிறது. இவ்விதி, ஆவியாதலின் என்ட்ரபி அத்தகைய எல்லாத் திரவங்களுக்கும் ஏறத்தாழச் சமம் எனச் சொல்லுதற்குச் சமம். இவ்விரு சமன்பாடுகளின் பயன்பாடு அடுத்த அத்தியாயத்தில் மேலும் விரிவாகத் தரப்பட்டுள்ளது.

ஆவி அழுத்தமும் வெளி (external) அழுத்தமும்

ஒரு திரவத்தின் ஆவியழுத்தத்தின் மீது, உயரும் திரவ அளவின் அழுத்தம் காட்டும் விளைவைச் சற்றுக் கவனிப்போம். வெளியிலிருந்து தரப்படும் திரவ அளவின் அழுத்தம் $P_{\text{வெளி}}$, $\overline{V}_{\text{திர}}$ மோலர் பருமனுள்ள திரவத்தின்மீது செயல்படுவதாகக் கொள்வோம். ஆவி அழுத்தம் P எனவும், ஆவியின் மோலர் பருமன் $\overline{V}_{\text{வா}}$ எனவும் வைத்துக் கொள்வோம். மாறு வெப்ப நிலையில் சமநிலை ஏற்படும்போது,

$$dG_{\text{ஆவி}} = dG_{\text{திர}} \text{ அல்லது } \overline{V}_{\text{வா}} \, dP = V_{\text{திர}} \, dP_{\text{வெளி}}$$

ஆகும். எனவே,

$$\frac{dP}{dP_{\text{வெளி}}} = \frac{\overline{V}_{\text{திர}}}{\overline{V}_{\text{வா}}} \tag{8·23}$$

என்றாகிறது. இது சில சமயம் கிப்ஸ் சமன்பாடு என அழைக்கப்படுகிறது. ஆவி ஒரு புனைவியல் வாயுவாக இருப்பின், அது,

$$RT \frac{d \ln P}{dP_{\text{வெளி}}} = \overline{V}_{\text{திர}}$$

என்றாகிறது.

திரவத்தின் மோலர் பருமன், அழுத்தத்தைப் பொறுத்து அதிகமாக மாறுபடுவதில்லை ஆதலால், இச் சமன்பாட்டை நாம் தொகைப்படுத்தி, $\overline{V}_{\text{திர}}$-ஐ மாறிலியாகப் புனைந்து கொள்ளின்,

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\overline{V}_{\text{திர}} (P_{\text{வெளி}_1} - P_{\text{வெளி}_2})}{RT} \tag{8·24}$$

எனக் கிடைக்கிறது.

கோட்பாட்டளவில் நோக்கும்போது, திரவ அளவு முத்தத்தை வெளியிலிருந்து பொருத்தும்போது, ஒரு திரவத்

தின் மீது வேறுபடும் ஆவியழுத்தத்தை இரண்டு விதங்களில் அளவிட முடியும் எனலாம்.

முதலாவது ஒரு மந்தவாயுச் சூழ்நிலையில் அளவிடலாம்; இரண்டாவது, ஆவியை மட்டுமே ஊடுருவச்செய்யக்கூடிய ஒரு புனைவியல் ஒற்றைவழி ஊடுருவும் சவ்வினைப் (semipermeable membrane) பயன்படுத்தி அளவிடலாம்.

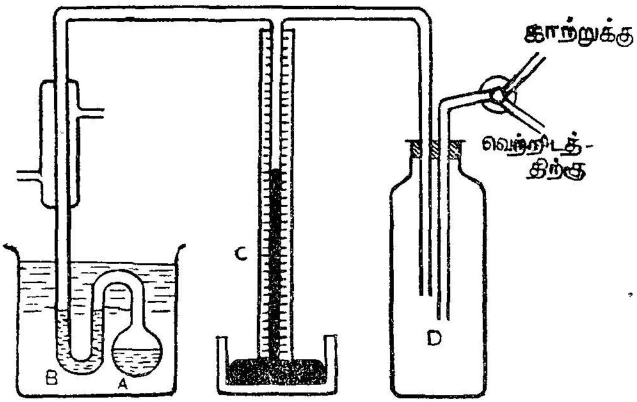
நடைமுறையில், நாம் பயன்படுத்தும் மந்தவாயு, திரவத்தில் கரையலாம்; அப்போது, கிப்ஸ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துவது, குழப்பத்தை விளைவிக்கும். இரண்டாவது முறை சவ்வூடு பரவுதலின் கீழ் விவரிக்கப்படும்.

ஆவியழுத்தத்தை நிர்ணயிக்கும் முறைகள்

ஆவி அழுத்தத்தை அளவிடப் பெரிதும் பயன்படும் முறைகளை மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை: நிலைத்த (static) முறைகள், இயங்கு (dynamic) முறைகள், வாயு பூரிதமாக்கல் முறைகள் என்பன. நிலைத்த முறையின் ஓர் எளிய அமைப்பில் இரண்டு அழுத்தமானிக் குழாய்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இதில் ஒன்று ஒப்பிடுவதற்காகப் பயன்படுகிறது. ஆய்வுக்குரிய திரவம் மற்றொரு குழாயில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மெர்க்குரியின் மேற்பரப்பின் மீது சிறிதளவு திரவம் எஞ்சியிருக்கும்வரை திரவத்தை எடுத்துக் கொள்ளின், மெர்க்குரியின் மேற்புறம் இருக்கும் இடம் முழுதும் திரவத்தின் ஆவியால் பூரிதமடைந்துவிடுகிறது. இரண்டு குழாய்களிலும் உள்ள மெர்க்குரி மட்டங்களுக்குமிடைப்பட்ட வேறுபாடு, சோதனை வெப்பநிலையில், திரவத்தின் ஆவியழுத்தத்தைத் தருகிறது. பார (அழுத்த) மானிக் குழாய்களைச் சூடுபடுத்தும் சுற்றுக்குழாய்களால் சூழச்செய்யின், வரிசையாகப் பல வெப்பநிலைகளில் ஆவி அழுத்தங்களை அளவிடலாம்.

இயங்கு முறையில், மற்றொரு பயனுள்ள சோதனை முறை ஐஸோடெனிஸ்கோப் (isoteniscope) (படம் 8·3) முறையாகும். இதில், தோராயமாக 2 செ.மீ. குறுக்களவுள்ள A-எனும் ஒரு குமிழில் பாதியளவுக்குச் சோதனைத் திரவம் நிரப்பப்படுகிறது. இதே திரவம், குமிழுடன் இணைந்துள்ள ஒரு U வடிவக் குழாயிலும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. பின்னர் இது ஒரு மெர்க்குரி மேனோமீட்டர் C-யுடனும் அடுத்து பெரிய கொள்ளளவுள்ள பாத்திரம் D-யுடனும் இணைக்கப்படுகிறது. இது சிறு அழுத்த வேறுபாடுகளைச் சரிக்கட்ட உதவுகிறது. A-B எனும் ஐஸோ

டெனிஸ்கோப் மாரு வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு தொட்டியில் அமிழ்த்து வைக்கப்படுகிறது. திரவம் கொதித்து A-யில் உள்ள காற்று முழுதும் வெளியேற்றப்படும்வரை உபகரணத்தின் உள்ளிடம் வெற்றிடமாக்கப்படுகிறது. இப்போது, D-யினுள் காற்றை உட்செல்ல அனுமதித்து, அழுத்தம்,



படம் 8·3

ஒரு ஐஸோடெனிஸ்கோப்பின் உதவியுடன் ஆவியழுத்தத்தை அளக்கப் பயன்படும் சோதனைச் சாதனம்

U-குழாயின் இரண்டு புயங்களிலும் திரவமட்டங்கள் சமமாகும் வரை சரி செய்யப்படுகிறது. A-யில் திரவத்தின் மேலுள்ள அழுத்தம், அதாவது தொட்டியின் வெப்பநிலையில் ஆவியழுத்தம் D-யில் உள்ள அழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது. இது அழுத்தமானியின் அழுத்தத்திலிருந்து, C-யில் மெர்க்குரித் தம்பத்தின் உயரத்தைக் கழித்துவருவதற்குச் சமமாகும்.

இயங்கு முறையில் வெளி அழுத்தம் நிலை நிறுத்தப்பட்டு, திரவம் எந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கிறது என அளவிடப்படுகிறது. கொதிநிலையின் வரையறைக்கிணங்க, இவ் வெப்பநிலை, திரவம் வெளி அழுத்தத்துக்குச் சமமான ஆவியழுத்தம் பெறும் வெப்பநிலையைக் குறிக்கிறது. இங்கு திரவம் சிலசமயம் மிகை வெப்பப்படுத்தப்பட்டு விடலாம். இதனைத்தவிர்க்க, தூய பொருளின் (கரைப்பானின்) கொதிநிலையை அளவிடும் போது, வெப்பமானி ஆவியில் படுமாறு வைக்கப்படுகிறது. அப்போது, உபகரணத்தின் உள்ளிருக்கும் அழுத்தம் வெப்பநிலைமானிகாட்டும் வெப்பநிலையில் திரவத்தின் ஆவியழுத்தத்திற்குச் சமமாகிறது.

வாயு பூரிதமாக்கும் முறையில், உலர்ந்த காற்று அல்லது வாயு, மாறு வெப்பநிலையில் திரவத்தின் வழியாக குமிழி குமிழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது (bubbled). வாயு, திரவத்தின் ஆவியால் பூரிதமாக்கப்படுகிறது; மேலும் கிடைக்கும் கலவையின் ஆவியினுடைய பகுதி அழுத்தம், திரவத்தின் ஆவி அழுத்தத்துக்குச் சமமாகிறது. டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதியின்படி, ஒரு குறிப்பிட்ட கொள்ளளவை நிரப்பும் பல வாயுக்கள் அடங்கிய ஒரு கலவையின் மொத்த அழுத்தம், அக்கலவையில் அடங்கிய ஒவ்வொரு தனித்தனி வாயுவும், கலவையின் கொள்ளளவை தனித்தனியாக நிரப்பும் போது பெறும் பகுதியழுத்தங்களின் கூடுதலுக்குச் சமம். எனவே நாம்,

$$p = \frac{n_1}{n_1+n_2} P \tag{8·25}$$

என எழுதலாம். இங்கு p–பகுதி அழுத்தம்; P–மொத்த அழுத்தம்: இங்கு காற்று, ஆவி இரண்டின் அழுத்தம் அதாவது வெளி வளிமண்டல அழுத்தம்; n_1 என்பது ஆவியின் மோல்களின் எண்ணிக்கை; n_2 என்பது பூரிதமாக்கியை விட்டு நீங்கும் வாயுவில் உள்ள காற்றின் மோல்களின் எண்ணிக்கை ஆகும். காற்று புனைவியல் வாயுக்கான சமன்பாட்டிற்குக் கீழ்ப்படிவதாகக் கொள்ளின்,

$$Pv = n_2RT \tag{8·26}$$

ஆகும்; இதில் v என்பது n_2 மோல்கள் காற்றின் கொள்ளளவாகும்; இது வளிமண்டல அழுத்தம் P-யில், பூரிதமாக்கியினுள் நுழைவதற்கு முன் அளவிடப்பட்ட மதிப்பாகும். ஆகவே, சமன்பாடு (8·26)–இல் n_2-க்குப் பதிலாக Pv/RT என எழுதலாம். அதேபோல n_1–ஐ W/M-ஆலும், பதிலிடலாம்; இங்கு W என்பது v பருமனுள்ள காற்றினால் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட ஆவியின் எடையையும் M என்பது ஆவியின் மூலக்கூறு எடையினையும் குறிக்கின்றன. இந்தப் பதிலீடுகளுக்குப் பின் சமன்பாடு (8·26)

$$P = \frac{wPRT}{wRT+MPv} \tag{8·27}$$

என்றாகிறது.

w-வின் மதிப்பை, v பருமனுள்ள காற்று P-யிலும் T-யிலும் உட்செல்லும்போது, பூரிதமாக்கி இழந்த எடையையோ அன்றி தகுந்த உறிஞ்சியைப் பயன்படுத்தி அது ஏற்றுக் கொண்ட எடையையோ (எடை உயர்வையோ) நிர்ணயிப்ப தன்மூலம் அறியலாம். ஆக, ஆவியழுத்தத்தைக் கணக்கிடு வதற்கான எல்லாத் தகவல்களும் கிடைத்துவிடுகின்றன.

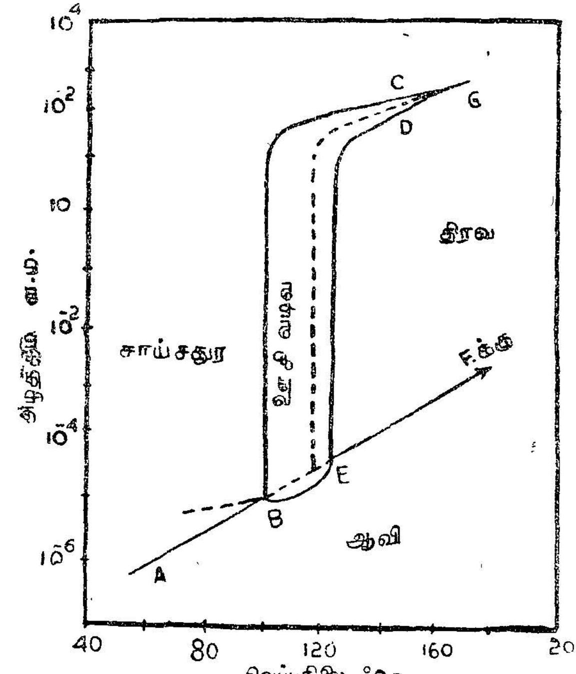
ஆவி அழுத்தங்களை நிர்ணயிக்க சம அழுத்த முறை அல்லது ஐசோபீஸ்டிக் முறை (isopiestic method) எனும் மற்றொரு முறையும் உதவுகிறது. இது தற்காலத்தில் பெரிதும் பயன்படுத் தப்படுவது. இம்முறையில், ஒரே கரைப்பானில் வெவ்வேறு கரைபொருள்கள் கரைவதால் கிடைத்த இரண்டு கரைசல்கள் அடங்கிய இரு சிறு பாத்திரங்கள், மாறு வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு பெரிய மூடிய, வெளியினுள் ஒன்றுக்கொன்று மிக அருகில் வைக்கப்படுகின்றன. அப்போது உயர் ஆவியழுத்தம் கொண்ட பாத்திரத்திலிருந்து, தாழ் ஆவி அழுத்தம் கொண்ட பாத்திரத் திற்கு ஆவி இடம்பெயர்ந்து செல்லும். இது இரண்டு பாத்திரங் களின் ஆவி அழுத்தங்களும் சமமாகும் வரை நிகழும். அப்போது இரு கரைசல்களும் சம அழுத்தக்கரைசல்களாகி (isopiestic solutions) விடுகின்றன. பின்னர் அக்கரைசல்களைப் பகுப் பாய்வுக்குட்படுத்தி, அவற்றின் செறிவுகள் நிர்ணயிக்கப்படு கின்றன. இரண்டு கரை பொருள்களில் ஒன்று பொட்டாசியம் க்ளோரைடு போன்ற ஒரு பொருளாக இருப்பின், அதன் வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட பல்வேறு கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தங்களைத் தெரிந்து கொண்டு, மற்ற கரைப்பானின் சமஅழுத்தக் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தை, நாம் அளவிட் டறிந்த செறிவில் எளிதில் பெற்றுவிடலாம்.

திண்ம - திண்மத் திரிபுகள்
(Solid - Solid Transformations)

சல்ஃபர் அமைவு

திண்ம-திண்மத் திரிபைக் காட்டும் ஒற்றை-ஆக்கக்கூறு அமைவுக்கு சல்ஃபரின் மாற்றம் ஒரு சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகும். ஒரே வேதிப்பொருள் இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட வடிவங்களில் அமைந்திருப்பதை 1821 – இல் மிட்ஷெர்லிஷ் (Mitscherlich) கண்டறிந்தார். இப்பண்பு பல்லுருத்தோற்றம் (polymorphism) எனப்படுகிறது. தனிமங்கள் இப்பண்பைப் பெற்றிருப்பின் அதனைப் புறவேற்றுமை (allotropy) என்பர்.

சல்ஃபர் தாழ் வெப்பநிலையில் சாய் சதுர (rhombic) வடிவமும் உயர் வெப்பநிலையில் ஊசி வடிவமும் (monoclinic) பெற்றிருக்கிறது. இவ்வமைவுக்கான, படிநிலை வரிப்படம் படம் (8·4)-இல் தரப் பட்டுள்ளது. நமது கவனத்தை ஈர்க்கக் கூடிய மாற்றங்கள்



படம் 8·4

சல்ஃபர் அமைவு

தாழ் அழுத்தநிலையிலேயே விளைவதால், அவற்றிற்குச் சிறப் பிடம் தந்து எடுத்துக்காட்டுவதற்காக அழுத்தம் மடக்கை அளவில் (logarithmic scale) படத்தில் தரப்பட்டுள்ளது.

AB என்ற வளைவு திண்ம சாய்சதுரக் கந்தகத்தின் ஆவி அழுத்த வளைவாகும். ஊசிவடிவக் கந்தகத்தின் ஆவி அழுத்த வளைவு *BE*-யை அது *B* என்ற புள்ளியில் இடைவெட்டுகிறது. மேலும் சாய்சதுர, ஊசி வடிவக்கந்தகத்தின் திரிபு வளைவு (transition curve) *BD*-யையும், *AB* அதே புள்ளி *B*–யில் இடை வெட்டுகிறது. இந்த இடைவெட்டு மும்மை நிலைப்புள்ளி

B-யை நிர்ணயிக்கிறது. இப் புள்ளியில் சாய்சதுர, ஊசி வடிவக்கந்தகம், சல்ஃபர் ஆவி ஆகிய மூன்றும் ஒருங்குய் கின்றன. மூன்று படிநிலைகளும் ஓர் ஆக்கக்கூறும் இருப்பதால்,

$$f = c - p + 2 = 3 - 3 = 0$$

எனவும் *B*, ஒரு மாறியிலாத்தன்மையுடைய புள்ளி எனவும் அறியலாம். இது 0·01 மி.மீ அழுத்தத்திலும் 95·5° செ-யிலும் பெறப்படுகிறது.

ஊசிவடிவக் கந்தகத்தின் அடர்த்தி, சாய்சதுரக் கந்தகத்தின் அடர்த்தியைவிடக் குறைவானது. எனவே $S_{சாய்} \rightarrow S_{ஊசி}$ திரிபுக்கான நிலை திரிபு வெப்பநிலை, அழுத்தம் உயரும்போது அதிகரிக்கிறது.

ஊசி வடிவக்கந்தகம், 120° செ-யிலும் அதன் ஆவியழுத்தமான 0·025 மி.மீ.-இலும்-உருகிறது. படத்தில் இந்த உருகுநிலைப் புள்ளியை *E* காட்டுகிறது. *E*-யிலிருந்து *F* வரை நீண்டுள்ள *EF* என்ற வளைவு, திரவ சல்ஃபரின் ஆவியழுத்த வளைவாகும். இதே போல *E*-யிலிருந்து *D* வரை நீண்டுள்ள *ED* என்ற கோடு, ஊசி வடிவக்கந்தகத்தின் உருகுநிலைப் புள்ளி வளைவாகும். திரவ சல்ஃபரின் அடர்த்தி, ஊசி வடிவத் திண்மத்தின் அடர்த்தியை விடக் குறைவு; இது திண்ம-திரவத் திரிபில் நாம் வழக்கமாகக் காணும் நிலைமையாகும். எனவே படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது போல *ED*-யின் சாய்வு வலப்பக்கம் நிகழ்கிறது. *E* என்பது மும்மை நிலைப் புள்ளியாகும். இங்கு நிகழும் திரிபை $S_{ஊசி} - S_{திர} - S_{ஆவி}$ எனக் குறிப்பிடலாம்.

ED-யின் சாய்வை விட *BD*-யின் சாய்வு அதிகமானது. இதனால் இவை இடைவெட்டி, $S_{சாய்} - S_{ஊசி} - S_{திர}$ என்ற திரிபுக்கான மூன்றுவது மும்மை நிலைப்புள்ளியைத் தருகிறது. இது 155°-யிலும் 1290 வ.ம. அழுத்தத்திலும் பெறப்படுகிறது. இதைவிட அதிகமான அழுத்தத்தில், மீண்டும் சாய்சதுரக் கந்தகமே நிலையான வடிவமாகிறது; மேலும் இந்த உயர் அழுத்த எல்லைகளில் *DG*, சாய்சதுரக்கந்தகத்தின் உருகுநிலைப் புள்ளி வளைவாகிறது.

ஆனால், ஊசிவடிவக் கந்தகம் நிலையான வடிவமாக உய்யும் பரப்பு, முழுதும் சுற்றுக் கோடுகளால் சூழப்பட்ட பரப்பு *BED*-க்குள் அடங்கிவிடுகிறது.

தடித்த கோடுகளால் குறிப்பிட்டுக்காட்டப்பட்டுள்ள உறுதியான சமநிலைகளைத்தவிர, எண்ணற்ற சிற்றுறுதியான பல சமநிலைகளும் இப்படத்தில் காணக்கிடக்கின்றன. சாய்சதுரக் கந்தகத்தை மிக வேகமாகச் சூடுபடுத்தினால், அது B என்ற நிலைதிரிபுப் புள்ளியை(transition point)த்தாண்டிச் சென்ற பின் 114° செ-யில் தான் (H–என்ற புள்ளியில்) கடைசியாக உருகத் தொடங்குகிறது. EH என்ற வளைவு, மிகைக் குளிர்விக்கப் பட்ட திரவ சல்ஃபர்-இன் சிற்றுறுதி ஆவி அழுத்த வளைவாகும். H-இலிருந்து D–க்கு நீண்டு செல்லும் வளைவு சாய்சதுர வடிவ உருகு நிலைப்புள்ளி வளைவாகும். புள்ளி H, $S_{\text{சாய்}} - S_{\text{திர}} - S_{\text{ஆவி}}$ என்ற திரிபுக்கான மும்மை நிலைப் புள்ளியாகும்.

திண்ம நிலைமைகளுக் கிடைப்பட்ட சமநிலையை எய்தும் வேகம், அதற்கே உரிய ஒரு மந்தத்தன்மையுடன் மிகக் குறைவாக இருப்பதால் இந்த எல்லாச் சிற்றுறுதிச் சமநிலைகளையும் ஆய்ந்து பயிலுவது மிகக் சுலபமாயிருக்கிறது.

இரண்டாம் தரத் திரிபுகள்
(Second Order Transitions)

திண்மம் திரவமாதல், திரவம் ஆவியாதல் போன்ற வழக்கமான நிலை மாற்றங்கள் முதல்தரத் (first order) திரிபுகள் எனப் படுகின்றன. மாறு அழுத்தத்தில் உள்ள T_t என்ற நிலைதிரிபு வெப்பநிலையில், இரண்டு வடிவங்களின் பயனுறு ஆற்றல்களும் சமம்; ஆனால் அப்பொருளுக்கான G-க்கு எதிராக T-யைக் கொண்டு வரையப்பட்ட படத்தில், பெறப்படும் வளைவுக்கான சாய்வு T_t–யில் ஒரு தொடர்பின்மையை (discontinuation)க் காட்டுகிறது.

$(\partial G/\partial T)_P = -S$ ஆதலால், S–ஐ T–க்கு எதிராக வரைந்து பெற்ற வளைவில் ஓர் உடைப்பு தென்படுகிறது. T_t-யில் உள்ள ΔS–இன் மதிப்பை நிலைதிரிபுக்கான, கண்டறிந்த உள்ளுறை வெப்பத்துடன் $\Delta \bar{S} = \lambda/T_t$-என்ற சமன்பாட்டால் பெறலாம். இரண்டு வடிவங்களின் அடர்த்திகளும் ஒன்றுயிருப்பதில்லையாதலால், பருமனிலும் ΔV- அளவுக்கு ஒரு தொடர்ச்சியிலா மாற்றம் தென்படுகிறது.

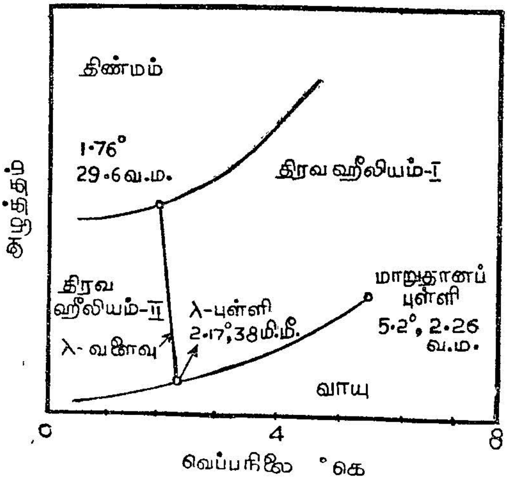
உள்ளுறை வெப்பமோ, அடர்த்தி மாற்றமோ பெறுத அநேக நிலை திரிபுகளும் ஆயப்பட்டுள்ளன. தத்தம் க்யூரி புள்ளி (curie point) களில் சில உலோகங்கள் ஃபெர்ரோ காந்தத் (ferro-magnetic) தன்மையிலிருந்து பேராகாந்தத் (paramagnetic)

தன்மைக்கு மாற்றமுறுதல், தாழ் வெப்பநிலைகளில், சில உலோகங்கள் மிகை மின்கடத்தும் தன்மை (super conductivity) யுள்ளதாக மாறிவிடுதல், ஹீலியம் ஒருவகைத் திரவத்திலிருந்து மற்றொரு வகைத் திரவமாக மாறுதல் ஆகியவற்றை சில எடுத்துக்காட்டுகளாகத் தரலாம்.

இந்த நேர்வுகளில் எல்லாம், S-க்கு எதிராக T-யை வரையும் படத்தில் T_t-யில் சாய்வு மாற்றம் ஏற்படுகிறது; ஆனால் தொடர்ச்சியிலாத் தன்மை எதிர்ப்படுவதில்லை. இதன் விளைவாக, $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ ஆக இருப்பதால், வெப்ப ஏற்புத் திறன் வளைவில் ΔC_P அளவுக்கு ஓர் உடைப்பைக் காணலாம். அத்தகைய மாற்றம் இரண்டாம் தரத் திரிபு எனப்படுகிறது.

ஹீலியம் அமைவு

ஹீலியத்திற்கான நிலைமை வரிப்படம் படத்தில் (படம். 8·5) காட்டப்பட்டிருக்கிறது. ஒரு தூய்மையான தனிப் பொருளுக்கு



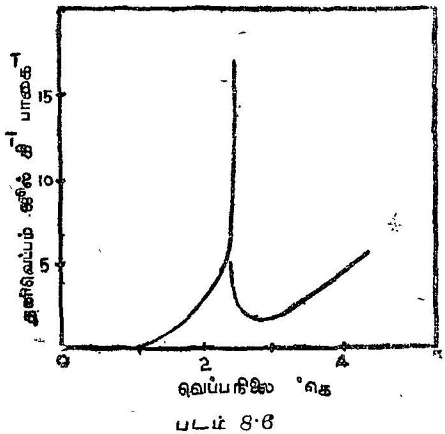
படம் 8·5

ஹீலியத்தின் படிநிலை வரைபடம்

இரண்டு வெவ்வேறு திரவ நிலைமைகள் இருக்கும் பண்புடைய ஒரே அமைவு இந்த ஹீலியம் அமைவு மட்டுமே. திரவ ஹீலியம்-II பல அசாதாரணமான வியக்கத்தக்க குணங்களைப் பெற்றிருக்கின்றது. இது பெற்றிருக்கும் அதி தாழ்ந்த பாகுநிலையின் (very low viscosity) காரணமாக இதனை மிகைப் பாய்மம் (superfluid)

என அழைப்பர். இதனை எந்தக் கொள்கலத்திலும் வைத்திருப்பது மிகக் கடினம். ஏனெனில் இது பாத்திரத்தின் உட்சுவர்களின் வழியாக மேலேறி வெளிப் பாய்ந்து செல்லும் பண்பைப் பெற்று விடுகிறது.

ஹீலியம் அமைவுக்கு திண்மம்–திரவ–ஆவி மும்மைநிலைப் புள்ளி ஏதும் கிடையாது. 1·8° கெ-யிலும் 30 வ.ம. அழுத்தத்திலும் திண்மம்-திரவம் I-திரவம் II மும்மை நிலைப்புள்ளியும, 2·17° கெ-யிலும் 0·05 வளி மண்டல அழுத்தத்திலும் திரவம் II-திரவம் I-ஆவி மும்மை நிலைப்புள்ளியும் ஆக இரு மும்மை நிலைப் புள்ளிகள் இவ்வமைவுக்கு உண்டு. He-I, He-II ஆக மாறுதல் இரண்டாம் தரத் திரிபுக்கு ஒரு வகையான எடுத்துக்காட்டு. இங்கு உள்ளுறை வெப்பம் ஏதுமில்லை; ஆனால் C_P-ஐ T-க்கு எதிராக வரையும் வரைபடத்தில் ஒரு தொடர்ச்சியின்மை தென்படுகிறது. இது படம் (8·6)-இல் காட்டபபட்டுள்ளது. இவ்வளவு



படம் 8·6

திரவ ஹீலியத்தின் சுய (தனி) வெப்பம்

λ-என்ற கிரேக்க எழுத்தின் தோற்றத்துடன் பெரிதும் ஒத்திருப்பதால் இத்தகைய மாற்றம், λ-புள்ளித் திரிபு (λ-point transition) என அழைக்கப்படுகிறது. இதனைப்பற்றி மேற்கொண்டு சில விவரங்களை வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதியினைப் பற்றி விவரிக்கும்போது தெரிந்து கொள்ளலாம்.

9. பயனுறு ஆற்றல் சார்பின் பயன்பாடுகள்

பயனுறு (கட்டறு) ஆற்றல் சார்பை சில நிலைமை மாற்றங்களுக்குப் பொருத்தும் முறைகள்

சமநிலைகளுக்கும், தன்னியல்புத் தன்மைக்கும் வசதியான விதிக் கட்டளைகளை நிறுவியபின், நாம் இப்போது வேதி வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப்படை விதிகளை, வேதியியலில் எதிர்ப்படும் தீர்வாய்வுகளுக்குப் பொருத்திப் பார்க்கும் நிலையில் இருக்கிறோம். முதலில் நிலைமை மாற்றங்கள் மட்டுமே ஈடுபட்ட உருமாற்றங்களைப் பற்றிக் கவனம் செலுத்துவோம்.

கொடுத்துள்ள வெப்ப நிலையிலும் அழுத்தத்திலும் சமநிலையில் உள்ள இரு நிலைமைகள் : (க்ளேபெரான் சமன்பாடு) :

குறிப்பிட்ட ஒரு பொருளின் இரண்டு நிலைமைகளுக்கிடைப்பட்ட சமநிலைச் சூழல்களை விவரிக்கும் பழக்கமான சமன்பாடுகளை இரண்டு வெப்ப இயக்கவியல் விதிகளிலிருந்தும், முந்தைய அத்தியாயத்தில் வரையறுத்த புதிய சார்புகளின் உதவியுடன் வெகு விரைவில் வருவிக்கலாம்.

கொடுத்துள்ள ஒரு வெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் உள்ள ஒரு சமநிலையைப் பொதுவாக,

$$\text{நிலையமைவு } A \rightleftharpoons \text{நிலையமைவு } B \qquad (9{\cdot}1)$$

எனக் குறிப்பிடலாம்.

அமைவு சமநிலையில் இருப்பதால்

$$\Delta G_{P,T} = G_B - G_A = O$$

என எழுதலாம். வெப்பநிலையை dT அளவுக்கு இப்போது மாற்றுவோம். அமைவு சமநிலையில் வைக்கப்பட வேண்டுமெனில், அழுத்தம் dP என்ற ஓர் அளவுக்கு மாற்றப்பட வேண்டும். அப்படி இருந்தாலும் புதிய வெப்பநிலை T'-இல் சமநிலை பேணிப் பாதுகாக்கப்பட வேண்டுமெனில்,

$$T' = T + dT \tag{9·3}$$

ஆக இருக்க வேண்டும்.

எனவே

$$\Delta G'_{P',\ T'} = G'_B - G'_A = 0$$

அப்போது

$$d(\Delta G) = d(G_B - G_A) = 0$$

என ஆகிறது.

மேலும்

$$dG_B = dG_A \tag{9·4≡8·16a}$$

ஆகும்.

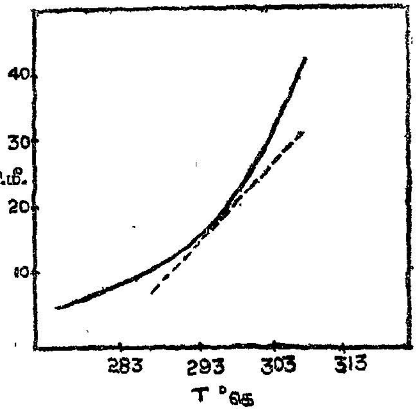
இதே முடிவை நாம் படிநிலைவிதி பற்றி விவரிக்கும் அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இதிலிருந்து, வருவிக்கப்பட்ட அழுத்தத்தின் வெப்பநிலை வீதத்தை முன்போலவே (அத்தியாயம். 8),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} \tag{9·5}$$

எனவும் நாம் எழுதலாம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும், படம் (9·1)-இல் a என்ற புள்ளி குறிப்பிட்டுக் காட்டுவதுபோல் dP/dT என்ற வகைக்கெழுவின் மதிப்பை நாம் அறிய விரும்புகின்றோம்.

மாரு அழுத்தத்தில் உள்ள ஒரு சமவெப்ப மீள்தன்மையுள்ள (அதாவது சமநிலையில் உள்ள) சூழ்நிலைக்கு



படம் 9·1

நீரின் சமநிலை ஆவி அழுத்த வளைவு: புள்ளிக்கோடு, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் உள்ள சரிவைக் காட்டுகிறது.

$$S_B - S_A = \Delta S = \int \frac{DQ_P}{T} = \frac{1}{T}\int DQ_P = \frac{\Delta H}{T} \qquad (9{\cdot}6)$$

என எழுதலாம். ஆகவே சமன்பாடு (9·5)-ஐ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (9{\cdot}7)$$

என மாற்றலாம். இதனைப் பொதுவாக க்ளேபெரான் சமன்பாடு என அழைப்பர். (இதன் ஒரு வடிவம் அத்தியாயம் 8-இலும் தரப் பட்டது).

இதுவரை சமன்பாடு (9·7)-ஐ வருவிக்க நிலைமைகள் A, B ஆகியவற்றின் இயல்புகளைப்பற்றி எத்தகைய சிறப்பான புனைவு கோள்களும் மேற்கொள்ளப்படவில்லை. அப்படியெனில் க்ளேபெரான் சமன்பாடு ஓர் ஆக்கக் கூறின், ஏதேனும் இரண்டு நிலைமைகளுக்கு இடையில் உருவாகும் சமநிலைக்குப் பொருந்தி வரும் என்பது வெளிப்படை.

க்ளாஷியஸ் - க்ளேபெரான் சமன்பாடு

A, B இரண்டுக்கும் இடைப்பட்ட சமநிலைக்கு, ஒரு வாயுவுக்கும், சுருங்கிய நிலைமைக்கும் [திரவம் (அ) திண்மம்] இடைப்

புட்ட சமநிலையென ஒரு கட்டுப்பாடு விதிப்பின், க்ளேபெரான் சமன்பாடு ஒரு குறிப்பிட்ட வசதியான வடிவத்திற்குச் சுருங்கும். இத்தகைய நிலைமையில் அது

$$V_B - V_A = V_{வா} - V_{சுருங்} \tag{9·8}$$

என ஆகும்.

பொதுவாக, கொடுத்துள்ள எடை பெற்ற ஒரு வாயுவின் பருமன் $V_{வாயு}$, சுருங்கிய நிலைமை $V_{சுருங்}$-இன் இயைந்த எடையைக் காட்டிலும் மிகவும் அதிகமானது.

$$V_{வா} >> V_{சுருங்} \tag{9·9}$$

சமன்பாடு (9·9) உண்மையெனில் $V_{சுருங்}$-ஐ, $V_{வா}$-வுடன் ஒப்பிடும் போது சமன்பாடு (9·9)-இல் புறக்கணித்துவிடலாம். மேலும் வாயுவின் பருமனைப் புனைவியல் வாயுவின் விதியால் தோராயப் படுத்தின்,

$$V_{வா} = \frac{RT}{P} \tag{9·10}$$

என ஆகும். அப்போது சமன்பாடு (9·9)-ஐப் பயன்படுத்தி சமன்பாடு (9·7)-இல் ΔV-க்காகப் பதிலிட்டால்,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(RT/P)} = \frac{P(\Delta H)}{RT^2} \tag{9·11}$$

எனப் பெறலாம்.

இதிலிருந்து,

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{9·12}$$

என ஆகும். அநேகப் பொருள்களுக்கு அவ்வளவு பரந்த வெப்பநிலை எல்லை இல்லாமலிருப்பின், ஆவியாதலின் வெப்பம் கணிசமான மாறுத்தன்மை உடையதாகவே இருக்கிறது. அப்போது சமன்பாடு (9·12)-ஐ எளிதில் தொகை காணலாம்.

$$d \ln P = -\frac{\Delta H}{R}\frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H}{R}\, d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (9{\cdot}13)$$

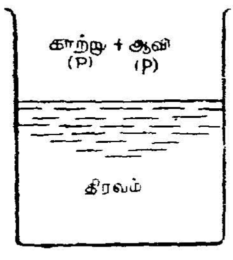
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (9{\cdot}14)$$

$$\log P = -\frac{\Delta H}{2{\cdot}303\, R}\frac{1}{T} + \text{மாறிலி} \qquad (9{\cdot}15)$$

(9·12)-இலிருந்து (9·15) வரை உள்ள சமன்பாடுகளில் ஏதேனும் ஒன்று க்ளாஷியஸ்-க்ளேபெரான் சமன்பாடு எனப்படுகிறது. இதனை, தெரிந்த ஆவி அழுத்த மதிப்புகளிலிருந்து ΔH-ஐ வெப்பநிலையின் ஒரு சார்பாகப் பெறுவதற்கோ (அ) இதன் மறுதலையாகவோ பயன் படுத்தலாம். இதன்மூலம் ஆவியாதலின் (அ) பதங்கமாதலின் வெப்பம், ஓர் ஆவி அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் தெரிந்திருப்பின் ஒரு திரவம் (அல்லது ஒரு திண்மத்தின்) ஆவி அழுத்தங்களை முன்னுரைக்க முடியும்.

ஆவி அழுத்தத்தின்மீது ஒரு வினையுரு வாயுவின் விளைவு

அமைவு வளிமண்டலத்துக்கு வெளிப்படுத்தப்பட்டுள்ள ஒரு திரவ-வாயுச் சமநிலையில் மற்றொரு ஆர்வமூட்டக்கூடிய நிலைமை உருவாகிறது: (படம் 9·2). காற்று திரவ நிலையில் முக்கியமாகக் கரையாத ஒன்று எனவும், P என்பது ஏதோ ஒரு கொடுத்துள்ள வளிமண்டல அழுத்தம் எனவும் புனைந்து கொள்வோம்.



படம் 9·2

ஒரு மந்த (வினையுரு) வாயுவின் முன்னிலையில் உருவாகும் திரவ-ஆவிச் சமநிலை

காற்று போன்ற ஏதேனும் ஒரு வெளி வாயு இல்லாதபோது ஆவியின் பகுதி அழுத்தம் p, பூரித (saturated) ஆவியழுத்தத்தி லிருந்து மாறுபடுகிறது என நாம் காட்டலாம்.

கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையிலும், மொத்த அழுத்தம் P-யிலும் திரவமும் ஆவியும் சமநிலையில் இருப்பதால்,

$$G_{\text{வா}} = G_{\text{திர}} \tag{9 16}$$

என நாம் எழுதலாம். ஆவி வெளி வாயுவின் முன்னிலையிலும் கூட ஒரு புனைவியல் வாயுவாக நடந்து கொள்வதாகப் புனைந்து கொள்வோம்.

முன்பே காட்டியதுபோல், சமன்பாடு (7·61) ஒரு மோல் புனைவியல் வாயுவுக்கு

$$dG_{\text{வா}} = \frac{RT}{P} dP \tag{9·17}$$

ஆகும். இதனை ஏதேனும் ஓர் அழுத்தம் p-க்கும் புனைவியல் வாயுவின் நியம நிலையான 1 வ.ம. அழுத்தத்திற்கும் இடையில் தொகைப்படுத்தினல்,

$$\int_{G}^{Go} dG_{\text{வா}} = \int_{p}^{1} RTd \ln P \tag{9·18}$$

என ஆகிறது. இதிலிருந்து

$$G_{\text{வா}} = G^{\circ}_{\text{வா}} + RT \ln p \tag{9·19}$$

ஆகும்.

இங்கு $G^{\circ}_{\text{வாயு}}$ என்பது 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையிலும் ஆவியின் நியம கட்டறு ஆற்றல் ஆகும்.

நாம் சமன்பாடு (9·16)-இல் $G_{\text{வா}}$ -யுக்காகப் பதிலிட (9·19)-ஐப் பயன்படுத்தின், கிடைக்கும் முடிவு மாற்றியமைக்கப்பட்ட பின்பு

$$RT \ln p = G_{\text{திர}} - G^{\circ}_{\text{வா}} \tag{9·20}$$

என ஆகும். ஆகவே இதிலிருந்து,

$$R \ln p = \frac{G_{திர}}{T} - \frac{G^{\circ}_{வா}}{T} \qquad (9{\cdot}21)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

மாறா வெப்பநிலையில் மாறும் மொத்த அழுத்தம்

இந்த நிலைமைகளில் சமன்பாடு (9·21)-ஐ வகைக்கெழு வாக்கின்

$$R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G_{திர}}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G^{\circ}_{வா}}{\partial P}\right)_T \qquad (9{\cdot}22)$$

என ஆகும். ஆனால் $G^{\circ}_{வா}$ அழுத்தத்தைச்சார்ந்திருப்பதில்லை. ஏனெனில், அது குறித்த வரையறுத்த அழுத்தம் 1-வ.ம.-வில் பெறப்படும் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் (standard free energy change) ஆகும். இவ்வாறாக சமன்பாடு (9·22)-இன் வலப்புறம் உள்ள இரண்டாம் எண்கூறு மதிப்பிழந்துவிடுகிறது. முதல் எண் கூற்றைச் சமன்பாடு (7·18)-ஐக்கொண்டு எளிதில் மதிப்பிட்டு விடலாம். இதன் விளைவாக சமன்பாடு (9·22)-இலிருந்து நாம்

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T = \frac{V_{திர}}{RT} \qquad (9{\cdot}23)$$

எனப் பெறுகிறோம். இங்கு $V_{திர}$ என்பது திரவ நிலைமையின் மோலல் பருமன் ஆகும்.

வினையுறுச் சூழ்நிலையின் மொத்த அழுத்த மாற்றத்தைப் பொறுத்து நிகழும் ஆவி அழுத்த மாற்றம் உண்மையில் அளவில் சிறியது. எடுத்துக்காட்டாக, நீருக்கு $V_{திர}$ 18 க.செ.மீ; சமன்பாடு(9·23)-இன் வலப்பக்கம் 0·001-க்கும் குறைந்துவிடும். (அறை வெப்பநிலை $T = 298^{\circ}$, $R = 82$ க.செ.மீ. வ.ம. மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$ ஆகும்).

மாறா மொத்த அழுத்தத்தில் வேறுபடும் வெப்பநிலை

ஒரு திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம், அதன் தூய ஆவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும்போது முன்னதன் வெப்பநிலைச் சார்பை க்ளாஷியஸ்–க்ளேபெரான் சமன்பாடு தருகிறது.

இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், வெப்பநிலையை வேறுபடுத்தி, சமன்பாடு (9·21)-ஐ வகைக்கெழுப்படுத்தினால் பின்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$$R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (G_{\text{திர}}/T)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial (G^\circ_{\text{வா}}/T)}{\partial T}\right)_P \quad (9\cdot24)$$

சமன்பாடு (7·81)-இலிருந்து, வலப்பக்கம் உள்ள ஒவ்வொரு எண்கூறுக்கும் பதிலிட்டால்,

$$R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_P = -\frac{H_{\text{திர}}}{T^2} + \frac{H^\circ_{\text{வா}}}{T^2} \quad (9\cdot25)$$

எனப் பெறலாம்.

எந்தல்பி $H^\circ_{\text{வா}}$ அழுத்தத்தைப் பொறுத்ததல்ல; என்றுலும், ஆவி புனைவியல் வாயுவைப் போன்றே நடந்து கொள்ளும் எனப் புனைந்து கொள்ளப்பட்டதால் இப்படிக் கொள்ளலாம். இதன் விளைவாக, சமன்பாடு (9·25)-இன் எந்தல்பி எண்கூறுகளை ஆவியாதல் வெப்பத்துடன் இணைத்துவிடலாம்.

அதாவது

$$\Delta H = H_{\text{வா}} - H_{\text{திர}}$$

ஆகவே

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9\cdot26)$$

எனப் பெறலாம். இம் முடிவு சமன்பாடு (9·12)-உடன் ஒப்பிட்டு நோக்கற்பாலது.

நிலைமைத் திரிபு வெப்பத்தின் வெப்பநிலைச் சார்பு

ΔH-இன் வெப்பநிலைக் குணகம்

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta Cp \quad (9\cdot27)$$

என்பதைக் கவனிப்போம்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஆவியாதல் அல்லது பதங்கமாதலின் ஆவியழுத்தம், வெப்பநிலை மாற்றமுறும்போது மாறுவதில்லை. ஆகவே, $(d\Delta H/dT)_{\text{பூரித}}$ அதாவது ஒவ்வொரு வெப்பநிலையி

லும், பூரிதமான ஆவியின் முன்னிலையில், உள்ளுறை வெப்பத்தின் வெப்பநிலைக் குணகத்தைப் பெற, வெப்பநிலையின் மீதும் ஆவி அழுத்தத்தின்மீதும் ΔH பெற்றுள்ள சார்பை நாம் கண்டறிய வேண்டும். அதன் பின்னர், ஆவி அழுத்தமும் வெப்ப நிலையின் ஒரு சார்பாதலால் $(d\Delta H/dT)$ -ஐப்
நிலைமைச் சமநிலை
பெறலாம்.

முழு வகைக்கெழுக்கான ஒரு சமன்பாட்டுடன் நாம் தொடங்குவோம்.

$$d(\Delta H) = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T dP \qquad (9\cdot28)$$

$$= \Delta C_p\, dT + \left(\frac{\partial H_B}{\partial P} - \frac{\partial H_A}{\partial P}\right)_T dP \qquad (9\cdot29)$$

இங்கு A, B ஆகிய கீழ்க்குறிகள், சமநிலையின் இரு அமைவுகளையும் குறிப்பிடுகின்றன. கட்டறு ஆற்றல் சார்பிலிருந்து நாம் சுலபமாகப் பின்வரும் தொடர்பை வருவிக்கலாம்.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (9\cdot30)$$

இத்தொடர்பின் உதவியுடன், சமன்பாடு (9·29)-ஐ

$$d(\Delta H) = \Delta C_p\, dT + \left[\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P\right] dP \qquad (9\cdot31)$$

என மாற்றியமைக்கலாம்.

நிலைமைகளுக்கிடையில் உள்ள சமநிலையைப் பேணி வைப்பின் dT, dP ஆகியவை சார்பற்றவையாகா; ஆதலால் நாம், க்ளேபெரான் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி dP-க்குப் பதிலிடலாம்.

அப்போது கிடைக்கும் தொடர்பு

$$d(\Delta H) = \Delta C_p\, dT + \left[\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P\right]\frac{\Delta H}{T\Delta V} dT \qquad (9\cdot32)$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} - \Delta H\left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P \qquad (9\cdot33)$$

எனப் பெறப்படுகிறது.

இதுவரை நமது வருவித்தல்களில், நிலைமைகள் A, B ஆகியவற்றின் தன்மையைப்பற்றி எவ்விதப் புனைவுகோள்களையும் மேற்கொள்ளவில்லை. எனவே சமன்பாடு (9·33) எல்லா வகை நிலைமைத் திரிபுகளுக்கும் பொருந்தும்.

நடைமுறையில் A, B இரண்டும் சுருங்கிய நிலைமைகளாக இருப்பின் சமன்பாடு (9.33)-இன் வலப்புறமுள்ள மூன்றாவது எண்கூறு, அதற்கு முந்தையதுடன் ஒப்பிடும்போது சிறிய அளவுடையதால் சமன்பாடு பின்வருமாறு சுருங்கிவிடுகிறது.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} \qquad (9{\cdot}34)$$

நிலைமைத் திரிபு ஒரு ஆவியாதலாகவோ அன்றி பதங்கமாதலாகவோ இருப்பின் ஒரு மாற்றுத் தோராய வடிவம் பொருந்தி நிற்கும்.

$$\Delta V \simeq V_{\text{வாயு}} = \frac{RT}{P} \qquad (9{\cdot}35)$$

அதனின்று, (9·33)-இன் மூன்றாவது எண்கூறும் ஒன்றையொன்று தீர்த்து விடுவதால்

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} \simeq \Delta C_p \qquad (9{\cdot}36)$$

என்றாகிறது.

சமன்பாடுகள் (9·27), (9·36) இரண்டும் பார்வைக்கு ஒன்று போல் தெரியினும், அவை வெவ்வேறு செயல்முறை வகைகளுக்குப் பொருந்தி வருகின்றன.

முந்தையது, ஒரு வெப்பநிலை எல்லை முழுமையிலும் மாறா அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு செயல்முறைக்கு முற்றிலும் உண்மையாகப் பொருந்திவிடும். ஆவியாதல் அல்லது பதங்கமாதல் இந்தக் கட்டுப்பாட்டை நிறைவு செய்வதில்லை. ஆனால், அப்படியிருப்பினும் (9·36) தோராயமாகச் சரி எனலாம். ஏனெனில், வாயுவின் மோலல் பருமனுடன் ஒப்பிடும்போது சுருங்கிய நிலைமையின் மோலல் பருமன் மிகக் குறைவே ஆகும்.

தன்னியல்பு நிலைமை மாற்றத்திற்கான ΔG - ஐக் கணக்கிடுதல்

இதுவரை சமநிலை நிறுவிப் பாதுகாக்கப்பட்டிருந்த நிலைமை மாற்றங்கள் பற்றிய தீர்வாய்வுகளைக் கவனித்தோம். தன்னியல்பாக நடக்குமெனத் தெரிந்த சில மாற்றங்களின் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான கணக்கீடுகள் பற்றிய சில முறைகளையும் இங்கு விவரித்தல் ஏற்புடையது. எடுத்துக் காட்டாக மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட நீரை (supercooled water) 10° செ-யில் உறைய வைக்கும் போது நிகழும் மாற்றத்தைக் கவனிப்போம்.

$$\underset{\text{திர}\,;\,-10^\circ\,\text{செ}}{H_2O} = \underset{\text{திண்}\,;\,-10^\circ\,\text{செ}}{H_2O} \qquad (9\cdot37)$$

0° செ-யிலும் வாயுவின் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் செயல்முறை சமநிலையில் இருக்கும்.

ஆகவே,

$$\Delta G_{0^\circ\,\text{செ}} = O \qquad (9\cdot38)$$

−10° செ-யில் மிகைக்குளிர்விக்கப்பட்ட நீர் தன்னியல்பாக உறைந்து விடலாம். ஆகவே நாம் உடனே

$$\Delta G_{-10^\circ\,\text{செ}} < O \qquad (9\cdot39)$$

எனக் கூறிவிடலாம். அப்படியிருப்பினும், ΔG-யின் எண்சார் மதிப்பு என்னதான் என்பதை நிர்ணயிக்க நாம் முற்படலாம்.

எண்கணித முறை

−10° செ-யில் கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுவதற்கான மிக எளிய முறை

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (7\cdot7)$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துவதாகும். இது எந்த சமவெப்பச் செயல் முறைக்கும் பொருந்தும். −10° செ-யில் ΔH, ΔS ஆகியவை பெறும் மதிப்பை, அவை 0° செ-யில் பெற்ற தெரிந்த மதிப்புகளிலிருந்தும், இந்த வெப்ப இயக்கக்

குணங்களின் வெப்பநிலைக் குணகங்களிலிருந்தும் கணக்கிடு கிறோம். இம்முறையைப் பல சமன்பாடுகள் கொண்ட வரிசை யின் கூட்டுத் தொகையாகக் குறிப்பிடலாம். ஆதலால் இம்முறையை ஓர் எண்கணிதமுறை என அழைக்கலாம். சமன்பாடுகளின் வரிசை, அட்டவணை (9·1)-இல் தரப்பட் டுள்ளது.

அட்டவணை 9·1

மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட நீரை உறையச் செய்வதற்கான கட்டறு ஆற்றல்

$$\underset{(\text{திர}, 0° \text{செ})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்}, 0° \text{செ})}{H_2O}$$

$\Delta H = -1436$ காலரி மோல்$^{-1}$

$$\Delta S = \frac{-1436}{273{\cdot}15} = -5{\cdot}257 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

$$\underset{(\text{திண்}, 0° \text{செ})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்}, -10° \text{செ})}{H_2O}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT = 8{\cdot}7\ (-10)$$
$$= -87 \text{ காலரி மோல்}^{-1}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= -0{\cdot}324 \text{ காலரி மோல}்^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

$$\underset{(\text{திர}, -10° \text{செ})}{H_2O} = \underset{(\text{திர}, 0° \text{செ})}{H_2O}$$

$$\Delta H = \int_{T_2}^{T_1} C'_p\, dT = 18\ (10)$$
$$= 180 \text{ காலரி மோல்}^{-1}$$

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C'_p}{T} dT = 0{\cdot}671 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

$$\underset{(\text{திர}, -10° \text{செ})}{H_2O} = \underset{(\text{திண்}, -10° \text{செ})}{H_2O}$$

$\Delta H = -1343$ காலரி மோல்$^{-1}$

$\Delta S = -4{\cdot}910$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

ΔH, ΔS ஆகியவற்றுக்காகக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளிலிருந்து,

$$\Delta G = -1343 + (263{\cdot}15)(4{\cdot}910) = -51 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \qquad (9{\cdot}40)$$

எனத் தெளிவாகிறது.

பகுப்பாய்வு முறை

நாம் எடுத்துக்கொண்ட தீர்வாய்வை, நேரடியான குழப்பமற்ற ஒரு முறையிலும் தீர்க்கலாம். இதற்காக முந்தைய அத்தியாயத்தில் வருவிக்கப்பட்ட பின்வரும் சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்துகிறோம்.

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (9{\cdot}41)$$

எண்கணித முறையைப் போன்று, முறையே பனி, நீர் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள், நமது ஆய்வுக்குட்பட்ட சிறிய வெப்பநிலைப் பரப்பெல்லையில் கணிசமானவாறு மாறுமலேயே இருக்கின்றன என நாம் புனைந்து கொள்கிறோம்.

ஆகவே,

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_p$$

என்ற தெரிந்த தொடர்பிலிருந்து, தொகை காணல் வழியாக நாம்

$$\Delta H = \Delta H_o + \int (C_{p_{\text{பனி}}} - C_{p_{\text{நீர்}}})\, dT$$

$$= \Delta H_o - 9{\cdot}3\, T \qquad (9{\cdot}42)$$

எனப் பெறலாம்.

0° செ.-யில் ΔH -1436 காலரி மோல்$^{-1}$. ஆதலால் நாம் ΔH_o-ஐ நிர்ணயிக்கலாம்.

$$\Delta H_o = -1436 + 9{\cdot}3\,(273{\cdot}15) = 1104{\cdot}39 \qquad (9{\cdot}43)$$

ஆகவே

$$\Delta H = 1104{\cdot}39 - 9{\cdot}3\ T$$

மேலும்

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{(1104{\cdot}39 - 9{\cdot}3T)}{T^2}\, dT$$

$$= \frac{1104{\cdot}39}{T} + 9{\cdot}3 \ln T + I \qquad (9{\cdot}44)$$

இங்கு I என்பது தொகை காணல் மாறிலியாகும். இதனை சற்று மாற்றியமைப்பின்

$$\Delta G = 1104{\cdot}39 + 9{\cdot}3\ T \ln T + IT \qquad (9{\cdot}45)$$

ஆகும். ΔG 0° செ-யில் பூச்சியம் என்பதால் I-யின் மதிப்பைக் கண்டு கொள்ளலாம்.

$$I = \frac{-1104{\cdot}39 - 9{\cdot}3\ (273{\cdot}15)\ (2{\cdot}303) \log\ (273{\cdot}15)}{273{\cdot}15}$$

$$= -56{\cdot}226 \qquad (9{\cdot}46)$$

இவ்வாறாக, ΔG-க்கு வெப்பநிலையின் சார்பாக ஒரு வெளிப்படையான சமன்பாட்டைப் பெறுகிறோம். $-10°$ செ-யில் இச் சமன்பாடு

$$\Delta G_{-10° \text{செ}} = -51 \text{ கலரி மோல்}^{-1} \qquad (9{\cdot}47)$$

எனத்தருகிறது. இதே முடிவைத்தான் முந்தைய எண் கணித முறையிலும் பெற்றோம். ΔG-க்கான மற்ற வெளிப்பாடுகளைச் சார்ந்த மற்ற முறைகளையும் நாம் பயன்படுத்தலாம். எனினும் இப்போது நாம் விவரித்த முறைகளே மிக எளிமையும், நேரடித்தன்மையும் வாய்ந்தவை.

கட்டறு ஆற்றலை வேதிவினைகளுக்குப் பொருத்துதல்

கட்டறு ஆற்றல் விதிக்கட்டளையை அடுத்ததாக வேதி மாற்றங்களுக்குப் பொருத்தும் விதத்தை இனி நாம் கவனிக்க வேண்டும். அநேக வேதி வினைகள் மாறா வெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் நிகழ்த்தப்படுவதாலும், அவற்றிற்கு வளி

மண்டல அழுத்தம் தவிர வேறெந்தக் கட்டுப்பாடும் இல்லாத தாலும், நாம் அதிகமாக ஆர்வங்காட்டுவது கிப்ஸ் கட்டறு ஆற்றலைப்பற்றியே ஆகும். வேதி மாற்றங்களுக்குப் பொருத்திப் பார்ப்பதற்காக, கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத் தரவுகள் பொதுவாக ΔG° மதிப்புகள் வழியாக அட்டவணையில் தொகுக்கப்படுகின்றன. இவற்றிலிருந்து வினையின் சமநிலை மாறிலியை விரைவில் கணக்கிட்டுப் பெறலாம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட வினைக்கான நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றத்தைப் பலவகை முறைகளின் வழியாகப் பெறலாம். இவற்றில் பெரும்பாலானவற்றைப் பற்றி துவக்கநிலை இயற்பியல் வேதியியல் ஆய்விலேயே பயிலப்பட்டு விடுகின்றன என்றாலும், அனைத்தைப் பற்றியும் ஒரே இடத்தில் சுருக்கமாக ஆய்தல் வசதியானது. ஏனெனில் அப்போதுதான் அவற்றின் பயன்களும் குறைகளும் ஒருங்கே ஒப்பிட்டு நோக்கி உணரப்படும்.

தரும்த வேதிச் சமன்பாடுகளுக்கான தெரிந்த ΔG° மதிப்புக்களைக் கூட்டி வேண்டிய சமன்பாட்டைப் பெறுதல்.

கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் ஒரு வெப்ப இயக்கக் குணம் ஆதலால், ΔG மதிப்புகள், முதல் இறுதி நிலையமைவுகளை மட்டும் தான் பொறுத்திருக்குமே ஒழிய, ஒருவகைப் பொருள்களிலிருந்து மற்றொரு வகைப் பொருளுக்குச் செல்வதற்கான குறிப்பிட்ட பாதையைப் பொறுத்திருக்காது. ஆகவே ΔG° மதிப்புகள் ஒருவகை வினைபடு பொருள்களை குறிப்பிட்ட நிலைமைகளில் ஒரு விளைபொருள தொடராகச் செய்வதற்குப் பயன்பட்ட இடைவினைகளைப் பொறுத்திருக்காது.

ஆகவே, நேரடியான தரவுகள் கிடைக்காத வினைகளுக்கான கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களைப் பெற தெரிந்த கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களை நாம் கூட்டிக்கொள்ளலாம்.

ஒரு குறித்த எடுத்துக் காட்டைக் கொண்டு இம்முறையைச் சிறப்பான முறையில் விளக்கலாம்.

$$\underset{\text{வா}}{CO_2} + \underset{\text{வா}}{H_2} = \underset{\text{திர}}{H_2O} + \underset{\text{வா}}{CO} \qquad (9{\cdot}48)$$

என்ற வினைக்கான $\Delta G^{\circ}_{298^{\circ}}$-ஐ நிறுவுவதை ஒரு கணக்காக எடுத்துக்கொண்டு அதனைத் தீர்க்க முயலுவோம். முறையே

$\underset{வா}{CO}$, $\underset{வா}{CH_4}$, $\underset{திர}{H_2O}$ ஆகியவற்றின் நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்கள் தெரிந்திருப்பதாகவும், 25° செ-இல் நீர் குளிர்வதற்கான நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றமும்,

$$\underset{வா}{CO_2} + \underset{வா}{4H_2} = \underset{வா}{CH_4} + \underset{வா}{2H_2O} \qquad (9{\cdot}49)$$

என்ற வினைக்கான நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றமும் தெரிந்திருப்பதாகக் கொள்வோம்.

நமது தீர்வாய்வுக்கான விடையை அட்டவணை (9·2)-இல் கொடுத்துள்ளவாறு கூட்டல் செயல் முறையின் மூலம் பெறலாம்.

அட்டவணை 9·2

$\Delta G°$ மதிப்புகளைக் கூட்டுதல்

$$\underset{வா}{CO_2} + \underset{வா}{4\,H_2} = \underset{வா}{CH_4} + \underset{வா}{2\,H_2O}$$

$$\Delta G°_{298} = -27{,}150 \text{ கலரி}$$

$$\underset{வா}{CH_4} = \underset{க்ராஃபைட்}{C} + \underset{வா}{2\,H_2}$$

$$\Delta G°_{298} = 12{,}140 \text{ கலரி}$$

$$\underset{க்ராஃபைட்}{C} + \underset{வா}{\tfrac{1}{2}\,O_2} = \underset{வா}{CO}$$

$$\Delta G°_{298} = -32{,}807{\cdot}9 \text{ கலரி}$$

$$\underset{வா}{2\,H_2O} = \underset{திர}{2\,H_2O}$$

$$\Delta G°_{298} = -4109{\cdot}6 \text{ கலரி}$$

$$\underset{திர}{H_2O} = \underset{வா}{H_2} + \underset{வா}{\tfrac{1}{2}\,O_2}$$

$$\Delta G°_{298} = 56{,}689{\cdot}9 \text{ கலரி}$$

$$\underset{வா}{CO_2} + \underset{வா}{H_2} = \underset{திர}{H_2O} + \underset{வா}{CO}$$

$$\Delta G° = 4762 \text{ கலரி மோல்}^{-1}$$

நியம கட்டறு ஆற்றல் மாற்றம் தெரிந்ததும், சமன்பாடு (9·48)-க்கான சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட இயலும்.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$4762 = -(1{\cdot}987)\,(298{\cdot}15)\,(2{\cdot}303)\log K \qquad (9{\cdot}50)$$

$$\therefore\ K = 3{\cdot}24 \times 10^{-4}$$

சமநிலை அளவீடுகளிலிருந்து ΔG° மதிப்புகளை நிர்ணயித்தல்

ஒரு குறிப்பிட்ட வினையின் ΔG°- ஐக் கணக்கிடுவதற்கான நியம கட்டுறு ஆற்றல் மாற்றங்கள் அடிக்கடிக் கிடைப்பதில்லை. அப்போது ΔG°-க்கும், பரிசோதனை அளவீடுகளுக்கு மிடைப் பட்ட மேலும நேரடித்தன்மை வாய்ந்த தொடர்புகளை நாடுதல் அவசியமாகிறது.

இத்தகைய நேரடி முறைகளில் ஒன்று, கொடுத்துள்ள வினைக்கான சமநிலை மாறிலியை நிர்ணயித்தல் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஐஸோப்ரொபைல் ஆல்கஹாலின் பிரிகையை (dissociation)க் கவனிப்போம்.

$$\underset{\text{வா}}{(CH_3)_2\,CHOH} = \underset{\text{வா}}{(CH_3)_2\,CO} + \underset{\text{வா}}{H_2} \qquad (9{\cdot}51)$$

தகுந்த வினைவேக மாற்றத்தின் உதவியுடன் இப்பிரிகைக்கான சமநிலை மாறிலியை நாம் நிர்ணயிக்கலாம். 452·2° கெ. வெப்பநிலையிலும், மொத்த அழுத்தம் P–யிலும் (0·947 வ.ம.) சமநிலைக்கான பிரிகை வீதம் (degree of dissociation) 0·564 எனக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.

நாம் ஒரு மோல் ஐசோப்ரொபைல் ஆல்கஹாலுடன் தொடங்கினல், அசெட்டோன், ஹைட்ரஜன் ஆகிய ஒவ்வொன்றும் α மோல் அளவுக்கு உண்டாகின்றன. சமநிலையில், மீதமிருக்கும் ஆல்கஹாலின் அளவு $(1-\alpha)$ ஆக இருக்க வேண்டும். மூன்று வாயுக்களின் மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை:

$$\text{மொத்த மோல்கள்} = (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 1 + \alpha \qquad (9{\cdot}52)$$

ஆகவே மோல்பின்னம் N, ஒவ்வொரு பொருளுக்கும்

$$N_{(CH_3)_2\,CHOH} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad (9{\cdot}53)$$

$$N_{(CH_3)_2 CO} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \tag{9·54}$$

$$N_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \tag{9·55}$$

ஆகும்.

சமநிலை மாறிலி K, சமநிலைப்பகுதி அழுத்தங்களின் சார்பாக இருத்தலால்

$$K = \frac{P_{(CH_3)_2 CO} P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2 CHOH}} = \frac{[\alpha/(1+\alpha)]\, P\, [\alpha/(1+\alpha)]\, P}{[(1-\alpha)/(1+\alpha)]P}$$

$$= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P \tag{9·56}$$

$$\therefore \quad K = 0·444 \tag{9·57}$$

ஆகும்; சமன்பாடு (9·50)-இலிருந்து நாம் இனி நியம பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம்.

$$\Delta G^\circ_{452.2^\circ \text{ கெ}} = -RT \ln (0·444) = 730 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \tag{9·58}$$

ஒரு வினையின் ΔG°-க்கான நேர்க்குறி பெற்ற மதிப்பு அவ்வினை எந்தச் சூழ்நிலைமைகளிலும் தன்னியல்பாக நடக்காது என்பதைக் காட்டுகிறது. ΔG° என்பது

$$\underset{(\text{வா}, P=1 \text{ வ.ம})}{(CH_3)_2 CHOH} = \underset{(\text{வா}, P=1 \text{வ.ம.})}{(CH_3)_2CO} + \underset{(\text{வா}, P=1 \text{ வ.ம})}{H_2} \tag{9·59}$$

என்ற வினைக்கான மதிப்பையே குறிப்பிடுகிறது. இங்கு ஒவ்வொரு பொருளும் அதன் நியமநிலையில் உள்ளது. அதாவது ஒவ்வொன்றும் அதன் பகுதி அழுத்தமான 1 வ. ம – இல் அமைந்துள்ளது. இச்சூழ்நிலைமைகளில ΔG°-இன் நேர்க்குறி மதிப்பு, வினை (9·59) தன்னியல்பாக நடக்காது என்றே அறுதியிட்டுக் கூற அனுமதிக்கிறது.

மாருக, நாம் பகுதி அழுத்தம் 1 வ. ம.–வில் உள்ள ஐசோப் ரொபைல் ஆல்கஹால் மட்டுமே கொண்டு, அதாவது தொடங்கும்போது ஹைட்ரஜனே இல்லாமல் வினையைத் துவக்கினுல் 452.2° கெ. வெப்பநிலையில் ஆல்கஹால் தன்னியல் பாகப் பிரிகையுற்று விடும். ஏனெனில் சம நிலைமாறிலியும், அதன் அடிப்படையான சோதனைத் தரவுகளும் காட்டுவது போல 50 சதவீதத்துக்கும் அதிகமான பிரிகை, தகுந்த வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் நிகழும் விளைபொருள் களில் ஒன்றைத் தொடர்ந்து நீக்கிக் கொண்டேயிருப்பினும் விளைச்சலை மேலும் அதிகமாக்க முடியும்.

பொருள்கள் தத்தம் நியம நிலையில் இல்லாதபோது, ஒரு தனி வகைப்பட்ட சூழ்நிலையிலும், ΔG மதிப்பைப் கணக்கிட லாம். எடுத்துக்காட்டாக,

$$(CH_3)_2\,CHOH = (CH_3)_2\,CO + H_2 \qquad (9{\cdot}60)$$
$$(\text{வா, } 1\text{வ ம.}) \quad (\text{வா, } P = 0{\cdot}1 \text{ வ.ம.}) \quad (\text{வா; } P = 0{\cdot}1 \text{ வ.ம.})$$

என்ற வினைக்கான ΔG மதிப்பைக் கணக்கிட, நாம் சமன்பாடு (7·71)–க்குப் பின்ஞேக்கிச் செல்லவேண்டும். இச்சமன்பாடு எந்த அழுத்தச் சூழ்நிலைகளிலும் உள்ள ΔG-ஐ $\Delta G°$–உடனும் இயைந்த அழுத்தங்களுடனும் தொடர்பு படுத்துகிறது. இதனை மாற்றியமைப்பின்,

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{(P_C)^c\,(P_D)^d}{(P_A)^a\,(P_B)^b} \qquad (9{\cdot}61)$$

என ஆகும். இதனை நமது தற்போதைய வினை (9·60)–க்குப் பொருத்திஞல், இத்தொடர்பு

$$\Delta G = 730 + RT \ln \frac{(0{\cdot}1)^2}{1} = -3710 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \qquad (9{\cdot}62)$$

என ஆகிறது.

இவ்வாருக ஏதோ ஒரு பொருளைத் தயாரிக்குமுகத்தான் கொடுத்துள்ள ஒரு வினையைப்பற்றி ஆயும் போது, அதன் $\Delta G°$ மதிப்பின் நேர்க்குறியைக் கொண்டு தவருன முடிவுகளை மேற்கொள்ளுதல் கூடாது என்பதைக் கவனத்தில் வைக்க வேண்டும். ஏனெனில் $\Delta G°$, வினை நியமநிலைகளில் நடக்கும் போது பெறும் மதிப்பையே குறிக்கிறது. வினை முற்றுப்பெருமல் போயினும், கணிசமான விளைச்சல்களைப் பெறுவது மிகவும்

சாத்தியமே. நாம் சற்றுமுன் கண்ட ஐசோப்ராபைல் ஆல்கஹால் பிரிகை எடுத்துக்காட்டு, அத்தகையதொரு நேர்வை விளக்கிக் காட்டுகிறது. ΔG° மிக அதிகமான (10 கி. காலரிக்கும் அதிகமான) நேர்க்குறி மதிப்புகள் பெற்றிருந்தால்தான், சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடாமல் எந்தக் கணிசமான விதத்திலும் மாற்றத்தை நிகழ்த்த முடியாது என நாம் உறுதியாக நம்பலாம்.

மேலும், வினை (9·60) எடுத்துக் காட்டுவது போல நியம கட்டுறு ஆற்றல் மாற்றம் ΔG° ஒவ்வொரு பொருளும் நியம நிலையில் இருக்கும்போது நடக்கும் வினையைக் குறிப்பிட்டாலும் சமன்பாடு (9·50)-இலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட சமநிலைமாறிலி K பின்வரும்

$$(CH_3)_2CHOH_{(\text{வா}, P_{\text{சமநிலை}})} = (CH_3)_2CO_{(\text{வா}, P_{\text{சமநிலை}})} + H_2\,(\text{வா}, P_{\text{சமநிலை}}) \quad (9{\cdot}63)$$

என்ற சமநிலைச் சூழ்நிலையையே குறிப்பிடுகிறது என்பதை மீண்டும் ஒரு முறை வலியுறுத்தவேண்டும். வினை (9·63)-க்கு $\Delta G = 0$; இது பிரிதொரு அத்தியாயத்தில் உருவாக்கப்பட்ட விதிக்கட்டளைக்கியைந்தது. அப்படியிருப்பினும் சமநிலை (9·63)-க்கான சமநிலை மாறிலியை, வினை (9·50)-க்கான ΔG° மதிப்பிலிருந்து கணக்கிட இயலும்.

மின் உந்து விசை அளவீடுகளிலிருந்து நிர்ணயிக்கும் முறைகள்

இம்முறை இப்போது விவரிக்கப்பட்டதைப் போலவே, அமைவு, ஒரு மின்கலத்தில் மீள் தன்மையுடன் மாற்றமுறக் கூடிய தன்மையைப் பொறுத்துள்ளது. இந்த நேர்வில், அமைவு அதிலிருந்து பெறப்பட்ட மின் உந்து விசையைச் சற்றே சரியாக சமானமாக்கக் கூடிய ஓர் எதிர்மின் உந்து விசையால் சமானமாக்கப்படுகிறது. அத்தகைய சூழ்நிலைகளில் கண்டறியப்பட்ட மின் உந்து விசை, வினையின் கட்டுறு ஆற்றல் மாற்றத்துடன் பின்வருமாறு தொடர்புடையது.

$$\Delta G = -\,nF\,E^{\circ} \qquad (9{\cdot}64)$$

மாற்றத்தில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்கள் தத்தம் நியமநிலைகளில் இருப்பின், E° எனப்படும் அளவிடப்பட்ட மின்னழுத்த வேறுபாட்டை, நியம பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்தலாம்.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \tag{9·65}$$

இம்முறையைப் பின்வரும் ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டிற்கும் பொருத்திப் பார்க்கலாம்.

$$\underset{\text{வா}}{\tfrac{1}{2}H_2} + \underset{\text{திண்}}{AgCl} = \underset{\text{நீரிய}}{HCl} + \underset{\text{திண்}}{Ag} \tag{9·66}$$

ஹைட்ரஜன், சில்வர்-சில்வர்குளோரைடு மின்முனைகள் முறையே நீரிய HCl-இல் அமிழும் போது கிடைக்கும் மின்உந்து விசை அளவீடுகளிலிருந்து, அதன் E° மதிப்பு 0·022239 வோல்ட் எனக்கணக்கிட முடியும். ஆகவே,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= (1)\ (96{,}487)\ (0·22239)\ \text{வோல்ட்-கூலொம்}\\ &= -\ 5160\ \text{காலரி மோல்}^{-1}\end{aligned} \tag{9·67}$$

ஆகிறது.

வெப்பத்தரவுகளிலிருந்தும் வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்றும் விதியிலிருந்தும் கணக்கிடுதல்

இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட முறைகள், நாம் ஆர்வங்காட்டும் ஒவ்வொரு பொருளும் ஈடுபடும் குறைந்தது ஒரு வினையின் மீள்தன்மையை நேரடியாகவோ அன்றிச் சுற்றுமுகமாகவோ சார்ந்திருக்கின்றன.

சிலகாலம் வரை, வெப்பத்தரவுகளைக் கொண்டு மட்டும் (அதாவது எந்தல்பி, வெப்ப ஏற்புத்திறன்களிலிருந்து மட்டும்) கட்டுறு ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கணக்கிடுவதற்கான ஒரு முறையை உருவாக்குவது, கோட்பாட்டு வேதியியலாருக்கு ஒரு சவாலாகவே இருந்து வந்தது. ஏனெனில் அத்தகைய முறை உருவாக்கப்பட்டுவிடின், சமநிலைச் சூழல்களில் சோதனைகள் நிகழ்த்தும் அவசியம் தவிர்க்கப்பட்டுவிடும். முன்பு கண்ட,

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

என்ற சமன்பாடு, எந்த ஒரு சமவெப்ப வினைக்கும் பொருந்தி வரும். ஆகவே ΔS மதிப்பையும் வெறும் வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து மட்டும் பெற முடிந்தால், ΔG–யைக் கணக்கிடுவது ஒரு எளிய செயலாகிவிடும். என்றாலும் இவ்வாறு வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து மட்டும் ΔS மதிப்பைக் கணக்கிடுவது, இதுவரை நாம் உருவாக்கிய வெப்ப இயக்க இயலின் முதலிரண்டு விதிகளைக் கொண்டு மட்டுமே நிகழ்த்த இயலக்கூடியதல்ல; ஒரு கூடுதல் அடிப்படை எடுகோள் தேவைப்படுகிறது. இந்தப் புதிய புனைவுகோளின் தன்மையையும் அது உருவான விதத்தையும் மூன்றும் விதியின் கீழ்ப் பயிலுவோம்.

நிரலியல் தரவுகள், புள்ளிவிவர இயக்க இயல் தரவுகளிலிருந்து கணக்கிடுதல்

அநேக கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களை, குறிப்பாக வாயு நிலை வினைகளுக்கான மதிப்புகளை அம்மூலக் கூறுகளின் அதிர்வு, சுழற்சி ஆற்றல்களைக் கோட்பாட்டு முறையில் பகுத்தாய்ந்து கணக்கிடலாம். இந்தக் கணக்கீடுகளில் பயன்படும் அளபுருக்களை (parameters) நிரலியல் தரவுகளிலிருந்து கணக்கிடுகிறோம் இம்முறை பண்டைய வேதிவெப்ப இயக்க இயலுக்கு அப்பாற்பட்ட (புறம்பான) சில புனைவு கோள்களைச் சார்ந்தது. எனவே அவற்றைப் புள்ளிவிவர இயக்க இயல் சார்ந்த வெப்ப இயக்க இயல் முறை கொண்டுதான் விவரிக்க இயலும். என்றாலும் இத்தகைய முறையில் பெறப்பட்ட கணக்கீடுகளை, அவை பெறப்பட்ட முறைகள் பற்றி ஏதும் அதிகமாகத் தெரிந்து கொள்ளாமல் பயன்படுத்துவதில் தவறில்லை.

10. கரைசல்களும் நிலைமைச் சமநிலைகளும்

(Solutions and Phase Equilibria)

முன்னுரை

ஒரு கரைசல் என்பது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆக்கக்கூறுகளைப் பெற்றுள்ள ஒரு படிநிலை அல்லது நிலைமையாகும். இந்த நிலைமை வாயுவாகவோ, திரவமாகவோ அன்றித் திண்மமாகவோ இருக்கலாம். வாயுக்கள் பொதுவாக தமக்குள் எந்த விகிதத்திலும் கலக்கக் கூடியவை. எனவே சமநிலையிலுள்ள எல்லா வாயுக் கலவைகளும் கரைசல்களே. திரவங்கள், அடிக்கடி பல்வேறு வாயுக்கள், திண்மங்கள் மற்ற திரவங்கள் ஆகியவற்றைக் கரைய விடுகின்றன. மேலும் எடுத்துக்கொண்ட ஒரு குறிப்பிட்ட அமைவில் உள்ள கரைதிறன் (solubility) தொடர்புகளைப் பொறுத்து இந்தத் திரவக் கரைசல்களின் இயைபை, ஓர் அகன்ற அல்லது குறுகிய எல்லைக்குள் மாற்ற இயலும். ஒரு திண்மத்தில், ஒரு வாயு அல்லது ஒரு திரவம் அல்லது மற்றொரு திண்மம் கரையும் போது நமக்குத் திண்மக் கரைசல் கிடைக்கிறது. இவற்றிற்கென்று சில தனிப்பண்புகள் உண்டு; இவை ஒரு சிறு வரம்புக்குட்பட்ட செறிவு எல்லைகளையே பெற்றிருக்கின்றன. இருப்பினும் தமக்குள் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கக்கூடிய காப்பர்–நிக்கல் அமைவு போன்ற திண்ம இரட்டை அமைவுகளும் (binary solid systems) உண்டு.

இயைபின் (Composition) அளவுகள்

அடிப்படைக் கோட்பாடுகளை விவரிக்கும்போது, ஒரு கரைசலின் இயைபை வெளிப்படுத்துவதற்கான மிகவும் வசதியான வழி அதனை மோல் பின்னமாக (mole fraction) வெளியிடுவதே ஆகும். ஒரு கரைசலில், *A* என்ற ஆக்கக்கூறின்

n_A மூலக்கூறுகளும், B என்ற ஆக்கக்கூறின் n_B மூலக்கூறுகளும், C என்ற ஆக்கக்கூறின் n_C மூலக்கூறுகளும்...இப்படியாகவே இருப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது A என்ற ஆக்கக் கூறின் மோல்பின்னம்

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \ldots} \tag{10·1}$$

என்றாகும். கரைசலில் இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளே இருப்பின்,

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

என எழுதுகிறோம்.

ஒரு கரைசலிலுள்ள ஓர் ஆக்கக்கூறு B-யின் மொலாலிட்டி (molality) m_B-ஐ, கரைப்பானாக (solvent) எடுத்துக் கொள்ளப் பட்ட ஆக்கக்கூறின் 1000 கிராமில் கரைந்துள்ள ஆக்கக்கூறு B-யின் அளவாக வரையறுக்கலாம். மொலாலிட்டியாக நாம் இயைபை வெளிப்படுத்துவது ஒரு விதத்தில் பயனுடையது. ஒரு குறிப்பிட்ட மொலாலிட்டியுள்ள கரைசலை, தேவையான பொருளைத் துல்லியமாக எடையிட்டு, வேண்டிய கரைப்பானில் கரைப்பதன் மூலம் எளிதில் தயாரித்துக் கொள்ளலாம். M_A மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆக்கக்கூறு A கரைப்பானாகவும், மற்றொரு ஆக்கக்கூறு B, கரைபொருளாகவும் (solute) உள்ள கரைசலின் மோல் பின்னம் X_B-க்கும், மொலாலிட்டி M_B-க்கு முள்ள தொடர்பை

$$X_B = \frac{m_B}{(1000/M_A + m_B)}$$

எனத் தரலாம்.

அல்லது

$$X_B = \frac{m_B\ M_A}{1000 + m_B\ M_A} \tag{10·2}$$

எனவும் எழுதலாம்.

விளாவிய கரைசல்களில் $m_B M_A$, 1000-ஐ விட மிகக் குறைந்தாகிறது; எனவே மோல்பின்னம் மொலாலிட்டி X_B-யுடன் விகிதசமமுடையதாகிறது. அதாவது $X_B \simeq \frac{m_B M_A}{1000}$ என்றாகும்.

ஒரு கரைசலில் உள்ள ஓர் ஆக்கக்கூறு B-யின் செறிவு (concentration) என்பது கரைசலின் ஓர் அலகு பருமனில் கரைந்துள்ள அளவை ஒரு தகுந்த அலகுடன் வெளிப்படுத்தும் போது நாம் பெறும் அளவாகும். சில சமயங்களில் மிகவும் வசதியான செறிவு, ஒரு மி. லி. - இல் அடங்கியுள்ள துகள்களின் (அணுக்கள், அயனிகள், மூலக்கூறுகள்) வெறும் எண்ணிக்கையே ஆகும். வேறுபல சமயங்களில், மொலாரிட்டி, (molarity) அல்லது மோலர் செறிவு C பயன்படுகிறது. இது ஒரு லிட்டர் கரைசலில் உள்ள ஏதேனும் ஓர் ஆக்கக்கூறின் மோல்களின் எண்ணிக்கை. M_A, M_B ஆகிய மூலக்கூறு எடைகள் பெற்ற முறையே கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகிய இரண்டு ஆக்கக்கூறுகள் அடங்கிய கரைசலில், அதன் அடர்த்தி (density) ρ ஆக இருக்கும் போது

$$X_B = \frac{C_B}{(1000\,\rho - C_B M_B)/M_A + C_B}$$

என எழுதலாம். அல்லது

$$X_B = \frac{C_B M_A}{1000\,\rho + C_B (M_A - M_B)} \qquad (10{\cdot}3)$$

என ஆகும்.

விளாவிய கரைசல்களில், ρ தூயகரைப்பானின் அடர்த்தி ρ_A-வுக்குச் சமமாகி விடுவதாலும், $C_B (M_A - M_B)$, 1000 ρ_A-வை விடப் பெரிதும் குறைந்து விடுவதாலும்,

$$X_B \simeq \frac{C_B M_A}{1000\,\rho_A}$$

என ஆகும். அப்போது மோல் பின்னம் மொலாரிட்டியுடன் விகிதத் தொடர்புடையதாகிவிடுகிறது. மிக விளாவிய நீரியக் கரைசல்களில் $\rho \simeq \rho_A \simeq 1$. எனவே மொலாலிட்டியும், மொலாரிட்டியும் ஏறத்தாழச் சமமாகிவிடுகிறது.

கரைசலின் அடர்த்தி, வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாறுவதால், சமன்பாடுகள் (10·3), (10·2) ஆகியவற்றிலிருந்து மொலாரிட்டி C_B-யும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாற வேண்டும் என அறியலாம். ஆனால் மொலாலிட்டி m_B-யும், மோல்பின்னம் X_B-யும் வெப்பநிலையைச் சார்ந்திருப்பதில்லை.

கரைசல்களின் இயைபுகளை விவரிக்கும் பலவேறு முறைகள் அட்டவணை 10·1-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 10·1

கரைசல்களின் இயைபு

பெயர்	குறியீடு	வரையறை
மொலாரிடி	C	1 லிட்டர் கரைசலில் கரைபொருள் மோல்கள்
மொலாலிடி	m	1 கி.கி. கரைப்பானில் கரைபொருள் மோல்கள்
கன அளவு மொலாலிடி	m'	1 லிட்டர் கரைப்பானில் கரைபொருள் மோல்கள்
(எடை) சதவீதம்	%	100 கி. கரைப்பானில் கரைபொருள் கிராம்கள்
மோல் பின்னம்	X_A	$\frac{A \text{ ஆக்கக் கூறின் மோல்கள்}}{\text{எல்லா ஆக்கக் கூறுகளின் மொத்த மோல்கள்}}$

பகுதி மோலர் (Partial Molar) அளவுகள்

பகுதி மோலர் பருமன் (Partial Molar Volume)

வெப்ப இயக்க நிலைஅமைவுச் சார்புகளான P, T, V, E, S, G, H ஆகியவற்றின் உதவியுடன் கரைசல்களின் சமநிலைக் குணங்களை நாம் விவரிக்கலாம். கரைசல்கள் பற்றிய கொள்கையில் ஒரு முக்கியமான தீர்வாய்வு இந்தப்பண்புகள், பல்வேறு ஆக்கக்கூறுகளின் மீது எவ்விதம் சார்ந்துள்ளன என அறிந்து கொள்ளுதல் ஆகும்.

A-யின் n_A மோல்களும் B-யின் n_B மோல்களும் அடங்கிய ஒரு கரைசலைக் கருதுவோம். கரைசலின் பருமன் V-யாக இருக்கட்டும். A அல்லது B-யின் ஒரு மோல் அதிகமாக சேர்க்கப்படும்போது, கரைசலின் செறிவு மாருமலிருக்கு மளவுக்கு V அதிகமாக இருப்பதாகப் புனைந்து கொள்வோம். இந்தப் பேரளவுக் கரைசலுக்கு ஒரு மோல் A-யைச் சேர்ப்போம். இதனல் விளையும் பருமனில் ஏற்படும் உயர்வை, மாரு அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் அளவிடுவோம். ஒரு மோல் A-க்கு இவ்வாறு விளையும் பருமன் உயர்வு, A-யின் பகுதி மோலர் பருமன் எனப்படும். இது அககரைசலுக்கு, குறிப்பிட்ட அழுத்தம், வெப்பநிலை, இயைபில் உரிய அளவாகும்.

இது $\overline{V}_A$ எனக் குறிப்பிடப்படும்; இது, மாரு வெப்பநிலை, அழுத்தம் B-யின் மோல்களில், A-யின் n_A மோல்களுக்கான பருமன் மாற்றம் ஆகையால் இதனை

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B} \tag{10·4}$$

எனக் குறிப்பிடுவர்.

இத்தகைய ஒரு சார்பை நாம் இங்கு நுழைப்பதற்கான ஒரு காரணம், பொதுவாக ஒரு கரைசலின் பருமன், அதன் ஆக்கக்கூறுகளின் தனித்தனிப் பருமன்களின் வெறும் கூட்டுத் தொகையாகி விடுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக 25° செ-யில் 100 மி.லி. ஆல்கஹாலையும் 100 மி.லி. நீரையும் கலந்தால் கிடைக்கும் கரைசலின் மொத்தப்பருமன் 200 மி.லி. ஆக இருப்பதில்லை; மாருக ஏறத்தாழ 190 மி.லி. தான் இருக்கும். கலத்தலின் பருமன் மாற்றம், கரைசல் அடங்கியுள்ள ஆக்கக் கூறுகளின் ஒப்பீட்டு அளவுகளைப் பொறுத்துள்ளது.

A-யின் dn_A மோல்களையும், dn_B மோல்களையும் ஒரு கரைசலில் சேர்ப்பின், மாரு வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் அளவிடப்பட்ட பருமன் உயர்வு பின்வரும் முழு வகைக் கெழுவால் (total differential) தரப்படுகிறது.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{n_A} dn_B$$

அல்லது

$$dV = \overline{V}_A\, dn_A + \overline{V}_B\, dn_B \tag{10·5}$$

என ஆகும்.

இந்த வெளிப்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தலாம். இது கரைசலின் இயைபை மாற்ருமல், அதன் பருமனை மட்டும் உயர்த்துவதற்கு இயைந்து வருகிறது; எனவே $\overline{V}_A, \overline{V}_B$ ஆகியவை மாறிலிகளாகின்றன. எனவே,

$$V = \overline{V}_A\, n_A + \overline{V}_B\, n_B \tag{10·6}$$

என்பதே நாம் பெறும் முடிவு.

இச்சமன்பாட்டின்படி, கரைசலின் பருமன், A-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கை மடங்குள்ள A-யின் பகுதி மோலர் பருமன், B-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கை மடங்குள்ள B-யின் பகுதி மோலர் பருமன் ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும்.

வகைக்கெழு காணின் சமன்பாடு (10·6)

$$dV = \overline{V}_A dn_A + n_A\, d\overline{V}_A + \overline{V}_B\, dn_B + n_B\, d\overline{V}_B$$

எனத் தருகிறது;

சமன்பாடு (10·5)-உடன் ஒப்பிடின்

$$n_A\, d\overline{V}_A + n_B\, d\overline{V}_B = O$$

எனக் கிடைக்கிறது. அல்லது

$$d\overline{V}_A = -\frac{n_B}{n_A}\, d\overline{V}_B \tag{10·7}$$

ஆகும்.

சமன்பாடு (10·7) கிப்ஸ் - ட்யூஹெம் (Gibbs - Duhem) சமன்பாட்டின் ஒரு வடிவம் ஆகும். இதுவரை நாம் பார்த்தது, பகுதி மோலர் பருமன்கள் மூலம் நிகழ்த்தப்பட்ட ஒரு நடைமுறைப் பயன்பாடாகும். ஆனல் பருமனுக்குப் பதிலாக எந்த ஒரு பகுதி மோலர் அளவையும் நாம் பொருத்திக் கொள்ளலாம். எந்த ஒரு வெளிப்புற நிலை அமைவுச் சார்புக்கும் நாம் இந்தப்

பகுதி மோலர் அளவுகளை வரையறுத்துக் கொள்ள முடியும். எடுத்துக்காட்டாக:

$$\bar{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B}$$

$$\bar{H}_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B}$$

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B}$$

என எழுதலாம்.

பகுதி மோலர் அளவுகளே திண்மைக் காரணிகள் (intensity factors) ஆகும். ஏனெனில் அவை ஒரு மோல்-க்கான கொள்திறன் காரணிகள் (capacity factors). பகுதி மோலர் பயனுறு ஆற்றல், வேதி ஆற்றல் எனும் μ ஆகிவிடுகிறது.

நாம் வருவித்த எல்லா வெப்ப இயக்கச் சார்புகளையும், பகுதி மோலர் அளவுகளுக்குப் பொருத்திப் பார்க்க இயலும்.

எடுத்துக்காட்டாக,

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_A;$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_A;$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_A}{\partial T}\right)_P = \bar{C}_{P\,A} \qquad (10{\cdot}8)$$

கரைசல்களின் பொதுவான வெப்ப இயக்கக் கொள்கையை இந்தப்பகுதி மோலர் சார்புகளின் வழியாகவும் அவற்றின் வகைக் கெழுக்கள் வழியாகவும் நாம் வெளிப்படுத்தலாம். ஆயின் தூய பொருள்களைப் பற்றிய ஆய்வு சாதாரண வெப்ப இயக்கச் சார்புகளை மட்டுமே பொறுத்துள்ளதாகிறது.

பகுதி மோலர் அளவுகளை நிர்ணயித்தல்

பகுதிமோலர் பருமனை ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு, பகுதி மோலர் அளவுகளின் மதிப்புகள் எவ்விதம் நிர்ணயிக்கப்

படுகின்றன எனப்பார்க்கலாம். $\overline{H_A}$, $\overline{S_A}$, $\overline{G_A}$ போன்ற மற்ற அளவுகளின் நிர்ணயம் இதனைப் போன்றதே.

கரைசலின் பருமனை, A-யின் மொலாலிட்டி m_A-க்கு எதிராக வரைபடத்திலிடும் போது பெறப்படும் வளைவின் சாய்வே (slope of the curve) பகுதி மோலர் பருமன் $\overline{V_A}$ ஆகும் என்பதைச் சமன்பாடு (10·4)-இன் மூலம் தெரிந்து கொள்ளலாம். ஆக்கக்கூறு B-யின் ஒரு மாறு அளவில் அதாவது 1000 கிராம்களில் உள்ள A-யின் மோல்களின் எண்ணிக்கை m_A ஆதலால்தான் இது சாத்தியமாகிறது.

இத்தகைய சாய்வு முறையின் (method of slope) வழியாக பகுதி மோலர் பருமன்களை நிர்ணயித்தல் சற்றுத் தோராயமானதும் சரியற்றதும் ஆகும். எனவே இடைவெட்டுகள் (method of intercepts) முறை பொதுவாகப் பின்பற்றப்படுகிறது. இம்முறையைப் பயன்படுத்த ஒரு புதிய சார்பு வரையறுக்கப்படுகிறது. இது கரைசலின் மோலர் பருமன் $\overline{V}$ எனப்படுகிறது; இது கரைசலின் பருமனை, பல்வேறு ஆக்கக்கூறுகளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையின் மொத்தத் தொகையால் வகுத்து வரும் விடைக்குச் சமம். ஓர் இரு-ஆக்கக்கூறுள்ள கரைசலுக்கு,

$$\overline{V} = \frac{V}{n_A + n_B}$$

ஆகும். அப்போது

$$V = \overline{V}\,(n_A + n_B)$$

என்றாகிறது.

மேலும்,

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{n_B} = \overline{V} + (n_A + n_B)\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial n_A}\right)_{n_B} \qquad (10.9)$$

எனவும் எழுதலாம்.

இப்போது, A-வின் மோல் எண் n_A-யைப்பொறுத்த வகைக்கெழு, B-யின் மோல் பின்னம் X_B-ஐப் பொறுத்த வகைக்கெழுவாக மாற்றப்படுகிறது.

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial n_A}\right)_{n_B} = \frac{d\overline{V}}{dX_B}\left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{n_B}$$

ஏனெனில்

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{n_B} = \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2}$$

ஆகும்.

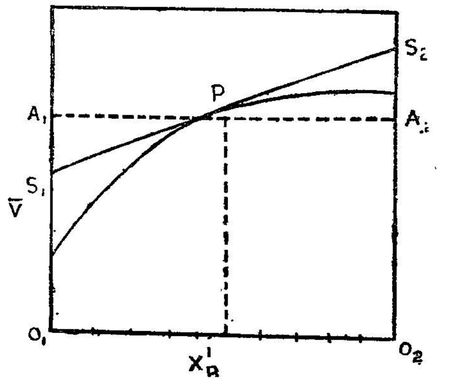
ஆகவே, சமன்பாடு

$$\overline{V}_A = \overline{V} - \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot \frac{d\overline{V}}{dX_B}$$

$$\overline{V} = X_B \frac{d\overline{V}}{dX_B} + \overline{V}_A \qquad (10{\cdot}10)$$

என்றாகிறது.

இச்சமன்பாட்டின் பயன்பாடு படம் (10·1)-இல் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இதில் கரைசலின் $\overline{V}$, மோல் பின்னத்திற்கெதிராகப்



படம் 10·1

பகுதி மோலர் பருமன்களை நிர்ணயித்தல்—இடைவெட்டு முறை

பதிவிடப்படுகிறது. வளைவின் ஒரு புள்ளி P-யில் வரைந்த $S_1 S_2$ என்ற தொடு கோட்டின் சாய்வு, (slope of the tangent) ஒரு குறிப்பிட்ட மோல் பின்னம் X'_B-க்கு இயைந்திருக்கிறது.

$X_B = O$ ஆகும் போது வரைந்த இடைவெட்டு O_1S_1, $\bar{V}_A$ ஆகிறது. இது X'_B என்ற இயைபுக்குகந்த, A-யின் பகுதி மோலர் பருமனாகும். இதே போல $O_2 S_2$ என்ற மற்ற அச்சின் மீதான இடைவெட்டு B-யின் பகுதி மோலர் பருமன் $\bar{V}_B$ ஆகும்.

இந்த இடைவெட்டு முறை மிகவும் வசதியானது. இது பகுதி மோலர் அளவுகளை நிர்ணயிக்கப் பெரிதும் உதவுகிறது. இது பருமன்களுக்கு மட்டும் பொருந்துவதல்ல; ஆனால், S, H, E, G போன்ற எந்த ஒரு நிலை அமைவுச் சார்புக்கும் பொருத்தப்படலாம்; ஆனால் நமக்குத் தேவையான தரவுகள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கவேண்டும். இதனைக் கரைதல் வெப்பங்களுக்கும் (heats of solution) பொருத்தலாம். இவ்வாறு பெறப்பட்ட பகுதி மோலர் வெப்பங்கள், வகைக்கெழு வெப்பங்கள் (differential heats) ஆகிய இரண்டும் ஒன்றே ஆகும்.

ஓர் இரட்டைக் கரைசலில் உள்ள ஓர் ஆக்கக் கூறுக்கு, அதன் பகுதி மோலர் அளவு அதன் செறிவைப் பொறுத்து எவ்விதம் மாறுபடுகிறது எனத் தெரியின், கிப்ஸ்-டூஹெம் சமன்பாட்டைக்கொண்டு, மற்றொரு ஆக்கக்கூறுக்கான மாற்றத்தை நாம் கணக்கிட்டு விடலாம். இக் கணக்கீட்டை வரைபட முறைத் தொகைப்படுத்தல் (graphical integration) வழியாக எளிதில் நிகழ்த்தலாம்.

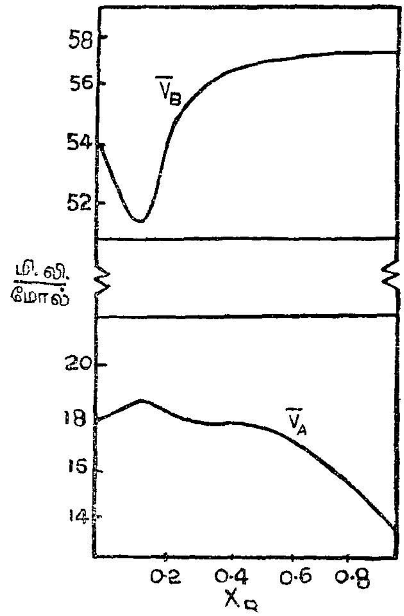
எடுத்துக்காட்டாக,

$$\int d\bar{V}_A = -\int \frac{n_B}{n_A} d\bar{V}_B = -\int \frac{X_B}{X_A} d\bar{V}_B$$

ஆகும். இங்கு X என்பது மோல் பின்னமாகும்.

X_B/X_A -வை $\bar{V}_B$-க்கு எதிராகப் புள்ளியிட்டால் கிடைக்கும் வளைவின் கீழுள்ள பரப்பு, தொகைகாணலின் உச்சத் தாழ்வு (maximum and minimum) வரம்புக் கிடையில் விளையும் மாற்றம் $\bar{V}_A$-வைத்தருகிறது. தூய A-வின் $\bar{V}_A$, தூய A-வின் வெறும் மோலர் பருமன் $\bar{V}_A{}^\circ$ ஆகிறது; மேலும், இதனையே துவக்கமாகக் கொண்டு, வேறு எந்த ஒரு செறிவிலும் $\bar{V}_A$-ஐ நாம் மதிப்பிடலாம்.

படம் (10·2) நீர்-எதனால் கரைசலில் உள்ள இரண்டு ஆக்கக் கூறுகளின் பகுதி மோலர் பருமன்களையும் காட்டுகிறது.



படம் 10·2

20° செ-யில் நீர்-எதனால் கரைசல்களின் பகுதி மோலர் பருமன்கள்.
[$\overline{V}_A$ (நீர்), $\overline{V}_B$ (எதனால்), X_B எதனாலின் மோல் பின்னம்.]

புனைவியல் கரைசல்

ரவ்ல்ட் விதி (Raoult's law)

வாயுக்கள், ஆவிகள் ஆகியவற்றின் வெப்ப இயக்க இயலில், புனைவியல் வாயுக்கருத்து ஒரு முக்கியமான இடம் வகித்தது. நடைமுறையில் ஆர்வமூட்டக்கூடிய அநேக நேர்வுகளையும் கூட, இந்தப் புனைவியல் தோராயங்களைக் கொண்டு வசதியாக ஆய முடிந்தது. மேலும், புனைவியல் தன்மையிலிருந்து பெரிதும் விலகிச் சென்றுவிட்ட அமைவுகளைக்கூட, புனைவியல் வாயு ஒன்றுக்கொன்று அமைத்துக் கொண்ட விதிமுறைகளுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும் முடிந்தது.

கரைசலின் கொள்கையைப் பொறுத்தவரையில் நமக்கு வழிகாட்ட அதுபோன்ற ஒரு கருத்தைக்கண்டு பிடித்தால் மிகவும் உதவியாயிருக்கும்; நல்வாய்ப்பாக (Fortunately) இதுவும்

இயலக்கூடியதே. கரைசல்கள் வாயுக்களைவிட மேலும் சுருங்கிய தன்மை உடையவை ஆதலால், திரவ அல்லது திண்மக் கரைசல்கள், புனைவியல் வாயு விதி போன்ற ஒரு நிலைஅமைவுச் சமன்பாட்டுக்குக் கட்டுப்படுவதற்கொப்ப புனைவியல் தன்மை பெற்றிருக்கும் என எதிர்ப்பார்ப்பதற்கில்லை. வாயுவின் புனைவியல் தன்மை என்பது, தமக்குள் உள்ள இணைப்பு விசைகள் (binding forces) ஏதும் இல்லாமலிருத்தலே ஆகும்; அதாவது உள்ளக அழுத்தம் $(\partial E/\partial V)_T = O$. ஆனால் ஒரு கரைசலில் புனைவியல் தன்மை என்பது, அத்தகைய இணைப்பு விசைகள் கரைசல் முழுமையும் சீராக இருத்தலைக் குறிக்கும். அதாவது A, B ஆகிய இரண்டு ஆக்கக்கூறுகள் ஒரு கரைசலில் இருப்பின், $A-A$, $B-B$, $A-B$ ஆகிய மூன்று இணைகளில் ஒவ்வொன்றிலும் விளையும் விசைகள் சமம் எனப்பொருள்.

கரைசல் கொள்கையில் ஒரு முக்கியமான பண்பு, கரைசலுக்கு மேல் உள்ள ஆக்கக்கூறின் ஆவி அழுத்தம் (vapour pressure), ஆகும். இந்தப் பகுதி அழுத்தம் (partial pressure) கொடுத்துள்ள ஒரு வேதியினம், கரைசலிலிருந்து தப்பி ஆவிநிலைமைக்குச் செல்லும் விழைவைக் குறிக்கும் ஓர் அளவாகும்.

கரைசலிலிருந்து தப்பிச் செல்வதற்கு ஓர் ஆக்கக்கூறு காட்டும் விழைவு, கரைசலின் உள்ளே உள்ள இயற்பியல் நிலைமையின் நேரடிப் பிரதிபலிப்பாகிறது; எனவே தப்பிக்கும் விழைவுகளைப் (escaping tendencies) பற்றிப் பயிலுவதன் மூலம், அல்லது பகுதி ஆவி அழுத்தங்களை வெப்பநிலை, அழுத்தம் செறிவு ஆகியவற்றின் சார்பாக அளப்பதன் மூலம், நாம் கரைசலின் குணங்களைப் பற்றிய ஒரு விவரணத்தைப் பெறுகிறோம்.

கரைசலில் உள்ள ஓர் ஆக்கக்கூறு A-யின் பகுதி ஆவி அழுத்தம் அதன் வேதி ஆற்றல் வளம் (chemical potential) μ_A-வுடன் விகித சமத்தில் உள்ளது. தன் ஆவியுடன் சமநிலையில் உள்ள ஓர் கரைசலைக் கருதுவோம். சமன்பாடு (8·11)-இலிருந்து சமநிலையின் போது

$$\mu_A^{\text{கரைசல்}} = \mu_A^{\text{ஆவி}}$$

$$\mu_B^{\text{கரைசல்}} = \mu_B^{\text{ஆவி}}$$

ஆகிறது. சமன்பாடு (10·8)-இலிருந்து $\mu_A^{\text{ஆவி}}$-யைப் பகுதி ஆவி அழுத்தத்துடன் தொடர்பு படுத்தலாம். அதாவது

$$d\mu_A^{\text{ஆவி}} = \overline{V}_A \, dP_A = RT \, d \ln P_A$$

ஆகும்.

$P = 1$ வ.ம. ஆகும்போது, μ_A-வின் மதிப்பை μ_A°-எனக் குறிப்பின், தொகை காணும்போது

$$\mu_A^{\text{ஆவி}} = \mu_A^\circ + RT \ln P_A$$

என ஆகும்.

ஆகவே கரைசலில் உள்ள A-யின் வேதி ஆற்றல் வளம், கரைசலின்மீதுள்ள A-யின் பகுதி ஆவி அழுத்தத்துடன்

$$\mu_A^{\text{கரைசல்}} = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \qquad (10{\cdot}11)$$

என்றவாறு தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது.

ஆவி, புனைவியல் வாயுவாக நடந்துகொண்டால்தான், இச் சமன்பாடு அப்படியே பொருந்திவரும். ஆனால் வாயுவின் புனைவியல்பிலாத் தன்மைக்கான திருத்தம் (correction for non ideality) மிகக் குறைவே.

ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒவ்வோர் ஆக்கக்கூறின் தப்பிக்கும் விழைவும், கரைசலில் அதனதன் மோல் பின்னத்துடன் விகித சமத்திலிருந்தால்தான், அக்கரைசல் புனைவியல் தன்மையுடையது எனச் சொல்லப்படும். இக் கருத்தை மூலக்கூற்றுக் கண்ணோட்டத்தின் (molecular view point) வழியாக ஆய்வது பயனுடையது.

A-வும் B-யும் சேர்ந்த ஒரு புனைவியற் கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். கரைசலில் உள்ள A-யின் ஒரு மூலக்கூறைச் சுற்றி முற்றிலும் A மூலக்கூறுகளோ, அல்லது முற்றிலும் B மூலக்கூறுகளோ அல்லது A மூலக்கூறுகள் கொஞ்சமும், B மூலக்கூறுகள் கொஞ்சமாகவோ எப்படிச் சூழ்ந்திருப்பினும், A-யின் மூலக்கூறு, கரைசலிலிருந்து ஆவி நிலைக்குத் தப்பிச் செல்வதற்கான விழைவு ஒரே மாதிரிதான் இருக்கும் என்பது நாம் எடுத்துக் கொண்ட கரைசல் புனைவியல் தன்மை உடையது என்பதில் பொதிந்துள்ளது. அதாவது, A-வுக்கும் A-வுக்கும், A-வுக்கும்

B-க்கும், B-க்கும் B-க்கும் இடையில் உள்ள மூலக்கூறு இடைவிசைகள் (intermolecular forces) ஒரே தன்மையன எனப் பொருள். ஒரு மூலக்கூறு எப்படி நடந்துகொள்ளும் என்பது அதன் அண்டை (neighbouring) மூலக்கூறு எத்தன்மையது என்பதைச் சற்றும் பொறுத்திருப்பதில்லை. அத்தகைய ஒரு புனைவியல் கரைசலிலிருந்து ஆக்கக்கூறு A தப்பிச் செல்வதற்கான விழைவு அதன் பகுதி ஆவி அழுத்தத்தால் அளவிடப்படுகிறது. முன்பு கண்ட உண்மையின்படி, இது தூய திரவம் A-யிலிருந்து A மூலக்கூறு தப்பிச் செல்வதற்குப் பெறும் விழைவுக்குச் சமமாகிவிடுகிறது. ஆனால் ஒரே ஒரு வேறுபாடுதான் உண்டு. அதாவது கரைசலில் A மூலக்கூறுகளின் விகிதம் குறைந்துவிடுவதால் அதற்கியைந்தவாறு அதன் தப்பிக்கும் விழைவும் குறைந்துவிடுகிறது.

புனைவியல் கரைசலின் இத்தகைய நடத்தையை (behaviour)க் குறித்த ஒரு விதியை 1886-இல் முதலில் எஃப். எம். ரவ்ல்ட் என்பவர் தந்தார். இவரது விதி பரிசோதனை மூலம் கண்டறிந்த ஆவி-அழுத்தத் தரவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. அதனை

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad (10{\cdot}12)$$

என்றவாறு வெளியிடலாம்.

இங்கு P_A என்பது A-யின் கரைசலுக்கு மேலுள்ள பகுதி ஆவி அழுத்தம்; X_A என்பது கரைசலில் A-யின் மோல் பின்னம்; P_A° என்பது அதே வெப்பநிலையில் தூய திரவம் A-யின் ஆவி அழுத்தம் ஆகும்.

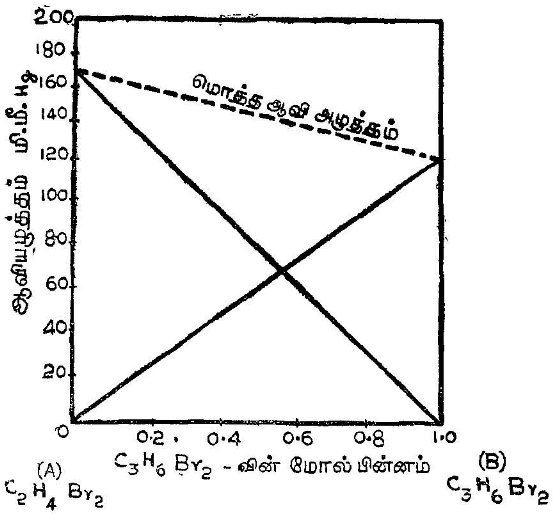
தூய A-யில் சேர்க்கப்பட்ட ஆக்கக்கூறு B-யின் ஆவி அழுத்தத்தைத் தாழ்த்தினால் சமன்பாடு (10·12)-ஐ ஒப்பீட்டு ஆவி அழுத்தத் தாழ்வின் வழியாக வெளிப்படுத்தலாம். எனவே

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = (1 - X_A) = X_B \quad (10{\cdot}13)$$

என ஆகும்.

ஆவியாகக்கூடிய கரைப்பானில் உள்ள, ஒப்பிடும்போது ஆவியாகாத கரைபொருள் ஒன்று கரையும்போது விளையும் கரைசல்களுக்கு இந்தச் சமன்பாட்டு வடிவம் பெரிதும் பயனளிக்கிறது.

எதிலின் ப்ரோமைடு-ப்ரொபிலின் ப்ரோமைடு அமைவுக்கான ஆவி அழுத்தங்கள் படம் (10·3)-இல் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. சமன்பாடு (10·12) முன்னுரைக்கும் (predict) மதிப்பு



படம் 10·3

85° செ-யில் எதிலின் ப்ரோமைட், ப்ரொபிலின் ப்ரோமைட் கரைசல்களின் மீதுள்ள ஆவிகளின் அழுத்தங்கள். இக் கரைசல்கள் ரவ்ல்ட் விதிக்குக் கீழ்ப்படிகின்றன.

களுடன், பரிசோதனை மதிப்புகள் பெரிதும் ஒன்றி நிற்கின்றன. இது ரவ்ல்ட் விதியின் கீழ்ப்படிதலுக்கு ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டு.

நாம் வழக்கமாகப் பயிலும் செறிவு எல்லைகளுக்குச் சற்று அப்பால், ரவ்ல்ட் விதிக்குப் பெரிதும் ஒத்து வரக்கூடிய கரைசல்கள் ஏதும் இருப்பதில்லை. இதன் காரணம் பல்வேறு ஆக்கக் கூறுகளுக்கிடைப்பட்ட இடையீடுகள் உண்மையில் ஒரே மாதிரியிருக்காததே எனலாம்; ஆனல் நாம் புனைவியல் கரைசல்கள் எனக் கொள்ளும்போது, அவ்விடையீடுகள் ஒரே மாதிரி இருக்

கின்றன என நாம் புனைந்து கொள்கிறோம். ஐசோடோப்புகள் சேர்ந்த கலவைகள், திண்ம நிலையிலும்கூட இத்தகைய புனை வியல் கரைசல்களுக்கான சிறந்த எடுத்துக்காட்டுகள் ஆகின்றன.

புனைவியல் கரைசல்களின் வெப்ப இயக்க இயல்

ரவ்ல்ட் விதியின் ஒரு வடிவமான சமன்பாடு (10·12)-ஐச் சமன்பாடு (10·11)-இல் பதிலிடின்

$$\mu_A = \mu_{A^\circ} + RT \ln P_A^\circ + RT \ln X_A \qquad (10{\cdot}14)$$

எனப் பெறலாம், மாறுத எந்த ஒரு T, P–யிலும், மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் முதலிரண்டு எண்கூறுகளும் மாறிலிகளாகிவிடு கின்றன. மேலும் அவை இயைபைச் சாராத அளவுகளாகவும் ஆகிவிடுகின்றன. எனவே அவற்றை நாம் இணைத்து $\mu^\circ{}_A{}'_{(T,\,P)}$ என எழுதிக்கொள்ளலாம். எனவே ஒரு புனைவியல் கரைசலில் உள்ள எந்த ஓர் ஆக்கக்கூறுக்கும்

$$\mu_A = \mu^\circ{}_A{}' + RT \ln X_A \qquad (10{\cdot}15)$$

என ஆகும்.

சமன்பாடு (10·14)-இலிருந்து கரைசலில் A-யின் பகுதி மோலர் பருமனை நாம் கணக்கிடலாம். ஏனெனில்

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T \qquad (10{\cdot}8)$$

என நாம் அறிவோம்.

சமன்பாடு (10·14)–இன் வலப்புறம் உள்ள முதல், மூன்றுவது எண்கூறுகள் அழுத்தத்தைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. எனவே சமன்பாடு (8·23)-இலிருந்து

$$\overline{V}_A = RT\left(\frac{\partial \ln P_A^\circ}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_A^\circ \qquad (10{\cdot}16)$$

எனப்பெறலாம். அதாவது ஒரு புனைவியல் கரைசலில் உள்ள ஓர் ஆக்கக்கூறின் பகுதி மோலர் பருமன், தூய ஆக்கக் கூறின் மோலர் பருமனுக்குச் சமமாகிறது. ஆகவே ஒரு புனைவியல்

கரைசல் உருவாகுமாறு ஆக்கக்கூறுகளைக் கலக்கும்போது, பருமன் உயர்வு ஏதும் இருப்பதில்லை; $\Delta V = O$.

இதே போல

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right) = -\bar{H}_A / T, \qquad (10{\cdot}17)$$

என்ற தொடர்பிலிருந்தும், சமன்பாடு (10·14)-இலிருந்தும்

$$\bar{H}_A^{\text{ஆவி}} - \bar{H}_A = \bar{H}_A^{\text{ஆவி}} - \bar{H}_A^{\circ} \qquad (10{\cdot}18)$$

என நாம் காட்டலாம். இதன்படி ஒரு புனைவியல் கரைசல் உண்டாகுமாறு ஆக்கக்கூறுகளைக் கலக்கும்போது கரைதல் வெப்பமும் இருப்பதில்லை; $\Delta H = O$.

ஹென்றி விதி
(Henry's Law)

A எனும் கரைப்பானில் B எனும் ஆக்கக்கூறு கரைபொருளாகிக் கரைந்துள்ள ஒரு கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். கரைசல் கணிசமான அளவு விளாவியுள்ளதாக இருப்பின், ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் B-யின் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் முழுதும் A-யின் மூலக்கூறுகளாலேயே முற்றிலும் சுற்றிச் சூழப்பட்டிருக்கும் நிலைமை ஒன்று உருவாகிறது. அப்போது A-யும் B-யும் சேர்ந்து, உயர் செறிவுகளில் புனைவியல் தன்மைக்கு முற்றும் புறம்பான தன்மையுடைய கரைசல்களை உருவாக்கக் கூடும் என்றாலும் கூட கரைபொருள் B ஒரு சீரான சூழ்நிலையில்தான் இருக்கும்.

அத்தகைய மிக விளாவிய ஒரு கரைசலில், தன் சீரான (uniform) சுற்றுச் சூழ்நிலையிலிருந்து தப்பிச் செல்வதற்கான B-யின் விழைவு, அதன் மோல்பின்னத்திற்கு விகிதசமத்தில் இருக்கும்; ஆனால் விகிதசமமாறிலி P_B°-யாகாது. எனவே

$$P_B = k\, X_B \qquad (10{\cdot}19)$$

என நாம் எழுதுவோம்.

இச்சமன்பாடு 180?-இல் வில்லியம் ஹென்றி - யால் முதலில் உருவாக்கப்பட்டு, திரவங்களில வாயுக்கள் கரையும்போது

அழுத்தம் அதனை எவ்விதம் பாதிக்கிறது என எண்ணற்ற சோதனைகள் மூலம் பரவலாகச் சோதிக்கப்பட்டு நிறுவப் பட்டது. இவ்வகைப்பட்ட சில முடிவுகள் அட்டவணை (10·2)-இல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. k மதிப்புகள் பெரும்பாலும் மாறி

அட்டவணை 10·2

ஹென்றி விதியை விளக்கும், நீரில் வாயுக்களின் கரைதிறன்கள். $P_B = kX_B$

பகுதி அழுத்தம், வ.ம.	ஹென்றி விதி மாறிலி ($k \times 10^{-4}$)		
	N_2, 19·4°	O_2, 23°	H_2, 23°
1·18	8·24	4·58	...
2·63	8·32	4·59	7·76
3.95	8·41	4·60	7·77
5·26	8.49	4·68	7·81
6·58	8·59	4·73	7·89
7·90	8·74	4·80	8·00
9·20	8·86	4·88	8·16

லியாகவே இருப்பது ஹென்றி விதி மிகச் சரியாக ஒத்துவருவதில்லை, கிட்டத்தட்டவே ஒத்து வருகின்றது என்பதைக் காட்டுகிறது.

ஓர் எடுத்துக்காட்டாக 23° செ-யில் காற்றுடன் சமநிலையில் உள்ள ஒரு லிட்டர் (0° செ-இலும் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும் அதாவது STP-யில்) நீரில் கரைந்துள்ள ஆக்ஸிஜனின் பருமனைக் கணக்கிடுவோம்.

சமன்பாடு (10·19)-இலிருந்து O_2-வின் மோல் பின்னம் $X_B = P_B/k$. $P_B = 0{\cdot}2$ ஆகவும், அட்டவணையிலிருந்து k-யின் மதிப்பு $4{\cdot}58 \times 10^4$ ஆகவும் பெறப்படுவதால், $X_B = 4{\cdot}36 \times 10^{-6}$

ஆகிறது. ஒரு லிட்டர் நீரில் 1000/18=55·6 மோல்கள் இருக்கின்றன. ஆகவே $X_B = n_B/(n_B + 55 \cdot 6)$ அல்லது $n_B = 2 \cdot 43 \times 10^{-4}$ STP-யில் ஆக்ஸிஜன் மோல்களின் இந்த எண்ணிக்கை 5·45 மி.லி. பருமனுக்குச் சமமாகிறது.

ஹென்றி விதி வாயு-திரவ அமைவுகளுக்கு மட்டும் பொருந்தி வருவதில்லை. சுமாராக விளாவிய நிலையில் உள்ள பல்வேறு வகைக் கரைசல்களுக்கும், முற்றிலும் விளாவியுள்ள நிலையில் உள்ள எல்லாக்கரைசல்களுக்கும் இவ்விதி பொருந்தி நிற்கிறது.

இரு - ஆக்கக் கூறு அமைவுகள்

இரண்டு ஆக்கக்கூறுகள் அடங்கிய அமைவுக்குப் படிநிலை விதியின்படி $f = c - p + 2$ அல்லது $f = 4 - p$ ஆகிறது. பின்வரும் நிலைமைகள் இங்கு சாத்தியமாகின்றன.

$p = 1, \; f = 3$ மூன்று மாறித்தன்மை அமைவு

$p = 2, \; f = 2$ இரட்டை மாறித்தன்மை அமைவு

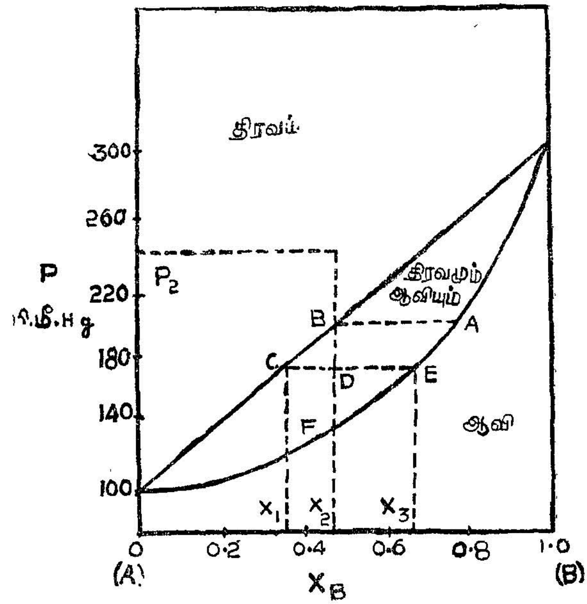
$p = 3, \; f = 1$ ஒற்றை மாறித்தன்மை அமைவு

$p = 4, \; f = 0$ மாறித்தன்மையிலா அமைவு

இதன்படி கட்டறுநிலை விதங்களின் உச்ச மதிப்பு மூன்ருகும். ஆகவே ஓர் இரு-ஆக்கக் கூறு அமைவை வரைபட முறையில் முழுமையாக எடுத்துரைக்க வேண்டுமெனின், ஒரு மூன்றளவு வரிப்படமே தேவைப்படும். அந்த மூன்று அளவுகளும் அழுத்தம், வெப்பநிலை, இயைபு ஆகியவைகளாக மூன்று அச்சுகளில் குறிக்கப்பட வேண்டும். மூன்றளவு முறையில் எடுத்துக் காட்டுதல் பொதுவாக அவ்வளவு வசதியில்லாததால், ஒரு மாறியை மாருமல் வைத்துக்கொண்டு மற்றவிரண்டின் மாறும் பாங்கைப் படத்தில் குறிப்பிட்டுக் காட்டுகிரேம். இந்த முறையில், நாம் இரண்டளவு வரைபடங்களைச் சமதளப்பரப்பின் மீது பெறுகிரேம். இதில் மாரு வெப்பநிலையில் அழுத்தம் இயைபுக் கெதிராக அல்லது மாரு இயைபில் அழுத்தம் வெப்பநிலைக் கெதிராகப் படத்தில் வரைந்து காட்டப்படுகிறது.

அழுத்தம் - இயைபு வரிப்படங்கள்

ஒரு $P - X$ வரிப்படத்தின் எடுத்துக்காட்டு படம் (10·4)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் 2 – மெதில் ப்ரொப்பெனுல் - 1–



படம் 10·4

புனைவியல் கரைசல்களை உருவாக்கும் 2-மெதில் ப்ரோபெனுல்-1 (A)-ப்ரோபெனுல்-2 (B) அமைவிற்கான அழுத்தம்-இயைபு (மோல் பின்னம்) வரிப்படம். வெப்பநிலை 60° செ.

ப்ரொப்பெனுல் – 2 அமைவு குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. இயைபு எல்லை முழுமைக்கும் இவ்வமைவு ரவ்ல்ட் விதிக்கு மிகச்சரியாகக் கீழ்ப்படிகிறது. உயரத்தில் உள்ள நேர்க்கோடு, கரைசலுக்கு மேலுள்ள மொத்த ஆவி அழுத்தம், திரவத்தில் உள்ள மோல் பின்னத்தை எவ்விதம் சார்ந்திருக்கிறது என்பதைக் காட்டு கிறது. கீழிருக்கும் வளைவான கோடு ஆவியின் இயைபைப் பொறுத்து அழுத்தம் எவ்விதம் மாறுகிறது என்பதை எடுத்துக் காட்டுகிறது.

P_2 அழுத்தத்தில் X_2 இயைபைக் கொண்ட ஒரு திரவத்தைக் கருதுவோம். இப்புள்ளி ஓர் ஒற்றைப்படிநிலைப் பரப்பில் இருக்கிறது. இதில் மூன்று கட்டறு நிலை விதங்கள் அமைந் துள்ளன. படத்தை வரைவதற்கு இவற்றில் ஒன்றை மாறிலி யாக வைக்கவேண்டும் என்பதற்கிணங்க வெப்பநிலை மாருமல் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஆக எந்த ஒரு எடுத்துக்கொண்ட

இயைபு X_2-க்கும், மாறு வெப்பநிலை T-யில் உள்ள திரவக் கரைசல், வெவ்வேறு அழுத்த எல்லைகளில் அவ்வாறு இருக்கக்கூடும்.

மாறு இயைபுக்குரிய புள்ளிக் கோட்டின் வழியாக அழுத்தம் குறைக்கப்படும்போது, B-யில் திரவ வளைவு பெறப்படும் வரையில் ஏதும் நிகழ்வதில்லை. இப்புள்ளியில் திரவம் ஆவியாகத் தொடங்குகிறது. அதிக அளவில் ஆவியாகும் ஆக்கக் கூறு ப்ரொப்பெனல்-2 திரவத்தில் இருப்பதைவிட உருவாகும் ஆவியில் அதிகம் இருக்கும். ஆவி வளைவில் இருக்கும் புள்ளி A காட்டும் அளவு முதன் முதலில் தோன்றும் ஆவியின் இயைபைக் குறிப்பிடுகிறது.

அழுத்தத்தை B-க்குக் கீழ் மேலும் குறைப்பின், படத்தில் ஓர் இரு படிநிலைப் பரப்புக்கு நாம் செல்லலாம். இப்பரப்பு, திரவம் ஆவி இரண்டும் ஒருங்குய்யும் நிலையைக் காட்டுகிறது. இரு நிலைமைப் பரப்பில் உள்ள ஒரு மாதிரிப்புள்ளி D-யின் வழியாகக் கிடைமட்டமாகச் செல்லும் புள்ளிக்கோடு பிணைகோடு எனப் படுகிறது. சமநிலையிலுள்ள திரவ ஆவி இயைபுகளை அது இணைக்கிறது.

இரு நிலைமைப் பரப்பில் உள்ள புள்ளி D-யில், அமைவின் ஒட்டுமொத்த இயைபு X_2 ஆகும். இது X_1 இயைபுள்ள திரவத் தாலும் X_2 இயைபுள்ள ஆவியாலும் ஆனது. ஒட்டு மொத்த இயைபைத் தருவதற்கான திரவம் ஆவி இவற்றின் ஒப்பீட்டு அளவுகளை நாம் கணக்கிடலாம். முறையே திரவம், ஆவி இரண்டிலும் உள்ள ஆக்கக்கூறுகள் A, B இரண்டின் மோல் களின் எண்ணிக்கையின் கூடுதலை $n_{\text{தி}}$, $n_{\text{ஆ}}$ என வைப்போம்.

ஆக்கக்கூறு B-க்குப் பொருள் வழிச் சமானத்தைப் பொருத்திப் பார்க்கும்போது,

$$X_2 (n_{\text{தி}} + n_{\text{ஆ}}) = X_1 n_{\text{தி}} + X_3 n_{\text{ஆ}}$$

அல்லது

$$\frac{n_{\text{தி}}}{n_{\text{ஆ}}} = \frac{X_3 - X_2}{X_2 - X_1} = \frac{DE}{DC} \qquad (10{\cdot}20)$$

என ஆகிறது. இச்சமன்பாடு நெம்புகோல் விதி (lever rule) எனப்படுகிறது. இரு ஆக்கக்கூறு கொண்ட அமைவின் படிநிலை வரிப்படத்தில் ஒரு பிணை கோட்டால் இணைக்கப்படும், சமநிலையில் உள்ள இரண்டு நிலைமைகளின் எந்த இரண்டு இயைபுகளுக்கும் இது பொருந்துகிறது. வரிப்படத்தில் மோல் பின்னங்களுக்குப் பதில் பொருண்மைப் (mass) பின்னங்களை நாம் பதிலிடின், வரிப்பகுதிகளின் விகிதம், இரண்டு நிலைமைகளின் பொருண்மைகளுக் கிடைப்பட்ட விகிதத்தைத் தருகிறது.

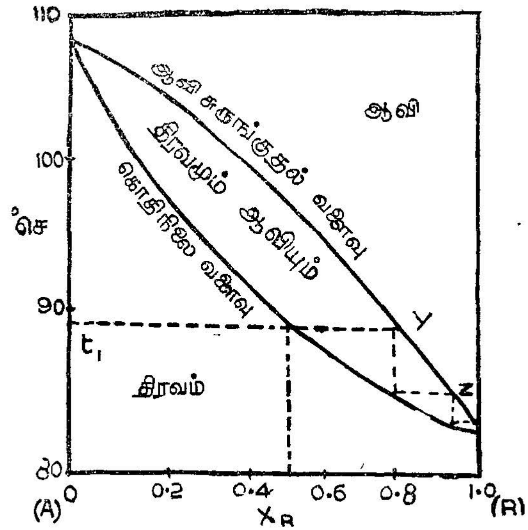
BF-இன் வழியாக அழுத்தத்தை மேலும் குறைப்பின், மேலும் மேலும் அதிகமான திரவம் ஆவியாகக் கொண்டேயிருந்து, இறுதியில் *F*-இல் திரவம் ஏதுமே இல்லாமற் போய் விடுகிறது. அழுத்தத்தில் மேற்கொண்டு விளையும் தாழ்வு ஒருநிலைமைப் பரப்புக்கு அதாவது ஆவி மட்டும் அடங்கிய பரப்புக்குக் கொண்டு சேர்க்கிறது.

இருநிலைமைப் பரப்பில், அமைவு இருமாறித் தன்மை பெற்றிருக்கிறது. வெப்பநிலை மாருமல் இருக்கவேண்டும் என்பதற்கொப்ப கட்டறு நிலை விதங்களில் ஒன்று மாறுவதில்லை; எனவே மீதம் ஒன்றுதான் எஞ்சுகிறது. இப்பரப்பில் அழுத்தத்தை மாருமல் வைக்கும் போது, இதனுல் திரவ ஆவி நிலைமைகள் இரண்டின் இயைபுகளும் கூட அறுதியாக நிலை நிறுத்தப்பட்டுவிடுகிறது. நாம் பார்த்தது போல அவை பிணை கோட்டின் இறுதிப் புள்ளிகளால் தரப்படுகின்றன.

வெப்பநிலை - இயைபு வரிப்படங்கள்

திரவ – ஆவிச் சமநிலைக்கான வெப்பநிலை–இயைபு வரிப்படம், தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட மாரு அழுத்தத்தில் உள்ள கரைசல்களின் கொதிநிலை வரிப்படம் ஆகும். அழுத்தம் ஒரு வளிமண்டலமாக இருப்பின், கொதிநிலைகள் இயல்பானவையாகும். படம் (10·5) - இல் 2 - மெதில் ப்ரொப்பெனுல் - 1 — ப்ரொப்பெனுல்–2-க்கான அமைவு காட்டப்பட்டுள்ளது.

தூய ஆக்கக்கூறுகளின் ஆவியழுத்தங்கள், வெப்பநிலைகளின் சார்பாக நமக்குத் தெரிந்திருப்பின், ஒரு புனைவியல் கரைசலுக்கான கொதிநிலை வரிப்படத்தை கணக்கீடுகள் மூலம் பெறலாம். படம் (10·5)-இல் உள்ள வெப்பநிலை வரிப்படத்தின் இரண்டு இறுதி நிலைப்புள்ளிகளும், தூய ஆக்கக்கூறுகள் 760 மி.மீ. ஆவி அழுத்தம் பெறக்கூடிய இரண்டு வெப்பநிலைகள் ஆகும்: அவை முறையே 82·3° செ, 108·5° செ.



படம் 10·5

புனைவியல் கரைசல்களை உருவாக்கும் 2-மெதில் ப்ரொபெனல்-1 (A)-ப்ரொபெனல்-2 (B) அமைவின் கொதிநிலை-இயைபு வரிப்படம்

இவ்விரு வெப்பநிலைகளுக்குமிடையே ஏதேனும் ஒரு வெப்பநிலையில், எடுத்துக்காட்டாக 100° செ-யில் கொதிக்கும் கரைசலின் இயைபைப் பின்வருமாறு கண்டு பிடிக்கலாம்.

C_4H_9OH-இன் மோல் பின்னம் X_A எனின், ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து,

$$760 = P_A^\circ X_A + P^\circ_B (1-X_A)$$

எனப்பெறலாம். 100° செ-யில் C_3H_7OH-இன் ஆவி அழுத்தம் 1440 மி மீ; C_4H_9OH-க்கு 570 மி.மீ. இவ்வாருக,

$$760 = 570X_A + 1440 (1-X_A)$$

அல்லது $X_A = 0{\cdot}781$

$X_B = 0{\cdot}219$

எனப் பெறுகிறோம். இது திரவத்திற்கான வளைவில் ஓர் இடைநிலைப் புள்ளியைத்தருகிறது. மற்றவை இதேபோலக் கணக்கிடப்படுகின்றன.

ஆவியின் இயைபு, டால்டன் விதியிலிருந்து பெறப்படுகிறது.

$$X_A^{\text{ஆவி}} = \frac{P_A}{760} = \frac{X_A^{\text{திர}}\ P^{\circ}_A}{760} = 0{\cdot}781 \times \frac{570}{760} = 0.585$$

$$X_B^{\text{ஆவி}} = \frac{P_B}{760} = \frac{X_B^{\text{திர}}\ P^{\circ}_B}{760} = 0{\cdot}219 \times \frac{1440}{760} = 0{\cdot}415$$

ஆகவே திரவத்திற்கான வளைவிலிருந்து, ஆவி-இயைபுக்கான வளைவை அமைத்துக்கொள்ளலாம்.

திரவ ஆவிகளுக்கிடையில் ஒவ்வொரு முறையும் நிகழும் இச் சமநிலை, படம் (10·5)-இல் உள்ள ஒவ்வொரு படிக்கும் இயைந்திருக்கிறது.

காய்ச்சி வடிக்கும் தம்பத்தின் திறனை, அதில் உருவாகக் கூடிய அத்தகைய சமநிலைப் படிகளின் எண்ணிக்கையைக் கொண்டு அளவிடலாம். அந்தப்படி ஒவ்வொன்றும் ஒரு கோட்பாட்டுத் தகடு (theoretical plate) என்றழைக்கப்படுகிறது. நன்கு திட்டமிடப்பட்டு உருவாக்கப்பட்ட குமிழ் மூடித்தம்பம் (bubble cap) ஒன்றில் ஒவ்வொரு சிறு அலகும் ஏறத்தாழ ஒரு கோட்பாட்டுத்தகடாகவே பணியாற்றுகிறது. பல்வேறு வகை அடைக்கப்பட்ட (packed) தம்பங்களின் செய்திறனையும் (efficiency) இதேபோலக் கோட்பாட்டுத்தகடுகளின் வழியாக வெளிப்படுத்தலாம். மிகவும், நெருங்கிய கொதிநிலை மதிப்புகள் கொண்ட திரவங்களின் கலவையைப் பிரிக்கக் கணிசமான எண்ணிக்கையுடைய கோட்பாட்டுப் படிகளாலான தம்பம் தேவைப்படுகிறது. உண்மையில் தேவைப்படும் இந்த எண்ணிக்கை, தம்பத்தின் உச்சியிலிருந்து பெறப்படும் வெட்டுகளைப் (cuts) பொறுத்தது. வெட்டு என்பது, வெளிப்பெறப்பட்ட வடிதிரவத்திற்கும் தம்பத்திற்குள்ளேயே திருப்பி அனுப்பப்பட்ட திரவத்திற்கு மிடைப்பட்ட விகிதமாகும்.

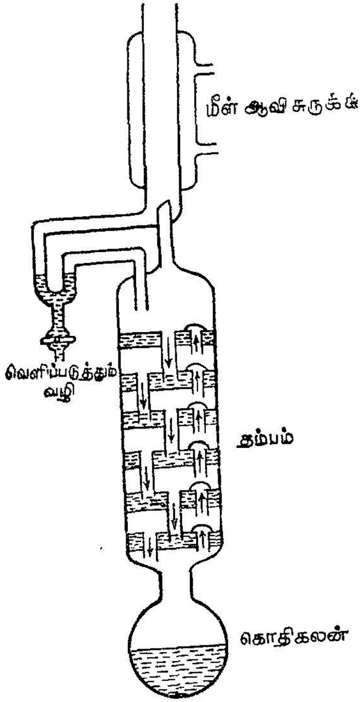
எடுத்துக்காட்டாக, ப்ரொப்பெனல் *B*-யில் 0·500 மோல் பின்னம் X_B உடைய ப்யூட்டெனல் *A* கரைந்த ஒரு கரைசலைக்

கொண்டு ஒரு பின்னக்காய்ச்சிவடித்தலைத் துவங்குவதாகக் கொள்வோம். நாம் இதற்காகப் பயன்படுத்தும் தம்பத்தில் மூன்று கோட்பாட்டுத் தகடுகளே அடங்கியுள்ளதாகக் கொள்வோம். படம் (10·5)-இன்படி, நாம் பெறும் முதல் வடிநீரவத்தின் (distillate) இயைபு, $X_B = 0·952$ ப்ரொப்பெனுல் ஆகும்.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்

கொதிநிலை வரிப்படத்தை, ஓர் எளிய காய்ச்சி வடித்தல் எடுத்துக்காட்டுக்குப் பொருத்தும் விதத்தைப் படம் (10·5) காட்டுகிறது. X இயைபு கொண்ட கரைசல் t வெப்பநிலையில் கொதிக்கத் துவங்குகிறது. முதன்முதல் உருவாகும் ஆவி Y இயைபைப் பெற்றிருக்கிறது; இது ஆவியாகும் தன்மை அதிகம் கொண்ட ஆக்கக்கூறை அதிகமாகப் பெற்றிருக்கிறது. இதனைச் சுருங்கச் செய்து மீண்டுமொரு முறை கொதிக்கவைப்பின், Z இயைபு கொண்ட ஆவி கிடைக்கிறது. இச்செயல்முறைத் தொடரை மீண்டும் மீண்டும் நிகழ்த்தினுல் இறுதியில் நாம் பெறும் வடிதிரவம் தூய ஆக்கக்கூறு B மட்டுமே பெற்றிருக்கும். நடைமுறை நேர்வுகளில், அடுத்தடுத்த பின்னங்கள் ஒவ்வொன்றும் பல இயைபுகள் அடங்கிய ஓர் எல்லையைக் குறிக்கும். ஆனுல் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள செங்கோடுகள், இந்த எல்லைகளுக்குட்பட்ட சராசரி இயைபுகளைக் குறிப்பிட்டுரைப்பதாகக் கொள்ளவேண்டும்.

பின்னக்காய்ச்சி வடித்தலுக்குத் தேவையான அடுத்தடுத்த சுருங்குதல்களையும் ஆவியாதல்களையும் தானியங்கு முறையில் (automatic) நிகழ்த்தக்கூடிய ஒரு சாதனமே பின்னக்காய்ச்சி வடிக்கும் தம்பம் (fractionating column) எனப்படுகிறது. ஒரு முக்கியமான எடுத்துக்காட்டு குமிழ் மூடி மாதிரியாகும். இது படம் (10·6)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. கொதிகலனிலிருந்து ஆவி உயரச் செல்லும்போது, முதல் தகட்டின்மேல் உள்ள ஒரு மென்படிவம் (film) வழியாக அது குமிழியாக மேலேறு கிறது. இத்திரவம், கொதிகலனில் உள்ளதைக் காட்டிலும் ஒரு சற்று குளிர்ந்தது; எனவே சிறிய அளவில் சுருங்குதல் நிகழ்கிறது. ஆகவே முதல் தகட்டை விட்டு நீங்கும் ஆவியில் உயர் ஆவியாகுந்தன்மை கொண்ட ஆக்கக்கூறு, கொதிகலனிலிருந்து வரும் ஆவியில் இருப்பதைவிட அதிகமாக இருக்கும். இத்தகைய செறிவாக்கம் ஒவ்வொரு அடுத்தடுத்த தகட்டின் மீதும் நிகழ்கிறது.



படம் 10·6

ஒரு குமிழ் மூடி பின்னக் காய்ச்சி வடிக்கும் தம்பம்

நீராவியின்வழிக் காய்ச்சி வடித்தல் (Steam Distillation)

சிறிதளவே ஆவியாகக்கூடிய நீரில் கரையாத பொருள்களை, ஆவியாகாப் பொருள்களிலிருந்து பிரித்தெடுப்பதற்கான ஒரு புனைதிறம் மிக்க (ingenious) முறை நீராவியின் வழிக்காய்ச்சி வடித்தல் ஆகும். அநேக உயர் கொதிநிலை உடைய பொருள்களை, தாழ் வெப்பநிலைக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் வசதியாகவும் சுலபமாகவும் தூய்மையாக்க இம்முறை பயன் படுகிறது. குறிப்பாக, நமக்கு வேண்டும் பொருள் வளிமண்டல அழுத்தத்தில் 100° செ-க்கு மேல் கொதிக்கக் கூடியதாகவும், அதன் கொதிநிலையிலோ அல்லது சற்றுக் கீழோ சிதைந்து விடக்கூடியதாகவும் இருப்பின், நீராவியின் மூலம் காய்ச்சி வடித்தல் மிகவும் உபயோகமானது. அத்தகைய நேர்வுகளில்,

அது வெற்றிடக் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு (vacuum distillation) பதிலாகக்கையாளப்படுகிறது; மேலும் இதனைவிட அது வசதியும் மிக்கது.

இதனை நாம் உணர்ந்து போற்ற, இரண்டு உடன்கலவாத் திரவங்கள் (immiscible) அடங்கிய இரு-நிலைமை அமைவுகளைக் காய்ச்சி வடிக்கும் முறைபற்றிப் பயில வேண்டும். முழுதும் தமக்குள் உடன்கலவாத x, y என்ற இரண்டு திரவங்கள் சேர்ந்த கலவையில், ஒவ்வொரு திரவமும், மற்றதைப் பற்றிச் சிறிதும் சார்ந்திராமல், தனக்கே உரிய ஓர் ஆவியழுத்தத்தைப் பெற்றிருக்கும். ஆகவே மொத்த ஆவியழுத்தத்தை

$$P_T = P_x + P_y \text{ (} T \text{ வெப்பநிலையில்)}$$

என்ற தொடர்பின் உதவியால் கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம் இங்கு

P_X : வெப்பநிலை T-யில் x-இன் ஆவியழுத்தம்.

P_y : வெப்பநிலை T-யில் y-இன் ஆவியழுத்தம்.

ஆவியழுத்தங்கள் கலவைகளில் உள்ள x, y-இன் ஒப்பீட்டு அளவுகளைச் சற்றும் சார்ந்திருப்பதில்லை. ஏனெனில் படிநிலை விதியின்படி $c = 2$, $p = 3$, $f = 1$; அதாவது ஒரு தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட வெபபநிலையில் எல்லா இயைபுகளுக்கும் ஆவியழுத்தம் மாருமல் ஒன்ருகவே இருக்கும்.

இக்கலவையின் கொதிநிலை, மொத்த ஆவியழுத்தம் P_T 760 மி.மீ-க்குச் சமமாகும் வெப்பநிலை ஆகும். P_x அல்லது P_y இரண்டில் ஏதேனும் ஒன்றின் மதிப்பு பூச்சியமானல் ஒழிய இவ்வெப்பநிலை x, y இரண்டின் கொதிநிலைகளைவிடத் தாழ்வாகவிருக்கும்.

ஒரு கொடுத்துள்ள வெப்பநிலையில், வாயுக்கள் தரும் அழுத்தங்கள், அவற்றில் அடங்கிய மூலக்கூறுகளின் செறிவைப் பொறுத்ததாகும். எனவே கலவையின் கொதிநிலையில், x, y ஆகிய இரண்டின் ஆவி அழுத்தங்களின் விகிதம், கலவையிலிருந்து x, y மூலக்கூறுகள் காய்ச்சி வடிக்கப்படும் எண்சார் விகிதத்திற்குச் சமமாகும். அதாவது, ஆவியின் இயைபைப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{P_x}{P_y}$$

இங்கு N_x/N_y என்பது ஆவியில் அடங்கியுள்ள x, y-இரண்டுக்கு மிடைப்பட்ட மோலர் விகிதம் ஆகும். ஆவியிலடங்கிய x, y இரண்டின் எடை விகிதங்கள் மோல்களின் விகிதங்களை மட்டுமன்றி x, y இரண்டின் மூலக்கூறு எடைகளையும் பொறுத் திருக்கும். ஆகவே இந்த எடைவிகிதம்

$$\frac{W_x}{W_y} = \frac{M_x N_x}{M_y N_y} = \frac{M_x P_x}{M_y P_y}$$

என்றாகும்.

இங்கு M_x, M_y என்பவை முறையே x, y ஆகியவற்றின் மூலக்கூறு எடைகள் ஆகும். இது ஒரு முக்கியமான சமன்பாடு; இதனை வார்த்தைகளில் சொல்வதானால், இரண்டு உடன் கலவாத் திரவங்கள் அடங்கிய கலவையைக் காய்ச்சி வடிக்கும் போது, வாங்கியில் (receiver) சேகரிக்கப்படும் இரண்டு திரவங்களின் ஒப்பீட்டு எடைகள் (1) காய்ச்சிவடித்தல் வெப்ப நிலையில் திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்கள் (2) அத்திரவங்களின் மூலக்கூறு எடைகள் ஆகிய இரண்டுடனும் நேர் விகிதசமமுடை யன என்பதாகும். மேலும், ஒவ்வொரு ஆக்கக்கூறின் சிறு பகுதியாவது கலவையில் இருக்கும்வரை, கலவை மாரு வெப்ப நிலையில் காய்ச்சி வடிக்கப்பட்டுக் கொண்டிருக்கும்.

இவ்வுண்மைகளே நீராவியின் வழிக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் பொருள்களைப் பிரித்துத் தூய்மைப்படுத்தும் செயல் முறையின் அடிப்படைகளாய் அமைகின்றன. 100° செ-க்குக் கீழே, விரும்பத்தக்க அதிக அளவு எடைச் செறிவுடன் நீருடன் காய்ச்சி வடிக்கக்கூடிய அநேக உயர் கொதிநிலை உடைய கரிமச் சேர்மங்கள் இருக்கின்றன. இதன் காரணம் நீருடன் ஒப்பிடும்போது அவற்றின் மூலக்கூறு எடைகள் மிக அதிகமாக இருப்பதாகும்.

நடைமுறையில் கலவையை நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைப்பதைவிட அமைவினுள் நீராவியே உட்செலுத்தப்படு கிறது. ஏனெனில் அப்போது கலவை நன்கு கலக்கப்படு வதுடன் சமநிலைக்கு மிக நெருங்கிய சூழ்நிலைகள் உருவா கின்றன.

இம்முறையை நடைமுறை எடுத்துக்காட்டு ஒன்றின் மூலம் விளக்கலாம்.

எதிலின் டைப்ரோமைட் (E), நீர் (W) ஆகியன சேர்ந்த கலவை 760 மி. மீ. அழுத்தத்தில் 91° செ-வெப்பநிலையில் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகின்றது. 91° செ-யில் நீரின் நிறைவுற்ற ஆவியழுத்தம் 545 மி. மீ. வடிதிரவத்தின் இயைபைக் கணக்கிடுவோம்:

மூலக்கூறு எடைகள் $E : 188$; $W : 18$.

$$\frac{\text{வடிதிரவத்தில் } W\text{-இன் எடை}}{\text{வடிதிரவத்தில் } E\text{-இன் எடை}} = \frac{545 \times 18}{(760-545)\,188} = 0{\cdot}242$$

ஆகவே வடிதிரவத்தில் E-இன் சதவீதம்

$$= \frac{100 \times \text{வடிதிரவத்தில் } E\text{-யின் எடை}}{\text{வடிதிரவத்தின் மொத்த எடை}}$$

$$= \frac{100 \times 1}{1{\cdot}242} = 80{\cdot}5\%$$

பகிர்வு விதி

(Distribution Law)

இரண்டு உடன்கலவாத அல்லது தம்முள் சிறிதளவே கலக்கின்ற ஆக்கக்கூறுகளடங்கிய ஓர் அமைவை எடுத்துக் கொள்வோம். அதில் இரு தனித்தனி திரவப்படிநிலைகள் ஒன்றின் மேல் ஒன்றாக அமைந்திருப்பதைக் காணலாம். அவ்வமைவின் இரு திரவங்களிலும் கரையக் கூடிய ஒரு பொருளை அதனுடன் சேர்ப்பின், அப்பொருள் அவ்விரு திரவங்களுக்குமிடையில் ஒரு குறிப்பிட்ட விதத்தில் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுகிறது. சமநிலையிலும், மாறா வெப்பநிலையிலும், இரு திரவப் படிநிலைகளிலும் உள்ள செறிவுகளின் விகிதம் ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இது உண்மையில், கரைந்துள்ள பொருளின் அளவைப் பொறுத்திருப்பதில்லை. இரண்டு படிநிலைகளிலும், இப்பொருளின் செறிவுகளை C_1, C_2 எனவைப்பின்,

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{மாறிலி}$$

ஆகும்.

இதனை வார்த்தைகளில் சொல்வதெனின், கரைந்துள்ள பொருள், அதன் மொத்த அளவு எவ்வளவாயினும், மாரு வெப்பநிலையில், இரண்டு திரவப் படிநிலைகளுக்கிடையிலும், ஒரு மாருத செறிவு விகிதத்தில் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுகிறது. இதனைப் பகிர்வு விதியின் கூற்ருக எடுத்துக்கொள்ளலாம். மாறிலா மதிப்பைப்பெற்ற இவ்விகிதம், பகிர்வு விகிதம் (distribution ratio) எனப்படுகிறது.

திண்மமாகவோ, திரவமாகவோ உள்ள மிதமிஞ்சிய, தூய கரைபொருளுடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கும் இரு திரவப் படிநிலைகளை ஆயத்துவங்கின் நமக்கு ஒரு சுவையான முடிவு கிடைக்கிறது. இந்நிலையில், சமநிலை எய்தியவுடன் இரண்டு கரைசல்களும் கரைந்துள்ள பொருளைப் பொறுத்தவரை பூரித மடைந்துவிடுகின்றன. இரண்டு திரவப் படிநிலைகளிலும் பூரித நிலைக் கரைதிறன்களை, முறையே s_1, s_2 என வைப்பின், பகிர்வு விதியின் படி,

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{s_1}{s_2} = \text{பகிர்வு விகிதம்}$$

என்ருகிறது. ஆகவே பகிர்வு விகிதமும், இரண்டு படிநிலைகளிலும் பொருளின் கரைதிறன்கள் விகிதமும் ஒன்றே எனலாம். மேற்கண்ட வடிவத்தில் பகிர்வு விதியை விளாவிய கரைசலுக்கு மட்டுமே பொருத்தவியலும். ஆகவே இரண்டு கரைப்பான்களிலும், கரைபொருள் சிறிதளவே கரையும் தன்மை பெற்றிருந்தால்தான் மேற்கண்ட சமன்பாடும் உண்மையாகும். அப்போது தான் கரைசல் பூரிதமாயிருந்தாலும் விளாவிய ஒன்ருக இருக்கும். எது எப்படியிருப்பினும், சமன்பாடு முற்றிலும் சரியான ஒன்ருக இல்லாமலிருப்பினும், பொதுவாக, கரைபொருள், எந்தப்படிநிலையில் சாதாரணமாக அதிகக் கரைதிறன் பெற்றிருக்கிறதோ அதில் அதிகமாக இருக்குமாறே விநியோகித்துக் கொள்ளப்படுகிறது என்பது உண்மை. நீரியக் கரைசலிலிருந்து ஈதர் அல்லது வேறு உடன் கலவாக் கரைப்பான்களைக்கொண்டு சாறிறக்கல் (extraction) முறையில் கரிமப் பொருள்களைப் பிரித்தெடுக்கும் செயல்முறையில் இந்த அடிப்படையே பெரிதும் உதவுகிறது.

பகிர்வு விதி பரந்த நடைமுறை உபயோகங்கள் உடையது. இது எந்த இரண்டு படிநிலைகளுக்கும் இடையில் விநியோகிக்கப் பட்ட பொருளுக்குப் பொருந்திவரும்; அப் படிநிலைகள் திரவம்-திரவம் அல்லது வாயு-திரவம் அல்லது திரவம்-திண்மம் என எப்படி வேண்டுமானாலும் இருக்கலாம். உண்மையில் வாயுவின் கரைதிறன் மீது அழுத்தம் காட்டும் விளைவை விவரிக்கும் ஹென்றி விதி, இந்தப் பகிர்வு விதியின் ஒரு வடிவமே ஆகும். இது எளிதில் வருவிக்கப்படக் கூடியதும் ஆகும். ஹென்றி விதியை,

$$W = kp$$

என எழுதலாம்; இங்கு k ஒரு விகித மாறிலி; எனவே $W/p =$ மாறிலியாகும்; இதில் W என்பது கரைசலின் அலகு பருமனில் உள்ள வாயுவின் பொருண்மையையும், p என்பது அழுத்தத் தையும் அதாவது, வாயுநிலையின் செறிவையும் குறிப்பிடும். ஆகவே, இரண்டு நிலைமைகளிலும் அதாவது திரவம், வாயு ஆகியவற்றில் உள்ள வாயுவின் செறிவுகளின் விகிதம் மாறுதது. இதுவே ஹென்றி விதியாகும்.

மாறு அழுத்தத்திலும், வெப்பநிலையிலும் இரண்டு நிலைமைகள் சமநிலையில் இருப்பின், இரண்டு நிலைமைகளிலும், கொடுத்துள்ள ஒரு பொருளின் வேதி ஆற்றல் வளங்கள் சமமாக இருக்கும் என நாம் அறிவோம். ஏதேனும் இரண்டு நிலைமை களில் கரைந்துள்ள பொருளின் வேதி ஆற்றல்வளங்களை,

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1$$
$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2$$

என எழுதலாம். இங்கு a_1, a_2 என்பவை, இரண்டுநிலைமை களிலும், கரைபொருள்களின் வினைவலிவுகள் ஆகும்.

கொடுத்துள்ள ஒரு வெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும், அமைவு சமநிலையில் இருப்பின், μ_1, μ_2 ஆகிய இரண்டும் சமமாக இருக்கவேண்டும். எனவே,

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = \mu_2^\circ - \mu_1^\circ$$

மாறு வெப்பநிலையில், μ_1°, μ_2° ஆகிய நியம வேதி ஆற்றல் வளங்கள் மாறிலியாவதால்,

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{மாறிலி}$$

என்று ஆகிவிடுகிறது. இதுவே பகிர்வு விதியின் சரியான வடிவம் ஆகும். புனைவியல் தன்மையுள்ள, அல்லது புனைவியல் தன்மையிலிருந்து கணிசமானவாறு விலகிச் செல்லாத அமைவுகளைப் பொறுத்தவரை, வினைவலிவுகளின் விகிதத்தை மோல்பின்னங்களின் விகிதமாக எழுதிக் கொள்ளலாம். மேலும் விளாவிய கரைசல்களுக்கு அல்லது வாயுக்களுக்கு, மோல் பின்னங்களின் விகிதத்துக்குப் பதில் செறிவு விகிதத்தைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம். ஆகவே இந்த எல்லாச் சூழ்நிலைகளிலும் C_1/C_2 மாறிலியாக இருக்க வேண்டும். இம் முடிவு பகிர்வு விதியை ஒட்டியே அமைந்திருக்கின்றது.

இவ்விதியின் எளிய வடிவத்தை, விளாவிய, கிட்டத்தட்ட புனைவியல் தன்மை பெற்ற கரைசல்களுக்குப் பொருத்தும் போது, கோட்பாட்டளவில் சில குறைபாடுகள தெரியினும், அநேக நேர்வுகளுக்கு இவ்விதி உண்மையாகிறது. ஆனால் ஒரே ஒரு நிபந்தனை உண்டு. அதாவது, இரண்டு கரைப்பான் களிலும், கரைந்துள்ள பொருள் ஒரே மூலக்கூறு எடையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என்பதாகும். அவ்வாறில்லையெனின், பகிர்வு விதியின் எளிய வடிவம் உண்மையாயிருப்பதில்லை. இதன் காரணம், இவ்விதி, இரண்டு படிவுகளுக்கும் பொதுவான மூலக்கூற்று இனங்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தி வருவதாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, பென்ஸாயிக் அமிலத்தை நீர் பென்ஸீன் இரண்டுக்குமிடையில் விநியோகிப்பதாகக் கொள் வோம். முந்தைய திரவத்தில், அமிலம் பெரும்பாலும் C_6H_5COOH மூலக்கூறுகளாகவே அமைந்திருக்கும்; சிறிதளவு அயனியாதல் நிகழும்; ஆனால் இது புறக்கணித்துவிடக் கூடியது. மாறாக பென்ஸீன் கரைசலில், பென்ஸாயிக் அமிலம் பெரிதும் இணக்கமுற்ற நிலையில் காணப்படும். இதனால் $(C_6H_5COOH)_2$ அமைப்புடைய இரட்டை மூலக்கூறுகள் உண் டாகின்றன. C_6H_5COOH போன்ற ஒற்றை மூலக்கூறுகள் சிறு அளவிலேயே இருக்கும்.

நாம் விவரித்த சமன்பாடு வெளிப்படுத்துவது போன்ற பகிர்வுவிதி இரண்டு திரவப் படிவுகளிலும் இருக்கின்ற வேதியின மான C_6H_5COOH எனும் ஒற்றை மூலக்கூறுகளுக்கே பொருந்தி வரும். இந்த மூலக்கூறு இணக்கம் (molecular association) நிகழ்

வதற்குகந்த மாற்றத்தை நாம் பகிர்வு விதியில் அனுமதித்தால், பின்னர் அவ்விதி நிறைவு தரத்தக்க வகையில் பொருந்தி வரும்.

கொடுத்துள்ள A எனும் ஒரு கரைபொருள், ஒரு திரவத்தில் இயல்பான மூலக்கூறு எடையும், செறிவு C_1-உம் இரண்டாவது கரைப்பானில் பெரிதும் இணக்கமுற்ற மூலக்கூறுகள் An-உம், இதில் மொத்தச் செறிவு C_2-உம் பெற்றிருப்பதாகக் கொள்வோம். பிந்தைய கரைப்பானில், எளிய மூலக்கூறுகளுக்கும், இணக்கமுற்ற மூலக்கூறுகளுக்குமிடையில

$$An \rightleftharpoons nA$$

என்பது போன்ற ஒரு சமநிலை உருவாகியிருக்கும். கரைசல் விளாவியிருப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது சமநிலை மாறிலி

$$K_C = \frac{C_A{}^n}{C_{An}}$$

ஆகும். இங்கு C_A-எளிய மூலக்கூறுகளின் செறிவையும், C_{An}-இணக்கமுற்ற மூலக்கூறுகளின் செறிவையும் குறிக்கும். இனி மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து

$$C_A = \text{மாறிலி} \times \sqrt[n]{C_{An}}$$

எனப் பெறலாம். கரைபொருள் முழுதுமே C_{An} என்ற இணக்க முற்ற வடிவத்திலிருப்பின், C_{An}-ஐ C_2-வாக எழுதிக்கொள்ள லாம். C_2-என்பது இரண்டாவது திரவப்படிவில் உள்ள மொத்தச் செறிவைக் குறிக்கும். ஆகவே

$$C_A \simeq \text{மாறிலி} \times \sqrt[n]{C_2} \qquad (10{\cdot}20\ a)$$

என்றுகிறது. முன்பு கூறியது போல இரண்டு திரவ நிலைமை களிலும் பொதுவாயுள்ள ஒரு வேதியினத்துக்கு மட்டுமே பகிர்வு விதி பொருந்தி வருகிறது. அதாவது A மூலக்கூறுகளின் செறிவையே நாம் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். எனவே பகிர்வு விதி

$$\frac{C_1}{C_A} = \text{மாறிலி}$$

என்ற வடிவத்தைப் பெறுகிறது. இதில் சமன்பாடு (10·20 *a*)-இலிருந்து பெறப்பட்ட C_A –வின் மதிப்பைப் பதிலிடின்

$$\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = \text{மாறிலி}$$

எனப் பெறுகிறோம்.

இவ்வாறு வருவிக்கப்பட்ட இந்தச் செம்மையாக்கப்பட்ட (improved) பகிர்வு விதியை, பென்சீன், நீர் இரண்டுக்குமிடையில் பகிர்வுசெய்யப்பட்ட பென்ஸாயிக் அமிலத்திற்குப் பொருத்திப் பார்ப்பின், C_1/C_2 மாறிலியாக இல்லை என்றும், ஆனால் $C_1/\sqrt{C_2}$ சற்று விரிந்த செறிவு எல்லைகளில் மாறிலியாகவே இருப்பதையும் காணலாம் (அட்டவணை 10·3). ஆகவே

அட்டவணை 10·3

செம்மையாக்கப்பட்ட பகிர்வு விதியின் சரித்தன்மை

C_I	0·00329	0 00579	0·00749	0 0114
C_{II}	0·0156	0·0495	0 0835	0·195
C_I/C_{II}	0·210	0·117	0·089	0 058
$C_I/\sqrt{C_{II}}$	0·0263	0 0262	0 0259	0 0258

$n=2$. அதாவது பென்ஸாயிக் அமிலம், பென்சீன் கரைசல்களில் பெரிதும் இணக்கமுற்ற $(C_6H_5COOH)_2$ மூலக்கூறுகளாகவே இருக்கின்றன என இப்பரிசோதனைகள் நன்கு விளக்குகின்றன.

இரண்டு திரவப்படிவுகளுக்கும் பொதுவான மூலக்கூற்று இனத்திற்கு மட்டுமே, எளிய பகிர்வு விதி பொருந்திவருகிறது என்ற உண்மை, இயற்பியல் வேதியியலில் எண்ணற்ற வகைகளில் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அயொடினை, நீரிய பொட்டாசியம் அயொடைடுக்கரைசலில் கரைப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது அது அயொடைடு அயனிகளுடன் சிறிதளவு இடையீடுற்று I_3^- அயனிகளை விளைவிக்கிறது. அதாவது,

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

என்ற சமநிலை உருவாகிறது. இந்நிலையில் கரைசலில் எவ்வளவு கட்டற்ற I_2 விடப்பட்டிருக்கிறது என நாம் அறிந்து கொள்ள விழைகிறோம். இதனைப் பின்வருமாறு நிகழ்த்தலாம். முதலில் கார்பன் டைசல்ஃபைடு போன்ற ஒரு கரிமத்திரவம், நீர் ஆகிய இரண்டிற்குமிடையில் அயொடினைப் பகிர்விக்கும்படி செய்து அதன் பகிர்வுக் குணகத்தைக் கணக்கிட வேண்டும். இப் பரிசோதனை பின்னர், நீருக்குப் பதிலாக ஒரு நீரிய பொட்டாசியம் அயொடைடு கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு அதே கரிமத் திரவத்துடன் திரும்பச்செய்யப்படுகிறது. I_2 மூலக்கூறுகள் மட்டுமே கொண்ட கரிமத் திரவத்தில் அயொடினின் செறிவை நிர்ணயித்துக்கொண்டு, மேலும் இரண்டாவதுமுறை நிகழ்த்தப்பட்ட பரிசோதனையின் பகிர்வு விகிதத்தையும் பயன்படுத்தி, அயொடைடு கரைசலில் உள்ள கட்டற்ற அயொடின் செறிவை நாம் நிர்ணயிக்கலாம்.

கொதிநிலை உயர்வு

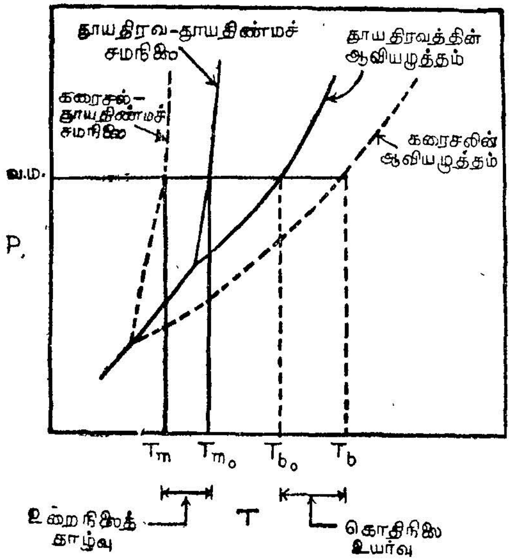
ஓர் ஆவியாகும் தன்மையுள்ள கரைப்பானில், மிகச் சிறு அளவுக்கு, ஓர் ஆவியாகாத் தன்மையுடைய கரைபொருளைக் கரைக்கும்போது நமக்குக் கிடைக்கும் கரைசல் புனைவியல் கரைசலாக நடந்து கொள்ளுமளவுக்கு விளாவியதாக இருப்பின், உண்டாகும் ஆவியழுத்தத் தாழ்வை சமன்பாடு (10·15)-இன் உதவியுடன் நாம் கணக்கிட முடியும். ஆவியழுத்தம் தாழ்ந்துவிடுவதன் விளைவாக, கரைசலின் கொதிநிலை, தூய கரைப்பானின் கொதிநிலையைவிட உயர்ந்து விடுகிறது. இவ்வுண்மை படம் (10·7)-இன் ஆவியழுத்த வளைவுகளிலிருந்து எளிதில் புலனாகிறது.

ஆவியாகக் கூடிய கரைப்பான் A, திரவ வாயு நிலைமைகளுக்கிடையில் சமநிலையில் இருப்பதற்கான நிபந்தனையை மிக எளிமையாக,

$$\mu_A^{\text{ஆவி}} = \mu_A^{\text{திர}}$$

எனக்குறிப்பிடலாம்.

சமன்பாடு (10·15)-இன் மூலம்,



படம் 10·7

ஒரு தூயதிரவத்தில், ஒரு ஆவியாகாக் கரைபொருளைச் சேர்ப்பதால் விளையும் கொதிநிலை உயர்வையும் உறைநிலைத் தாழ்வையும் காட்டும் வரிப்படம்.

$$\mu_A^{\text{திர}} = \mu_{A^\circ}^{\text{திர}} + RT \ln X_A$$

என ஆகும். இங்கு $\mu_{A^\circ}^{\text{திர}}$ என்பது தூய திரவம் *A*-யின் வேதி ஆற்றல் வளம் ஆகும். அதாவது $X_A = 1$ ஆகும் போது $\mu_A^{\text{திர}}$ ஆகும்.

கொதிநிலையில், அழுத்தம் 1 வ. ம. ஆதலால் $\mu_A^{\text{ஆவி}} = \mu_{A^\circ}^{\text{ஆவி}}$ ஆகும். இங்கு வலதுபுறம் உள்ள அளவு 1 வளிமண்டல அழுத்தத்தில் தூய *A* ஆவியின் வேதி ஆற்றல் வளம் ஆகும். ஆகவே,

$$\mu_A^{\text{ஆவி}} = \mu_A^{\text{திர}}$$

என்பது

$$\mu_A{}^{\circ\,\text{ஆவி}} = \mu_A{}^{\circ\,\text{திர}} + RT \ln X_A$$

என ஆகிறது. தூய ஆக்கக்கூறு A-வுக்கு, வேதி ஆற்றல் வளம் μ° என்பது மோலர் பயனுறு ஆற்றல் $\bar{G}^{\circ}$-உடன் சமமாகி விடுகின்றது. ஆகவே

$$\bar{G}_A{}^{\circ\,\text{ஆவி}} - \bar{G}_A{}^{\circ\,\text{திர}} = RT \ln X_A$$

என ஆகும்.

$$\frac{\partial\,(G/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$$

என நாம் அறிவோம். எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டை வகைக்கெழுப் படுத்தினுல்,

$$\bar{H}^{\circ}{}_A{}^{\text{ஆவி}} - \bar{H}^{\circ}{}_A{}^{\text{திர}} = -RT^2\,\frac{d \ln X_A}{dT}$$

எனப் பெறுகிறோம்.

$\bar{H}^{\circ}{}_A{}^{\text{ஆவி}} - \bar{H}^{\circ}{}_A{}^{\text{திர}}$ என்பது ஆவியாதலின் மோலர் வெப்பம் $\lambda_{\text{ஆவி}}$ ஆதலால்

$$-d \ln X_A = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{RT^2}\,dT$$

என எழுதலாம். நமது வெப்பநிலை எல்லையில் (temperature range) λ-வை மாறிலியாகக் கொண்டு, தூய கரைப்பான் ($X_A = 1$, $T = T_0$) கரைசல் (X_A, T) ஆகிய இரண்டும் அமைத்துக்கொண்ட வரம்புகளுக்கிடையில் இச் சமன் பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினுல்,

$$-\int_1^{X_A} d \ln X_A = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{R}\int_{T^\circ}^{T} \frac{dT}{T^2}$$

$$-\ln X_A = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\lambda_{\text{ஆவி}}}{R}\left(\frac{T - T_0}{TT_0}\right)$$

எனப் பெறுகிறோம்.

கொதிநிலை உயர்வு அதிகமாக இல்லாதபோது, $TT_{\circ}$-ஐ $T_{\circ}^{2}$-ஆல் பதிலிடலாம். X_{B} என்பது கரைபொருளின் மோல் பின்னமாயின், இடப்புறமுள்ள எண்கூற்றை, $-\ln(1-X_{B})$ என எழுதலாம்; பின்னர் ஓர் அடுக்கு வரிசையாக (power series) இதனை விரிவாக்கலாம். கொதிநிலை உயர்வு $T - T_{\circ}$-ஐ ΔT_{B} என எழுதினால்

$$\frac{\lambda_{ஆவி}\,\Delta T_{B}}{RT_{\circ}^{2}} = X_{B} + \tfrac{1}{2}X_{B}^{2} + \tfrac{1}{3}X_{B}^{3} + \ldots$$

எனப் பெறுகிறோம்.

கரைசல் மிகவும் விளாவியதாக இருப்பின் X_{B} என்பது மிகக் குறைந்த பின்னமாகும். எனவே இதன் உயர் அடுக்குகளை (higher powers)ப் புறக்கணித்து விடலாம்.
இப்போது

$$\Delta T_{B} = \frac{RT_{\circ}^{2}}{\lambda_{ஆவி}}\,X_{B} \qquad (10{\cdot}21)$$

என்றாகிறது. இச்சமன்பாடு விளாவிய கரைசல்களுக்குப் பொருந்தி வருகிறது. மேலும் X_{B}-ஐ $(w_{B}M_{A})/(w_{A}M_{B})$-யால் பதிலிடுதலும் இச் சூழ்நிலைகளில் ஒப்புக்கொள்ளக்கூடிய ஒரு தோராயமே. w_{B} M_{B}-யும் w_{A} M_{A}-யும் முறையே கரைபொருள், கரைப்பான் ஆகியவற்றின் பொருண்மைகளும் மூலக்கூறு எடைகளும் ஆகும். எனவே

$$\Delta T_{B} = \frac{RT_{\circ}^{2}}{\lambda_{ஆவி}} \cdot \frac{w_{B}\,M_{A}}{w_{A}\,M_{B}} = \frac{RT_{\circ}^{2}}{l_{ஆவி}} \cdot \frac{w_{B}}{w_{A}\,M_{B}}$$

என்றாகிவிடுகிறது. இங்கு $l_{ஆவி}$ என்பது ஒரு கிராமுக்கான ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் (latent heat) ஆகும். இறுதியாக $w_{B}/w_{A}\,M_{B}$-ஐ $m/1000$-க்குச் சமமாக்கலாம். இங்கு m என்பது மொலாலிட்டியாகும்; அதாவது 1000 கிராம் கரைப்பானில் உள்ள கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கை. இவ்வாறாக,

$$\Delta T_B = \frac{RT_\circ^2}{l_{\text{ஆவி}}} \cdot \frac{m}{1000} = K_B m \qquad (10\cdot22)$$

K_B என்பது மோலல் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி (molal boiling point elevation constant) என்று அழைக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, நீருக்கு $T_\circ = 373\cdot2$, $l_{\text{ஆவி}} = 538$ காலரி கிராம்$^{-1}$. எனவே

$$K_B = \frac{(1\cdot987)\,(373\cdot2)^2}{(538)\,(1000)} = 0\cdot514^\circ$$

பென்ஸீனுக்கு $K_B = 2\cdot67^\circ$, அசெட்டோனுக்கு $1\cdot67^\circ$ ஆகும்.

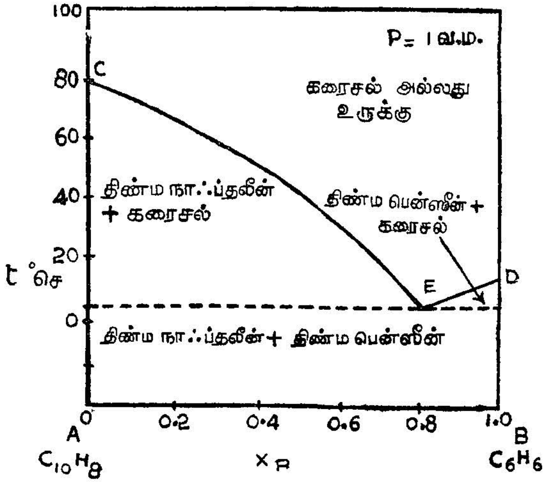
வெளிப்பாடு (10·22)-ஐ, கொதிநிலை உயர்விலிருந்து மூலக்கூறு எடையை நிர்ணயிக்கப் பெரிதும் பயன்படுத்துவர். இயல்பான மூலக்கூறு எடைகளுக்குப் பதில், சில சமயம் பிரிகையாலோ அன்றி மூலக்கூறு இணக்கத்தாலோ (molecular association) இயல்பு கடந்த (abnormal) மூலக்கூறு எடைகள் கிடைத்தலும் உண்டு. இவை கரைசல்களில் மூலக்கூறுகள் எவ்விதம் நடந்து கொள்கின்றன என அறிய உதவுகிறது.

சமநிலையில் உள்ள திண்ம, திரவ நிலைமைகள்

கரைசல்களின் பண்புகளை அவற்றின் ஆவியழுத்தங்களுடன் தொடர்புபடுத்தி நாம் பயிலும்போது அவற்றைத் தொகைசார் (colligative) பண்புகள் என்கிறோம்; ஏனெனில் colligatus என்பது இலத்தீன் மொழியில் 'ஒன்றாகத் தொகுக்கப் பட்டவை' எனப் பொருள் தருகிறது. இப்பண்புகள் தொகுக்கப் பட்ட துணுக்குகளைப் பொறுத்தமைகின்றன. இவை அத்துகள்களின் வகையையோ, இனத்தையோ பொறுத்திருப்பதில்லை. கொதிநிலை உயர்வுக்கொப்பான மற்றொரு தொகைசார் பண்பு உறைநிலைத் தாழ்வாகும். படம் (10·7)- இலிருந்து, இந்தப் பண்பின் தோற்றுவாயும் கரைசல்களின் ஆவியழுத்தத் தாழ்வே என அறியலாம். தூய கரைப்பானின் உறைநிலை T_{mo}, கரைசலின் உறைநிலையான T_m-க்குத்தாழ்ந்துவிடுகிறது.

உறைநிலைத்தாழ்வு வளவும், கரைதிறன் வளவும் ஒன்றையே குறிக்கும் வெவ்வேறு பெயர்கள் என்பதை நாம் நன்கு புரிந்து கொள்ளுதல் வேண்டும். அதாவது அவை இரண்டும், ஏதேனும் ஒரு தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட அழுத்தத்தில்,

பொதுவாக 1 வ.ம. அழுத்தத்தில் உள்ள திண்ம-திரவச் சமநிலைக்கான வெப்பநிலை-இயைபு வளைவையே குறிக்கின்றன. படம் (10·8)-இல் பென்ஸீன்-நாஃப்தலீன் அமைவுக்கான அத்தகைய வரிப்படம் ஒன்று தரப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 10·8

நாஃப்தலீன் (A), பென்ஸீன் (B) அமைவுக்கான வெப்பநிலை-இயைபு வரிப்படம். திண்மங்கள் தமக்குள் கரையாத்தன்மையுடையது; திரவக்கரைசல் முழுதும் புனைவியல்தன்மையுடையது.

வளைவு *CE*, பென்ஸீன் சேர்க்கையினால் நாஃப்தலீனின் உறைநிலைத்தாழ்வு, அல்லது கரைசலில் திண்ம நாஃப்தலீனின் கரைதிறன் ஆகிய இரண்டில் ஏதேனும் ஒன்றினை விளக்கிக் காட்டுவதாகக் கொள்ளலாம். இரண்டு வகை விளக்கங்களும் அடிப்படையில் ஒன்றே; ஒரு நேர்வில் நாம் *T*-ஐ *X*-இன் ஒரு சார்பாகவும், மற்றொன்றில் *X*-ஐ *T*-யின் சார்பாகவும் எடுத்தாய்கிறோம். திண்ம-திரவ வரிப்படத்தில் காணும் மிகத்தாழ்ந்த புள்ளியான *E*, நல்லுருகு நிலை (eutectic point) எனப்படுகிறது.

இந்த வரிப்படத்தில், பிரிந்துவரும் திண்மநிலைமைகள், ஒருபக்கம் தூய நா∴ப்தலீனாகவும், மறுபக்கம் தூய பென்ஸீனாகவும் எடுத்துக்காட்டப்பட்டுள்ளன. இதனை மிகச் சரி என்று சொல்வதற்கில்லை; ஏனெனில் *A*-யில் *B*-யோ அன்றி *B*-யில் *A*-யோ மிகச் சிறிதளவாவது கரைந்துள்ள திண்மக்கரைசல்

இருப்பதுண்டு. அப்படியிருந்தாலும், திண்மக் கரைசல்கள் ஏதும் இருப்பதில்லை என எடுத்துக்கொள்வது, அப்படியொன்றும் தவருன தோராயம் இல்லை எனலாம்.

உறைநிலைத் தாழ்வுக்கான சமன்பாட்டை, அல்லது புனேவியல் கரைசல்களுக்கான கரைதிறன் சமன்பாட்டை, கொதிநிலை உயர்வுக்குப் பயன்படுத்திய அதே முறையைப் பெரிதும் பயன்படுத்தியே நாம் வருவிக்கலாம். ஒரு தூய திண்மம் *A*, *A* அடங்கிய ஒரு கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்க இரண்டு நிலைமைகளிலும் *A*-யின் வேதி ஆற்றல் வளங்கள் ஒன்ருகவே இருக்க வேண்டியது அவசியம். அதாவது

$$\mu_A^{\text{திண்}} = \mu_A^{\text{திர}}$$

சமன்பாடு (10·15)-இலிருந்து ஒரு புனேவியல் கரைசலில் உள்ள ஆக்கக்கூறு *A*–யின் வேதி ஆறறல் வளம்

$$\mu_A^{\text{திர}} = \mu_A^{\circ\text{திர}} + RT \ln X_A$$

எனப் பெறப்படுகிறது; இங்கு $\mu_A^{\circ\text{திர}}$ என்பது தூய திரவம், *A*-யின் வேதி ஆற்றல் வளம் ஆகும். ஆக சமநிலைக்கான நிபந்தனையை

$$\mu_A^{\text{திண்}} = \mu_A^{\circ\text{திர}} + RT \ln X_A$$

என எழுதிவிடலாம். இங்கு $\mu_A^{\text{திண்}}$, $\mu_A^{\circ\text{திர}}$ ஆகியவை முறையே தூய திண்மம், தூய திரவம் ஆகியவற்றின் வெறும் மோலர் பயனுறு ஆற்றல்களே. ஆகவே

$$\frac{\bar{G}_A^{\circ\text{திண்}} - \bar{G}_A^{\circ\text{திர}}}{RT} = \ln X_A \qquad (10{\cdot}23)$$

என ஆகிறது.

$$\frac{\partial (G/T)}{\partial T} = \frac{-H}{T^2}$$

என நமக்குத் தெரியும். எனவே சமன்பாடு (10·23)-ஐ *T*-ஐப் பொறுத்து வகைக்கெழுப்படுத்திஞல் நமக்குக் கிடைப்பது:

$$\frac{\bar{H}_{A}{}^{\circ திர} - \bar{H}_{A}{}^{\circ திண்}}{RT^2} = \frac{\lambda_{உரு}}{RT^2} = \frac{d \ln X_A}{dT} \qquad (10\cdot24)$$

இங்கு $\lambda_{உரு}$ என்பது உருகுதலின் உள்ளுறை வெப்பம் ஆகும். தூய A--யின் உறைநிலை T_0, மோல் பின்னம் ஒன்று, ஆகிய வற்றிலிருந்து, தூய திண்மம் A, X_A மோல் பின்னம் பெற்ற கரைசலுடன் சமநிலையில் உள்ள வெப்பநிலை T வரை உள்ள இரண்டு வரம்புகளுக்கிடையில் மேற்கண்ட சமன்பாட்டைத் தொகைப் படுத்தினுல் நாம் பெறுவது

$$\frac{\lambda_{உரு}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = \ln X_A \qquad (10\cdot25)$$

ஆகும். ஒரு புனைவியல் கரைசலில் உள்ள ஒரு தூய திண்மத்தின் கரைதிறனை X_A-யின் வெப்பநிலைச் சார்புக்கான சமன்பாடு இதுவே ஆகும்.

ஓர் எடுத்துக்காட்டாக, 25° செ-யில் உள்ள ஒரு புனைவியல் கரைசலில் நாஃப்தலீனின் கரைதிறனைக் கணக்கிடுவோம். நாஃப்தலீன் 80° செ-யில் உருகுகிறது. அதன் உருகுநிலையில் அதன் உருகுதல் வெப்பம் (heat of fusion) 4610 காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகும். ஆக சமன்பாடு (10·25)-இலிருந்து,

$$\frac{4610}{1\cdot987}(353\cdot2^{-1} - 298\cdot2^{-1}) = 2\cdot303 \log X_A$$

$$\therefore \quad X_A = 0\ 298$$

எனப் பெறலாம். கரைப்பான் எதுவாயினும் சரி, அதனைக் கொண்டு தயாரிக்கும் நாஃப்தலீனின் எந்த ஒரு புனைவியல் கரைசலிலும் நாஃப்தலீனின் மோல் பின்னம் இதுவேயாகும். உண்மையில், கரைபொருளுடன், இயற்பியல் வேதியியல் பண்புகளில் சற்று ஒப்புமை காட்டக்கூடியவாறு கரைப்பான் அமைந்தால்தான் கரைசல் புனைவியல் தன்மையைக் கொஞ்சம் நெருங்கமுடியும். பல்வேறு கரைப்பான்களில், 25° செ வெப்பநிலையில் நாஃப்தலீனின் கரைதிறன் X_A-க்கான பரிசோதனை மதிப்புகள் பின்வருமாறு:

க்ளோரோபென்சீன்	0 317
பென்சீன்	0·296
டொலுவின்	0·286
அசெட்டோன்	0·224
ஹெக்சேன்	0·125

கொதிநிலை உயர்வில் நாம் பார்த்ததுபோலவே, விளாவிய கரைசல்களுக்குகந்த சமன்பாடு (10·25)-இன் தோராய வடிவத்தையும் நாம் பெறலாம். உறைநிலைத் தாழ்வுக்கான இறுதி வெளிப்பாடு,

$$\Delta T_F = T_0 - T = K_F\, m$$

ஆகும். இங்கு K_F என்பது

$$\frac{RT_0^2}{l_{\text{உறை}}\,1000} \qquad (10{\cdot}26)$$

ஆகிறது. K_F-ஐ மோலல் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (molal freezing point depression constant) என அழைப்பர். நீருக்கு $K_F = 1{\cdot}855°$; இதேபோல பென்சீன்: 5·12°, காம்ஃபர்: (camphor) 40·0° ஆகும். காம்ஃபர் இயல்புக்குப் புறம்பான மிக அதிகமான K_F மதிப்பு பெற்றிருப்பதால், நுண்ணளவு முறையின் மூலம் உறைநிலைத் தாழ்வைக் கொண்டு மூலக்கூறு எடை நிர்ணயிக்கும் முறைகளில், இப்பொருள் சிறந்த கரைப்பானாகப் பணியாற்றுகிறது.

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்
(Osmotic pressure)

பண்டைய மூன்று தொகைசார் பண்புகளில் முதலிரண்டான கொதிநிலை உயர்வையும் உறைநிலைத் தாழ்வையும் இதுவரை ஆய்ந்தோம். இதில் மூன்றாவது பண்பு சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமாகும்.

ஜே. ஏ. நால்லெட் (J. A. Nollet) 1748-இல் ஒரு சுவையான பரிசோதனை பற்றி முதன்முதல் விவரித்தார். சாராய நீர்க் கரைசல் ஓர் உருளையில் (cylinder) எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு, அதன் வாய் ஒரு விலங்கின் சிறுநீர்ப்பையால் (animal bladder) இறுக்கிக்கட்டப்பட்டது. பின்னர் இந்த உருளை, நீரில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டது. சற்று நேரம் கழிந்தபின், அந்த சிறு நீர்ப்பை பெரிதும் புடைத்துவிட்டதுமல்லாமல், மேலும் சற்று நேரம் அவ்வாறே வைத்தபின் வெடித்து விடவும் செய்தது. விலங்கின் சவ்வு ஒரு வழி ஊடுருவும் (semipermeable) திறன் கொண்டது; அதாவது நீர் அதன் வழியாக ஊடுருவும்; ஆனல் ஆல்கஹால் ஊடுருவ இயலாது. கரைசலுக்கு நீர் வெளியிலிருந்து ஊடுருவிச் சென்றதால் உருளைக்குள் விளைந்த இந்த அழுத்தம் ஊடுபரவல் அல்லது சவ்வூடுபரவல் அழுத்தம் என்றழைக்கப்பட்டது.

ஜே. எச். வான்ட் ஹாஃப் 1885-இல், விளாவிய கரைசல்களில், சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் π

$$\pi V = nRT \text{ அல்லது}$$

$$\pi = cRT \qquad (10{\cdot}27)$$

என்ற வெளிப்பாட்டிற்குக் கீழ்ப்படிவதை முதலில் காட்டினர். இங்கு $c = n/V$ ஆகும். இது செறிவைக்குறிப்பிடுகிறது. இது மோல்கள் லிட்டர்$^{-1}$ அலகில் வெளியிடப்படும். பல்வேறு கரைசல்களுக்கு மேற்கண்ட வெளிப்பாட்டின் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளும் சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட அழுத்தங்களும் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன.

வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட இரு கரைசல்களையோ அல்லது தூய திரவம் கரைசல் ஆகியவற்றையோ ஓர் ஒரு வழி ஊடுருவும் சவ்வால் பிரித்துவைப்பின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் உருவாகும். இதற்கு ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டு தரலாம். ஹைட்ரஜன் நைட்ரஜன் இரண்டும் சேர்ந்த ஒரு வாயுக் (கலவையை) கரைசலை பெல்லேடியம் (palladium) மென் தகட்டின் மீது படுமாறு வைத்தால், ஹைட்ரஜன் மட்டுமே ஊடுருவிச் செல்லும். நைட்ரஜன் கொஞ்சமும் ஊடுருவிச் செல்ல இயலவில்லை. பெல்லேடியம் தடுப்பின் ஒருபக்கம் தூய நைட்ரஜனும், மறுபக்கம் ஹைட்ரஜன் நைட்ரஜன் இரண்டின் கலவையும் எடுத்துக் கொள்ளப்படின், ஹைட்ரஜன் தூய ஹைட்ரஜன் இருக்கும் பக்கம் தடுப்பின் (partition) வழி

யாக ஊடுருவிச் செல்கிறது. ஹைட்ரஜனின் வேதி ஆற்றல் வளம் μH_2, தடுப்பின் இரண்டு பக்கங்களிலும் சமமாகும் வரை இந்த வாயுப் பாய்வு நிகழும். இங்கு பயன்படுத்தியது ஒருவகை ஒருவழி ஊடுபரவும் சவ்வு; வேறு பல சவ்வுகளும் பயன்படுகின்றன. ஆனால் எல்லாவகைச் சவ்வுகளும் ஒரே வழிமுறையால் ஊடுபரவல் அழுத்தம் விளைவிப்பதில்லை. இவ்வாறு வழிமுறைகள் வேறுபடினும் இறுதி முடிவு ஒன்றே.

ஊடு பரவும் ஆக்கக்கூறின் வேதி ஆற்றல் வளம் தடுப்பின் இரு பக்கமும சமமாகும் வரை ஊடு பரவல் பாய்வு (osmotic flow) நிகழும். இத்தகைய பாய்வு மூடிய பருமனுக்குள் நிகழின், உள்ளக அழுத்தம் (internal pressure) அதிகரிக்கிறது. இறுதியாகச் சமநிலை ஏற்படும்போது உருவாகும் ஊடு பரவல் அழுத்தத்தை வெப்ப இயக்க இயல் முறைகளால் கணக்கிட்டு விடலாம்.

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமும் ஆவியழுத்தமும்

ஒரு தூய திரவம் A-யும், A-யில் B கரைபொருளாகிக் கரைந்த ஒரு கரைசலும், A மட்டுமே ஊடுருவக்கூடிய ஒரு சவ்வால் பிரிக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். சமநிலை எய்தியவுடன் ஒரு சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் π உருவாகிவிடு கிறது. இச்சமநிலைக்கான நிபந்தனை: நாம் முன்பு கண்டது போல, சவ்வின் இரு பக்கமும் A-யின் வேதி ஆற்றல் வளம் சமமாக வேண்டும்; அதாவது $\mu_A{}^{\alpha} = \mu_A{}^{\beta}$. ஆக சமநிலையின்போது கரைசலில் உள்ள μ_A தூய A-வின் μ-க்குச் சமமாக வேண்டும். கரைசலில் உள்ள μ_A-வை தூய A-வினுடையதிலிருந்து விலகிச் செய்யும்படி இரண்டு காரணிகள் தூண்டிவிடுகின்றன. எனவே இவ்விரண்டு காரணிகளும், μ_A-வின் மீது சமமான ஆனால் ஒன்றுக்கொன்று எதிரான விளைவுகளைக் காட்ட வேண்டும். இவ்விரண்டில் முதலாவது, கரைசலில் A விளாவப்படுவதால் μ_A-வில் விளையும் மாற்றம் ஆகும். இம்மாற்றம் μ_A-வை, $\Delta\mu = RT \ln P_A/P_A{}^{\circ}$ என்ற அளவுக்குக் குறைத்துவிடுகிறது. மேற்பொருத்தப்படும் அழுத்தம் π-யினால் கரைசலின் μ_A-வில் அதற்குச் சமமான ஓர் உயர்வு அதனை ஈடுகட்டிவிடுகிறது. சமன்பாடு (10·8)-இலிருந்து $d\mu = \bar{V}\, dP$ என்றாகிறது.

எனவே, $\Delta\mu = \int_0^{\pi} \bar{V}_A\, dP$ ஆகும்.

ஆகவே சமநிலையில் கரைசலில் உள்ள μ_A தூய திரவத்தில் உள்ள $\mu_A°$-க்குச் சமமாக வேண்டுமெனின்,

$$\int_0^{\pi} \overline{V}_A\, dP = -RT \ln (P_A/P_A'°)$$

என்றாகவேண்டும். பகுதி மோலர் பருமன் $\overline{V}_A$ அழுத்தத்தைச் சார்ந்திருப்பதில்லை எனக் கொள்ளின், அதாவது கரைசல் உண்மையில் அமுக்க இயலாது (non compressible) எனின்

$$\overline{V}_A\, \pi = RT \ln (P_A°/P_A) \qquad (10{\cdot}28)$$

ஆகும்.

இச் சமன்பாட்டின் உட்பொருளைப் பின்வருமாறு வெளியிடலாம். (கரைசலிலுள்ள) கரைப்பான் A – யின் ஆவியழுத்தத்தைத் தூய A-யின் ஆவியழுத்தத்திற்கு உயர்த்துவதற்கு நாம் வெளியிலிருந்து தரவேண்டிய அழுத்தமே சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம் எனப்படுகிறது.

அநேக நேர்வுகளில், கரைசலில் உள்ள கரைப்பானின் பகுதி மோலர் பருமன் $\overline{V}_A$, தூய திரவத்தின் மோலர் பருமன் $\overline{V}_A°$ -உடன் ஒன்றிவிடுவதாகத் தோராயப்படுத்திக் கொள்ளலாம். புனைவியல் கரைசல் ஒன்றை ஒரு சிறப்பு நேர்வாக எடுத்துக்கொள்ளின் சமன்பாடு (10·28)

$$\pi \overline{V}_A° = -RT \ln X_A \qquad (10{\cdot}29)$$

என்றாகிறது. X_A-வை $(1-X_B)$-யால் பதிலிட்டு முன்போலவே விரிப்பின், நமக்கு விளாவிய கரைசல் சூத்திரம்

$$\pi \overline{V}_A° = RT\, X_{\bar{A}} \qquad (10{\cdot}30)$$

எனக் கிடைக்கிறது. கரைசல் மிகவும் விளாவியதாக இருப்பதால்,

$$\pi = \frac{RT}{V°_A} \cdot \frac{n_B}{n_A} \simeq RT\, m' \qquad (10{\cdot}31)$$

என்றுகிறது. வான்ட் ஹாஃப் சமன்பாட்டைவிட இது சிறந்த தோராயமாகும். இதுவே ஃப்ரேஸர் (Fraser), மோர்ஸ் (Morse) ஆகிய இருவராலும் முதன்முதலில் பயன்படுத்தப்பட்டது. கரைசல் மிகவும் விளாவியதாக ஆகிவிடும்போது, m' என்ற கொள்ளளவு மொலாலிட்டி, மோலர் செறிவு c-ஐ நெருங்குகிறது. ஆகவே, இந்த எல்லாத் தோராயங்களையும் பொருத்திப் பார்ப்பின், இறுதியாக நமக்கு

$$\pi = RTc$$

என்ற சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

பரிசோதனைத் தரவுகளுக்குச் சமன்பாடுகள் (10·27), (10·29), (10·31) ஆகிய மூன்றும் எவ்விதம் பொருந்தி வருகின்றன என்பதை அட்டவணை (10·3)-இல் உள்ள மதிப்புகளைக் கொண்டு எளிதில் தெளியலாம்.

ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து நிகழும் விலகல்கள்

ஆய்வுக்குட்படுத்தப்பட்ட பல்வேறு திரவக் கரைசல்களில் சில மட்டுமே, எல்லாச் செறிவுகளிலும் ரவ்ல்ட் விதிக்குட்படுகின்றன. இக்காரணத்தால் புனைவியல் சமன்பாடுகள் நடைமுறைக்கு மிகச் சிறந்த வகையில் பொருந்தும் விதத்தை, விளாவிய கரைசல்களின் ஆய்வே நன்கு விளக்குகிறது. ஒரு கரைசல் மேலும் விளாவியதாகும்போது, கரைபொருள் B-யின் ஒழுக்கம், ஹென்றி விதியின் விதிமுறைகளுக்கு மிக நெருக்கமாக நிகழ்கிறது. ஆக ஹென்றி விதியானது, விளாவல் வரம்புகளில் அதாவது $X_B \to 0$ ஆகும்போது எல்லாக் கரைபொருள்களும் கீழ்ப்படியக்கூடிய ஒரு விதியாகும். அதேபோலக் கரைப்பானின் ஒழுக்கம், கரைசல் மேலும் விளாவியதாகும்போது ரவ்ல்ட் விதியின் சட்டதிட்டங்களுக்கு மிக நெருங்கி அமைகிறது. விளாவல் வரம்புகளில், $X_A \to 1$ ஆகும்போது, எல்லாக் கரைப்பான்களுக்கும் பொருந்தி வரும் ஒரு வரம்பு விதி ரவ்ல்ட் விதியாகும்.

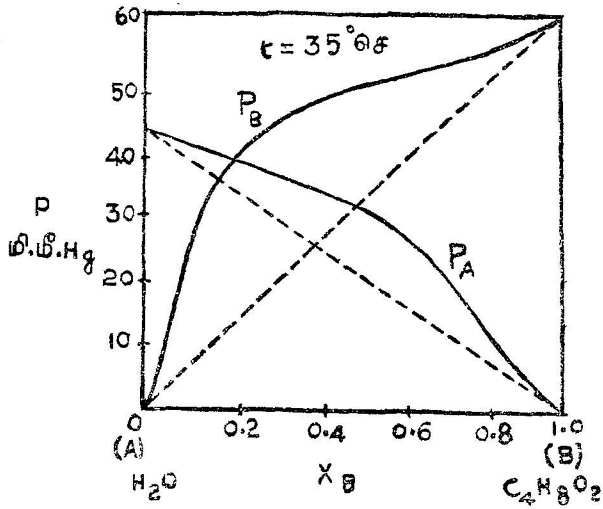
சீர்மையிலாக் கரைசல்களின் பண்புகளை விவரிக்கும் ஒரு சிறந்த முறை, அவை புனைவியல் தன்மையிலிருந்து எங்ஙனம் விலகி ஒழுகுகின்றன எனப் பயிலுதல் ஆகும். இவ்வாறு பல்வேறு கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தங்களை விரிவாக நிர்ணயித்த பின்பு, இரண்டு பொதுவகைப்பட்ட விலகல்கள் நிகழ்கின்றன எனப் புலப்பட்டது. அவை நேர்மறை, எதிர்மறை விலகல்கள் ஆகும்.

அட்டவணை 10·3

20° செ-யில் சுக்ரோஸின் நீர்க் கரைசலுக்கான சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தங்கள்

மொலாலிட்டி (m)	மோலர் செறிவு (c)	சோதனை வழிக் கண்டறிந்த சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம் வ.ம.	கணக்கிடப்பட்ட சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தம் (வ.ம.)		
			சமன்பாடு (10·27)	சமன்பாடு (10·29)	சமன்பாடு (10·31)
0·1	0·098	2·59	2·36	2·40	2·44
0·2	0·192	5·06	4·63	4·81	5·46
0·3	0·282	7·61	6·80	7·21	7·82
0·4	0·370	10·14	8·90	9·62	10·22
0·5	0·453	12·75	10·9	12·0	12·62
0·6	0·533	15·39	12·8	14·4	15·00
0·7	0·610	18·13	14·7	16·8	17·40
0·8	0·685	20·91	16·5	19·2	19·77
0·9	0·757	23·72	18·2	21·6	22·15
1·0	0·825	26·64	19·8	24·0	24·48

ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து நேர்மறை விலகல் காட்டும் அமைவு நீர் - டையாக்சேன் அமைவாகும். இதன் ஆவியழுத்தம்-இயைபு வரிப்படங்கள், படங்கள் (10·9), (10·10) ஆகியவற்றில் காட்டப்பட்டுள்ளன. புணைவியல் கரைசலின் ஒழுக்கம் புள்ளிக்

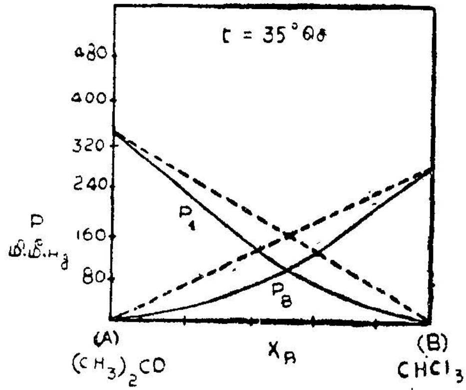


படம் 10·9

ரவ்ல்ட் விதியின் நேர்மறை விலகல்: 35° செ-யில் நீர்-டையாக்சேன் அமைவின் பகுதி ஆவி அழுத்தங்கள்

கோட்டால் காட்டப்பட்டுள்ளது. புணைவியல் கரைசலுக்குக் கணக்கிடப்பட்ட ஆவியழுத்தங்களைவிட உயர்ந்த ஆவியழுத்தங்கள் கொண்ட அமைவுகள் இவ்வகையில் அடங்கும். ஆகவே, இதற்கியைந்தவாறு கரைசலில் உள்ள ஆக்கக்கூறுகளின் தப்பிச் செல்லும் விழைவுகள், தனித்தனி தூய திரவங்களின் தப்பிக்கும் விழைவுகளைவிட அதிகமாகிவிடுகின்றன. இவ் விளைவுக்கான காரணத்தைப் பின்வருமாறு எடுத்துரைக்கலாம். அதாவது, தமக்குள் ஒப்புமையற்ற இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளுக்கிடைப்பட்ட இணைவு விசைகள், தூய திரவங்களுக்கிடைப்பட்டதைவிட மிகக் குறைந்துவிடுகின்றன. எனவே, முழுதும் கலந்துகொள்ளும் விழைவிலிருந்து அவை விலகியே செல்கின்றன. இதனைச் சற்று எளிமையாகச் சொல்வதானால், ஆக்கக்கூறுகள் கலக்கப்பட்ட நிலையில் இருப்பதைவிடத் தனித்தனியாக இருப்பதையே பெரிதும் விரும்புகின்றன. அதாவது அவற்றிற்கும் கலந்து பழகும் தன்மை குறைவு. இவ்வாறு

தனித்து நிற்பதற்குப் பெரிதும் விரும்பும் ஆக்கக்கூறின் பயனுறு ஆற்றல் மிகத் தாழ்ந்திருக்கும். இத்தகைய தன்மையால்தான் இவ்வகை ஆக்கக்கூறுகள் கலந்துகொள்ளும் போது பருமன் உயர்வும், வெப்ப உட்கவர்தலும் விளைகின்றன.



படம் 10·10

ரவ்ல்ட் விதியின் எதிர்மறை விலகல் : 35° செ - யில் அசெட்டோன் - குளோரோஃபார்ம் அமைவின் பகுதி ஆவி அழுத்தங்கள்

ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து விலகிச் செல்லும் மற்ரெரு பொது வகை, எதிர்மறை விலகல் ஆகும். இது குளோரோஃபார்ம்–அசெட்டோன் அமைவால் விளக்கிக் காட்டப்படுகிறது. இந்த நேர்வில் கரைசலில் உள்ள ஆக்கக்கூறின் தப்பிக்கும் விழைவு, தூய திரவத்தினுடையதைவிடக் குறைந்துவிடுகிறது. இதன் காரணம், கரைசலிலுள்ள ஒப்புமையற்ற (dissimilar) மூலக்கூறுகளுக்கிடைப்பட்ட கவரும் விசைகள், தூயதிரவத்தில் உள்ள ஒத்த மூலக்கூறுகளுக்கிடைப்பட்டவற்றினுடையதைவிட அதிகமாக இருப்பதே ஆகும்.

சில சமயங்களில், உண்மையான இணக்கம், அல்லது சேர்மம் உருவாதல் ஆகியவைகூடக் கரைசலில் நிகழலாம். இதன் விளைவாக, எதிர்மறை விலகல்கள் நிகழும்போது, பருமன் சுருக்கமும், கலத்தல் வெப்ப (heat of mixing) வெளியீடும் நிகழும்.

சில நேர்வுகளில், புனைவியல்தன்மை விலகல்களை, இணைவு விசைகளின் வேறுபாடுகளைக் கொண்டு அவ்வளவு நிறைவுடன் விளக்க இயலாது. எடுத்துக்காட்டாக, நேர்மறை விலகல்கள்

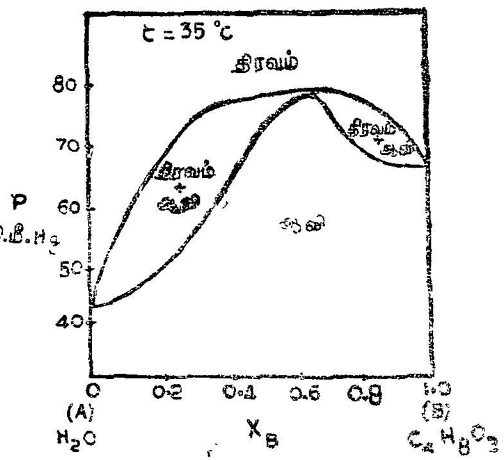
நீரியக் கரைசல்களில் அடிக்கடி நிகழ்கின்றன. தூய நீரிலேயே மூலக்கூறு இணக்கம் உண்டு; இதில் ஓர் இரண்டாவது ஆக்கக் கூறைச் சேர்ப்பின் நீர் ஓரளவுக்குப் பலபடித்தன்மையை (heterogeneity) இழக்கிறது. இதனால் பகுதி ஆவியழுத்தம் உயர்கிறது.

புனைவியல் தன்மையை விட்டு விலகுதல் கணிசமான அளவு நிகழின், *PX* வரிப்படத்தில் ஓர் உச்சம் விளையும். இதேபோல, கணிசமான எதிர்மறை விலகல் ஒரு தாழ்வைக் காட்டும்.

இத்தகைய ஒழுக்கம் படம் (10·11)–இல் காட்டப் பட்டுள்ளது. ஆவியழுத்த வளைவின் உச்சம் அல்லது தாழ்வில், ஆவியும் திரவமும் ஒரே இயைபைப் பெற்றிருக்கவேண்டும்.

கொதிநிலை வரிப்படங்கள்

படம் [10·11 (*a*)]-யில் உள்ள *PX* வரிப்படத்தின் எதிரிணையைப் படம் [10·11 (b)]-இல் பார்க்கலாம். *PX* வளைவின்



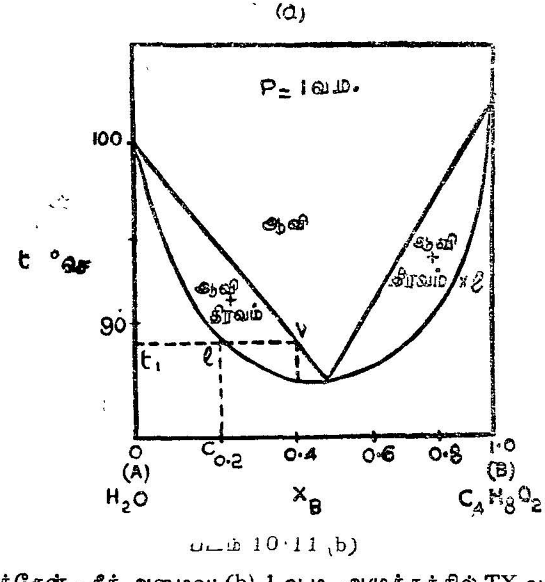
படம் 10·11 (a)

டையாக்சேன் - நீர் அமைவு ரவ்ல்ட் விதியின் நேர்மறை விலகலை விளக்கிக்காட்டுகிறது. (a) 35° செ - வெப்பநிலையில் PX - வரிப்படம்

உச்சம் *TX* வளைவின் தாழ்விற்கு இயைந்திருக்கும். கொதிநிலை வரிப்படத்தின் உச்சம் அல்லது தாழ்வுக்கியைந்த இயைபுடைய கரைசல் மாறா இயைபு கரைசல் எனப்படுகிறது. இது

கொதிக்கும்போது இதன் இயைபு மாறுவதில்லை. மாரு அழுத்தத்தில் கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் அக் கரைசலின் ஆக்கக்கூறுகளை நாம் பிரிக்க இயலாது. உண்மையில் ஒரு சமயம் அவை மெய்யான சேர்மங்கள் என்றே கருதப்பட்டன. ஆனால், அழுத்தம் மாறினால் இந்தக் கரைசல்களின் இயைபும் மாறிவிடுகிறது.

படம் [10·11 (*b*)] ஐக் கொண்டு, உச்ச அல்லது தாழ்வுக் கொதிநிலை உடைய அமைவு ஒன்றைக் காய்ச்சி வடிக்கும்



படம் 10·11 (b)

டையாக்சேன் - நீர் அமைவு: (b) 1 வ.ம. அழுத்தத்தில் TX வரிப்படம்
(சாதாரணக் கொதிநிலை வரிப்படம்)

விதத்தை எளிதில் விளக்கலாம். *l* இயைபு கொண்ட ஒரு கரைசலின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், அது *t*, வெப்ப நிலையில் கொதிக்கத் துவங்குகிறது. வெளிவரும் முதல் ஆவி யின் இயைபு *v* ஆகும். இது ஆக்கக்கூறு *B*-யில் மூலத் திரவத்தைவிடச் செறிவுமிக்கது. எனவே எஞ்சியுள்ள கரைசல் *A*-யில் செறிந்ததாகிறது. மேலும் ஆவியைத் தொடர்ச்சியாக நாம் நீக்கிக்கொண்டே இருப்பின், எஞ்சியுள்ள திரவத்தின் கொதிநிலை உயருகிறது. அதன் இயைபு திரவத்திற்கான வளைவில் *l*-லிருந்து தூய *A*-க்கு மாறிக்கொண்டே செல்கிறது. பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலை நிகழ்த்தின், தூய *A*-யையும்

மாறு இயைபு (constant composition) கரைசலையும் இறுதியாகப் பிரித்துவிடலாம். இதேபோல, தொடக்க இயைபு l' கொண்ட ஒரு கரைசலைத் தூய B–யாகவும் மாறு இயைபு கரைசலாகவும் நாம் பிரித்துவிடலாம்.

முழுமையிலாக் கலக்குந்தன்மை (Partial Miscibility)

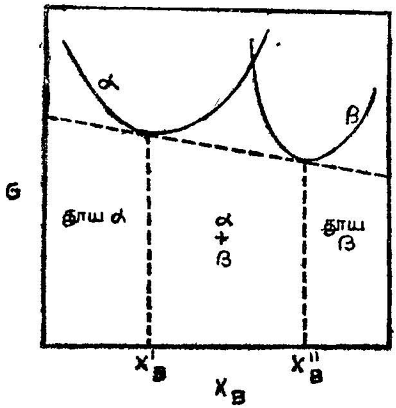
ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து நிகழும் நேர்மறை விலகல் போதுமான அளவு அதிகமாக இருப்பின், ஆக்கக்கூறுகள் ஒரு கரைசல் தொடரை (series of solution) உருவாக்குவதில்லை. ஓர் ஆக்கக்கூறை மற்றதில் தொடர்ச்சியாகச் சேர்த்துக்கொண்டே இருப்பின், இறுதியாக ஒரு வரம்புக் கரைதிறன் (limiting solubility) எய்தப்படுகிறது; இதற்கப்பால் இரண்டு தனித்தனி அமைவுகள் உருவாகிவிடுகின்றன. பொதுவாக, வெப்பநிலை உயர்வு கரைதிறனை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. ஆனால் எப்போதும் அன்று; இதன் காரணம், ஆக்கக்கூறுகள் தன்னிச்சையாகக் கலக்கும் தன்மையில் காட்டும் தயக்கத்தை, வெப்பநிலை உயர்வால் விளையும் வெப்ப இயக்க ஆற்றல் பொதுவாக மீதூர்ந்து விடுவதாகும். வேறுவழியாகச் சொல்வதானால் $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ என்ற சமன்பாட்டில் உள்ள $T\Delta S$ எண்கூறு அதிக முக்கியத்துவம் பெற்றுவிடுகிறது. ஆகவே உயர் வெப்ப நிலைகளில், புணவியல் தன்மையிலிருந்து அதிகமான நேர் மறை விலகல்களைக் காட்டும் கரைசல், குளிர்விக்கப்படும் போது பெரும்பாலும் இரண்டு தனித்தனி நிலைமைகளாகப் பிரிந்துவிடுகிறது.

இந்தக் கரைதிறன் இடைவெளிக்கான விளக்கத்தை அமைவின் பயனுறு ஆற்றல் வழியாகத் தரலாம். ஏதேனும் ஒரு மாறுத வெப்பநிலையில், அமைவின் மோலர் பயனுறு ஆற்றலை B–யின் மோல்பின்னம் X_B-க்கெதிராக வரைபடத்தில் இடுவோம். நாம் கருதும் நிலைமைகளை α, β எனக் குறிப்பிடுவோம். மோலர் பயனுறு ஆற்றல்

$$\bar{G} = G/(n_A + n_B)$$

என்ற தொடர்பால் பெறப்படுகிறது. நாம் எடுத்துக்கொண்ட நிலைமைகள் ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத்தன்மை உடைய திரவக் கரைசல்களாக இருக்கட்டும். நாம் பெறும் வரிப்படம் (10·12) முன்பு கண்ட வரிப்படம் (10·1)-க்குப் பெரிதும் ஒப்புமையுடையது. பிந்தையதைக் கொண்டே பகுதி மோலர்

பருமன்களை நாம் நிர்ணயித்தோம். இந்த நேர்வில் இரண்டு $\bar{G}$ மதிப்புகளையும் $\bar{X}$-க்கு எதிராக வரைந்த வளைவுகளின் பொதுத் தொடுகோட்டின் இடைவெட்டு, இரண்டு ஆக்கக்



படம் 10·12

பயனுறு ஆற்றலால் நிர்ணயிக்கப்படும் பகுதி (முழுமையிலா)க் கலக்கும் தன்மை

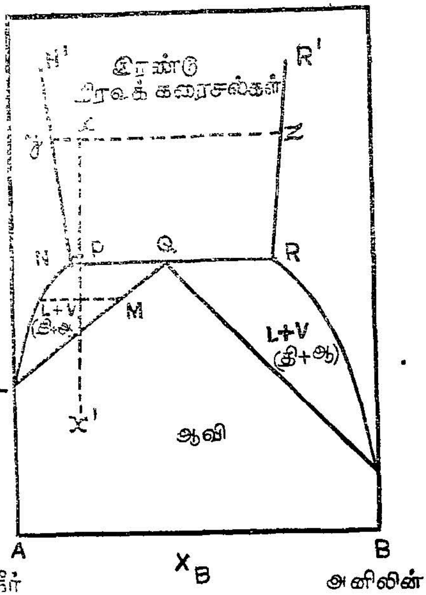
கூறுகளின் வேதி ஆற்றல் வளங்கள் அல்லது பகுதி மோலர் பயனுறு ஆற்றல்களைத் தருகிறது. ஆகவே இந்த இயைபில்

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$$

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$$

ஆகும். அதாவது ஆக்கக்கூறுகள் A, B ஆகிய இரண்டும், இரண்டு நிலைமைகளுக்கு மிடையில் சமநிலை எய்துவதற்கான நிபந்தனை பூர்த்தியாகிவிடுகிறது. இவற்றிற்கியைந்த மோல் பின்னங்கள், நிலைமை எல்லை இயைபுகளைக் குறிப்பிடுகின்றன. $\bar{X}_B'$, $\bar{X}_B''$ இரண்டிற்கு மிடைப்பட்ட எந்த ஓர் இயைபிலும், அமைவு இரண்டு தனித்தனி நிலைமைகளாகப் பிரிந்துவிடும். ஏனெனில், இவ்வாருக அமைவு தாழ்ந்த பயனுறு ஆற்றலைப் பெற்றுவிடமுடியும். என்ருலும் $X_B < X_B'$ ஆகும்போது, தூய நிலைமை α மிகத்தாழ்ந்த பயனுறு ஆற்றலைத் தருகிறது. மேலும் $X_B > X_B''$ ஆகும்போது தூயநிலைமை β இவ்வாறு செயற்படுகிறது.

ஓரளவே ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் திரவ அமைவுக்கான *PX* வரிப்படத்திற்கான ஓர் எடுத்துக்காட்டாக அனிலின்-நீர் அமைவு படம் [(10·13 (*a*))]-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. *x* எனும்



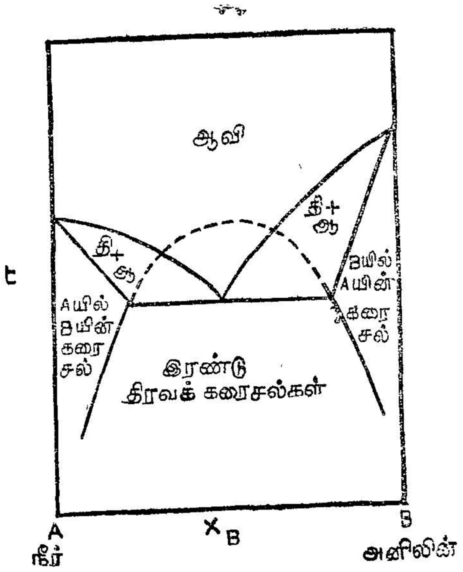
படம் 10·13 (a)

அனிலின் - நீர் அமைவின் வரிப்படம் - திரவங்களின் வரம்பிட்ட கரைதிறனைக் காட்டுமாறு வரையப்பட்டது.
மாறு வெப்பநிலையில் PX வரிப்படம்

புள்ளி இரு நிலைமைப்பரப்பில் அமைந்துள்ளது. இது இரண்டு திரவக் கரைசல்களான ஓர் அமைவுக் கியைந்துள்ளது. அவ்விரு கரைசல்களில் ஒன்று அனிலின் நீரில் கரைந்த விளாவிய கரைசல்; அதன் இயைபு *y*; மற்றொன்று *z* இயைபுடைய அனிலினில் நீர் கரைந்த ஒரு விளாவிய கரைசல் ஆகும். இவ்விரண்டும் புணர் கரைசல்கள் அல்லது இணைக்கரைசல்கள் (conjugate solutions) எனப்படுகின்றன. இவ்விரண்டு நிலைமைகளின் ஒப்பீட்டு அளவுகளும், பிணைகோட்டின் வழியாகப் பெறப்படும் தூரங்களின் விகிதங்களாக, xy/xz – ஆகத் தரப்படுகின்றன.

இரு நிலைமைப்பரப்பில், படிநிலை விதியின்படி, அமைவு இருமாறித்தன்மையுடையதாகிறது; ஏனெனில், $p = 2$, $c = 2$,

$f = c - p + 2 = 2$. PX வரிப்படம் மாறா வெப்பநிலையில் வரையப்பட்டிருக்க வேண்டும் என்ற கட்டுப்பாட்டிற்கொவ்வ, மிகுந்திருப்பது கட்டறு நிலைகளின் ஒரு விதமேயாகும்.



படம் 10·13 (b)

அனலின் - நீர் அமைவு : மாறா அழுத்தத்தில் TX வரிப்படம்

அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தவுடன், இரண்டு நிலைமைகளின் இயைபுகளும் மாறாமல் வைக்கப்படுகின்றன; இதையே உண்மையில் படம் [(10·13)(*b*)] எடுத்துக்காட்டுகிறது. ஆனால் ஒட்டுமொத்த இயைபான x நிலையாக்கப்படுவதில்லை; ஏனெனில், இது இரண்டு இணைகரைசல்களின் ஒப்பீட்டு அளவுகளைப் பொறுத்திருக்கிறது; இதனைப்பற்றிப் படிநிலை விதி ஏதும் குறிப்பிட்டுச் சொல்வதில்லை.

மாறா இயைபைக் குறிக்கும் கோடான xx'-இன் வழியாக அழுத்தத்தைப் படிப்படியாகக் குறைத்துக்கொண்டே செல்லும்போது என்னென்ன நிகழ்வுகள் நடக்கின்றன என வரிசையாகக் கவனிப்போம். P எனும் புள்ளியில், புள்ளி Q-வுக்கிணைந்த இயைபைப் பெற்ற ஆவி தோன்ற ஆரம்பிக்கிறது. இப்போது மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையில் ஒருங்குகின்றன. ஆகவே அமைவு மாறித்தன்மையற்றதாகிறது. ஆவிக்குக்

கிடைக்கக்கூடிய பருமனை அதிகரிக்கச் செய்யின் மாறா அழுத்தத்தில், ஆவிநிலைமையின் அளவு அதிகரிக்கும்; இது R இயைபுடைய அதிக அனிலின் பெற்ற கரைசல் முழுதும் ஆவியாகும் வரை நிகழ்கிறது. இந் நிகழ்முறை முற்றுப் பெற்றவுடன், Q இயைபு பெற்ற ஆவியும், N இயைபு பெற்ற கரைசலும் எஞ்சியிருக்கும். ஆகவே, அழுத்தம் P–யினுடை யதைவிட மேலும் தாழும் போது மீண்டும் அமைவு ஒற்றை மாறித்தன்மையுடையதாகிறது.

உருவாகும் ஆவி அதிக அனிலின் செறிவுபெற்றிருப்பதால், மிஞ்சியிருக்கும் கரைசல் நீர் அதிகம் பெற்ற இயைபுடைய தாகிறது. திரவ இயைபு NL கோட்டின் வழியாக மாறுகிறது; மேலும் ஆவி இயைபு QL–இன் வழியாக மாற்றமுறுகிறது; இது M–என்ற புள்ளியில் எல்லாத் திரவமும் ஆவியாகத் திரியும் வரை நிகழ்கிறது. இதற்குப் பின்னர் மேற்கொண்டு நிகழ்த் தும் அழுத்தத்தாழ்வு, MX'-இன் வழியாக மாறா ஆவி இயைபில் நிகழ்கிறது.

N, R ஆகிய இரண்டு இணைகரைசல்களும், ஒரே மொத்த ஆவி அழுத்தமும், ஒரே ஆவி இயைபும் பெற்றிருக்கின்றன என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. இதிலிருந்து, B–யில் A–யின் ஒரு பூரிதக் கரைசலின்மேல் ஆக்கக்கூறு A-யின் பகுதி ஆவி யழுத்தமும், A-யில் B-யின் பூரிதக் கரைசலின்மேல் A பெறும் ஆவியழுத்தமும் ஒன்று எனத் தெரிந்து கொள்ளலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 25° செ–யில் பென்சீனையும் நீரையும் கலந் தால், இரண்டு ஒன்றுடன் கலவாத திரவப் படிநிலைகள் கிடைக்கின்றன; ஒன்று 0·09 சதவீதம் C_6H_6-உம், 99·91 நீரும்; மற்றொன்று 99·81 சதவீதம் C_6H_6-உம் 0·19 H_2O-உம் பெற்றிருக் கும். இவ்விரண்டு கரைசல்களின் மீதும் பென்சீன் பெற்றுள்ள ஆவியழுத்தம் ஒன்றே; அதாவது 85 மி.மீ. ஆகும்.

படம் [10·13 (a)]-வில் NN', RR' ஆகிய இரண்டு கோடு களும் ஏறத்தாழ நெடுக்கையாகவே இருக்கின்றன. ஏனெனில் கரைதிறன் வரம்புகள் அழுத்தத்தின்மீது சிறிதளவே சார்ந் திருக்கின்றன. ஆனால் இதற்கு மாறாக, வெப்பநிலை மாற்றம், இரண்டு திரவங்களும் தமக்குள்ளே பெறும் கரைதிறன்களைப் பெரிதும் பாதிக்கின்றது. படம் [10.13 (b)]–யில் நீர் - அனிலின் அமைவுக்கான TX வரிப்படம் காட்டப்பட்டுள்ளது. இங்கு அழுத்தம் மாறாமல் 1 வளிமண்டலமாக வைக்கப்பட்டுள்ளது. அதாவது இது ஓர் இயல்பான கொதிநிலை வரிப்படம் ஆகும்.

வெப்பநிலையை உயர்த்தின் இரண்டு இணை கரைசல்களுக்கு மிடைப்பட்ட செறிவு வேறுபாடுகள் குறைகின்றன; அதாவது கரைதிறன் இடைவெளி குறைந்துவருகிறது.

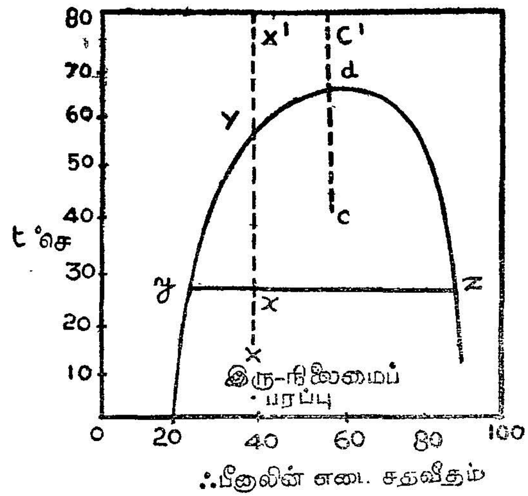
சுருங்கிய திரவ அமைவுகள்
(Condensed Liquid Systems)

படம் (10·13)-இல் கரைதிறன் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாறுவது ஒரே ஒரு அழுத்தத்தில் மட்டுமே காட்டப்பட்டுள்ளது. வெப்பநிலை போதுமான அளவு அதிகமாக இருப்பின் கொதித்தல் நிகழ்கிறது. ஆகவே, கரைதிறன் வளைவுகளின் இறுதிப் பாதைகளைக் கண்டறிதல் கடினமாகிவிடுகிறது. ஆகவே இச் சிக்கலை நீக்க ஓர் உபாயத்தைக் கையாளலாம், அமைவைச் சற்று உயர்ந்த அழுத்தத்தில் பயிலும்போது கரைதிறன் இடைவெளி முழுதும் அடைபட்டுவிடும் என நாம் எதிர் பார்க்கலாம். ஏனெனில், அப்போது கொதித்தல் தொடங்குவதற்கு முன்பே உயர் வெப்பநிலை எய்தப்பட்டுவிடும். இந்த ஒழுக்கமே படத்தில் புள்ளிக்கோடாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

எண்ணற்ற சுருங்கிய நிலைமைகள் ஆய்வுக்குட்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன. இவை முழுத் திரவ - திரவக் கரைதிறன் வளைவுகளை எடுத்து விளக்குகின்றன. இதற்கான ஓர் எடுத்துக் காட்டு ஃபீனோல்-நீர் அமைவாகும். இது படம் [(10·14 (*a*)]-யில் காட்டப்பட்டுள்ளது. x எனும் புள்ளி குறிப்பிட்டுக் காட்டும் வெப்பநிலையிலும் இயைபிலும், இரண்டு நிலைமைகள் ஒருங்குய்கின்றன. அவை y, z-ஆல் குறிக்கப்படும் இணைகரைசல்கள் ஆகும். முன்பு கண்டது போலவே, இரண்டு நிலைமைகளின் ஒப்பீட்டு அளவுகள், பிணைகோட்டின் வெட்டுத் துண்டுகளின் அளவுகளுடன் விகிதசமத்தில் இருக்கின்றன. XX'-இன் வழியாக வெப்பநிலையை உயர்த்தும்போது, ஃபீனோல் செறிந்த நிலைமையின் அளவு குறைகிறது; இதே நேரத்தில் நீர் செறிந்த நிலைமையின் அளவு அதிகமாகிறது. இறுதியாக Y-யில் ஃபீனோல் செறிந்த நிலைமை முழுதும் மறைந்து, Y-ஐ விட உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் ஒரே ஒரே கரைசல் மட்டுமே அமைந்திருக்கிறது.

ஒரே ஒரு இயைபைத் தவிர மற்றெல்லா இயைபுகளையும் பெற்ற அமைவுகள் ஒரு தனிப்பண்பு பெற்றிருக்கின்றன. அதாவது ஒரு கரைசல் படிப்படியாக மறைந்து வருவதாகும். இந்த விதிவிலக்கான இயைபு, TC வளைவின் உச்சத்திற்

கியைந்ததாகும். இவ்வியைபை மாறுதான இயைபு (critical composition) எனவும், உச்சத்தில் உள்ள வெப்பநிலையை மாறுதானக் கரைசல் வெப்பநிலை (critical solution temperature) அல்லது உயர் ஒருங்குகரையும் வெப்பநிலை (upper consolute temperature) எனவும் அழைப்பர். மாறுதான இயைபைப் பெற்ற ஓர் இரு நிலைமை அமைவைப் படிப்படியாகச் சூடாக்கினால், (அதாவது படம் [10·14 (*a*)]-யில் CC' என்ற கோட்டின் வழி



படம் 10·14 (a)

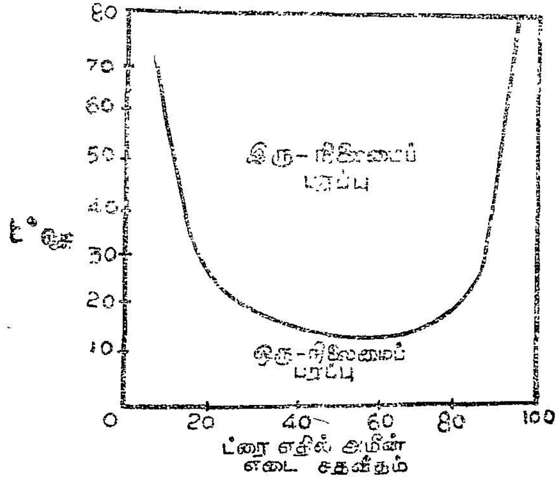
இரு திரவங்களின் பகுதிக் கலப்பு: ஃபீனால் - நீர் அமைவு

யாகச் செல்லும் போது), ஒரு நிலைமை படிப்படியாக மறைந்து கொண்டு வருவதில்லை. உச்சப்புள்ளி *d*-க்கு மிக அருகில்கூட, பிணைகோட்டின் வெட்டுத் துண்டுகளின் விகிதம் கிட்டத்தட்ட மாறிலியாகவே இருக்கும். இரண்டு இணைகரைசல்களின் இயைபுகளும் ஒன்றையொன்று, படிப்படியாக நெருங்குகின்றன. இது இரண்டு நிலைமைகளுக் கிடைப்பட்ட எல்லைக் கோடு, *d* எனும் புள்ளியில் திடீரென மறைந்து ஓர் ஒற்றை நிலைமை எஞ்சியிருக்கும் வரையில் நிகழ்கிறது.

மாறுதான வெப்பநிலையை மெதுவாக நெருங்கும் போது, ஓர் அபூர்வமான செயல்முறை நிகழ்கிறது. அந்த ஒற்றை ஒருபடித்தான நிலைமை, இரண்டு வெவ்வேறு நிலைமைகளாக மாறுவதற்குச் சற்றுமுன்னதாகக் கரைசல் முழுவதிலும் முத்துப்

போன்ற (pearl like) தோற்றமுடைய ஒரு கலங்கல் (turbidity) தோன்றிப் பரவிவிடுகிறது. இந்த மாறுதானக் கலங்கல் தோன்றுவதற்கான காரணம் பின்வரும் ஒன்றாக இருக்கலாம்: கரைசலில் இரண்டு நிலைமைகளும் பிரியத்துவங்குமுன், தமக்குள் அடர்த்தியில் வேறுபடும் பல்வேறு பரப்புகள் கரைசல் முழுவதிலும் உருவாகி வியாபித்துவிடுவதால், அவற்றின் ஒளி சிதறும் பண்புகள் வேறுபட்டு அத்தகைய கலங்கல் தோற்றம் தென்படுகிறது. *X*–கதிர் ஆய்வுகள் அத்தகைய பரப்புகள், மாறுதானப் புள்ளியைத் தாண்டிப் பல பாகைகள் வரையும்கூட அழியாமல் இருக்கின்றன எனக் காட்டுகின்றன.

சில அமைவுகள், எதிர்பாராதவாறு தாழ்ந்த ஒருங்குகலக்கும் வெப்பநிலைகளைக் காட்டுகின்றன. உயர் வெப்பநிலைகளில் இரண்டு முழுமையாகக் கலவாத கரைசல்கள் உருவாகியிருக்கும். போதுமானவரை குளிர்வித்தவுடன் அவை தமக்குள் கலந்துகொள்ளும் தன்மையை எய்திவிடுகின்றன. இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு ட்ரைஎதில் அமீன்-நீர் அமைவாகும். இதற்கான வரிப்படம் [(10·14) (*b*)]–யில் காட்டப்பட்டுள்ளது. 1 வ.ம. அழுத்தத்தில் இதன் உடன் கலக்கும்

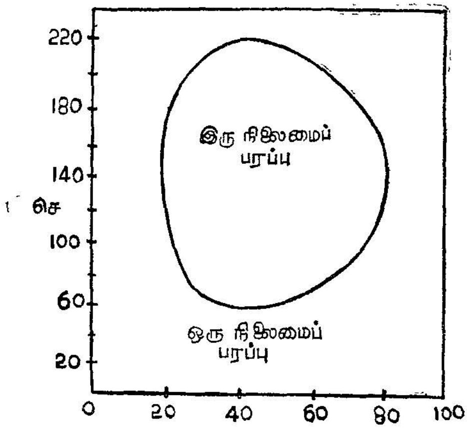


படம் 10·14 (b)

ட்ரைஎதில் அமீன் - நீர் அமைவு

(miscibility) வெப்பநிலை 18·5° செ. ஆகும். வெப்பநிலை இப்புள்ளியை நெருங்கும்போது, கரைதிறன் பெரிதும் உயர்ந்து

விடுவதைப் படத்தில் காணலாம். இந்த விநோதமான ஒழுக்கம், ரவ்ல்ட் விதியிலிருந்து நிகழும் அதிகமான எதிர்மறை விலகல் (சேர்மம் உருவாதலினால் சில சமயம் விளையும் விலகல்) தாழ் வெப்பநிலைகளில் கலவாத் தன்மைக்குக் காரணமான நேர்மறை விலகல்களை ஈடுகட்டுமளவுக்குப் போதுமானதாக இருக்கிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.



நிகோடின் எடை சதவீதம்

படம் 10·14 (c)

நிகோடின் - நீர் அமைவு

இறுதியாக, உயர், தாழ் ஒருங்குகலக்கும் வெப்பநிலைகள் இரண்டும் பெற்ற சில அமைவுகளும் ஆயப்பட்டிருக்கின்றன. இவை மிக உயர்ந்த அழுத்தங்களில் சாதாரணமாக எதிர்ப் படுகின்றன. மேலும், தாழ் ஒருங்கு கலக்கும் வெப்பநிலைகள் உடைய எல்லா அமைவுகளும், போதுமான அளவு உயர்ந்த வெப்பநிலைகளிலும் அழுத்தங்களிலும் உயர் ஒருங்கு கலக்கும் வெப்பநிலைகளையும் பெறும் என நாம் எதிர்பார்க்கலாம். வளிமண்டல அழுத்தத்தில் இவ்வகைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு நிகோடின்-நீர் அமைவாகும். இதற்கான வரிப்படம் [10·14(*c*)]-யில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

வாயு – திண்மச் சமநிலைகள்

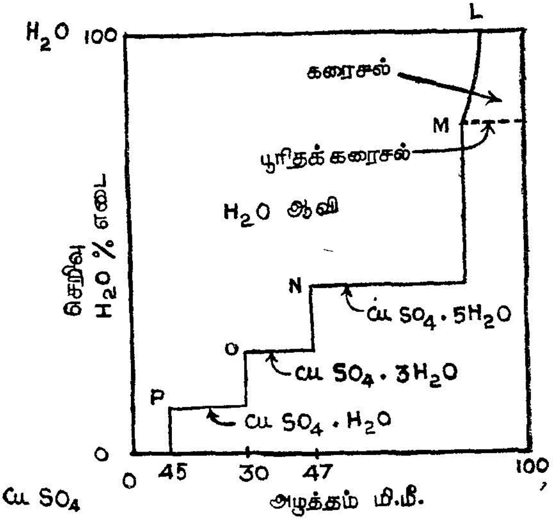
இரு ஆக்கக்கூறுகளால் ஆன ஒரு வாயு–திண்ம அமைவுக்கான எடுத்துக்காட்டு $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ ஆகும். இதில்

திண்மக் கரைசல்கள் ஏதும் உருவாவதில்லை. c=2 ஆதலால் $f=4-p$ ஆகிறது. இரண்டு திண்ம நிலைமைகளும், வாயு நிலைமை CO_2-வுடன் ஒன்றாக அமைந்திருப்பதால், அமைவு ஒருமாறித்தன்மை உடையதாகிறது; அதாவது $f=4-3=1$. கொடுத்துள்ள ஒரு வெப்பநிலையில் CO_2-வின் அழுத்தம் ஒரு நிலையான மதிப்புடையது; எடுத்துக்காட்டாக, CO_2-வை, 700°செ-யில் CaO-வுடன் சேர்ப்பின், 25 மி.மீ. அழுத்தம் அடையப்பெறும்வரை எந்த வினையும் நிகழ்வதில்லை; பின்னர் CaO, CO_2-வுடன் சேர்ந்து மாறா அழுத்தத்தில் வினைபுரிகிறது. இது CO_2 முழுதும் $CaCO_3$ ஆக மாறும்வரை நிகழ்கிறது. மேலும் சிறிது CO_2-வைச் சேர்ப்பின் அழுத்த உயர்வு விளைகிறது.

அத்தகைய ஓர் அமைவுக்கான அழுத்த-வெப்பநிலை வரிப்படம், தூய திரவம் அல்லது திண்மத்துக்கான ஆவியழுத்த வளைவுக்குச் சமமானது. CO_2-வின் அழுத்தம், $CaCO_3$-யின் பிரிகையழுத்தம் என அழைக்கப்படுகிறது. இப்பெயர் அவ்வளவாகப் பொருத்தமில்லாத ஒன்று; ஆவிநிலைமை இரண்டு திண்ம நிலைமைகளுடனும் சமநிலையில் இருக்கும் போதுதான் அழுத்தம் ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்; எனவே அதனை, $CaCO_3$-CaO-CO_2 என்ற அமைவின் பிரிகை அழுத்தம் (dissociation pressure) என்றழைப்பதே மிகச் சரியானது.

அமைவுகளில் பல்வேறு உப்புகளாலும், அவற்றின் நீரேறிகளாலும், நீரின் ஆவியாலும் உருவான இரு திண்ம நிலைமைகளையும் குறிப்பிடுவதும் முக்கியமானது. காப்பர் சல்ஃபேட்-நீர் அடங்கிய அமைவுக்கான வரிப்படங்கள், படங்கள் [10·15 (*a*), (*b*)]-யில் காட்டப்பட்டுள்ளன. இரண்டு நிலைமைகள் மட்டுமே இருக்கும்வரை, ஓர் உப்பு நீரேறி, நீரின் ஆவியுடன் எந்த ஒரு வெப்பநிலையிலும் சமநிலையில் இருக்கமுடியும். இதற்கான நிபந்தனைகள் இரண்டு: (1) நீரின் ஆவியின் அழுத்தம், தாழ் நீரேறி (lower hydrate) அல்லது நீரற்ற உப்பினுடையதைவிட உயர்ந்திருக்கவேண்டும். (2) அடுத்த உயர்நீரேறி (next higher hydrate)யின் பிரிகை அழுத்தத்தைவிட அல்லது பூரிதக் கரைசலின் ஆவிஅழுத்தத்தைவிட நீரின் ஆவியின் அழுத்தம் தாழ்ந்திருக்கவேண்டும்.

நீரின் ஆவியின் அழுத்தம் அமைவின் பிரிகை அழுத்தத்தை விடக்குறைந்துவிடின் தூள் பூத்தல் (efflorescence) நிகழ்கிறது. அப்போது நீரேறி நீரை இழந்துவிடுகிறது. அதன் மேற்பரப்பு



(வெப்பநிலை—50° செ - யில் மாறுமல்)

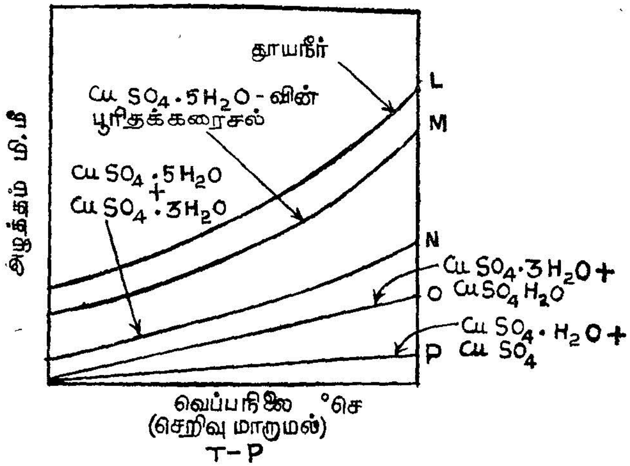
படம் 10·15 (a)

க்யூப்ரிக் சல்ஃபேட் - நீர் அமைவுக்கான வெவ்வேறு வகை படிநிலை வரிப்படங்கள்: P - C வரிப்படம்

ஒரு தாழ்நீரேறி அல்லது நீரற்ற உப்பு இவற்றுல் ஆன ஒரு படிவால் மூடப்படுகிறது. ஆவியழுத்தம் பூரிதமடைந்த நீரியக் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தைவிட அதிகமாகிவிடின், நீர்த்நல் அல்லது கசிவு (deliquescence) நிகழ்கிறது. அப்போது நீரேறி யின் மேற்பரப்பு பூரிதக்கரைசலின் படிவால் மூடப்பட்டுவிடு விடுகிறது.

மாறு வெப்பநிலை 50° செ-யில் வைக்கப்பட்டிருக்கும் $CuSO_4 \cdot H_2O$ அமைவை எடுத்துக்கொண்டு, அழுத்தத்தை அதிகமாக்கும்போது என்ன நிகழ்கிறது என்பதைக் கவனிப் போம்.

படம் [10·15 (*a*)] - யில் தரப்பட்டுள்ள வரிப்படத்தில் PONML என்ற பிரிவின் வழியாகச் செல்லின் நமக்கு வேண்டிய அழுத்த உயர்வு கிடைக்கிறது. 4·5 மி.மீ அழுத்தத் துக்குக் கீழ், அமைவில நீரற்ற $CuSO_4$, நீரின் ஆவி ஆகியன அடங்கியுள்ளன. $c = 2$ ஆதலாலும் $p=2$ என்பதாலும்



படம் 10·15 (b)

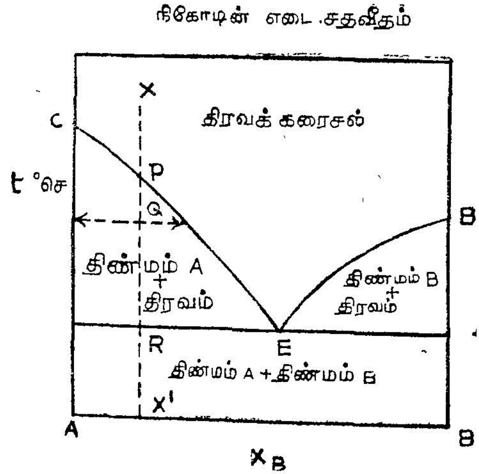
$f = c - p + 2 = 2$ ஆகிறது. வெப்பநிலை மாறுமல் இருக்க வேண்டும் என்பதால் கட்டறுநிலை விதங்களில் ஒன்று குறைந்து விடுகிறது. மேலும் இரண்டாவது திண்மநிலைமை உருவாகாத வரையில் அழுத்தம் மாறுந்தன்மையுடையதாகிறது. நீரின் ஆவியழுத்தம் 4·5 மி.மீ-ஐ அடைந்தவுடன் $CuSO_4 \cdot H_2O$ என்ற ஒற்றை நீரேறி தோன்றுகிறது. இப்போது மாறுந்தன்மை $f = -3 + 2 + 2 = 1$ ஆகக்குறைந்து விடுகிறது. ஆக மாரு வெப்பநிலை 50° செ-யில் அழுத்தம் 4·5 மி.மீ.-இலேயே மாருமல் நிற்கிறது. இது எல்லா நீரற்ற உப்பும் ஒற்றைநீரேறியாக மாறும்வரை நிகழ்கிறது. இம்மாற்றம் புள்ளி *P*-யில் முற்றுப் பெற்றுவிடுகிறது. 50° செ-யில் 4·5 மி.மீ, 33 மி.மீ ஆகிய இரண்டு அழுத்தங்களுக்குமிடையில் எந்த ஓர் அழுத்தத்திலும் ஒற்றை நீரேறி நீரின் ஆவியுடன் தொடர்புகொண்டிருக்க முடியும். படம் [10·15)(*b*)]-ஐ நோக்கின், இந்த உய்வு நிகழும் பரப்பு அல்லது புலம் வெப்பநிலையை எவ்விதம் சார்ந்திருக் கிறது என்பது புலனாகும். $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$ என்ற அமைவின் பிரிகை அழுத்தம் 50° செ-யில் 33 மி.மீ ஆகும். ஒற்றை (mono) நீரேறி மும்மை (tri) நீரேறியாக மாறும் மாற்றம் புள்ளி O-வில் முற்றுப் பெற்றுவிடுகிறது. இந்த மும்மை நீரேறி நிலைப்புத்தன்மை பெற்றுய்யும் பரப்பு 33 மி.மீ முதல் 42 மி.மீ வரை பரந்திருக்கிறது. 42 மி·மீ அழுத்தத்தில் $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ உருவாக ஆரம்பிக்கிறது. இது N-இல் முற்றுப் பெறுகிறது.

$CuSO_4 . 5H_2O$ நிலைப்புத் தன்மை பெற்றுய்யும் எல்லை 42 முதல் 90 மி.மீ வரை பரந்திருக்கிறது. 90 மி.மீ. அழுத்தத்தில், நீரில் $CuSO_4$-இன் பூரிதக்கரைசல் 50° செ வெப்பநிலையில் இருக்கும் போது சமநிலை அழுத்தம் எய்தப்படுகிறது.

திண்ம - திரவச் சமநிலைகள்

எளிய நல்லுருகக் கலவை வரிப்படங்கள்:

இரு ஆக்கக்கூறுகள் அடங்கிய திண்ம-திரவச் சமநிலைகளுக்கான ஓர் எடுத்துக்காட்டு படம் (10·16)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 10·16

திரவங்களாக முழுதும் தமக்குள் கரையக்கூடிய ஆனால் திண்ம-திண்மக் கரைசல் இல்லாத A, B என்ற இரண்டு ஆக்கக் கூறுகளுக்கான எளிய நல்லுருகக் கலவை வரிப்படம்

இவ்வமைவில் திரவங்கள் எல்லாவிகிதசமங்களிலும் இடைகலக்குந்தன்மையன (miscible). மேலும் இதில் கணிசமான திண்ம-திண்மக் கரைதல் ஏதுமில்லை. இவ்வகையில் அடங்கும் வேறுசில எடுத்துக்காட்டுகள் அட்டவணை (10·4)-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டுள்ளன.

X இயைபுடைய ஒரு கரைசலை, சம இயைபுக் கோடு *XX'*-இன் வழியாகக் குளிர்விக்கும்போது நிகழும் ஒழுக்கங்களைக் கவனிப்போம். புள்ளி *P*-ஐ அடைந்தவுடன் தூய திண்மம்

அட்டவணை 10·4

படம் (10·16)-க்கியைந்துள்ள நல்லுருகு வரிப்படம் தரும் சில அமைவுகள்

ஆக்கக் கூறு A	உருகு நிலை °செ.	ஆக்கக் கூறு B	உருகு நிலை °செ.	நல்லுருகு °செ.	நல்லுருகு B-யின் மோல் சதவீதம்
$CHBr_3$	7·5	C_6H_6	5·5	−26	50
$CHCl_3$	−63	$C_6H_5NH_2$	−6	−71	24
பிக்ரிக் அமிலம்	122	TNT	80	60	64
Sb	630	Pb	326	246	81
Cd	321	Bi	271	144	55
KCl	790	AgCl	451	306	69
Si	1412	Al	657	578	89
Be	1282	Si	1412	1090	32

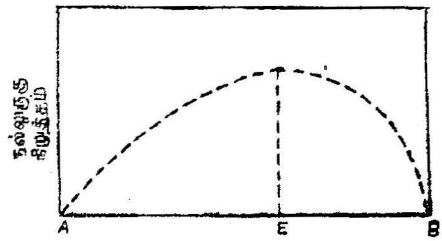
A கரைசலிலிருந்து பிரியத் துவங்குகிறது. இதன் விளைவாக எச்சக் (residual) கரைசல் மற்றொரு ஆக்கக் கூறான *B*-யில் செறிந்துவிடுகிறது. ஆனால் தனது இயைபில் *PE*-யின் வழியாகச் செல்லும்போது குறைந்துகொண்டே வருகிறது. இரு நிலைமைப் பரப்பில் எந்த ஒரு புள்ளி *Q*-விலும் தூய *A*, எச்சக் கரைசல் இரண்டின் ஒப்பீட்டு அளவுகள் முன்போல பிணை கோட்டுத் துண்டுகளின் விகிதங்களால் பெறப்படுகின்றன. புள்ளி *R*-ஐ அடைந்தவுடன் எச்சக்கரைசல், நல்லுருகக் கலவையின் இயைபான *E*-ஐப் பெற்றுவிடுகிறது. மேலும் குளிர்விப்பின், *E*-க்கு இயைந்த ஒப்பீட்டு அளவுகளில் *A*-யும் *B*-யும் கலந்த கலவை ஒரே நேரத்தில் வீழ்படிவாகிறது.

ஒரு மாறு அழுத்த வரிப்படத்தில், நல்லுருகப்புள்ளி ஒரு மாறித்தன்மையற்ற புள்ளியாகும்; ஏனெனில் மூன்று நிலைமைகள் அங்கு சமநிலையில் இருக்கின்றன. இங்கு

$f = c - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - 3 = 1$. மேலும் இந்த ஒரு கட்டறு நிலை விதமும் மாறா அழுத்த நிபந்தனைக்குப் பயன் பட்டுவிடுகிறது.

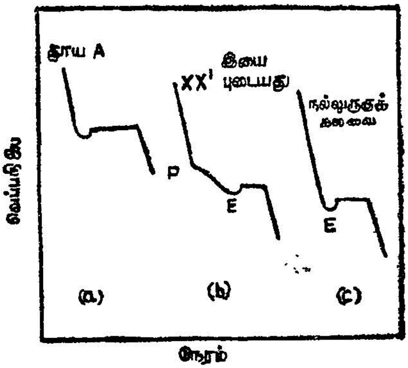
குளிர்விக்கும் வளைவுகள் (Cooling Curves)

திண்ம - திரவ அமைவுகளின் பரிசோதனை வழி ஆய்வுகளுக்கு; குளிர்விக்கும் வளைவு முறை மிகவும் பயனளிக்கும் ஒன்றாகும். இம்முறையில் ஓர் இரு-ஆக்கக் கூறு அமைவு, ஓர் ஒருபடித்தான உருக்கு கிடைக்கும்வரை சூடாக்கப்படுகிறது. ஒரு வெப்ப இணை (thermocouple) அல்லது வெப்பநிலையைத் துல்லியமாக அளக்கும் ஏதேனும் ஒரு சாதனம் அத்திரவத்தில் அமிழ்த்தி வைக்கப்படுகிறது. அமைவை மெதுவாகக் குளிர வைத்து ஒழுங்கான கால இடைவெளிகளில், அமைவு அவ்வப் போது பெறும் வெப்பநிலைகள் பதிவு செய்யப்படுகின்றன. படம் (10·16)-இல் தரப்பட்டுள்ளவை போன்ற வரிப்படங் களுக்குப் பெறும் குளிர்விக்கும் வளைவுகளுக்கான எடுத்துக் காட்டுகள் படங்கள் (10·17), (10·18)-இல் தரப்பட்டுள்ளன.



படம் 10·17

தூய A-வுக்கான வளைவு a, A-யின் உருகு நிலை எய்தப்படும் வரை படிப்படியான இறக்கத்தைக் காட்டுகிறது. பின்னர் திண்ம A-வும் திரவ A-வும் இரண்டும் இருக்கும் வரை அது முழுக்கத் தட்டையாகிவிடுகிறது. அதன்பின் எல்லாத் திரவமும் உறைந்த பின்னரே மீண்டும் இறங்கத் துவங்குகிறது. சம இயைபுக்கோடு XX'-இன் வழியாகக் குளிர்விக்கும்போது நாம் பெறும் வளைவு b-யால் தரப்படுகிறது. ஒருபடித்தான உருக்கைக் குளிர்விக்கும்போது பெறும் இறக்கம், P-புள்ளிக் கியைந்தவெப்ப நிலையை அணுகும்போது திடீரெனச் செங்குத்துத் தன்மையில் குறைந்துவிடுகிறது. இந்நிலையில் கரைசலிலிருந்து முதன் முதல் திண்மம் பிரியத் துவங்குகிறது. இவ்வாறு வளைவின் சாய்வு திடீ ரென மாறுவதன் காரணம், A திண்மமாகும்போது உருகுதலின் உள்ளுறை வெப்பம் வெளிவிடப்படுவதாகும். இந்த இறக்கம்



படம் 10·18

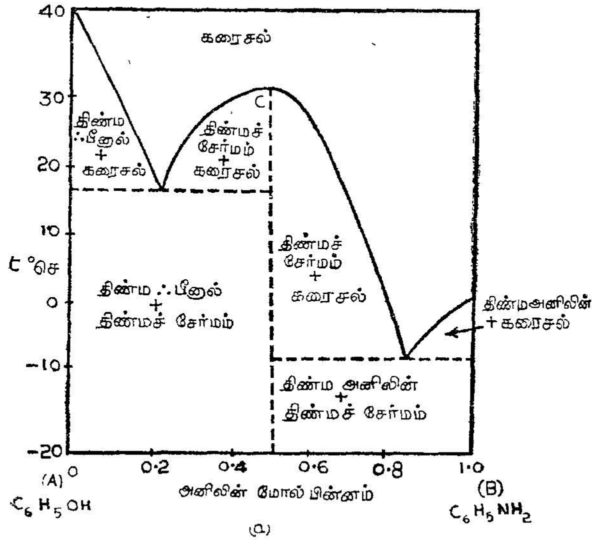
படம் (10·16)-இல் உள்ள எளிய நல்லுருகுக் கலவையின் பல்வேறு இயைபுகளுக்குகந்த குளிர்விக்கும் வளைவுகள்

பின்னர் மேலும் படிப்படியாக நிகழ்ந்து நல்லுருகு வெப்ப நிலை எய்தப்பெறும்வரை தொடர்கிறது. பின்னர் இக் குளிர்விக்கும் வளைவு முழுதும் தட்டையாகி விடுகிறது. இதன் காரணம், மாருத ஒட்டுமொத்த அழுத்தத்தில், ஒற்றை ஆக்கக் கூறின் உருகுநிலை போல, இரட்டை ஆக்கக்கூறு அமைவின் நல்லுருகு நிலையும் ஒரு மாறித்தன்மையற்ற புள்ளியாக இருப்பதாகும். அமைவின் துவக்கத் தேர்வு இயைபும், நல்லுருகக் கலவை இயையும் ஒன்ருகவே இருந்துவிடின், வரையப்படும் குளிர்விக்கும் வளைவு படம் [10·18(c)]-யில் காட்டப்பட்டதுபோல் இருக்கும். நல்லுருகு வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாரு வெப்ப நிலைக் காலவரம்பு நல்லுருகுநிலை நிற்கும் நேரம் (eutectic halt) எனப் படுகிறது. நல்லுருகு நிலை இயைபு பெற்ற உருக்கிற்கு (melt) இந்தக் காக்கும் நேரத்தின் அளவு உச்சமாகிறது. ஒவ்வொரு குளிர்விக்கும் வளைவு நிர்ணயமும், TX வரிப்படத்தில் நல்லுருகு வெப்பநிலையைத் தவிர, சாய்வில் முதன் முதல் நிகழும் திருப்பத்தைக் குறிக்கும் மற்ருெரு புள்ளியையும் தருகிறது. இம் முறையில், முழு வரிப்படத்தையும் நாம் உருவாக்கிவிடலாம்.

சேர்மங்கள் உருவாதல்
(Compound Formation)

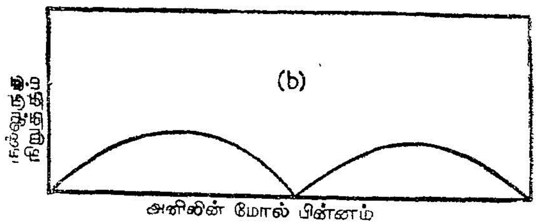
அனிலின், ஃபீனல் இரண்டையும் சம மோலர் விகிதங் களில் எடுத்துக்கொண்டு, அக்கலவையை உருக்கிக் குளிர்விக் கும்போது ஓர் அறுதியான (definite) சேர்மம் $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$

உருவாகிறது. தூய ஃபீனல் 40° செ-யிலும், தூய அனிலின் 6·1° செ-யிலும் உருகுகின்றன. இவ்வமைவுக்கான முழுமையான TX வரிப்படம் படம் (10·19)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இது



படம் 10·19

இடை மூலக்கூற்றுச் சேர்மம் உருவாதலை விளக்கும் ஃபினல் - அனிலின் அமைவு



இம்மாதிரி அமைவுகளுக்கான ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டாகும். இவை எல்லாவற்றிலும், நிலையான சேர்மங்கள் திண்ம நிலைமையில் பெறப்படுகின்றன. இத்தகைய வரிப்படத்தைப் பயிலுவதற்கு ஒரு வசதியான வழியைப் பின்பற்றலாம். இதனை இரண்டு தனித்தனி எளிய நல்லுருகு அமைவுகளின் வரிப் படங்களை அடுத்தடுத்து வைக்கும்போது பெறப்படும் ஓர் இணை வரிப்படமாகக் கருதலாம். அப்போது பாதிப்படம்

ஃபீனல்-சேர்ம அமைவுக்கான வரிப்படமாகவும, மறுபாதி சேர்ம-அனிலின் அமைவுக்கானதாகவும் கருதப்படும். பல்வேறு பரப்புக்கியைந்த நிலைமைகள் படத்தில் குறிப்பிட்டுக்காட்டப் பட்டுள்ளன.

புள்ளி *C*-ஐப் போன்ற ஓர் உச்சநிலை, ஓர் ஓரியைபு உருகு நிலை பெற்ற சேர்மம் உருவாதலைக் குறிப்பிட்டுக் காட்டுகிறது. ஏனெனில், $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ என்ற இயையைப்பெற்ற ஒரு திண்மத்தை 31° செ-க்கு நாம் சூடுபடுத்தினல் அது ஒத்த இயைபுடைய திரவமாக உருகக் காணலாம். ஓரியைபு உருகு நிலை கொண்ட சேர்மங்களை, குளிர்வித்தல் வளைவின் மூலம் நாம் எளிதில் கண்டு பிடித்துவிடலாம். சேர்மத்தின் இயை பைப்பெற்ற ஒரு திரவத்திற்கு நல்லுருகுநிலை நிற்கும் நேரம் ஏதும் இருப்பதில்லை. இது எல்லாவிதங்களிலும் ஒரு தூய்மை யான ஒற்றை ஆக்கக்கூருக நடந்து கொள்கிறது.

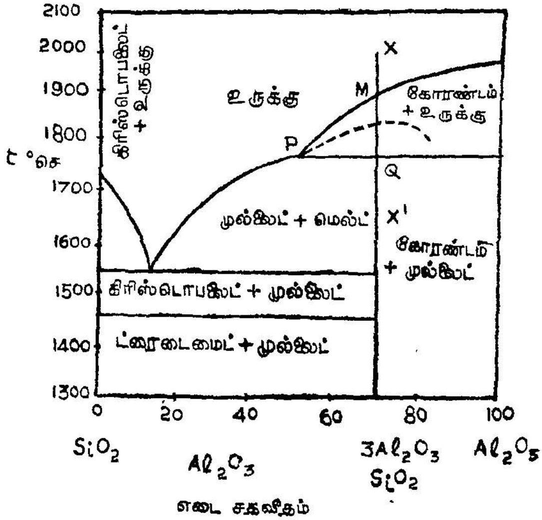
ஓரியைபில்லா உருகுநிலைகள் (Incongruent Melting Points) கொண்ட திண்மச் சேர்மங்கள்

சில அமைவுகளில், திண்மச் சேர்மங்கள் உருகும் போது ஒரே இயைபுடைய திரவங்கள் பெறப்படுவதில்லை; மாருக உருகுவதற்குமுன்பேயே அவை சிதைந்து விடுகின்றன. இதற் கான எடுத்துக்காட்டு சிலிகா - அலுமின (silica - alumina) அமை வாகும். இது படம் (10·20)–இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இது $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ என்ற இயையுள்ள ஒரு சேர்மத்தைத் தன்னுள் பெற்றிருக்கும். இது முல்லைட் (mullite) எனப்படுகிறது.

நாற்பது சதவீதம் Al_2O_3 பெற்றுள்ள ஓர் உருக்கைத் தயாரித்து அதனை மெதுவாகக் குளிர்வித்தால், ஏறத்தாழ 1780° செ-க்கு அருகில் திண்ம முல்லைட் பிரியத்துவங்குகிறது இத் திண்மச் சேர்மத்தில் சிறிதளவைப் பிரித்து மீண்டும் சூடாக்கினல், (*XX'* என்ற கோட்டின் வழியாகச் செல்லும் போது) அது 1800° செ-யில் சிதைகிறது. அப்போது திண்ம கோரண்டமும் (corundum) *P* என்ற இயைபைப் பெற்ற திரவ உருக்கும் நமக்குக் கிடைக்கின்றன. ஆக

$$3Al_2O_3 .\ SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + \text{கரைசல்}$$

என்ருகிறது. இத்தகைய மாற்றம் ஓரியைபில்லா உருகுதல் எனப்படுகிறது. ஏனெனில் உருகிவரும் திரவத்தின் இயைபு, திண்மத்தின் இயைபிலிருந்து வேறுபட்டிருக்கும்.



படம் 10·20

சுற்றுருகுநிலை தரும் அமைவு

P எனும்புள்ளி ஓரியைபில்லா உருகுநிலை அல்லது உருகுத் தோராய நிலை அல்லது சுற்றுருகு நிலை (peritectic point) என்றழைக்கப்படுகிறது. இப்பெயர்கள் இப்புள்ளிக்கு எவ்வளவு தூரம் பொருந்தி நிற்கின்றன என்பது, $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ என்ற இயைபுடைய ஒரு கரைசலை *XX'*-இன் வழியாகப் படிப்படியாகக் குளிர்விக்கும் போது நிகழும் நிகழ்ச்சிகளைக் கவனிப்பின் நன்கு புலனாகும்.

M எனும் புள்ளியை எய்தியவுடன், உருக்கிலிருந்து திண்ம கோரண்டம் (Al_2O_3) பிரியத் தொடங்குகிறது. ஆகவே இதன் இயைபு SiO_2-வில் செறிவு மிக்கதாகிவிடுகிறது. இது *MP* எனும் கோட்டின் வழியாக இறங்குகிறது. *P*-யில் உருகுத் தோராய நிலைக்குக்கீழ் வெப்பநிலை குறைந்துபடின், திரவம்+ கோரண்டம்→முல்லைட் என்ற மாற்றம் நிகழ்கிறது. பிரிந்த Al_2O_3 சுற்றியுள்ள உருக்குடன் வினைபுரிந்து முல்லைட் சேர்மத்தை உருவாக்குகிறது. *Q* என்ற ஒரு புள்ளியில் எடுக்கப்பட்ட மாதிரி ஒன்றை நாம் சோதனை செய்யின், திண்மம் இரண்டு நிலைமைகளைப் பெற்றிருப்பதைக் காணலாம். ஒன்று உட்பகுதியில் உள்ள கோரண்டம், மற்றது முல்லைட்-ஆல் சூழப்பட்ட மேற்படிவு. இத்தகைய தனித்தன்மை வாய்ந்த

தோற்றத்தால்தான் இதற்கியைந்த வெப்பநிலை உருகுநிலை நேராய நிலை அல்லது சுற்றுருகுநிலை என்றழைக்கப்பட்டது.

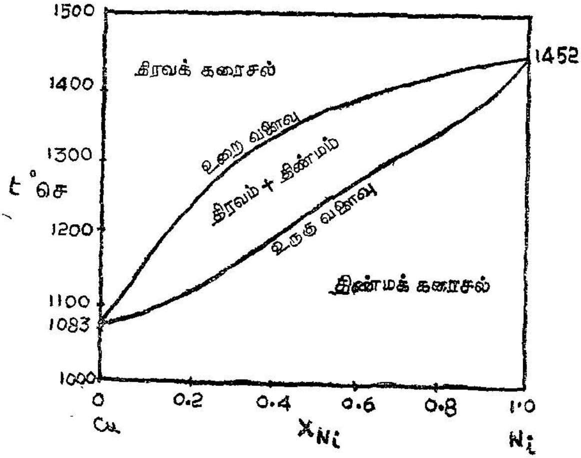
திண்மக் கரைசல்கள்
(Solid Solutions)

படிநிலைச் சமநிலைகள் கோட்பாட்டில், திண்மக் கரைசல்கள் மற்ற வகைக் கரைசல்களைவிட எவ்விதத்திலும் வேறுபட்டவையல்ல. இவை ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆக்கக்கூறுகள் கொண்ட திண்ம நிலைமைகள்; அவ்வளவே. படிநிலைவிதி, அமைவில் ஈடுபட்ட படிநிலைகளின் வகையைப் பொறுத்து எவ்வகை வேறுபாட்டையும் சுட்டிக்காட்டுவதில்லை. அது, எத்தனை நிலைமைகள் அடங்கியுள்ளன என்பதை மட்டுமே கவனிக்கிறது. ஆகவே இதுவரை நாம் விவரித்த மாதிரி, திரவ-ஆவி, திரவ-திரவ அமைவுகளுக்குகந்த திண்ம - திரவ, திண்ம-திண்ம அமைவுகள் உள்ளன.

அமைப்பு வழியாக நோக்கும்போது, இரண்டு வகையான திண்மக்கரைசல்களை நாம் பகுத்தறியலாம். ஒரு பதிலீட்டு (substitutional) திண்மக்கரைசல் என்பது, படிக அமைப்பில், கரைப்பான் அணுக்களுக்கு அல்லது தொகுதிகளுக்குப் பதிலாக கரைபொருள் அணுக்கள் அல்லது அணுத் தொகுதிகள் பதிலிடப்படுவதால் பெறப்படும் கரைசல் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, நிக்கல் ஒரு முகமைய (face centred) கனசதுர அமைப்புடையது; இவற்றில் சில நிக்கல் (nickel) அணுக்களை எந்த ஒரு விதிமுறையுமின்றி காப்பர் (copper) அணுக்களால் பதிலிடின் ஒரு திண்மக்கரைசல் கிடைக்கும். இவ்வாறு ஒரு தொகுதிக்குப் பதிலாக மற்றொரு தொகுதியைப் பதிலிடுவது, இவ்விரு தொகுதிகளும் ஒரே அளவைப் பெற்றிருந்தால்தான் சாத்தியமாகும். இரண்டாவதான உள்ளீட்டுத் (interstitial) திண்மக் கரைசல் என்பது, கரைபொருள் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் கரைப்பானின் படிக அமைப்பில் உள்ள இடைவெளிகளில் பொதிந்து விடுவதால் விளைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நிக்கல் அமைப்பில் உள்ள வளைகளில் (holes) எண்ணற்ற கரியணுக்கள் அமர்ந்துகொள்ளலாம். இத்தகைய நிலைமை, கரைப்பான் அணுக்களுடன் ஒப்பிடும்போது கரைபொருள் அணுக்கள் அளவில் சிறியதாக இருந்தால்தான் கணிசமான அளவு உருவாகும்.

தொடர்ச்சியான திண்மக் கரைசல்கள் வரிசையை உருவாக்கும் வகைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு, காப்பர்-நிக்கல்

[படம் (10·21)]-அமைவாகும் கான்ஸ்டான்டைன் (constantine) (60 Cu, 40Ni) மோனெல் (monel) (60 Cu, 35 Ni, 5Fe) போன்ற



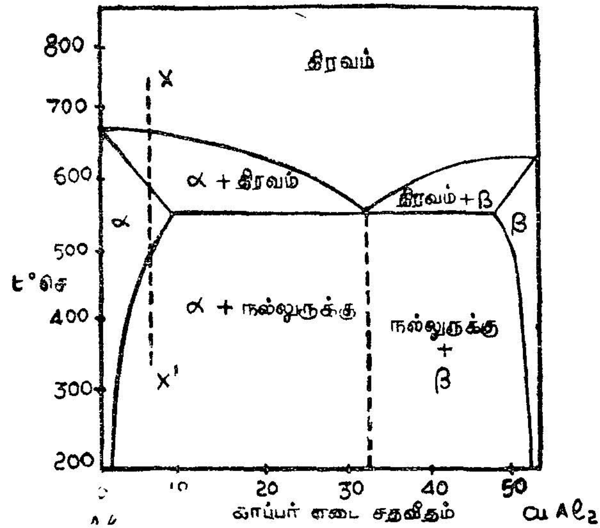
படம் 10·21

காப்பர் - நிக்கல் அமைவு - திண்மக் கரைசல்களின் ஒரு தொடர் வரிசை

முக்கியமான தொழில்முறை உலோகக் கலவைகள் (industrial alloys) இவ்வகைப்பட்ட திண்மக் கரைசல்களே.

வரம்புடைய திண்ம - திண்மக் கரைதிறன் (Limited solid-solid solubility)

இடை உலோக (intermetallic) அமைவுகளுக்கு படம் (10·22)-இல் உள்ள எளிய நல்லுருகக் கலவை வரிப்படம் ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டே. என்றாலும், அநேக நேர்வுகளில் கரைதிறன் இடைவெளி, முழுப்படத்தின் குறுக்கும் பரந்து நிற்கிறது. பொதுவாக இந்த இடைவெளியும் கூட தாழும் வெப்பநிலைக்கியைந்து கணிசமான அளவில் உயருகிறது. இவ்வமைவுக்கான எடுத்துக்காட்டான அலுமினியம்-காப்பர் அமைவு படம் (10·22)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. தூய அலுமினியத்திலிருந்து இடை உலோகச் சேர்மம் Cu Al_2 வரை உள்ள பகுதி மட்டுமே படத்தில் உள்ளது. அலுமினியத்தில் காப்பர் கரைந்துவரும் திண்மக் கரைசல் α நிலைமை எனவும், $CuAl_2$ சேர்மத்தில் அலுமினியம் கரைந்து வரும் திண்மக் கரைசல் β நிலைமை எனவும் அழைக்கப்படுகிறது.



படம் 10·22

அலுமினியம் – காப்பர் அமைவு வரிப்படத்தின் ஒரு பகுதி.
6 சதவீதம் வரை காப்பர் அடங்கிய கலவைகள்
‘முதுமையில் முற்றுதல்’ உறுகின்றன.

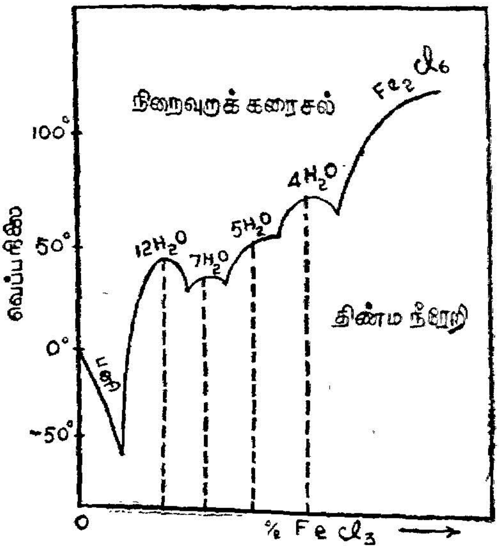
உலோகக் கலவைகளின் முதுமையில் முற்றுதல் (age hardening) எனும் நிகழ்வு, திண்மக் கரைசல்களில் கரைதிறன் இடைவெளி வெப்பநிலையைப்பொறுத்து மாறும் விதத்திலிருந்து விளக்கப்படுகிறது. ஏறத்தாழ 4% காப்பரும் 96% அலுமினியமும் அடங்கிய ஓர் உருக்கை XX'-இன் வழியாகக் குளிர்விப்பின் அது முதலில் ஒரு திண்மக்கரைசல் α-வாக உறைகிறது. இது மென்மையும், கம்பியாகும் தன்மையும் கொண்டது. இதனை மிகவேகமாக அறை வெப்பநிலைக்குக் குளிர்வித்துவிடின் அது சிற்றுறுதி நிலையை (metastable state) எய்திவிடுகிறது. திண்மநிலையில் விளையும் மாற்றங்கள் பொதுவாக மந்தமானவை; எனவே சிற்றுறுதி நிலையில் உள்ள கரைசல் சற்று நேரம் அவ்வாறே இருக்கும். என்றாலும் அது நிலையான நிலைமைக்கு மெதுவாக மாற்றமுறுகிறது. இறுதியில் திண்மக்கரைசல் α-வும் திண்மக்கரைசல் β-வும் சேர்ந்த இரு நிலைமைகள் சேர்ந்த கலவை நமக்குக் கிடைக்கிறது. இந்த இரு நிலைமை உலோகக் கலவை, ஒரு படித்தான உலோகக் கலவை α-வைவிட மிகக் குறைந்த ப்ளாஸ்டிக் தன்மையுடையது. முற்றுதலின் உண்மையான வழிமுறை இன்னும் முழுமையாகப் புரிந்துகொள்ளப்படவில்லை; ஆனால் இது ஒற்றை நிலைமையிலிருந்து இரட்டை நிலைமை

உலோகக் கலவைக்கு நிகழும் மாற்றத்துடன் எப்போதும் இணைக்கப்பட்டிருக்கும்.

இதுவரை இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளால் ஆன அமைவுகளே விவரிக்கப்பட்டன. இதே போல மூன்று ஆக்கக்கூறுகள் கொண்ட அமைவுகளுக்கும் வெப்ப இயக்கஇயலும் படிநிலை விதியும் நிறைவான முறையில் பொருந்திப் பயனளிக்கின்றன.

$FeCl_3$-H_2O அமைவு

ஓரியல்பு உருகுநிலை உடைய உப்பு நீரேறிகள் ஈடுபட்டுள்ள தெரிந்த அமைவுகளுள் மிகவும் முக்கியமானது ஃபெர்ரிக் க்ளோரைடு-நீர் அமைவாகும். இதன் படிநிலை வரிப்படம் படம் (10·23)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. நான்கு நிலையான நீரேறிகள் இதுவரை அறியப்பட்டிருக்கின்றன. அவை $Fe_2Cl_6.\ 12H_2O$, $Fe_2Cl_6.\ 7H_2O$, $Fe_2Cl_6.\ 5H_2O$, $Fe_2Cl_6.\ 4H_2O$ என்பன. ஒவ்வொருநீரேறியும் ஓர் அறுதியான (ஓரியையுள்ள) உருகுநிலையைப்பெற்றிருக்கும் என்பது படத்திலிருந்து நன்கு விளங்குகிறது. இவ்வெப்ப நிலைகளை இன்னொரு விதமாகவும் அழைக்கலாம். அதாவது அவை, நீரேறிகளின் பூரிதக் கரைசல், திண்மநிலைமை பெற்றுள்ள அதே இயைபைப் பெறக்கூடிய வெப்பநிலைகள் ஆகும்.



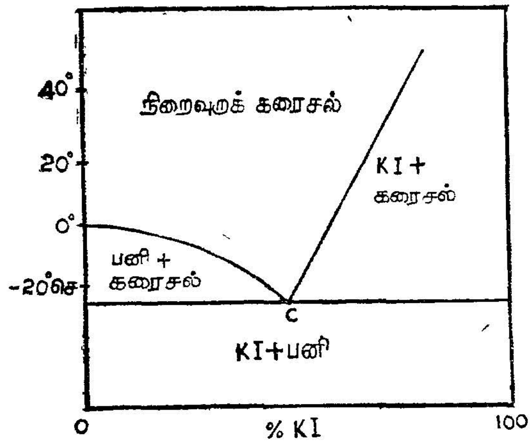
படம் 10·23

ஓரியல்பு உருகுநிலை உடைய உப்பு நீரேறிகள் ($FeCl_3 - H_2O$)

உறை கலவைகள்

ஓர் உப்பும் நீரும் ஈடுபட்ட அமைவின் பண்புகளுக்கும், இரண்டு உலோகங்கள் அல்லது இரு உப்புகள் போன்றவை அடங்கிய இரட்டை அமைவின் குணங்களுக்கும் அடிப்படை வேறுபாடுகள் ஏதும் இல்லை என்றாலும், முதலில் குறிப்பிட்ட அமைவு பற்றிச் சற்று சிறப்பான கவனம் செலுத்துதல் நல்லது. அநேக உப்பு அமைவுகளை முற்றிலும் ஆயமுற்படும்போது ஒரு குறைபாடு அத்தகைய ஆய்வுக்குத் தடையாக இருக்கிறது என அறிகிறோம். அதாவது உப்பின் உருகுநிலை, கரைசலில் உள்ள நீரின் மாறுதானப்புள்ளியைவிட அதிகமாக இருக்குமளவுக்கு உயர் மதிப்புடையதாகிறது. இதன் விளைவாக, இரு ஆக்கக்கூறு அமைவுகளை இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளின் உருகு நிலைகள் வரையிலும் பின்பற்றிச் சென்று பயில இயலாமற் போய்விடுகிறது. என்றாலும், நீரின் ஆவியாதலைத் தடுப்பதற்காக, உயர் அழுத்தங்களில் ஆய்வதன் மூலம் இவற்றின் முழுப் படிநிலை வரிப் படங்களும் பெறப்பட்டிருக்கின்றன.

படம் (10·24)-இல் பொட்டாசியம் அயொடைடு - நீரின் சமநிலை வரிப்படம் காட்டப்பட்டுள்ளது. நாம் ஆயும் நேர்வு



படம் 10·24

பொட்டாசியம் அயொடைடு+நீர் அமைவு

களின் ஒரு பொதுவான மாதிரியையே இது குறிப்பிடுகிறது. எனினும் பொட்டாசியம் அயொடைடின் உருகுநிலை வலக்

கோடியில் பெறப்படவில்லை. *AC*-யின் வழியாக, பனி, பொட்டாசியம் அயொடைடு கரைசலிலிருந்து பிரிகின்றது. எனவே இவ்வளைவு கரைசல்களின் உருகு நிலைகளைக் குறிப்பிடுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது; மாறாக *BC*-ஐ பொட்டாசியம் அயொடைடின் கரைதிறன் வளைவாக (solubility curve) எடுத்துக் கொள்ளலாம்; ஏனெனில் திண்மம், உப்புடன் பூரிதமடைந்துள்ள கரைசல்களுடன் சமநிலையில் இருக்கிறது என வெளிப்படையாகக் காணலாம்.

CB என்ற வளைவு மற்றதுடன் ஒப்பிடும்போது மிகவும் செங்குத்தாக உயருகிறது. இதன்படி பொட்டாசியம் அயொடைடின் கரைதிறன், வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மிக மெதுவாகவே உயர்வதைக் காணலாம். கரைதிறன், வெப்பத்தைப் பொறுத்து மாறும் விதம், உப்பின் தன்மையையும் கரைப்பானின் இயல்பையும் கூடப்பொறுத்திருக்கிறது.

உறைநிலை, கரைதிறன் வளைவுகள் *C*-யில் சந்திக்கின்றன. இது நல்லுருகு நிலைப்புள்ளியைக் குறிக்கிறது. இங்கு $-23°$ செ-யில் பனி, பொட்டாசியம் அயொடைடு இரண்டும் கரைசலிலிருந்து திண்மமாக வீழ்படிகின்றன. இதுவே வளிமண்டல அழுத்தத்தில் பொட்டாசியம் அயொடைடின் ஒரு நீரியக் கரைசல் உய்யக்கூடிய மிகத்தாழ்ந்த வெப்பநிலையாகும். எல்லாக் கரைசல்களையும் குளிர்விக்கும்போது இந்தப் புள்ளியில், ஒரு வெப்பநிலை நிறுத்தம் விளையும். இது திரவப்படிநிலை மறையும்வரை இருக்கும். பின்னரே, வெப்பநிலை மேலும் குறைய ஆரம்பிக்கும்.

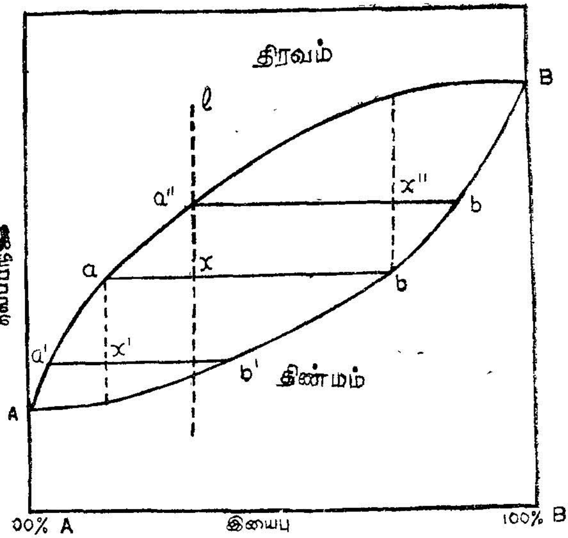
மேலே கண்டவாறு, நல்லுருகுக் கலவை பெற்றுள்ள அதே இயைபைப்பெற்ற ஓர் அமைவு ஒரு மாறு வெப்பநிலையில் உறைவதால், இப்புள்ளியில் திண்மமாகப்படியும் உப்பு-நீர்க் கலவை முதலில் ஓர் அறுதியான சேர்மம், அதாவது ஓர் உப்பு நீரேறி எனக் கருதப்பட்டது. ஆனால் திண்மத்தின் அடர்த்தி, கரைதல் வெப்பம் போன்ற இயற்பியல் பண்புகள் இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளின் அத்தகைய பண்புகளின் சராசரியாகவே இருந்தன. இது அப்பொருள் ஒரு கலவைதானே யொழிய சேர்மம் அல்ல எனக் காட்டியது. ஏனெனில் அது ஒரு சேர்மமாக இருப்பின், பெறப்பட்ட உண்மையான மதிப்புகள், சராசரி மதிப்புகளிலிருந்து பெரிதும் வேறுபட்டிருக்கும். மேலும், பெறப்பட்ட நல்லுருகுத் திண்மத்தை நுண்ணோக்கியின் வழியாகப்பார்த்தால், பனி, உப்பு இவற்றின் தனித்தனிப் படிகங்கள் நன்கு புலப்பட்டன.

எனவே நல்லுருகுநிலையில் பிரிந்துவரும் திண்மம் ஓர் உறை கலவையே, சேர்மம் அல்ல என்பது நன்கு தெளிவாகிறது.

பின்னப் படிகமாக்கல்
(Fractional Crystallisation)

இரண்டு ஆக்கக்கூறுகள் திண்மக்கரைசல்களை உருவாக்காத போது, இரண்டு ஆக்கக்கூறுகளையும் பின்னப்படிகமாக்கல் முறையில் பிரித்தெடுக்க இயலாது; அவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்று முதலில் படிகமாகி நீக்கப்பட்டுவிடும்; ஆனால் இரண்டையும் ஒரு கலவையிலிருந்து பிரிக்கமுடியாது.

எனினும், அமைவு தொடர்ச்சியான ஒரு திண்மக்கரைசல் வரிசையைத்தருமாயின், எல்லாக் கலவைகளின் உறைநிலைகளும் தூய ஆக்கக்கூறுகளின் உறைநிலைகளுக்கிடையில் அமைந்திருப்பின், பின்னப்படிகமாக்கல் மூலம் பிரித்தெடுத்தல் இயலும். இது, இவ்வமைவுக்கியைந்த திரவ-வாயு அமைவில் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் ஆக்கக்கூறுகளைப் பிரித்தெடுத்தல் போன்றது.



படம் 10·25

திண்மக் கரைசல்களின் பின்னப் படிகமாக்கல்

படம் (10·25) – இல் திரவம் l-ஐ x வரை குளிர்வித்தால், அது திரவ a-வும் திண்ம b-யும் பெரும்பாலும் சமஅளவில்

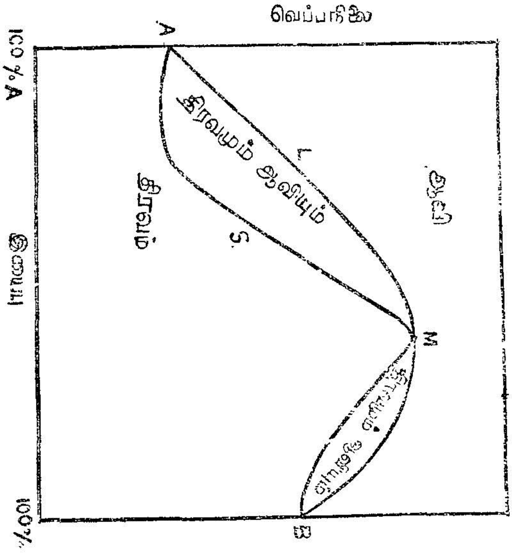
கலந்த ஒரு கலவையைப் பெற்றிருக்கும். முந்தையதில் A அதிகமாகவும், பிந்தையதில் B அதிகமாகவும் இருக்கும். இவற்றின் அளவு தொடக்கக் கலவையில் இருப்பதைவிட அதிகமானதாக இருக்கும். படிவு a-வைப் பிரித்து x' வரை குளிர்விப்பின், அதில் திரவ a'-உம் திண்ம b'-உம் ஏறத்தாழச் சமஅளவு கலந்திருக்கும். இம்முறையில் பெரும்பாலும் தூய்மை யான A விரைவில் பெறப்படும்.

இதேபோலத் திண்மம் b-யைப் பிரித்து உருக்கிப் பின்னர் x'' வரைக் குளிர்விக்கும்போது, அமைவு திரவம் a''-உம், திண்மம் b''-உம் கலந்ததாக இருக்கும். இச்செயல்முறையை அத்திண்மத்தைக்கொண்டு திரும்பத்திரும்ப நிகழ்த்தின், ஓரிரு மறுபடிகமாக்கல்களுக்குப் பிறகு பெரிதும் தூய்மையான B நமக்குக் கிடைக்கிறது.

ஒருமித்த உள்ளமைப்புகள் கொண்ட பொருள்களும், நெருங் கிய தொடர்புடைய தனிமங்களும் பொதுவாகத் திண்மக் கரைசல்களைத் தருகின்றன. சில எடுத்துக்காட்டுகளாவன: கோபால்ட்(cobalt) - நிக்கல், கோல்ட், (gold) - சில்வர் (silver); கோல்ட் - பிளாட்டினம் (platinum) சில்வர் குளோரைடு - சோடியம் குளோரைடு, (AgCl-NaCl) லெட் குளோரைடு - லெட் புரோமைடு, ($PbCl_2$-$PbBr_2$), நாஃப்தலின் - β - நாஃப்தால் (naphthalene -β- naphthol) போன்றவையாகும்.

சில சமயங்களில் திரவம், திண்மம் ஆகிய இரண்டிற்குமான வளைவுகள், கிடைமட்டமாகவும் ஒன்றின் மீது ஒன்று பொருந்து மாறும் உள்ள இரு கோடுகளாகவே ஆகிவிடும். ஓர் எடுத்துக் காட்டு: d - , l - போர்னியால்கள் (borneols) சேர்ந்த கலவை.

வேறு சில சமயங்களில் ஒவ்வோர் ஆக்கக்கூறும், மற்றதன் உறைநிலையை உயர்த்துகின்றன. இதனால் திரவத்திற்கான, திண்மத்திற்கான வளைவுகள் ஓர் உச்சத்தில் சந்திக்கின்றன [படம் (10·26)]. இப்புள்ளியில் (M), சமநிலையில் உள்ள திண்ம மும் திரவமும் ஒரே இயைபைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஆகவே திரவக் கரைசலும், திண்மக் கரைசலும், ஒரு தூய பொருளைப் போல ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் முறையே உறையவும் உருகவும் செய்கின்றன. கலவையைப் பின்னப்படிகமாக்கல் முறையில் பிரித்தறிய மேற்கொள்ளும் எம்முயற்சியும் பய னளிக்காது; இது, தொடக்க இயைபு A-வுக்கும் M-க்கும் இடையில் இருப்பின், A-யை நெருங்கும் ஒரு திரவ நிலைமை

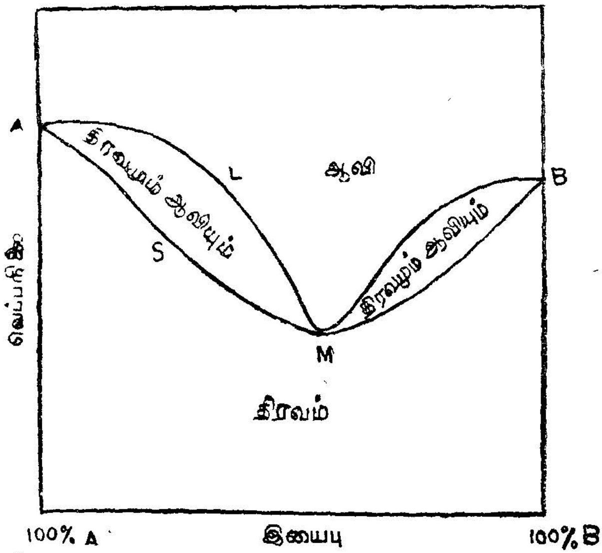


படம் 10·26

உச்ச உருகுநிலை காட்டும் திண்மக் கரைசல்கள்

யைத் தருவதிலும், அவ்வாறன்றித் தொடக்க இயைபு B-க்கும் M-க்கும் இடையில் இருப்பின், B-யை நெருங்கும் ஒரு திரவ நிலைமையைத் தருவதிலும் கொண்டு விட்டுவிடும்; திண்மத்தின் இயைபு எப்போதும் M-ஐ நெருங்குவதாகவே அமையும். இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு: d-, l- கார்வாக்சைம்கள் (carvoximes) சேர்ந்த கலவை.

இன்னும் சில சமயங்களில் உறைநிலை வளைவுகள் இரண்டும் ஒரு தாழ்நிலைப் புள்ளியில் (M-இல்) சந்திக்கின்றன [படம் (10·27)]. மற்ற நேர்வுகளைப் போல, இங்கு திரவத்திற்கான வளைவு மேலிருக்கும். இப்புள்ளியில் திண்மமும் திரவமும் ஒரே இயைபைப் பெற்றிருக்கும். திண்மமும் ஒரு குறிப்பிட்ட இயைபைப் பெற்ற கரைசல். ஆனால் இதில் உள்ள A, B-யின் அளவுகள் வேதிச் சமன்பாட்டு வழி விகிதமுடையனவல்ல; இது ஒரு சேர்மமாயிருந்தால்தான் இது சாத்தியமாகும். A-வும் B-யும் சேர்ந்த இத்தகைய கலவையைப் பின்னப் படிகமாக்கினால், திண்மநிலைமை தூய A-வையோ அல்லது தூய B-ஐயோ நெருங்கும். இது தொடக்க அமைவின் இயைபைப் பொறுத்ததாகும்; ஆனால் திரவத்தின் இயைபு தாழ்நிலை உறைநி



படம் 10·27

தாழ் உருகுநிலை காட்டும் திண்மக் கரைசல்கள்

யுடைய கலவையினுடையதையே நெருங்கும். இவ்வகைக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகளாவன: காப்பர்-மேங்கனீஸ்(manganese), காப்பர்-கோல்ட், மேங்கனீஸ்-நிக்கல், கோபால்ட் - மேங்கனீஸ் பொட்டாசியம் க்ளோரைடு-பொட்டாசியம் ப்ரோமைட் (KCl-KBr) *p*-க்ளோரோ ஐயொடோ (p-chloroiodo)-*p*-டைக்ளோரோ பென்சீன் (p-dichllorobenzene) போல்வன.

11. வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி

மூன்றும் விதிக்கான அவசியம்

முந்தைய அத்தியாயத்தில் சுட்டிக் காட்டியவாறு, ஒரு வினைக்கான ΔS°-ஐ வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து மட்டும் கணக்கிட முடியுமென்றால்,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \qquad (11{\cdot}1)$$

என்ற தொடர்பிலிருந்து ΔG°-ஐ மதிப்பிடக்கூடும். எடுத்துக் காட்டாக,

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{2H_2} = \underset{(\text{வா})}{CH_4} \qquad (11{\cdot}2)$$

என்ற வினைக்கான ΔG°_{298} -ஐக் கணக்கிட முற்படுவதாகக் கொள்வோம்.

இதற்கான ΔH°-ஐப் பின்வருமாறு எளிதில் கணக்கிடலாம்,

$$\underset{(\text{வா})}{CH_4} + \underset{(\text{வா})}{2O_2} = \underset{(\text{வா})}{CO_2} + \underset{(\text{திர})}{2H_2O}\ ; \quad \underset{\text{மீதேனின் எரிதல்}}{\Delta H^{\circ}} \qquad (11{\cdot}3)$$

$$\underset{(\text{வா})}{CO_2} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{O_2}\ ; \quad \underset{\text{கார்பனின் எரிதல்}}{-\Delta H^{\circ}} \qquad (11{\cdot}4)$$

$$\underset{(\text{திர})}{2H_2O} = \underset{(\text{வா})}{2H_2} + \underset{(\text{வா})}{O_2}\ ; -2\Delta H^{\circ}\ ; H_2\text{-வின் எரிதல்} \qquad (11{\cdot}5)$$

$$\underset{(\text{வா})}{CH_4} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்})}{C} + \underset{(\text{வா})}{2H_2}$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{CH_4} - \Delta H_C{}^{\circ} - 2\Delta H^{\circ}_{H_2} \qquad (11{\cdot}6)$$

ஆகவே, வினை (11 2)-க்கான ΔH, வினை (11·6)-க்கானதின் எதிர் மதிப்பாகும்.

ஆகவே, ΔS°-ஐ மட்டும் இனிக் கணக்கிட வேண்டும். இந்தச் செயல்முறையை, ஒரு மாற்றுச் செயல் முறையாக பின்வரும் ஆய்வுகளின் மூலம் மாற்றியமைக்கலாம். தற்போதைக்கு $\Delta S^\circ_{0^\circ கெ}$ தெரிந்திருக்கிறது எனக் கொள்வோம். அப்போது பின்வரும் சமன்பாடுகளை நாம் கூட்டலாம். இச் சமன்பாடுகள் ஒவ்வொன்றுக்கும், 1 வ.ம. அழுத்தத்தில் ΔS-ஐ வெறும் வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து மட்டும் கணக்கிட இயலும். ஆகவே, இவையனைத்தின் மொத்தம் நமக்கு ΔS°_{298} -ஐக் கொடுத்துவிடும்.

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்},\ 0^\circ\ \text{கெ})}{C} + \underset{(\text{திண்},\ 0^\circ\ \text{கெ})}{2\,H_2} = \underset{(\text{திண்},\ 0^\circ\ \text{கெ})}{CH_4}$$

$$\Delta S^\circ_{0^\circ\text{கெ}} \qquad (11{\cdot}7)$$

CH_4 (திண், 0° கெ) = CH_4 (திண், $T_{\text{உரு.நி.}}$)

$$\Delta S_1 = \int_0^{T_{\text{உரு.நி.}}} \frac{(C_p)_1\,dT}{T} \qquad (11{\cdot}8)$$

CH_4 (திண், $T_{\text{உரு.நி.}}$) = CH_4 (திர, $T_{\text{உரு.நி.}}$)

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2\ \text{உருகுதல்}}{(T_{\text{உரு.நி.}})} \qquad (11{\cdot}9)$$

CH_4 (திர, $T_{\text{உரு.நி.}}$) = CH_4 (திர, $T_{\text{கொ.நி.}}$)

$$\Delta S_3 = \int_{T_{(\text{உரு.நி.})}}^{T_{\text{கொ.நி.}}} \frac{(C_p)_2\,dT}{T} \qquad (11{\cdot}10)$$

CH_4 (திர, $T_{\text{கொ.நி.}}$) = CH_4 (வா, $T_{\text{கொ.நி.}}$)

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H\ \text{ஆவியாதல்}}{T_{\text{கொ.நி.}}} \qquad (11{\cdot}11)$$

CH_4 (வா, $T_{\text{கொ.நி.}}$) = CH_4 (வா, 298·15°)

$$\Delta S_5 = \int_{T\,\text{கொ.நி.}}^{298\cdot15^\circ} \frac{(C_p)_8\, dT}{T} \qquad (11\cdot12)$$

2 H_2 (திண், $T'_{\text{உரு.நி.}}$) = 2 H_2 (திண், 0° கெ.)

$$\Delta S_6 = \int_{T'\,\text{உரு.நி.}}^{0^\circ} \frac{2\,(C_p)_4\, dT}{T} \qquad (11\cdot13)$$

2 H_2 (திர, $T'_{\text{உரு.நி.}}$) = 2 H_2 (திண், $T'_{\text{உரு.நி.}}$)

$$\Delta S_7 = \frac{-2\,\Delta H'_{\text{உருகுதல்}}}{T'_{\text{உரு.நி.}}} \qquad (11\cdot14)$$

2 H_2 (திர, $T'_{\text{கொ.நி.}}$) = 2 H_2 (திர, $T'_{\text{உரு.நி.}}$)

$$\Delta S_8 = \int_{T'_{\text{கொ.நி.}}}^{T'_{\text{உரு.நி.}}} \frac{2\,(C_p)_5\, dT}{T} \qquad (11\cdot15)$$

2 H_2 (வா, $T'_{\text{கொ.நி.}}$) = 2 H_2 (திர, $T'_{\text{கொ.நி.}}$)

$$\Delta S_9 = \frac{-2\,\Delta H_{\text{ஆவியாதல்}}}{T'_{\text{கொ.நி.}}} \qquad (11\cdot16)$$

2 H_2 (வா, 298·15°) = 2 H_2 (வா, $T'_{\text{கொ.நி.}}$)

$$\Delta S_{10} = \int_{298^\circ 15^\circ}^{T'_{\text{கொ.நி.}}} \frac{2\,(C_p)_6\, dT}{T} \qquad (11\cdot17)$$

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்},\ 298{\cdot}15^\circ)}{C} = \underset{(\text{க்ராஃபைட்},\ 0^\circ\ \text{கெ})}{C}$$

$$\Delta S_{11} = \int_{298\cdot15^\circ}^{0^\circ} \frac{(C_p)_7\, dT}{T} \qquad (11{\cdot}18)$$

$$\underset{(\text{க்ராஃபைட்},\ 298{\cdot}15^\circ)}{C} + \underset{(\text{வா},\ 298{\cdot}15^\circ)}{2\,H_2} = \underset{(\text{வா},\ 298{\cdot}15^\circ)}{CH_4}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = \Delta S^\circ_{0^\circ\ \text{கெ}} + \sum_1^{11} \Delta S_i \qquad (11{\cdot}19)$$

ஆக, $\sum_1^{11} \Delta S_i$ என்ற கூடுதலை நிர்ணயிக்க, நமக்குத் தேவைப்படுவதெல்லாம், வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள், உருகுதல் வெப்பங்கள், ஆவியாதல் வெப்பங்கள், இயைந்த நிலைதிரிபு வெப்பநிலைகள் மட்டுமே. திண்மம், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட படிவங்களில் அமைந்திருப்பின், அத்தகைய நிலைதிரிபில் ஈடுபடும் வெப்பங்களையும், வெப்பநிலைகளையும் அறிந்திருத்தலும் அவசியம். எப்படியிருப்பினும் இவையனைத்தும் வெறும் வெப்பத்தரவுகளே.

ஆகவே, $\Delta S_{0^\circ\ \text{கெ}}$ - யைப்பற்றிய சிறிதளவு தகவல் தெரியின், வெப்பத்தொடர்பிலாத் தரவுகளைப் புகுத்தி நாம் நமது குறிக்கோளை நிறைவேற்றிக் கொள்ளலாம்

வெப்ப இயக்கவியலின் முதலிரண்டு விதிகளும் $\Delta S^\circ_{0^\circ\ \text{கெ}}$-யின் மதிப்பைப்பற்றிய எந்த ஒரு குறிப்பையும் தரவில்லை. ஆகவே இச்சிக்கலைத் தீர்க்க, பரிசோதனைக் கவனிப்புகளின் அடிப்படையில் உருவாக்கப்படும் ஒரு புதிய அடிப்படை உண்மையை உண்டாக்க வேண்டுவது அவசியம்போல் தோன்றுகிறது.

மூன்றாவது விதியின் உருவாக்கம்

சமன்பாடு (11·1)-இல் உள்ள $T\Delta S$ எண்கூற்றின் பங்களிப்பு அநேக வினைகளுக்கு, அறை வெப்பநிலையில் கூட, ஒப்பிட்டு நோக்கும்போது சிறுமதிப்பே உடையதாகும். ஆகவே ΔG, ΔH ஆகிய இரண்டின் மதிப்பும், ஒப்பிடும்போது உயர்ந்த வெப்பநிலையிலும் கூட ஏறத்தாழச் சமமே.

மேலும், கால்வானி மின்கலங்கள் (galvanic cells) தொடர்புற்ற பல்வேறு பரிசோதனைத் தொடர்களில் ரிச்சர்ட்ஸ் (Richards) வெப்பநிலை குறையும்போது ΔG, ΔH-ஐ மேலும் மேலும் நெருக்கமாக அணுகுகிறது எனக்கண்டார். இதனைப் படம் (11·1)-இல் காட்டியுள்ள வரைபடத்தால் அறியலாம்.

இம்முடிவுகளை, முழு அகச்சான்றுகளாகக் கருத இயலாவிடினும், நெர்ன்ஸ்ட் (Nernst) பின்னர், வேதி இயக்க இயலின் வெப்பத்தேற்றத்தை உருவாக்குவதற்கான அடிப்படைகளை இவையனைத்தும் வகுத்துத் தந்தன.

நெர்ன்ஸ்ட் வெப்பத்தோற்றம் (Heat Theorem)

ΔG, ΔH இரண்டும் ஒன்றையொன்று நெருங்கும் தன்மையை பின்வரும் முறையில் கணிதச் சமன்பாட்டு வடிவில் தரலாம்.

$$\underset{T \to O}{\text{வரம்பு}} (\Delta G - \Delta H) = O \qquad (11\cdot20)$$

நாம் முன்னொரு அத்தியாயத்தில் கண்டதுபோல

$$\Delta G - \Delta H = - T\Delta S \qquad (11\cdot21)$$

என ஆகிறது. (11·1)-இலிருந்து சமன்பாடு (11·20)-ஐ சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் பெறஇயலும். அதாவது T, பூச்சியத்தை நெருங்கும்போது, ΔS அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும் வரையில் $T\Delta S$-உம் பூச்சியத்தை நெருங்கியாக வேண்டும்.

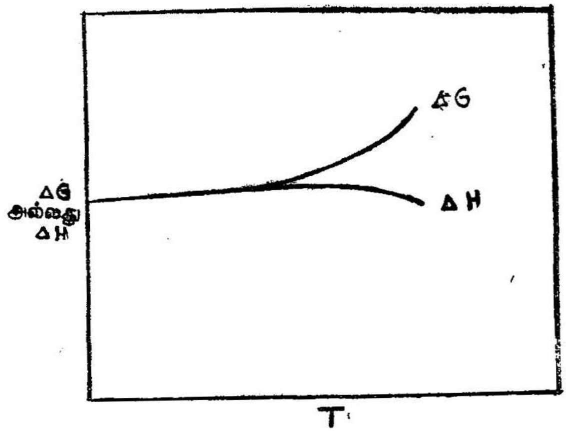
என்றாலும் நெர்ன்ஸ்ட் மேற்கொண்டு ஒரு புனைவுகோளை உருவாக்கிக் கொண்டார். இது ரிச்சர்ட்ஸ் பெற்ற பரிசோதனை விளைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இதன்படி ΔS-இன் வரம்புகட்டும் மதிப்பு (limiting value) அறுதியானது (difinite) மட்டுமல்ல; உண்மையில் எல்லாச் சுருங்கிய நிலைமையிலுள்ள அமைவுகளுக்கும் அது பூச்சியமாகி விடுகிறது.

$$\underset{T \to O}{\text{வரம்பு}} (-\Delta S) = \underset{T \to O}{\text{வரம்பு}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = O \qquad (11\cdot22)$$

சுருக்கமாகச் சொல்லின். இச்சமன்பாட்டின் படி, T $0°$ கெ-வை அணுகும்போது ΔG, ΔH-ஐ நெருங்குவது மட்டுமன்றி,

ΔG வளைவும், ஒரு கிடைமட்ட வரம்புகட்டும் தொடு கோட்டுக்கு நெருங்கிச் செல்கிறது எனவும் பொருள்படுகிறது. இப்படி ஒரு நிலைமையும் உருவாகலாம்: அதாவது சமன்பாடு (11·20) உண்மையாக இருந்து வெளிப்பாடு (11·22) பொருந்தி வராமல் போகலாம். இது, ΔS ஒரு பூச்சியமல்லாத அறுதியான எண்சார் மதிப்பு பெற்றிருப்பின் நிகழும்.

இத்தகைய நிலைமை படம் (11·2)-க்கியைந்திருக்கிறது. இதில் ΔG, ΔH இரண்டும் தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில்தான்



படம் 11·1

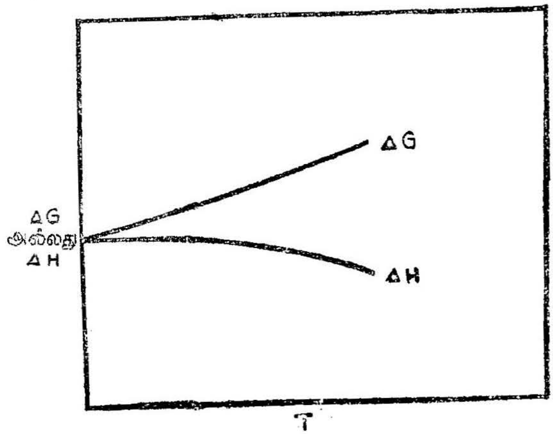
வெப்பநிலை தனி பூஜ்யத்தை அணுகும் போது ΔG, ΔH இரண்டும் காட்டும் வரம்பு கட்டும் அணுகுமுறை

ஒன்றையொன்று அணுகுகிறது. அதே சமயம் அப்போது ΔG-யின் வரம்புகட்டும் சரிவு (limiting slope) ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெறுகிறது.

உண்மையில் ரிச்சர்ட்ஸ், படம் (11·2)-இல் காட்டப்பட்டுள்ள ஒரு வரைபடம் கிடைக்குமாறு அவரது சோதனைத் தரவுகளை நீட்டக்கூடும் எனவும் அறிவித்தார். இவ்வாறாக நெர்ன்ஸ்ட்-க்குக் கிடைத்த தரவுகளிலிருந்து, சமன்பாடு (11·22) உண்மையாவது பற்றி எத்தகைய உறுதியும் இல்லை.

அப்படியிருப்பினும், அதற்குப் பிறகு நிகழ்த்தப்பட்ட எண்ணற்ற சோதனைகளின் முடிவுகள் குறையற்ற (perfect) படிகவடிவ அமைவுகளுக்கு மட்டும் பொருந்தின் இந்தப் புனைவுகோளை சரியென நிறுவியுள்ளன. விதிவிலக்குகள்

போல் சில நேர்வுகள் தோன்றினும், அவற்றுக்கு நிறைவுடன் விளக்கம் தரப்பட்டன. 'குறையற்ற' படிகம் என்பது தூய்மையான தனிப்பொருளைக் குறிக்கிறது. எனினும் வேறு சில கட்டுப்பாடுகளும் உள்ளன. அவை பின்னர் வரையறுக்கப்படும்.



படம் 11·2

வெப்பநிலை தனி பூஜ்யத்தை அணுகும் போது ΔG, ΔH இரண்டும் காட்டக்கூடிய மற்றொரு வரம்புகட்டும் அணுகும்முறை

ப்ளாங்க்(Planck) - இன் உருவாக்கம்

மூன்றும் விதிபற்றிய நெர்ன்ஸ்ட் கூற்றில் $0°$கெ-யில் தனி என்ட்ரபி பற்றிய எந்தக் குறிப்பும் இல்லை. இருப்பினும் சுருங்கிய நிலைமைகள் ஈடுபட்ட ஒரு வினைக்கு $\Delta S_{0°கெ.}$ அறுதியான மதிப்பு பெற்றிருப்பின், தனி என்ட்ரபியும் $0°$கெ-யில் அறுதியாகவோ அல்லது பூச்சியமாகவோ இருக்க வேண்டும்.

ஆகவே, ப்ளாங்க், நெர்ன்ஸ்ட்-இன் புனைவுகோளுக்கு ஒரு கூடுதலான புனைவுகோளை இணைத்து, பின்வரும் கூற்றை வெளியிட்டார்.

$$\underset{T \to 0}{\text{வரம்பு}} \; S = 0 \qquad (11·23)$$

இந்தச் சமன்பாட்டைப் புனைந்து கொள்ளின், இதிலிருந்து நெர்ன்ஸ்ட் தேற்றமான சமன்பாடு (11·22) தூய திண்மங்களுக்கும், திரவங்களுக்கும் பெறப்படும்.

ப்ளாங்க்--இன் இந்த உருவாக்கம் புள்ளி விவர இயக்க இயலின்படியான என்ட்ரபி வரையறைக்கும் பொருந்தி வருகிறது.

தூய திண்மங்களுக்கும், தூய திரவங்களுக்கும் $S_{0°}$ கெ. பூச்சியம் மட்டுமே என ப்ளாங்கின் கூற்று அறுதியிட்டு உரைக்கிறது. ஆனல் நெர்ன்ஸ்ட், அவருடைய தேற்றம் (கரைசல்களையும் சேர்த்து) எல்லாச் சுருங்கிய நிலைமைகளுக்கும் பொருந்திவரும் எனப்புனைந்து கொண்டார். ப்ளாங்கின் கருத்துப்படி, $0°$ கெ-யில் உள்ள கரைசல்கள் ஒரு நேர்க்குறி பெற்ற என்ட்ரபி பெற்றிருக்கும். இது கலத்தல் (mixing) என்ட்ரபிக்குச் சமமானது.

லூயிஸ், ரண்டால் கூற்று (Lewis, Randall Statement)

கரைசல்கள் $0°$ கெ. வெப்பநிலையில் நேர்க்குறி உடைய என்ட்ரபி மதிப்புடைத்தாயிருக்கும் என லூயிஸ், ரண்டால் இருவரும் வலியுறுத்தினர். மேலும் கண்ணுடி போன்ற மிகைக் குளிர்விக்கப்பட்ட திரவங்கள், ஒரே ஒரு தனிமத்தால் ஆனதாயினும் (சல்ஃபர்), வெப்பநிலை தனி பூச்சியத்தை நெருங்கும்போதும், நேர்க்குறி என்ட்ரபிகளே பெற்றிருக்கக் கூடும் எனவும் சுட்டிக்காட்டினர். இத்தகைய காரணங்களைக் காட்டி அவ்விருவரும் வெப்ப இயக்க வியலின் மூன்ருவது விதிக்குப் பின்வரும்வடிவத்தைத் தந்தனர்:.

'தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் ஒவ்வொரு தனிமத்தின் என்ட்ரபியும் அதன் ஏதேனும் ஒரு படிக வடிவத்தில் பூச்சியம் என எடுத்துக்கொண்டால், ஒவ்வொரு பொருளும் திட்டமான (அறுதியுள்ள) ஒரு நேர்மறை என்ட்ரபியைப் பெற்றிருக்கும்; ஆனல் தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் என்ட்ரபி பூச்சியமாகலாம்; முழுமையான (குறையற்ற) படிகப் பொருள்களைப் பொறுத்த வரையில், (அது) பூச்சியமாகவே ஆகிவிடுகிறது.'

இந்தக்கூற்றை நாம் வெப்பவியக்க இயலின் மூன்ரும் விதிக்கான நடைமுறை வடிவம் எனக் கொள்ளலாம். வேதியியலாரைப் பொருத்தவரையில், நடைமுறைக்கண் கொண்டு நோக்கும் போது அதாவது கட்டறு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான கணக்கீடுகளில் இக்கூற்றே மிகவும் வசதியான வடிவமாகும். இருப்பினும் கோட்பாட்டு அணுகு முறையில் பார்ப்பின் இவ்விதிக்கு மேலும் நேர்த்தியான பலவடிவங்கள் தரப்பட்டிருக்கின்றன.

முன்பு குறிட்பிட்டது போல, மூன்றும் விதியின் மேற்கண்ட கூற்று, $0°$ கெ-யில் பூச்சிய என்ட்ரபி பெற்றுள்ளது எனப் புனைந்து கொள்ளப்பட்ட வகையில் அடங்கிய பொருள்களிலிருந்து, கரைசல்களையும், கண்ணுடிகளையும் தவிர்த்துக் காட்டுவதற்காக உருவாக்கப்பட்டது. ஆகவே, அத்தகைய விதிவிலக்குகளுக்கு வகைக்கு ஒரு எடுத்துக் காட்டாக ஆய்ந்து, இவ்வாறு வரம்பு கட்டுவது அவசியமா எனப் பார்த்தல் நலம்.

$$\underset{(\text{திண் } 0° \text{ கெ})}{AgCl} + \underset{(\text{திண் } 0° \text{ கெ})}{AgBr} = \underset{(\text{திண் } 0° \text{ கெ})}{\text{திண்மக்கரைசல்.}} \qquad (11{\cdot}24)$$

என்ற (கலக்கும்) செயல் முறைக்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தை

$$\Delta S_{0° \text{கெ}} = S_{\text{திண் கரை}} - S_{AgBr} - S_{AgCl} \qquad (11{\cdot}25)$$

என எடுத்துரைக்கலாம். மேலும், இந்தக் கலக்கும் செயல் முறைக்கான பரிசோதனை மூலம் தெரிந்த $\Delta S_{298°}$ மதிப்பிலிருந்தும் மூன்று திண்மங்களில் ஒவ்வொன்றுக்கும் $0°$கெ-க்கு மிக அருகிலிருந்து $298°$ கெ.வரை பெறப்பட்ட வெப்ப ஏற்புத்திறன் தரவுகளிலிருந்தும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட திண்மக்கரைசலின் 1 மோல் உருவாவதற்கு $\Delta S_{0° \text{கெ}}$ 1·03 எ. அ. ஆகிறது. ஆகவே S_{AgBr}, S_{AgCl} ஒவ்வொன்றும் $0°$ கெ-யில் 0 என எடுத்துக் கொள்ளப்படின், திண்மக்கரைசலின் என்ட்ரபி $0°$ கெ-யில் பூச்சியமாவதில்லை; மாறாக 1·03 கிப்கள் மோல்$^{-1}$ ஆகிறது. இம்மதிப்பு, ஒரு புனைவியல் கரைசல் உருவாக்குவதற்காகக் கணக்கிடப்படும் கலத்தல் என்ட்ரபியுடன் மிக நெருங்கியுள்ளது நோக்கத்தக்கது. எது எப்படியாயினும் ஒரு திண்மக் கரைசலுக்கு மூன்றும் விதியைப் பொருத்தக்கூடாது; அது அவ்விதிக்குக் கீழ்ப்படியவில்லை.

இதேபோலக் கண்ணுடிகளுக்கும் மூன்றும்விதி பொருந்துவதில்லை; அதாவது

$$\underset{(\text{படிகவடிவம் } 0° \text{ கெ.})}{\text{க்ளிசெரால்}} = \underset{(\text{கண்ணுடித்தன்மை உடையது, } 0° \text{ கெ.})}{\text{க்ளிசெரால்}} \qquad (11.26)$$

என்ற திரிபுக்கான $\Delta S_{0°\text{கெ.}}$ பூச்சியமல்ல.

இத்திரிபிற்கான ΔS-ஐக் கணக்கிட, க்ளிசெராலின் இரண்டு திண்மவடிவங்களுக்கும் ($0°$-க்கு மிக அருகிலிருந்து, உருகுநிலை வரையிலுமான) வெப்ப ஏற்புத்திறன் தரவுகளையும், படிகங்களின் உருகுதல் வெப்பத்தையும் தெரிந்துகொள்ள வேண்டும்.

அத்தகைய தரவுகள் சமன்பாடு (11·26)-க்கான ΔS-ஐ 4·6 எ. அ. எனத்தருகின்றன. ஆகவே இதிலிருந்து கண்ணாடித் தன்மையுள்ள க்ளிசெரால் $0°$ கெ-யில் பூச்சிய என்ட்ரபி பெற்றிருக்கும் எனக்கொள்ளுதல் இயலாது எனத் தெரிகிறது. ஆனால் அது எச்ச என்ட்ரபியாக 4·6 கிப்கள் மோல்$^{-1}$ பெற்றிருக்கும். ஆகவே இப்பொருளும் மூன்ரும் விதிக்குக் கீழ்ப்படியவில்லை.

மூன்ரும் விதிக்குப் புறம்பான சில எடுத்துக் காட்டுகளைச் சுட்டிச் காட்டிய பின்னர், இவ்விதிக்குப் புறம்பானதல்லாத, ஆனால் சற்று விழிப்பாக இல்லாவிடின் விதிவிலக்கு எனக் கருதப்படக்கூடிய ஒரு நிலைமை பற்றியும் இங்குக் குறிப்பிடுதல் நல்லது.

தாழ் வெப்பநிலைகளில் இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட வெவ்வேறு படிக வடிவங்களில் உய்யக் கூடிய அநேகப் பொருள்கள் உள்ளன. அவற்றில் ஒரு வடிவம் மற்றென்றை விட அதிக நிலைப்புத்தன்மை பெற்றிருக்கும். அப்படியிருப்பினும், ஒவ்வொன்றும் ஒரு குறையற்ற படிக வடிவப் பொருளாயிருப்பின், $0°$ கெ-யில் அதன் என்ட்ரபி பூச்சியமாகிவிடும். எடுத்துக் காட்டாக,

$$\underset{(\text{ஊசிவடிவம் } 0°\text{ கெ.})}{\text{சல்ஃபர்}} = \underset{(\text{சாய்சதுர வடிவம் } 0°\text{ கெ.})}{\text{சல்ஃபர்}} \qquad (11·27)$$

என்ற திரிபுக்கான. $\Delta S_{0°\text{ கெ}}$-ஐ, $0°$ கெ-க்கு மிக அருகிலிருந்து அதன் நிலைதிரிபு வெப்பநிலை 368·6·° கெ. வரை பெறப்பட்ட வெப்ப ஏற்புத்திறன் அளவீடுகளிலிருந்தும், நிலைதிரிபு வெப்பத்திலிருந்தும் கணக்கிடலாம்.

இவ்வாறு பெறப்பட்ட முடிவு, பரிசோதனைத் தவறுகளுக் குட்பட்டு பூச்சிய மதிப்பைத் தருகிறது. ஆகவே, ஊசிவடிவ, சாய்சதுரக் கந்தகம் இரண்டுக்கும் $0°$ கெ-யில் பூச்சிய என்ட்ரபியே தரப்படுகிறது.

தனி பூச்சிய வெப்பநிலையை அடைய இயலாமை

என்ட்ரபிக் கணக்கீடுகளுக்கு, லூயிஸ் ரண்டால் கூற்று நமக்குப் போதுமானது. இருப்பினும் மூன்ருவது விதியின் மாற்று வடிவக் கூற்றையும் தெரிந்து வைத்திருத்தல் நலம். இவ்வடிவத்திலிருந்து நெர்ன்ஸ்ட் வெப்பத் தேற்றமும் லூயிஸ் ரண்டால் கூற்றும் பின் விளைவுகளாக எளிதில் பெறப் படுகின்றன. மேலும் இது அதிகமான பொது உட்பொருள் பெற்றது. அதுமட்டுமன்றி இவ்வடிவம், முதலிரண்டு விதிகளின் மாற்று வடிவங்கள் போன்றே, இயலாமைத் தத்துவ (principle of impotency) வடிவம் பெற்றுள்ளது. அதனை,

"அறுதியான எண்ணிக்கை கொண்ட இயக்கங்கள் மூலம், தனி பூச்சிய வெப்பநிலையை அடைய இயலாது." எனக் கூறலாம்.

பண்டைய வேதி வெப்ப இயக்கவியலைப் பொறுத்தவரை யில் இக்கூற்று எளிமையானதாகக் கொள்ளப்பட்டது. ஏனெனில், இது வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் இரண்டு விதிகளின் நேரடிப் பின்விளைவாகக் கருதப்பட்டது. எடுத்துக் காட்டாக, மாரு அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு என்ட்ரபி மாற்றத் தைக் கருதுவோம். அப்போது,

$$dS = \frac{DQ_P}{T} = \frac{Cp}{T}\,dT \qquad (11{\cdot}28)$$

என எழுதலாம். பண்டைய இயந்திரவியலின் (classical mechanics) படி சுயவெப்பம் எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் ஓர் அறுதியான மதிப்பை பெற்றிருந்தது. எனவே,

$$\underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}} \frac{C_P}{T} = \infty \qquad (11{\cdot}29)$$

என ஆகும். இதன் விளைவாக, எந்த ஒரு பொருளின் என்ட்ரபியும், வெப்பநிலை தனி பூச்சியத்தை நெருங்கும்போது எதிர்மறை முடிவிலியை அணுக வேண்டும். ஆகவே அறுதி யான செயல்முறை வரிசைகளைக் கொண்டு, தனி பூச்சியத்தை அணுக முடியாது.

என்ருலும், உண்மையாகப் பார்க்கும் போதும், பொருளின் திவலை ஒழுக்கத்தின் (quantum behaviour) விளைவாகவும், $T, 0°$ கெ-வை அணுகும்போது, வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் பூச்சியத்தை அணுகவே செய்கின்றன; (இந்த வேகம் உலோகங்களைப் பொறுத்தவரை T-க்கு விகிதசமத்திலும், மற்ற திண்மங்களுக்கு T^3-ஐப் பொறுத்தும் அமைகின்றன.) ஆகவே, தனி பூச்சிய வெப்பநிலையை அடைய இயலாமை, வெப்ப இயக்கவியலின் முதலிரண்டு விதிகளிலிருந்தும் பெறப்பட்டதாகக் கொள்ள இயலாது. இவ்வாருக, அதனை அடைய இயலும் தன்மை பற்றிய முழு ஐயப்பாடும் முறையான தாகவே ஆகிவிடுகிறது.

நடைமுறையின் போது, எல்லாத் தாழ் வெப்பநிலைக் குளிர்விக்கும் செயல்முறைகளிலும் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு தாழ்வான வெப்பநிலையைப் பெறுகிருேமோ அவ்வளவுக்கு, மேலும் கீழ்நோக்கிச் செல்வது கடினமாகி விடுகிறது என நாம் நன்கு அறிவோம். எனவே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் இரண்டு விதிகளைப் போன்றே, நமது பெரும் அனுபவத்தை ஒரு பொதுவான சுருக்கமான வடிவத்தில், 'எந்த அமைவும் $0°$ கெ-க்குக் குறைக்கப்பட இயலாது' எனக் கூறிவிடலாம்.

இரண்டாம் விதியில் நாம் கண்டது போல வேதிச் சிக்கல்களை ஆய்வதற்கு, இயலாமைத் தத்துவ வடிவத்தில் தரப்பட்ட க்ளாஷியஸ் கூற்று எவ்வாறு பொருந்தவில்லையோ, அதே போல மூன்றும் விதியின் தனி பூச்சியத்தை அடைய இயலாத் தன்மைக் கூற்றும், கணக்கீடுகளைப் பொறுத்தவரை ஒரு வசதியான வடிவமாகாது. என்ருலும், லூயிஸ் ரண்டால் கூற்று அடைய இயலாத் தன்மைத் தத்துவத்திலிருந்து பெறக் கூடியது என்பதையும், ஆகவே அது ஒரு சார்பற்ற தேற்றமல்ல என்பதையும் நிறுவுவது கடினமான காரியமல்ல.

எதிர்ப்பாங்காகவும் துவங்கி, $S_{0°\text{கெ}}$ பூச்சியமாகும் என்ற புனைவு, தனி பூச்சியத்தை அடைய இயலாத்தன்மைக் கூற்றுக்கு நம்மை அழைத்துச் செல்கிறது எனவும் நாம் நிரூபிக்கலாம்.

இந்தப் பிந்தைய முறையைச் சற்றுக் கவனிப்போம் இதற்காக, ஓர் அமைவை, இதுவரை அடையப்பெற்ற ஒரு வெப்ப நிலைக்குக் கீழ் குளிர்விக்கும் ஒரு செயல்முறையைப் பொது நடைமுறையின் வழியாகக் கவனிப்போம். இதனை நிகழ்த்து

வதற்காக நாம் கைக்கொள்ளும் முறை ஒரு புறவேற்றுமைத் திரிபாகவோ, புறக்காந்தப் புலத்தில் ஒரு மாற்றமாகவோ, ஒரு பருமன் மாற்றமாகவோ எப்படி வேண்டுமாஞலும் இருக்கலாம். துவக்க நிலையை a எனக் கொள்வோம். அது T_1 வெப்பநிலையில் இருக்கட்டும்; இறுதிநிலை b, T_2 வெப்பநிலையில் இருக்கட்டும். இச் செயல்முறை வெப்பப் பரிமாற்றமின்றி நிகழ்த்தப்படும். ஏனெனில் நமக்குக் கிடைக்கக்கூடிய எந்த வேருெரு தேக்கமும், நமது பணியாற்றும் அமைவை விடத் தாழ்ந்த வெப்பநிலையில் இருப்பதில்லை. எனவே வெப்பநிலைத் தாழ்வைப்பெற அது எந்த வகையிலும் உதவியாயிராது.

a, b ஆகிய நிலைகளில் உள்ள பொருள்களின் என்ட்ரபிகளைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் வெளிப்படுத்தலாம்:

$$S_a(T_1) = S_a(0°\text{கெ}) + \int_0^{T_1} \frac{C_a}{T} dT \qquad (11{\cdot}30)$$

$$S_b(T_2) = S_b(0°\text{கெ}) + \int_0^{T_2} \frac{C_b}{T} dT \qquad (11{\cdot}31)$$

வெப்பப் பரிமாற்றமில்லாத் திரிபுகள், மீள்தன்மையுடையதாகவோ அல்லது (தன்னியல்பும்) மீட்சியிலாத்தன்மையும் உடையதாகவோ இருக்கலாம். முந்தைய சூழ்நிலைகளில், ΔS பூச்சியம் ஆதலால் சமனபாடுகள் (11·30), (11·31) ஆகியவற்றிலிருந்து,

$$S_a(0°\text{கெ}) + \int_0^{T_1} \frac{C_a}{T} dT = S_b(0°\text{கெ}) + \int_0^{T_2} \frac{C_b}{T} dT \qquad (11{\cdot}32)$$

எனப் பெறலாம்.

$$S_a(0°\text{ கெ}) = S_b(0°\text{கெ}). \qquad (11{\cdot}33)$$

என்ற கூற்றை மூன்ரும் விதியின் அடிப்படை உண்மையாக நாம் எடுத்துக் கொள்ளின் சமன்பாடு (11·32)

$$\int_0^{T_1} \frac{C_a}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_b}{T} dT \qquad (11{\cdot}34)$$

என ஆகிறது.

(11·34)-இன் இடப்பக்கம் நேர்க்குறி உடையதாக இருக்க வேண்டும். ஏனெனில் $T_1 > 0$ ஆகும். மேலும் பூச்சியமல்லாத எந்த ஒரு வெப்பநிலைக்கும் $Ca > 0$ ஆகும். ஆகவே சமன்பாடு (11·34)-இன் வலப்பக்கமும் நேர்க்குறி உடைத்தாயிருக்க வேண்டும். இது $T_2 \neq 0$ ஆக இருந்தால்தான் உண்மையாயிருக்க முடியும். அதாவது குளிர்விக்கும் செயல்முறை $0°$ கெ-வை அடைந்திராது.

இதுவரை நிலை அமைவு a-யிலிருந்து b-க்குச் செல்ல நாம் மீள்தன்மையுடைய வெப்பப் பரிமாற்றில்லாச் செயல் முறைகளை மட்டுமே விவரித்தோம். செயல்முறை மீட்சியிலாத் தன்மையுடையதாகவும், $a \rightarrow b$ என்ற திசையிலும் இருக்குமெனின், அப்போது $\Delta S > 0$ ஆக இருப்பதால் சமன்பாடு (11·32)-க்குப் பதிலாக நாம்

$$S_a\ (0°\text{கெ}) + \int_0^{T_1} \frac{C_a}{T}\, dT < S_b\ (0°\text{கெ}) + \int_0^{T_2} \frac{C_b}{T}\, dT \qquad (11·35)$$

என எழுத வேண்டும். மேலும் சமன்பாடு (11·33)-ஐ மூன்றும் விதிக்கான நமது கூற்றாக நாம் எடுத்துக்கொள்ளின்,

$$\int_0^{T_1} \frac{C_a}{T}\, dT < \int_0^{T_2} \frac{C_a}{T}\, dT \qquad (11·36)$$

என நமக்குக் கிடைக்கிறது.

சமன்பாடு (11·36)-இன் இடப்பக்கம் நேர்க்குறி உடையதாதலால், மீண்டும் முன்போலவே வலது பக்கமும், ஆகவே T_2-வும் நேர்க்குறி உடையதாயிருக்க வேண்டும் எனப்பெறுகிறோம். ஆகவே நாம், தனி பூச்சிய வெப்பநிலை, அடைய இயலாத ஒன்று என முடிவு கட்டுகிறோம்.

தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் வெப்ப இயக்கப் பண்புகள்

வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றாவது விதியிலிருந்து, அநேக வரம்பு கட்டும் தொடர்புகளை நாம் வருவிக்க இயலும். இவை தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளுக்கு உண்மையெனப் பொருந்தி விடும்.

G, H இரண்டின் சமத்துவம்

மூன்ரும் விதிக்கான லூயிஸ்–ரண்டால் சமன்பாட்டிலிருந்தும், பயனுறு ஆற்றலின் வரையறையிலிருந்தும், எந்த ஒரு பொருளுக்கும்

$$G_{0°கெ} = H_{0°கெ} - TS_{0°கெ} = H_{0°கெ} \tag{11·37}$$

என விரைவில் பெறலாம்.

ஒரு வேதி மாற்றத்தில் ΔCp

வெளிப்பாடு (11·22)-இலிருந்து தொடங்கி,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial\,\Delta G}{\partial\,T}\right)_P \tag{11·38}$$

என்ற கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் தொடர்பின் உதவியுடன் ஆயின் நாம் பின்வரும் தொடர்பும் உண்மையாவதை எளிதில் அறியலாம்.

$$\underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}}\left(\frac{\partial\,\Delta G}{\partial\,T}\right)_P = \underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}}\ \frac{\Delta G-\Delta H}{T} = 0 \tag{11·39}$$

$$\underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}}\ \left[(\Delta G - \Delta H)/T\right] = 0$$

என்ற வெளிப்பாட்டைச் சற்று நோக்கின், அதுஉணர்த்துவது போல அது ஒரு நிறுவ இயலா வடிவம் பெற்றது எனக்காட்டும். ஏனெனில் அதில் $\Delta G - \Delta H, T$ இரண்டும் பூச்சியத்தை அணுகுகின்றன.

ஒரு நிறுவ இயலா வெளிப்பாட்டைத் தீர்த்து அதன் மதிப்பைக் காண, நாம் பின்வரும் கணக்கியல் விதிமுறையைப் பின்பற்றுகிரேம். அதாவது, பகுதி விகுதி இரண்டையும் முறையே சார்பிலா மாறி *T*-ஐப் பொறுத்து வகை காண்கிரேம். இம்முறையைப் பின்பற்றின் சமன்பாடு (11·39)-இலிருந்து

$$\underset{T\to 0}{\text{வரம்பு}}\ \frac{(\partial\,\Delta G/\partial\,T)_P - (\partial\,\Delta H/\partial\,T)_P}{1} = 0 \tag{11·40}$$

எனவும்

$$\lim_{T\to O}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to O}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to O} \Delta C_p \qquad (11{\cdot}41)$$

(வரம்பு = lim)

எனவும் பெறலாம்.

சமன்பாடு (11·22)-இன்படியான நமது அடிப்படைப் புனைவு கோளைக் கருத்தில் கொள்ளின்

$$\lim_{T\to O} \Delta Cp = O \qquad (11{\cdot}42)$$

என ஆகிறது.

அநேக ஆய்வுகள், T தனி பூச்சிய வெப்பநிலையை அணுகும்போது ΔCp பூச்சியத்தை அணுகவே செய்கிறது என நன்கு நிறுவியுள்ளன. அப்படியிருப்பினும், இந்த முடிவுகள் மட்டுமே, மூன்றும் விதிக்கான சோதனை வழிச்சான்றுகளாகிவிடா. ஏனெனில் $(\partial \Delta G/\partial T)_P$ -யின் மதிப்பு முடிவிலியாக இல்லாத வரையில், சமன்பாடுகள் (11·40), (11·41) ஆகியவற்றிற்கு இயைந்த முறையின் வழியாக சமன்பாடு (11·42) உண்மையெனப் பொருந்தி வரவேண்டும் எனக்காட்டலாம்.

C_p, Cv ஆகியவற்றின் வரம்பு மதிப்புகள்

இயைந்த தனிமங்களுக்கு நோக்கிடப்பட்ட எந்த ஒரு பொருளின் என்ட்ரபியும் தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் பூச்சியமாகவோ அல்லது ஓர் அறுதியான மதிப்புடையதாகவோ இருக்க வேண்டுமென மூன்றும் விதி அடித்துரைக்கிறது. முந்தைய அத்தியாயத்தில் ஒரு மீள்தன்மையுள்ள சம அழுத்த வெப்பநிலை மாற்றத்தில் ஈடுபடும் ஒரு பொருளுக்கு

$$dS_p = \frac{DQ_P}{T} = \frac{C_P\, dT}{T} \qquad (11{\cdot}28)$$

ஆகும் எனக் காட்டப்பட்டது. இந்த வகைக் கெழுச் சமன்பாட்டை மாறு அழுத்தத்தில் தொகைப்படுத்தினுல்

$$S = \int_O^T \frac{C_p\, dT}{T} + S_o \qquad (11{\cdot}43)$$

என ஆகும். இங்கு S_o என்பது தொகைகாணல் மாறிலியைக் குறிப்பிடும். எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் S ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்; ஆதலால்,

$$\lim_{T \to 0} C_p = 0 \qquad (11{\cdot}44)$$

என ஆகும். $T = 0$ ஆகும்போது C_p ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருப்பின், சமன்பாடு (11·43)-இல் உள்ள தொகை காணல் ஒருங்கு சேராது (will not converge) என்பது வெளிப்படை. ஏனெனில் பகுதியில் உள்ள T பூச்சியத்தை நெருங்குகிறது. மேலும் S ஓர் அறுதியான மதிப்பைப் பெற்றிருக்காது.

இதே போன்ற முறையைப் பயன்படுத்தி

$$\lim_{T \to 0} C_v = 0 \qquad (11{\cdot}45)$$

எனவும் காட்டலாம்.

அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் வெப்பநிலைக் குணகங்கள்

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \qquad (11{\cdot}23)$$

என்ற கூற்றைக் கருத்தில் கொள்ளின் தனி பூச்சிய வெப்பநிலையின் வரம்பில் ஒரு குறையற்ற படிக வடிவப் பொருளின் என்ட்ரபி, அழுத்தம் பருமன் ஆகியவற்றில் ஏற்படும் மாற்றங்களைச் சார்ந்திருப்பதில்லை எனத் தெரிந்து கொள்ளலாம். இவ்வாறாக,

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (11{\cdot}46)$$

எனவும்,

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (11{\cdot}47)$$

எனவும் எழுதலாம். முன்னொரு அத்தியாயத்தில்

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (11{\cdot}48)$$

எனவும்,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{11·49}$$

எனவும் காட்டினேம். சமன்பாடுகள் (11·46), (11·48) இரண்டையும் இணைப்பின்

$$\underset{T\to O}{\text{வரம்பு}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = O \tag{11·50}$$

என்ற வெளிப்பாட்டைப் பெறலாம். இதேபோலச் சமன்பாடுகள் (11·47), (11·49) இரண்டையும் இணைத்து,

$$\underset{T\to O}{\text{வரம்பு}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = O \tag{11·51}$$

எனப்பெறலாம். வேறு வழியாகச் சொல்வதெனின், அழுத்தம் பருமன் ஆகியவற்றின் வெப்பநிலைச் சாய்வுகள் (அ) சரிவுகள், தனி பூச்சியத்தை அணுகும் போது மறைந்துவிடுகின்றன.

298° கெ-யில் என்ட்ரபிகளின் அட்டவணைகள்

மூன்றும் விதிக்காக நாம் எடுத்துக்கொண்ட கூற்றில், ஒவ்வொரு தனிமத்தின் 'என்ட்ரபி'-யும் ஏதேனும் ஒரு படிக வடிவத்தில் $O°$ கெ-யில் பூச்சியமாக எடுத்துக் கொள்ளப்படலாம் எனப்புனைந்து கொள்ளப்பட்டது. அப்போது ஒவ்வொரு குறையற்ற படிகவடிவப் பொருளுக்கும் $O°$ கெ-யில் என்ட்ரபியும் பூச்சியமாகிறது. இதன் விளைவாக சமன்பாடு 11·43-இல் உள்ள தொகை காணல் மாறிலியான S_o-ஐ பூச்சியமாக வைக்கின்ருேம். ஆகவே,

$$S_T = \int_O^T \frac{CpdT}{T} \tag{11·52}$$

என எழுதலாம்.

எனவே, எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும், ஒரு குறையற்ற படிக வடிவப் பொருளின் என்ட்ரபியையும் வெப்ப ஏற்புத் திறன் தரவுகளைத் தொகை காணுவதன் மூலம் மதிப்பிடலாம் என்பது வெளிப்படை.

இவ்வாறு பெறப்படும் என்ட்ரபி, 'சார்பிலா' (absolute) என்ட்ரபி என அடிக்கடி அழைக்கவும், $S°_T$ எனக் குறிப்பிடவும் படுகிறது. என்ருலும் இந்த $S°_T$ உண்மையில் எந்த வகை

யிலும் சார்பிலா என்ட்ரபி ஆகாது. ஏனெனில், சமன்பாடு (11·52)-இன் பின்னணியில் ஒவ்வொரு தனிமத்தின் என்ட்ரபியும் 0° கெ-யில் எந்த நிலையில் இருப்பினும் பூச்சியமாக எடுத்துக் கொள்ளப்படலாம் என்ற புனைவு தொக்கியுள்ளது. இந்தப் புனைவுகோள் வெறும் வசதிக்காக மட்டுமே உருவாக்கப் பட்டது என்பதைத் தெளிவாக உணர்தல் வேண்டும். ஏனெனில், எடுத்துக் காட்டாக, அணுக்கருவுடன் தொடர்புற்ற என்ட்ரபிகள், பூச்சிய மதிப்பைப் பெற்றிருப்பதில்லை.

ஒரு பொருள் எந்த வெப்பநிலையில் திண்மமாக இருக்காதோ, அவ்வெப்பநிலையில் அதற்கான சார்பிலா என்ட்ரபியை நாம் கணக்கிட விரும்பினால் நாம் செய்ய வேண்டியதெல்லாம் இதுவே; அதாவது திரவநிலை அல்லது வாயு நிலைக்கு அப்பொருள் மாற்றமுறுவதற்கான என்ட்ரபி மாற்றத்தை, வெதுவெதுப்பாக்குவதற்கான என்ட்ரபியுடன் கூட்டவேண்டும். சில மாதிரிக் கணக்கீடுகளை விவரிப்பதன் மூலம் இம்முறையை விளக்கிக் காட்டலாம்.

மாதிரிக் கணக்கீடுகள்:

ஒரு திண்மம் அல்லது திரவம்

இவ்விரு நிலைமைகளில் ஏதேனும் ஒன்று ஒரு பொருளின் இறுதி நிலையாக இருப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது தனி பூச்சியத்தை அணுகும் மிகவும் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகள் வரையில், திண்மத்திற்கான வெப்ப ஏற்புத்திறன் தரவுகளை நாம் தெரிந்து கொண்டிருத்தல் அவசியம்.

சமன்பாடு (11·52) குறிப்பிடும் தொகை காணலை நாம் அப்போது இரண்டு படிகளில் நிகழ்த்தலாம். ஏறத்தாழ 20° கெ-க்கு மேல் வரைபட முறைகளைப் பின்பற்றலாம். எனினும் 20° கெ-க்குக் கீழே, குறைவான தரவுகளே நமக்குக் கிடைக்கின்றன. ஆகவே இந்த வெப்பநிலை எல்லைகளில், டிபை (Debye) சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துதல் வழக்கம்.

மிகத்தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளில் டிபை சமன்பாட்டின் பயன்

ஏறத்தாழ 20° கெ-க்குக் கீழ் திண்மங்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன், வெப்பநிலையுடன் எவ்விதம் தொடர்புற்றிருக்கிறது என்பதைப்பற்றி டிபை சமன்பாடு போதுமான தகவல்களைத் தருவதாகப் பொதுவாக நம்பப்படுகிறது. இச்சமன்பாட்டை,

$$C_p \simeq Cv = 464{\cdot}5 \frac{T^3}{\theta^3} \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1} \quad (11{\cdot}53)$$

என எழுதலாம். இதில் அடங்கியுள்ள θ என்றமாறிலியை, 20° கெ-க்கு மிக அருகில் அல்லது சற்றுக் கீழே உள்ள ஏதேனும் ஒரு வெப்பநிலையில் நிர்ணயிக்கப்பட்ட C_p-யின் மதிப்பைக் கொண்டு முதலில் மதிப்பிடவேண்டும். இச்சமன்பாட்டை உபயோகிக்கும்போது சார்பிலா என்ட்ரபிக்கான தொகை

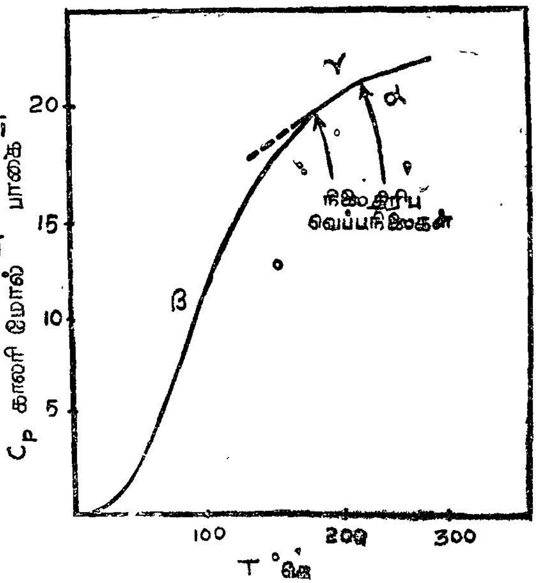
$$S = \int_0^T \frac{kT^3}{T} dT = \int_0^T kT^2 dT \qquad (11\cdot54)$$

என ஆகிறது.

இங்கு k என்பதின் மதிப்பு $\frac{464\cdot5}{\theta^3}$ ஆகும்.

மெதில்அம்மோனியம்க்ளோரைடின் சார்பிலா என்ட்ரபி

இந்தத் திண்மத்திற்கான வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள், அதன் பல்வேறு படிக வடிவங்களில் 12° கெ. வெப்பநிலை வரை மிகத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கப்பட்டிருக்கின்றன; இத்தரவுகளில் சில படம் (11·3)-இல் தொகுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.



படம் 11·3

மெதில்அம்மோனியம்க்ளோரைடின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள். α, β, γ என்ற குறியீடுகள் திண்மத்தின் மூன்று புறவேற்றுமை வடிவங்களைக் குறிப்பிடுகின்றன.

இந்தப் பொருளைப் பொறுத்தவரையில் $0°K$, $298°K$ ஆகிய வெப்பநிலைகளுக்கிடையில் மூன்று படிகவடிவங்கள் இருக்கின்றன. இதன் சார்பிலா என்ட்ரபியைக் கணக்கிட சமன்பாடு (11·52)-ஐ ஒவ்வொரு புறவேற்றுமை வடிவத்திற்கும், அது எந்த வெப்பநிலையில் மிகவும் நிலைப்புத்தன்மை பெற்றுள்ளதோ அந்த வெப்பநிலையில் தொகை கண்டு, இவற்றுடன், இரண்டு திரிபுகளுக்கான என்ட்ரபி மாற்றங்களையும் கூட்டவேண்டும். நடைமுறையில் 1 வ.ம. அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப்பட்டுள்ள கணக்கீடுகளைப் பின்வருமாறு தொகுத்தளிக்கலாம்.

(a) CH_3NH_3Cl (திண், 0° கெ, β வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 12·04° கெ, β வடிவம்)

$$\Delta S_1 = \int_{0° \text{ கெ.}}^{12·04° \text{ கெ.}} \frac{C_p\,dT}{T} = 0·067 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

டிபை சமன்பாடு; $\theta = 200·5°$

(b) CH_3NH_3Cl (திண், 12·04°, β வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 220·4°, β வடிவம்)

$$\Delta S_2 = \int_{12·04}^{220·4} \frac{C_p\,dT}{T} = 22·326,$$ வரைபட முறையில் தொகை காணல்

(c) CH_3NH_3Cl (திண், 220·4°, β வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 220·4°, γ வடிவம்)

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H}{T} = \frac{425·2}{220·4} = 1·929;$$

(d) CH_3NH_3Cl (திண், 220·4°, γ வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 264·5°, γ வடிவம்)

$$\Delta S_4 = \int_{220·4°}^{264·5°} \frac{C_p'\,dT}{T} = 3·690,$$ வரைபட முறையில் தொகை காணல்

(e) CH_3NH_3Cl (திண், 264·5°, γ வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 264·5°, α வடிவம்)

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H'}{T'} = \frac{673{\cdot}6}{264{\cdot}5} = 2{\cdot}547;$$

(f) CH_3NH_3Cl (திண், 264·5°, α வடிவம்)
= CH_3NH_3Cl (திண், 2 8 15°, α வடிவம்)

$$\Delta S_6 = \int_{264{\cdot}5^\circ}^{298{\cdot}15^\circ} \frac{C_p'' \, dT}{T} = 2\ 555,$$ வரைபட முறையில் தொகை காணல்

(*a*) முதல் (*f*) வரையுள்ள படிகளைக் கூட்டினால் நமக்கு (*g*) கிடைக்கிறது.

(g) CH_3NH_3Cl (திண், $0°$கெ) = CH_3NH_3Cl (திண், 298·15° கெ.)

$$\Delta S^\circ = \sum_1^6 \Delta Si = 33{\cdot}114$$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$

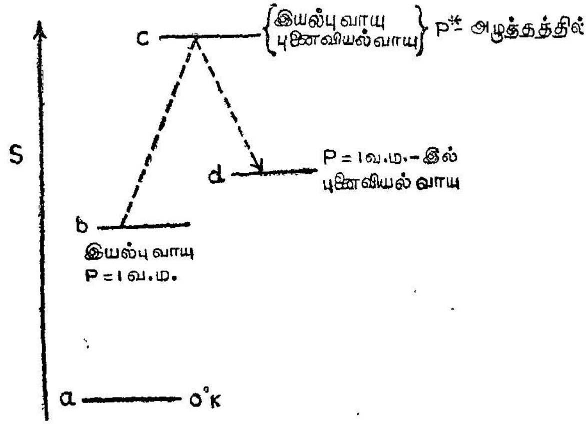
இவ்வாறாக மெதில்அம்மோனியம்க்ளோரைடுக்கான S°_{298}, 33·114 காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை $^{-1}$ ஆகிறது.

ஒரு வாயுவிற்கு:

ஒரு வாயுவின் சார்பிலா என்ட்ரபியை அதன் நியமநிலையில் கணக்கிடுவதற்கான முறையும், ஏறத்தாழத் திண்மம் அல்லது திரவத்துக்கு நாம் பயன்படுத்தியதைப் போன்றதே ஆகும். ஆயின் இங்கு ஒரு தலையாய (major) திருத்தம் தேவைப்படுகிறது; இது சுருங்கிய நிலைமைகளுக்குத் தேவையில்லை. ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்திற்கான கலோரிமானி முறை வெப்ப ஏற்பத் திறன் தரவுகளிலிருந்து சார்பிலா என்ட்ரபிகள் அளவிடப்படுவதால் பெறப்பட்ட முடிவுகளும் அந்த அழுத்தத்திற்கே பொருந்துகின்றன. எனினும் அநேக இயல்பு வாயுக்களுக்கு, ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் அளவிடப்பட்ட என்ட்ரபியும், அவ்வாயுவின் நியமநிலையில் அது பெற்றுள்ள என்ட்ரபியும் ஒன்றாயிருப்பதில்லை. ஆகவே நாம் அடிக்கடி, புனைவியல் வாயுவின் ஒழுங்கிலிருந்து நிகழும் விலகல்களைச் சரிக்கட்டுவதற்கான திருத்தங்களை, கண்டறிந்த என்ட்ரபி மதிப்புகளுக்குப் பொருத்த வேண்டியுள்ளது.

வாயுவின் நிறைவின்மை(imperfection)க்கான திருத்தம்:

படம் (11·4)-ஐ நோக்கினால், இந்தத் திருத்தத்திற்கான வருவித்தலைப் பற்றித் தெரிந்து கொள்ளுதல் மிகச் சுலபமாகி



படம் 11·4

வாயு நிறைவின்மைகளின் திருத்தங்களுடன் தொடர்புடைய பல்வேறு என்ட்ரபிகளின் படவடிவவிளக்கம்

விடும். வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து, கோடு b குறிப்பிட்டுக் காட்டும் என்ட்ரபியை நாம் எளிதில் பெறலாம். என்றாலும், நமது அட்டவணைகளுக்குத் தேவையான என்ட்ரபியைக் கோடு d-தான் குறிப்பிட்டுக் காட்டுகிறது. அதாவது, நாம் ஆய எடுத்துக் கொண்டுள்ள வாயுப்பொருள், கொடுத்துள்ள வெப்ப நிலையிலும் 1 வளிமண்டல அழுத்தத்திலும் ஒரு புனைவியல் வாயுவாக நடந்துகொள்ளின் அதன் என்ட்ரபி எவ்வளவாக இருக்கும் என நாம் கணக்கிட விரும்புகிறோம்.

வெப்ப இயக்கவியல் கருத்துக்களை நாம் அறிந்தவரை இந்த நிலையில், b-யிலிருந்து d-க்குச் செல்வதற்கான எந்த ஒரு வெளிப்படையான நேரடி முறையும் இல்லை. என்ட்ரபி ஒரு வெப்ப இயக்கப்பண்பாதலால், துவக்க இறுதிநிலைகள்முறையே b, d ஆக இருக்கும்வரை எப்படியும் ΔS-ஐக்கணக்கிடுவதற்கான ஏதேனும் ஒரு சுற்றி வளைத்த முறையைப்பயன்படுத்தலாம்.

ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் இயல்பு வாயுவின் S_{298} மதிப்பை நாம் அறிந்திருப்பின்,

$$A\,(\text{திண் } 0°\text{ கெ}) = A\,(\text{வாயு } P = 1;\ 298{\cdot}15°) \qquad (11{\cdot}55)$$

என்ற வினையின் ΔS மதிப்பையும் நாம் அறியலாம். அதனை

$$\Delta S = A\text{-வின் } S_{298{\cdot}15}$$

எனலாம்.

இச்சமன்பாட்டுடன் கீழ்க்கண்ட இரண்டு மாற்றங்களையும் நாம் சேர்க்கலாம்.

A (வா, P=1, இயல்பு, 298·15°) = A(வா, P=P*, இயல்பு, 298·15°) (11·56)

A (வா, P=P* புனைவியல், 298·15°) = A (வா, P=1, புனைவியல், 298·15°) (11·57)

இது ஒவ்வொன்றிற்கும் ΔS–ஐக் கணக்கிடலாம். P^*–ஐ போதிய அளவு தாழ்வானதாகவோ அல்லது மேலும் சிறப்பாக P^* பூச்சியத்தை அணுகுமாறு செய்யின், அப்போது இயல்பு வாயு அதன் ஒழுக்கத்தில் புனைவியல் தன்மையை நெருங்கு கிறது. ஆகவே சமன்பாடு (11·56)–இன் வலப்புறமும் (11·57)-இன் இடப்புறமும் ஒன்றே ஆகிவிடும். சமன்பாடுகள் (11·56) (11·57) இரண்டையும் சேர்ப்பின்

A (வா, P=1, இயல்பு, 298·15°) = A (வா, P=1, புனைவியல், 298·15°) (11·58)

கிடைக்கிறது. வினைகள் (11·55),(11·58) ஆகியவற்றின் என்ட்ரபி மாற்றங்களின் கூடுதல், வாயுவிற்கான $S°_{298}$ -ஐத் தருகிறது

இனிச் சமன்பாடுகள் (11·56), (11·57)–க்கான என்ட்ரபி மாற்றங்களைக் கணக்கிடும் வேலையே மிஞ்சியுள்ளது. வெப்ப நிலை மாருமல் வைக்கப்படுவதால் இந்த அளவுகளை

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (11{\cdot}48)$$

அல்லது

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad (11{\cdot}59)$$

ஆகிய தொடர்புகளில் ஏதேனும் ஒன்றிலிருந்து கணக்கிடலாம். இவ்வாருக (11·57)-இல் குறிப்பிட்டுக் காட்டப்பட்ட மாற்றத்திற்கு

$$S(P = P^*) - S(P=1) = -\int_1^{P^*} \left(\frac{\partial V_{\text{இயல்பு}}}{\partial T}\right) dP$$

$$= +\int_{P^*}^{1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad (11{\cdot}60)$$

என ஆகும். சமன்பாடு (11·57)-இல் உள்ளதற்கு

$$Si(P=1) - Si(P=P_*) = -\int_{P^*}^{1} \left(\frac{\partial V_{\text{புனைவியல்}}}{\partial T}\right) dP$$

$$= -\int_{P^*}^{1} \frac{R}{P}\, dP \qquad (11{\cdot}61)$$

எனப் பெறலாம்.

இங்கு i எனும் கீழ்க்குறி புனைவியல் வாயுவைக் குறிக்கிறது. P^* பூச்சிய அழுத்தத்தை அணுகும்படி செய்யின்

$$Si(P = P^*) = S(P = P^*) \qquad (11\ 62)$$

ஆகிறது. எனவே நிறைவற்ற வாயுக்கான திருத்தம்

$$Si(P=1) - S(P=1) = \int_{P^*}^{1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - \int_{P^*}^{1} \frac{R}{P}\, dP \qquad (11{\cdot}63)$$

$$= \int_{P^*}^{1} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP \qquad (11{\cdot}64)$$

என ஆகிறது.

நாம் ஆய எடுத்துக்கொண்ட வாயுவிற்கான $(\partial V/\partial T)_P$ மதிப்பு தெரிந்திருப்பின் சமன்பாடு (11·64)-ஐ நாம் தொகை காணலாம். பொதுவாக இக்குணகம் நிலையமைவுக்கான பெர்திலாட் சமன்பாடான

$$PV=RT\left[1+\frac{9}{128}\frac{P}{P_C}\frac{T_C}{T}\left(1-6\frac{T_C^2}{T^2}\right)\right] \qquad (11\cdot65)$$

-இலிருந்து பெறப்படுகிறது.

இதனை வகைக் கெழுப்படுத்தின்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}+\frac{9}{128}R\frac{1}{P_C}T_C\left(12\frac{T_C^2}{T^3}\right)$$

$$=\frac{R}{P}\left[1+\frac{27}{32}\frac{P}{P}\frac{T_C^3}{T^3}\right] \qquad (11\cdot66)$$

-என ஆகும்.

ஆகவே திருத்தத்திற்கான சமன்பாடு

$$(Si-S)_{P=1\ \text{வ.ம.}}=\int_{P*}^{1}\frac{27}{32}\frac{R}{P_C}\frac{T_C^3}{T^3}\,dP \qquad (11\cdot67)$$

$$=\left[\frac{27}{32}R\frac{P}{P_C}\frac{T_C^3}{T^3}\right]_{P*}^{P=1} \qquad (11\cdot68)$$

-என்றாகிறது.

$P*$–ஐ பூச்சியத்தை அணுகும்படி செய்யின்

$$(Si-S)_{P=1\ \text{வ.ம.}}=\frac{27}{32}\frac{R}{P_C}\frac{T_C^3}{T^3} \qquad (11\cdot69)$$

-எனப்பெறுகிறோம்.

இவ்வாறாக, வாயுவின் நிலைதிரிபுத்தான மாறிலிகளைத் தெரிந்து கொண்டு, செய்ய வேண்டிய திருத்தத்தின் மதிப்பையறிய நம்மால் இயலுகிறது. இத்தகைய புனைவியல் தன்மை விலகலுக்கான என்ட்ரபித் திருத்தத்தை, பெர்திலாட் சமன்பாடு வாயுவுக்குப் பொருத்தப்பட முடியும் என்றால்தான் நம்மால் கணக்கிட இயலும்.

வாயு நிலைமையில் உள்ள சைக்ளோப்ரொபேனின் என்ட்ரபியை அதன் கொதிநிலையில் நிறுவுதல்

ரூர்வெய்ன் (Ruehrwein) போவெல் (Powell) இருவரும், தனி பூச்சியத்தை நெருங்கும் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளில் சைக்ளோப்ரொபேனுக்கான வெப்ப ஏற்புத் திறன் தரவுகளைக்

கண்டறிந்துள்ளனர். அவ்வாயு, அதன் கொதிநிலை 240·30° கெ-யில் பெறும் சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புக்கான கணக்கீடுகளைப் பின்வருமாறு தொகுத்தளிக்கலாம்.

(a) C_3H_6 (திண், O° கெ) = C_3H_6 (திண், 15° கெ);
$\Delta S_1 = 0{\cdot}243$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$; டிபை சமன்பாடு,
$\theta = 130°$

(b) C_3H_6 (திண், 15° கெ) = C_3H_6 (திண், 145·54° கெ);
$\Delta S_2 = 15{\cdot}733$; வரைபடமுறையில் தொகையிடல்

(c) C_3H_6 (திண், 145·54° கெ) = C_3H_6 (திர, 145·54° கெ);

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H \text{உருகுதல்}}{T} = 8\ 939$$

(d) C_3H_6 (திர, 145·54°) = C_3H_6 (திர, 240·30° கெ) ; $\Delta S_4 = 9\ 176$
வரைபடமுறையில் தொகை காணல்

(e) C_3H_6 (திர, 240·30 கெ) = C_3H_6 (இயல்புவாயு, 240·30° கெ)

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H \text{ஆவியாதல்}}{T} = 19\ 946$$

(a) முதல் (e) வரை உள்ள படிநிலைகளைக் கூட்டும்போது நமக்கு

(f) C_3H_6 (திண், O° கெ) = C_3H_6 (இயல்புவாயு, 240·30° கெ)

$$\Delta S = \sum_{1}^{5} \Delta Si = 54{\cdot}04 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

எனக்கிடைக்கிறது.

இனி, புனைவியல் தன்மையிலிருந்து விலகிச்செல்லும் தன்மைக்கான திருத்தம் மட்டும் செய்யப்பட வேண்டும். நிலைதிரிபுக்கான மாறிலிகளாக 375° கெ., 50 வ.ம. ஆகிய மதிப்புகள் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டன. ஆகவே சமன்பாடு (11·69)-இலிருந்து நாம்

(g) C_3H_6 (இயல்பானவாயு, 240·30° கெ)
= C_3H_6 (புனைவியல்வாயு, 240 30° கெ)

$$\Delta S_6 = 0{\cdot}13 \text{ காலரி மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1}$$

எனப்பெறுகிறோம்.

ஆகவே, சைக்ளோப்ரொபேனின் சார்பிலா என்ட்ரபி S° 240·30, அதன் புனைவியல் வாயுநிலைமையில், அதாவது அதன் நியம என்ட்ரபி 54·17 எ. அ. ஆகும்.

வாயுவின் நிறைவின்மைக்கான திருத்தம் அநேகமாக மிகச்சிறுமதிப்புடையதாகவே இருப்பதால் இதனைப் பெரும் பாலும் புறக்கணிப்பதற்கான விழைவும் இருக்கலாம். எனவே 0·1 எ.அ. தவறு, கட்டறு ஆற்றலை ஏறத்தாழ 30 காலரி அளவுக்கு, அறை வெப்பநிலை மதிப்பைப் பாதிக்கிறது என்பதை நாம் நினைவில் கொள்ளவேண்டும். ஏனெனில் ΔS-ஐ T-யால் நாம் பெருக்கவேண்டும். 30 காலரி அளவுள்ள தவறு, சமநிலை மாறிலியை 1·00-இலிருந்து 1·05-ஆக மாற்றும்; அதாவது 5 சதவீதத் தவற்றை அது விளைவிக்கும்.

மூன்றும் விதிக்கான பேர்லி (apparent) விதி விலக்குகள்

இவ்வாறு வெப்பத்தரவுகளிலிருந்தும், மூன்றும் விதியிலிருந்தும் பெறப்பட்ட ஒருவினையின் சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளும், பரிசோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட சமநிலை மாறிலிகளிலிருந்து நிறுவப்பட்ட ΔG°, ΔH° மதிப்புகளிலிருந்து நேரடியாகக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளும் பல்வேறு நேர்வுகளில் ஒன்றுடனொன்று ஒவ்வுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக,

$$\underset{(\text{வா})}{H_2} + \underset{(\text{வா})}{\tfrac{1}{2}O_2} \rightarrow \underset{(\text{திர})}{H_2O} \qquad (11{\cdot}70)$$

என்ற வினைக்கான

$$\Delta S^\circ\ (\text{வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து}) = -36{\cdot}7 \text{ காலரி. மோல்}^{-1} \text{ பாகை}^{-1} \qquad (11{\cdot}71)$$

$$\Delta S^\circ\ (\text{சமநிலை மதிப்புகளிலிருந்து}) = -39{\cdot}1 \text{ காலரி மோல}^{-1} \text{ பாகை}^{-1} \qquad (11{\cdot}72)$$

எனப்பெறப்படுகின்றன. ஆக இந்நேர்வில் இரண்டு என்ட்ரபி மதிப்புகளுக்குமிடையில் பெருமளவு உடன்பாடின்மை காணப்படுகிறது.

இந்தப் பொருத்தமின்மைக்கான திருப்தி தரும் விளக்கம் நெடுநாட்களாகத் தரப்படவில்லை. புள்ளிவிவர வெப்ப இயக்கவியல் பிரிவு நன்கு உருவாக்கப்பட்ட பின்னரே இத்தகைய

உடன்பாடின்மைக்கான காரணங்கள் புலனாயின. இப்பிரிவின் உதவியுடன் நிரலியல் தரவுகளிலிருந்து என்ட்ரபி மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம். மேலும் இவ்வினையில் வினையுறும் ஹைட்ரஜன் தூய்மையானதல்ல; ஆர்த்தோ, பேரா ஆகிய இரண்டுவித ஹைட்ரஜன்களின் கலவையால் ஆனது என்ற உண்மையும் உணரப்பட்ட பின்னர் இவ்விளக்கம் மேலும் தெளிவுறலாயிற்று.

சமன்பாடு (11·71), (11·72) ஆகிய இரண்டுக்குமிடையில் கண்டறியப்பட்ட விலகலில் பெரும்பகுதி, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளின் இரண்டு வடிவங்களுக்குமிடையில் ஓர் உண்மையான சமநிலை பெற இயலாமையால் உண்டானது என அப்போது உணரப்பட்டது.

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளின் இரண்டு வடிவங்களும் இவ்வாறு வேறுபடுவதற்கான காரணம், மிகத்தாழ்ந்த வெப்ப நிலைகளில் நிகழ்த்தும் வெப்ப அளவீடுகளின் போது அவற்றின் அணுக்கருச் சுழற்சிகள் (nuclear spins) வேறுபடுவதே ஆகும்.

எல்லாச் சமயங்களிலும், உண்மையான சமநிலை நிறுவப் பட்டுவிடின், வெப்பநிலை தாழும்போது அதிக பேரா ஹைட்ரஜன் உருவாகிவிடும். மேலும் 0°கெ-யில் எல்லா ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளும் பேரா வடிவத்திலேயே இருப்பதால் என்ட்ரபி பூச்சியம் ஆகிவிடும்.

நடைமுறையில், அளவீடுகள், முறையே 3:1 என்ற விகிதத்தில் உள்ள ஆர்த்தோ பேரா ஹைட்ரஜன் கலவைகளைக் கொண்டே நிகழ்த்தப்படுகின்றன. 0°கெ-யில் இந்தக் கலவை நேர்க்குறி என்ட்ரபியே பெற்றுள்ளது. ஆர்த்தோ, பேரா மாற்றத்திற்கான ஒரு சிறந்த வினைவேக மாற்றியுடன் ஹைட்ரஜன் வாயு தொடர்புடையதாயிருப்பின், ஒரு சமநிலைக் கலவை பெறப்படுவதால், அதன் என்ட்ரபியை, (படம் 11·5)-இல் காட்டப்பட்டுள்ள சமநிலை வளைவின் கீழ் உள்ள பரப்பைத் தரும் தொகையிலிருந்து சரியாகக் கணக்கிடலாம்.

புள்ளிவிவர வேதியியலின் வளர்ச்சிக்குப் பின்னும், நிரலியல் தரவுகளிலிருந்து அநேக பொருள்களின் சார்பிலா என்ட்ரபிகளைக் கணக்கிடும் வகைகளை உணர்ந்த பின்னும், ஹைட்ரஜனுடன், வேறுபல பொருள்களும், முன்போல

வெப்பத்தரவுகளிலிருந்து மட்டுமே பெறப்பட்ட மதிப்புகளுடன் உடன்படாத என்ட்ரபி மதிப்புகளைப் பெற்றிருத்தல் உணரப் பட்டது (அட்டவணை 11·1).

அட்டவணை 11·1

மோலல் என்ட்ரபிகள்

பொருள்	வெப்பநிலை K°	S° (நிரலியல் மதிப்புகள்)	S° (வெப்ப மானி முறை மதிப்புகள்)	விலகல்
CO	298·1	47·313	46·2	1·11
$COCl_2$	280·6	68·26	66·63	1·63
H_2O	298·1	45·10	44·28	0·82
N_2O	298·1	52·581	51·44	1·14
NO	121·4	43·75	43·0	0·75
ClO_3F	226·48	62·59	60·17	2·42

இங்குள்ள பொருத்தமின்மைகளையும் முன்போலவே, தனி பூச்சிய வெப்பநிலைக்கு மிக அருகில்கூட எல்லா மூலக் கூறுகளும் ஒரு புற ஒழுங்கு நிலையில் இருப்பதில்லை எனவும் அப்போது உண்மையான சமநிலை எய்தப்படுவதில்லை எனவும் புனைந்து கொண்டு விளக்கலாம்.

CO, $COCl_2$, N_2O, NO, ClO_3F ஆகிய பொருள்களைப் பொறுத்தவரை, அம்மூலக்கூறுகளில் உள்ள அணுக்களின் அளவுகள் மிக நெருங்கி ஒத்திருப்பதால், அவற்றின் படிகங் களில் அணுக்களின் வெவ்வேறு நெறிப்பாடுகள் (orientations) உருவாதல் சாத்தியமாகின்றது. ஆனால் நீர் மூலக்கூற்றைப் பொருத்தவரை ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள், படிகங்களில் மூலக் கூறுகள் விநியோகிக்கப்பட்டிருக்கும் விதங்களில் ஓர் ஒழுங்கின் மையை உருவாக்கிவிடுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக CO-வைக் கருதினால், அதிலுள்ள மூலக்கூறுகள் படிகமாகும் போது CO, OC போன்ற ஒழுங்கற்ற அமைவு நிலைகளை மேற்கொண்டு விடுகின்றன. இத்தகைய, விதிக்குப் புறம்பான நிலைமைகளி

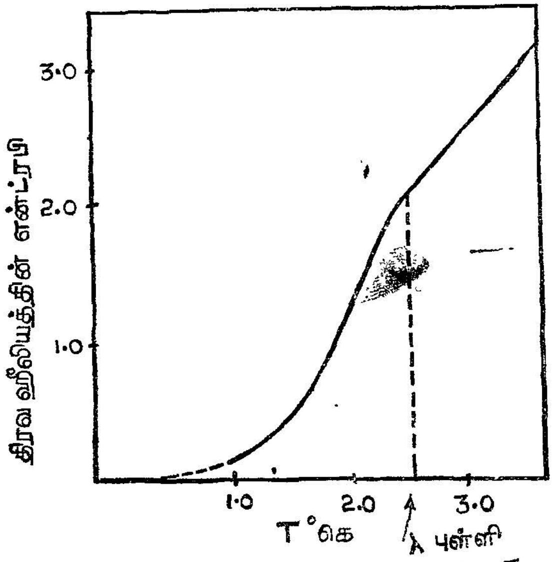
ஞல், 'குறையற்ற படிகம்' என்ற சொற்ருெடரை, ஒரே சமயத்தில் பல்வேறு நெறிப்பாடுகளைப் பெற்ற நிலைமைகளைத் தவிர்த்த, வேறு அமைப்புகளைப் பெற்றிருக்கும் படிகங்கள் என வரையறுத்தல் விரும்பத்தக்கதாகிறது.

மிகவும் வேறுபட்ட ஒரு விதிவிலக்கு ஹீலியம் ஆகும். இங்கு $0°$ கெ-யில் ஹீலியம் திரவமாக இருந்த போதிலும் மூன்ரும் விதி இதற்குப் பொருந்தி வருகிறது. ஹீலியத்திற்கான நிலைமை வரைபடம் ஏற்கெனவே நிலைமை விதியின் கீழ் துவக்க நிலையளவில் விளக்கப்பட்டது. இதில் மற்ற பொருள்களைப் போலன்றி, உயர் அழுத்தத்திற்கான திண்மத்திரவ சமநிலைக் கோடு, தாழ் அழுத்தங்களில், ஒரு மும்மை நிலைப்புள்ளியில், திரவ — ஆவி அழுத்தவளைவை வெட்டுமாறு சந்திக்கும் வரையில் தொடர்ச்சியாகக் கிடைப்பதில்லை. பதிலாக, திண்ம-திரவ சமநிலைக் கோடு, கிடைமட்டக் கோட்டிற்கு மிக அருகில், வெப்பநிலை $2°$ கெ-க்கு மிக அருகில் தாழும்போது, ஒரு எதிர்பாராத திருப்பமடைகிறது. இந்த மாற்றம் உண்மையில், வெப்பநிலை $2{\cdot}2°$ கெ-க்கும் கீழே தாழும்போது, திரவ ஹீலியத்தின் தன்மையில் ஏற்படும் வியக்கத்தக்க உருமாற்றத்தால் (metamorphosis) விளைவதாகும்.

இந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ், திரவ ஹீலியத்தின் வெப்பக் கடத்தும் திறன், காப்பர், சில்வர் போன்ற உலோகங்களின் வெப்பக்கடத்தும் திறன்களைவிட 100 மடங்கு அதிகமாகி விடுகிறது. அப்போது அது தனது பாய்தன்மையில் ஒரு மிகைத் திரவமாகிவிடுகிறது. அதாவது, அதன் பாகுநிலை நீரினுடையதைவிட மிகக்குறைந்து விடுகிறது. அதன் மதிப்பு 10^{-9}-க்கும் கீழே தாழ்ந்துவிடுகிறது.

இவ்வாறு உருத்திரித்த (transformed) திரவ ஹீலியத்தை He^{II} எனக்குறிப்போம். இது மிகவும் வழக்கத்திற்குப் புறம்பான வெப்பப் பண்புகளையும் காட்டுகின்றது. இவற்றில் ஒன்ருன என்ட்ரபி எவ்விதம் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது என்பதைப் படம் (11·6) காட்டுகிறது.

தற்போதைக்கு அந்த வளைவின் மிக முக்கியமான அம்சம் ஒன்றை மட்டும் கருத்தில் கொள்வோம். அதாவது $T \to 0$ ஆகும் போது S-இன் நிலையைமட்டும் கவனிப்பின், திரவ He^{II} அது ஒரு திரவமாக இருப்பினும் $0°$ கெ-யில் பூச்சிய என்ட்ரபி, பெற்றிருக்கிறது.



படம் 10·19 11·6 11·5

தனிபூஜ்யத்துக்கருகில் திரவ ஹீலியத்தின் என்ட்ரபி

இம்முடிவை வேறு ஒரு வகையிலும் உறுதிப்படுத்தலாம். $O°$கெ-க்கு மிக அருகில் திண்ம திரவச் சமநிலையை ஆயின் இது தெளிவாகும்.

முன்பொரு அத்தியாயத்தில் கண்டது போல இரு நிலைமைச் சமநிலை ஒன்று

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{திரவம்}} - S_{\text{திண்மம்}}}{V_{\text{திரவம்}} - V_{\text{திண்மம்}}} \quad (11{\cdot}73)$$

என்ற க்ளேபெரான் சமன்பாட்டிற்குப் பெரிதும் இயைந்திருக்கிறது. திண்ம, திரவ ஹீலியத்தின் அடர்த்திகள் வெவ்வேருதலால், சமன்பாடு (11·73)-இல் உள்ள ΔV பூச்சியமாக இருக்க முடியாது. என்ருலும் நிலைமை வரைபடத்தில் உள்ள உருகும் கோட்டின் (metling line) கிடை நிலைச்சாய்வு, $O°$கெ-க்கு மிக அருகில் dP/dT பூச்சியம் எனக்காட்டுகிறது. எனவே $O°$கெ-யில் சமன்பாடு (11·73)-இன் ΔS பூச்சியமாக இருக்கவேண்டும். அதாவது. திரவ ஹீலியத்திற்கான $S°_{O°\text{ கெ}}$, அது திரவமாயிருப்பினும் பூச்சியமாகிறது.

He^{II} ஒரு திரவமாயிருப்பதும் அதன் உயர்ந்த பூச்சியப் புள்ளி ஆற்றலும் (zero point energy) திரவத்திற்குப் பூச்சிய என்ட்ரபியைத்தரும் தரத்தின் தன்மையும், திவலை இயக்க இயல் (quantum mechanical) அடிப்படைகளாலேயே விளக்கப் படவியலும்.

மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்கும் முறைகள்

மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்க நான்கு முறைகள் உள்ளன.

முதல்முறை

ஒரு படிக வடிவப் பொருளைக் கருத்தில் கொள்வோம். அது இரண்டு விதமான படிக வடிவங்களில் இருக்கக்கூடியது எனவும் கொள்வோம். அதன் என்ட்ரபியை, அதன் நிலை திரிபு வெப்பநிலைக்கு மேலே ஏதோ ஒரு வெப்பநிலையில் அளவிட இரண்டு முறைகள் உள்ளன. முதலாவது தூரிதக் குளிர்வித்தல் (rapid cooling) முறையாகும். இதன் மூலம் 10°கெ. வெப்பநிலையில், உயர்வெப்பநிலை வடிவத்தை அதன் சிற்றுறுதி (metastable) பெற்ற நிலையில் முதலில் பெறுகிறோம். பின்னர் இந்த வடிவத்தின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களை, நமக்கு வேண்டிய உயர்வெப்பநிலை வரையில் வரிசையாக அளவிட்டுப் பெறு கிறோம். இவ்வெப்பநிலையில் அப்பொருளின் என்ட்ரபியை, நாம் முன்னர் கண்ட (11·7) முதல் (11·19) வரையுள்ள சமன்பாடுகளின் உதவியுடன் கணக்கிட்டுப் பெறுகிறோம். மற்றொரு முறையான தாமதக் குளிர்வித்தல் (slow cooling) முறையில் 10°கெ. வெப்பநிலையில் அப்படிகப் பொருளின் சமநிலை வடிவம் முதலில் பெறப்படுகிறது. பின்னர் இவ்வடிவத்தின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள், நிலைதிரிபு வெப்பநிலை வரை அளவிட்ட டறியப்படும். மேலும் உயர் வெப்பநிலை வடிவத்திற்கு மாறு வதற்கான நிலைதிரிபு வெப்பமும் நிர்ணயித்தறியப்படுகிறது. பின்னர் உயர்வெப்பநிலை வடிவத்தின் என்ட்ரபியை, முன்பு கண்ட அதே வெப்பநிலையில், முன்போன்றே சமன்பாடுகள் (11·7) - (11·19) ஆகியவற்றின் உதவியுடன் கணக்கிடலாம். நாம் கருதிய இரண்டு படிகவடிவங்களும் 10°கெ. வெப்பநிலை யில் குறையற்றதாயும் (perfect), மூன்றும்விதி சரியாகவும் இருப்பின் இரண்டு முறைகளிலும் கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபிகள் ஒரே மதிப்புடையனவாகவே இருக்கும்.

இவ்வாறு மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்கும் முறையை சைக்ளோஹெக்ஸனல், (cyclohexanol) பாஸ்ஃபீன் (posphine) ஆகிய

இரண்டு பொருள்களுக்கும் மிகத் துல்லியமாகப் பொருத்திச் சரி பார்க்கப்பட்டிருக்கிறது. அட்டவணை (11·2)-இல் பாஸ்ஃபீனின் α-மாற்றுவடிவம், நிலைதிரிபுக்குட்பட்டபின், 49·43° கெ. வெப்ப நிலைக்குமேல் நிலைத்தன்மை பெற்றுள்ளபோது பெறும் என்ட்ரபியைக் கணக்கிடும் விதம் காட்டப்பட்டுள்ளது.

அட்டவணை 11·2

மூன்றும் விதியின் வழியாக பாஸ்ஃபீனின் என்ட்ரபியைக் கணக்கிடுதல்

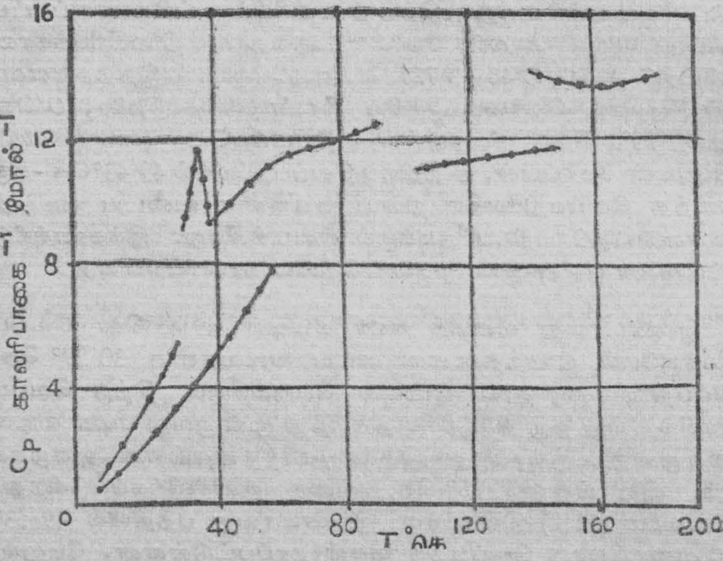
49·43° கெ.-க்குக் கீழ் நிலைப்புத் தன்மை பெற்றுள்ள வடிவம்	
	காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$
0—15° கெ. வரை நீட்சி முறை	0·338
15—49·43° கெ. (வரைபட முறை)	4·041
$\beta \rightarrow \alpha$ திரிபு: 185·7/49·43	3·757
	8·14
49·43° கெ.-க்கு மேல் நிலைப்புத் தன்மை பெற்றுள்ள வடிவம்	
0—15° கெ. வரை நீட்சி முறை	0·495
15—30·29° கெ. (வரைபட முறை)	2·185
$\gamma \rightarrow \alpha$ திரிபு; 19·6/30·29	0·647
30·29—49·43° கெ. (வரைபட முறை)	4·800
	8·13

இவ்விருவகைக் கணக்கீட்டு முறைகளில் முதலாவது முறையின்படி, சேர்மம் முதலில் மிக மெதுவாகக் குளிர்விக்கப் படும். அப்போது 49·43°கெ. வெப்பநிலைக்குக்கீழ் நிலைத் திருக்கக்கூடிய β-மாற்று வடிவத்திற்கான நிலைதிரிபு நடக்க ஏதுவாகிறது. சுயவெப்ப அளவீடுகள் 15° கெ. வெப்பநிலையில் துவங்கப்பட்டன. இவ்வாறாக 15°கெ. முதல் 49·43° கெ. வெப்பநிலை வரை உள்ள வெப்பநிலை எல்லைக்கான $\int C_p d \ln T$

மதிப்பு கிடைக்கின்றது. இந்த நிலைதிரிபில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் 185·7 காலரி மோல்$^{-1}$ ஆவதால் நிலைதிரிபுக்கான என்ட்ரபி 185·7/49·43=3·757 எ.அ. ஆகும். இந்த அளவு, முன்பு கண்ட தொகை ஆகிய இரண்டின் கூடுதலை, 0°கெ. முதல் 15° கெ. வரையுள்ள நீட்டப்பட்ட (extrapolated) மதிப்புடன் சேர்ப்பின், நிலைதிரிபு வெப்பநிலையில் 49·43°கெ.-க்கு உயர்ந்த வெப்பநிலையில் நிலைப்புத்தன்மை உடைய வடிவத்தின் என்ட்ரபி மதிப்பு நமக்குக் கிடைக்கிறது. இக்கணக்கீடு அட்டவணை (11·2)-இன் முதல் பத்தியில் தரப்பட்டுள்ளது.

இரண்டாவது வகைக் கணக்கீட்டில் 49·43°கெ. வெப்ப நிலைக்குமேல் நிலைத்தன்மையுடைய வடிவத்தை 30·29° கெ. வெப்பநிலை வரை தூய நிலையில் பெறுகிறோம். இந்த வெப்ப நிலையில் வேறு ஒரு நிலைதிரிபு நிகழ்ந்து மூன்றாவது படிக வடிவ வகை ஒன்று உருவாகிறது. இதனை γ-மாற்று வடிவம் என அழைக்கலாம். இது பின்னர் 15° கெ. வரை குளிர்விக்கப்படுகிறது. அட்டவணை (11·2)-இல் உள்ள இரண்டாவது பத்தியில் 49·53° கெ. வரையிலான வெப்பத்தரவுகள் தரப்பட்டுள்ளன. மேலும், இதில் 49·43° கெ-க்கு மேல் நிலைப்புத்தன்மை பெற்ற வடிவத்தைத் தரும் சிற்றுறுதியுள்ள திரிபுக்கான என்ட்ரபியும் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. இத்திரிபுக்கான வெப்பம் 19·6 காலரி மோல்-1 ஆகும். இந்த எண்கூறுகள் அனைத்தின் கூட்டுத்தொகை, 49·43°கெ-க்கு மேல் நிலைப்புத் தன்மை பெற்ற வடிவத்திற்கான, சார்பற்ற ஓர் இரண்டாவது மதிப்பை, அதே நிலை திரிபு வெப்பநிலையில் தருகிறது. முதல் முறையில் கிடைக்கும் மதிப்பு 8·13 காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆகிறது; இரண்டாம் முறை தரும் மதிப்பு 8·14 காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆகும். இது, γ-மாற்று வடிவமும், β-மாற்று வடிவமும் 0° கெ-யில் சமமான என்ட்ரபி பெற்றிருக்குமென்றால்தான் சாத்தியமாகும். படம் (11·7)-இல் 15° கெ—யிலிருந்து அமைவை வெப்பப்படுத்தும் போது ஏற்படும் வெப்ப ஏற்புத்திறன் வேறுபாடுகள் இரண்டு தனித்தனிப் பாதைகளில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

சைக்ளோஹெக்சனல் தரும் முடிவுகளும் இதே தன்மையன. இப்பொருள் 263·5° கெ. வெப்பநிலையில் நிலைதிரிபடைகிறது. ஆயின் 263·5° கெ-க்கு மேற்பட்ட வெப்பநிலையில் நிலைத்தன்மையுடைய வடிவமான α-மாற்றுவடிவத்தை 13·5° கெ. வரை, வேறெந்த நிலைதிரிபுமின்றி மிகைக் குளிர்விக்க முடியும். α-வடிவத்தின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் அளவீடுகளிலிருந்து, நிலைதிரிபு வெப்பநிலை 41·2±0·25 எ.அ. மதிப்புள்ள



படம் 10·7

பாஸ்ஃபீன் வடிவங்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்

என்ட்ரபியைத்தருகிறது. மெதுவாகக் குளிர்விப்பதன் மூலம், β-மாற்று வடிவத்திற்கான நிலைதிரிபு நிகழும்படி செய்யின், β-மாற்று வடிவத்திற்கான வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள், நிலைதிரிபு வெப்பம் (19·60 காலரி மோல்$^{-1}$) ஆகியவற்றிலிருந்து, நிலைதிரிபு வெப்பநிலையில் β-மாற்று வடிவத்திற்கான என்ட்ரபியை $40{\cdot}90 \pm 0{\cdot}25$ காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ எனப்பெறலாம்.

இவ்விரு மதிப்புகளுக்குமிடைப்பட்ட வேறுபாடு 0·3காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆகும். இது பரிசோதனைத்தவறுக்குள் ளடங்கிவிடுவதால் இரண்டு வடிவங்களும் தனி பூச்சியத்தில் ஒரே என்ட்ரபியே பெற்றிருக்கின்றன எனக்கொள்ளலாம்.

இரண்டாவது முறை

ஒரு வேதி வினையை

$$aA + bB = mM + nN$$

எனக் குறிப்பிடுவோம். வினைபொருள், விளைபொருள்கள் ஒவ்வொன்றிற்கும் உரிய மோல் என்ட்ரபி மதிப்புகளை முன் போன்றே அவற்றின் நியமநிலைகளில் நிர்ணயிக்கலாம். இது

எந்த வெப்பநிலையில் அவ்வினையின் சமநிலை மாறிலி நிர்ணயிக்கப்பட இயலுகிறதோ அந்த வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்படும். இந்தத் தனித்தனி என்ட்ரபிகளிலிருந்து பெறப்பட்ட ΔS° மதிப்புகளையும், சமநிலைமாறிலி, வினைவெப்பம் (ΔH°) ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளையும் நாம் ஒப்பிடலாம். இதுவே இந்த முறையின் அடிப்படையாகும்.

மாறாக, அவ்வினையை ஒரு மின்கலத்தில் நிகழுமாறு செய்யின், மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை காட்டும் வெப்பநிலைக் குணகத்திலிருந்து ΔS° மதிப்பை நேரடியாகவும் பெறலாம்.

நாம் கையாளும் ஒவ்வொரு தனிப்பொருளும் தாழ்வெப்பநிலைகளில் குறையற்ற படிகங்களாக இருக்க இயலுவதாகவும், மூன்றும்விதி சரியாகவும் இருப்பின், மேற்குறிப்பிட்ட மதிப்புகள் இரண்டும் ஒத்திருக்கும்.

இந்த இரண்டாவது முறையின் நடைமுறைப்பயன்பாடு முதல் முறையைப் போல அவ்வளவு அறுதித்தன்மை யுடையதல்ல. இதற்கான காரணங்கள் இரண்டு: முதலாவதாக, சமநிலைமாறிலியைத் துல்லியமாக அளவிடுதல் அவ்வளவு எளிதான செயலல்ல; மேலும் வினைவெப்பத்தின் துல்லியமான அளவீடு மேலும் அரிதானது. இவையன்றி, ஹைட்ரஜன், நீர் போன்ற சில சாதாரண வேதிப் பொருள்கள்கூட தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் குறையற்ற படிகங்களாவதில்லை; பூச்சிய என்ட்ரபி பெற்றிருப்பதுமில்லை, அத்தகைய நேர்வுகளில் செயல்முறையின் ΔS மதிப்பைப்பெற, மூன்றும்விதி என்ட்ரபிக்குப் பதிலாக, புள்ளிவிவர எந்திரவியல் உதவியுடன் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம். இம்முறைக்கான சிறு எடுத்துக்காட்கள் (அட்டவணை) 11·3–இல் தரப்பட்டுள்ளன. பத்தி 1–இல் வினைக்கான வேதிச் சமன்பாடும், பத்தி 2-இல் வெப்பநிலையும், பத்தி 3-இல் மூன்றும் விதியின் வழியாகக் கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபி மதிப்புகளும், பத்தி 4-இல் சமநிலைத் தரவுகள் அல்லது மின் உந்துவிசைத் தரவுகளின்வழியாகப் பெறப்பட்ட மதிப்புகளும் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை (11·3)-இல் காணும் முதல் மூன்று எடுத்துக்காட்டுகளும் மூன்றும் விதியின் சரித்தன்மையை மிக நேர்த்தியாகக் காட்டுகின்றன. மக்னீஷியம் ஹைட்ராக்சைடின்

அட்டவணை 11·3

வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதியினைச் சரிபார்த்தல்

வினை	வெப்பநிலை °K	ΔS மூன்றும் விதியிலிருந்து காலரி பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$	ΔS சோதனையிலிருந்து
$Ag_{(திண்)} + \frac{1}{2} Br_{2\,(திர)} = AgBr_{(திண்)}$	265·9	− 3·01 ± 0·40	− 3.13 ± 0·10
			− 3·02 ± 0·10
$Ag_{(திண்)} + \frac{1}{2} Cl_{2\,(வா)} = AgCl_{(திண்)}$	298·16	− 13·85 ± 0·25	− 13·73 ± 0·10
$Zn_{(திண்)} + \frac{1}{2} O_{2\,(வா)} = ZnO_{(திண்)}$	298·16	− 24·07 ± 0·25	− 24·24 ± 0·05
$Mg(OH)_{2\,(திண்)} = MgO_{(திண்)} + H_2O_{(வா)}$	298·16	35·85 ± 0·08	36·67 ± 0·10

(magnesium hydroxide) நீர்நீக்க வினைக்கான முடிவுகள் அவ்வளவு நிறைவைத் தருவனவாக இல்லை. ΔS°-இன் மூன்றும் விதி மதிப்பு, சமநிலைத்தரவுகளிலிருந்து 0·82 காலரி. பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ அளவு குறைவாக இருக்கிறது. இதன் காரணம் படிக வடிவ நீரின் எச்ச (residual) என்ட்ரபி 0·806 காலரி. பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆக இருத்தலே ஆகும். படிகத்தின் குறை பாட்டினல் விளைந்த இந்த எச்ச என்ட்ரபியே வினையின் ΔS° மதிப்பை, சமநிலைத்தரவு தரும் மதிப்பிலிருந்து குறையும்படி செய்கிறது. ஆகவே நாம் பரிசோதனை மூலம் கண்டறியும் வேறுபாடான 0·82 எ.அ. இதற்குப் பொருந்துவதாகவே உள்ளது.

பல்வேறு நீரிய அயனிகளின் என்ட்ரபி மதிப்புகளை லாடிமெரும், (Latimer) அவருடைய குழுவினரும் கணக்கிட்டு அட்டவணைப் படுத்தியுள்ளனர். இதற்காக வேதிவினைகளின் என்ட்ரபி மாற்றங்களுடன், மூன்றும் விதி மதிப்புகள், அல்லது புள்ளிவிவர இயந்திரவியல் மதிப்புகளைச் சேர்த்துக் கணக்கீடுகளை நிகழ்த்தியுள்ளனர். இம்முறையில், ஒரு குறிப் பிட்ட அயனிக்கான என்ட்ரபியைப் பலபடிகளில் கணக்கிடும் போது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மதிப்புகள் கிடைக்கின்றன. இந்த என்ட்ரபிகள் மூன்றும் விதி என்ட்ரபிகளுடன் தொடர்புறுமாறு அட்டவணை (11·4)-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டுள்ளன. பத்தி 1-இல் தரப்பட்டுள்ள பொருள்களின் மூன்றும் விதி என்ட்ரபி மதிப்புகள் பத்தி 2-இல் தரப்பட்டுள்ளன. பத்தி 5-இல் தரப்பட் டுள்ள அயனியின் என்ட்ரபியை, பத்தி 3-இல் காட்டப்பட்டுள்ள வினையின் என்ட்ரபி மதிப்பிலிருந்து பெறுவதற்கு, அட்டவணை யில் உள்ள மற்ற அயனிகள் அல்லது உப்புகளின் எனட்ரபி மதிப்புகளுடன், இந்த என்ட்ரபி மதிப்புகளும் தேவைப்படு கின்றன. பத்தி 4-இல் வினையின் என்ட்ரபி மாற்றமும், பத்தி 6-இல் அயனியின் என்ட்ரபியும் தரப்பட்டுள்ளன. ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மதிப்புகள் (i), (ii) எனச் சுட்டிக் காட்டப்பட் டுள்ளன. கடைசி மதிப்பு ஒரு நட்சத்திரக் குறியால் குறிப்பிடப் பட்டிருக்கும்.

அட்டவணை (11·5)-இல் பல்வேறு அயனி என்ட்ரபிகளின் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மதிப்புகள் தொகுத்துத் தரப்பட்டுள்ளன. இது ஒப்பிடுவதற்குச் சுலபமானது. அட்டவணை காட்டுவது போன்று பல்வேறு மதிப்புகள் தமக்குள் நெருங்கிய ஒப்புமை கொண்டிருப்பது, மூன்றும் விதியின் சரித்தன்மைக்கு நேர்த்தி யான சான்றுகிறது.

அட்டவணை 11·4

முன்ரும்விதி மற்றும் இதரத்தரவுகளின் அடிப்படை சார்ந்த அயனி என்ட்ரபி மதிப்புகள்

உப்பு	$S^\circ_{298\cdot15}$	வினை	$\Delta S_{298\cdot5}$	அயனி	$S^\circ_{298\cdot15}$
H_2O (l)	16·77				
Ag_2O(s)	29·05	$Ag_2O + 2H^+ = 2Ag^+ + H_2O$ (l)	22·58	Ag^+(i)	17·46
HCl (g)	44·66	HCl (g) = $H^+ + Cl^-$	−31·14	Cl^-	13·52
AgCl (s)	23·0	AgCl (s) = $Ag^+ + Cl^-$	8·15	Ag^+ (ii)*	17·62
AgBr(s)	25·6	AgBr (s) + Cl^- = AgCl (s) + Br^-	3·69	Br^-	19·8
Ag_2SO_4(s)	47·76	Ag_2SO_4 (s) = $2Ag^+ + SO_4^{--}$	−8·3	SO_4^{--} (i)	2·8
$AgIO_3$ (s)	36·0	$AgIO_3$ (s) = $Ag^+ + IO_3^-$	10·1	IO_3^- (i)	34·3
KCl (s)	19·76	KCl (s) = $K^+ + Cl^-$	17·96	K^+(i)	24·2
KBr (s)	22·4	KBr (s) = $K^+ + Br^-$	21·4	K^+(ii)*	24·3
$KClO_4$ (s)	36·1	$KClO_4$ (s) = $K^+ + ClO_4^-$	31·7	ClO_4^-	46·2
$KClO_3$ (s)	34·17	$KClO_3$ (s) = $K^+ + ClO_3^-$	29·4	ClO_3^-	34·3
$KBrO_3$ (s)	35·65	$KBrO_3$ (s) = $K^+ + BrO_3^-$	27·2	BrO_3^- (i)	37·4
KIO_3 (s)	36·20	KIO_3 (s) = $K^+ + IO_3^-$	15·9	IO_3^- (ii)*	26·9
KNO_3 (s)	31·8	KNO_3 (s) = $K^+ + NO_3^-$	27·4	NO_3^- (i)	35·0

$NaCl$ (s)	17·3	$NaCl (s) = Na^+ + Cl^-$	10·4	Na^+ (*i*)	14·1
$NaNO_3$ (s)	23·8	$NaNO_3 (s) = Na^+ + NO_3^-$	21·5	Na^+ (ii)*	14·3
$Na_2SO_4.10H_2O$ (s)	142·8	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O (s) = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 10H_2O (l)$	57·7	SO_4^{--} (ii)	4·4
$RbClO_3$ (s)	34·2	$RbClO_3 (s) = Rb^+ + ClO_3^-$	32·0	Rb^+ (i)	28·9
$RbClO_4$ (s)	41·1	$RbClO_4 (s) = Rb^+ + ClO_4^-$	33·6	Rb^+(ii)*	28·5
$CsClO_4$ (s)	44·5	$CsClO_4 (s) = Cs^+ + ClO_4^-$	33·5	Cs^+	31·8
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (s)	163·0	$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = Cs^+ + Al^{+++} + 2SO_4^{--} + 12H_2O (l)$	2	Al^{+++}	−76
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (s)	45·58	$BaCl_2 \cdot 2H_2O = Ba^{++} + 2Cl^- + 2H_2O (l)$	14·2	Ba^{++}	2·2
$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ (s)	80·72	$Ba(BrO_3)_2H_2O = Ba^{++} + 2BrO_3^- + H_2O(l)$	26·5	BrO_3^-(ii)*	43·6
$BaSO_4$ (s)	31·51	$BaSO_4 = Ba^{++} + SO_4^{--}$	26·3	SO_4^{--} (iii)	3·0
$Ba(NO_3)_2$(s)	51·1	$Ba(NO_3)_2 (s) = Ba^{++} + 2NO_3^-$	21·1	NO_3^- (ii)*	35·0
CO_2 (g)	51·08				
$CaCO_3$ (s)	22·2	$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{++} + H_2O (l) + CO_2$	34·2	Ca^{++}	−11·4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (s)	46·36	$CaSO_4 \cdot 2H_2O (s) = Ca^{++} + SO_4^{--} + 2H_2O (l)$	−21·8	SO_4^{--}(iii)*	3·8
$CaC_2O_4.2H_2O$ (s)	37·28	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O (s) = Ca^{++} + C_2O_4 + 2H_2O (l)$	−22·5	$C_2O_4^{--}$	9·3

(s) = (திண்) (l) = (திர) (g) = (வா)

அட்டவணை 11·5

மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்க 298·15° கே-யில் அயனி என்ட்ரபிகளின் ஒப்பீடு

அயனி	$S^{\circ}_{298\cdot15}$ காலரி. பாகை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$			
	(i)	(ii)	(iii)	(vi)
Ag^{+}	17·46	17·62	3·0	3·8
SO_4^{--}	2·8	4·4		
IO_3^{-}	34·3	26·9		
K^{+}	24·2	24·3		
BrO_3^{-}	37·4	43·6		
NO_3^{-}	35·0	35·0		
Na^{+}	14·1	14·3		
Rb^{+}	28·9	28·5		

மூன்றும் முறை :

புள்ளிவிவர எந்திர இயலின் அடிப்படைகளைக் கொண்டும், மூன்றும் விதிக்கியைந்து வரும் உண்மைகளைக் கொண்டும், ஒரு வாயுவுக்கான மூலக்கூறு ஆற்றல் மட்டங்கள் தெரிந்திருப்பின் அதன் என்ட்ரபியைக் கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம். எனவே இவ்வாறு பெற்ற மதிப்பை, தாழ் வெப்ப நிலைகளில் பெறப்பட்ட ஒரு பொருளின் வெப்பமானித் தரவுகளிலிருந்தும், மூன்றும் விதியின் புனைவுகோள்களிலிருந்தும் கணக்கிட்ட மதிப்புடன் ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பது மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்கும் ஒரு முறையாகும்.

நான்காம் முறை :

எல்லாக் குறையற்ற படிகங்களின், என்ட்ரபியும் தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில் ஒரே மதிப்பு(பூச்சியம்)டையனவாயிருக்கும் என்ற உண்மையைச் சோதிப்பது, மூன்றும் விதியைச் சரிபார்க்கும் மற்றொரு முறையாகும்.

பின்வரும் சமன்பாட்டை ஆய்வோம்:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

எல்லா அழுத்தங்களிலும், தனி பூச்சிய வெப்பநிலையில், ஒரு குறையற்ற படிகத்தின் என்ட்ரபி பூச்சியம் எனின்

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 ; \qquad (11{\cdot}74)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad (11{\cdot}75)$$

என ஆகும். பரிசோதனை மூலம், பல்வேறு படிகங்களுக்கு, வெப்பநிலை பூச்சியத்தை நெருங்க நெருங்க, அவற்றின் $(\partial V/\partial T)_P$ பூச்சியமாகிறது எனக்காட்டப்பட்டிருக்கிறது, காப்பர், அலுமினியம், சில்வர் ஆகிய பொருள்கள் இவ்வாறு ஆய்வுக்குட்படுத்தப் பட்டிருக்கின்றன; இவை $-250°$ வரையில் குளிர்விக்கப்பட்டிருக்கின்றன. மேலும் வைரம், சோடியம் க்ளோரைடு (sodium chloride) சிலிகன் டையாக்சைடு (silicon dioxide) கால்ஷியம் ஃப்ளோரைடு (calcium fluoride) $Fe\ S_2$ ஆகியவை $-180°$ வரை ஆய்வுக்குட்படுத்தப்பட்டுள்ளன. ஆகவே மூன்றும் விதியின் வழியாக நாம் எதிர்பார்க்கும் ஓர் உண்மை பரிசோதனை மூலம் சரியென நிரூபிக்கப்பட்டுவிடுவதால், மூன்றும் விதி சரியே என முடிவுகட்டலாம்.

என்ட்ரபிக்குப் புதிய கண்ணோட்டத்தின் வழியாக விளக்கங்கள்

இதுவரை பயின்ற இரண்டாவது மூன்றுவது விதிகள் என்ட்ரபி பற்றிய ஒரு தெளிவான கருத்தை நமக்கு அளித்திருக்கும். எனினும் என்ட்ரபிக் கருத்தை வேறுவிதங்களிலும் நாம் ஆய்ந்து பயிலலாம். மூலக் கூறுமட்டங்களில், அதாவது பொருளின் நுண்ணளவு மட்டங்களில், என்ட்ரபிக்கு எவ்விதமான உட்பொருள் உண்டு என முதலில் பார்ப்போம்.

மூலக்கூற்றுக் கண்ணோட்டத்தின் வழியாக என்ட்ரபிக்கு ஒரு விளக்கம்

இதுவரை என்ட்ரபி பற்றித் தரப்பட்ட வரையறை, விளக்கங்கள் அத்தனையும் என்ட்ரபி மாற்றங்களைக் கணக்கிட உதவும் நடைமுறை சார்ந்த விவரணங்களே ஆகும். இதன்

இயற்பியல் உட்பொருள் (physical significance) பற்றி அவற்றில் எந்தக் குறிப்புமில்லை. எனவே இதற்கான ஒரு மூலக்கூற்று விளக்கம் தருவது இதன் உட்பொருளைப் புரியவைக்கும்; புள்ளி விவர இயந்திர இயல் இந்த முயற்சிக்கு வழிகோலுகிறது. என்ட்ரபி பற்றி நாம் பயில இருக்கும் மூலக்கூற்று விளக்கம் ஒரு துவக்க நிலை (preliminary-empirical) ஆய்வே ஆகும்; இது ஒரு பண்பறி விளக்கமே (qualitative explanation).

எண்ணற்ற மூலக்கூறுகள் அடங்கிய ஓர் அமைவை, புள்ளிவிவர இயல் வழியாக ஆயும்போது, அமைவின் சமநிலை அமைப்பு, அதன் உச்சத்தகவுடைய (maximum poabability) அமைப்பு நிலையுடன் இயைந்திருக்கும் என்பது தெளிவு. இந்த உச்சத்தகவுடைய அமைவில் உள்ள பல்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களின் ஒப்பீட்டு நிரப்பு முறைகள் (relative occupancy) போல்ட்ஸ்மன் பங்கீட்டு விதியால் (Boltzman distribution law) தரப்படுகிறது.

மூலக்கூற்றுக் கண்ணோட்டத்தில் நோக்கும்போது, என்ட்ரபி என்பது, ஒரு கொடுத்துள்ள அமைவின் வெவ்வேறு இயலக் கூடிய நிலையமைவுகளின் ஒப்பீட்டுத் தகவுகளை எடுத்துரைக்கும் வெப்ப இயக்கவியல் சார்ந்த வழிமுறை ஆகும். நாம் முன்பு கண்டதற்கொப்ப இரண்டாம் விதியின் ஓர் அம்சமாகப் பின் வரும் கூற்றைச் சொல்லலாம். எந்த ஒரு தன்னியல்புள்ள மீட்சியிலாச் செயல் முறையிலும், அமைவு அதன் சுற்றுச் சூழ் நிலை இரண்டிற்கும்,

$$\Delta S_{\text{அமைவு}} + \Delta S_{\text{சு. சூழ்நிலை}} > 0$$

எனக் கூறுகிறோம். இக்கூற்று, ஒரு மூலக்கூற்று அமைவு அதன் உச்ச விநியோகத்தை (distribution) நோக்கி நகருகிறது என நாம் எதிர்பார்ப்பதற்கு இயைந்திருக்கிறது.

ஒரு குறையற்ற வாயுவின் சமவெப்ப விரிவைக் கருதுவோம். இதற்கான என்ட்ரபி உயர்வின் மூலக்கூற்று விளக்கம் பின்வருமாறு இருக்கும்: அதாவது அப்போது பருமனில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு, அடுத்தடுத்துள்ள இடம்பெயர் (transtational) திவலை ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடைப்பட்ட (quantum energy level) இடைவெளியைக் குறைத்துவிடுகிறது. எனவே அதிக ஆற்றல் மட்டங்கள் கிடைக்க ஏதுவாகின்றது; ஆனால் அமைவின் மொத்த ஆற்றல் இப்போதும் மாருமல் இருக்கவேண்டும் என்ற கட்டுப்பாட்டையும் நினைவில் இருத்தல்வேண்டும். இவ்வாருக

விரிவுற்ற நிலையமைவில் கிடைக்கும் ஆற்றல் மட்டங்களில், மூலக்கூறுகளைப் பங்கிட்டு அமைப்பதற்கு, அதிகமான வழி முறைகள் ஏற்பட்டு விடுகின்றன. புள்ளிவிவர இயந்திரஇயலில், இதனை விரிவுற்ற நிலையமைவின் வெப்ப இயக்கத் தகவு, (thermodynamic probability) அமுக்கப்பட்டிருந்த நிலையமைவினுடையதை விட அதிகமானது என்றவாறு கூறலாம். பண்டைய வெப்ப இயக்கவியலில் இந்நிலையை விரிவுற்ற நிலையமைவின் என்ட்ரபி, அமுங்கிய நிலையமைவினுடையதைவிட அதிகமானது என்று கூறுதலுக்குச் சமம் ஆகும். பண்டைய வெப்ப இயக்கவியலில், ஒரு சமவெப்ப, மீள்தன்மையுள்ள மாற்றத்தின் என்ட்ரபி மாற்றத்தை Q மீள்$/T$ என்ற எண்கூற்றின் மூலம் அளந்தறியலாம். அதேபோல என்ட்ரபியையும், மூலக்கூறுகளின் ஆற்றல் மட்டப் பண்புகளையும், பங்கீட்டுச் சார்பு (partition function) என்ற புதிய சார்பின் மூலம் அளவறி முறையில் தொடர்புறுத்தலாம்.

இப்புதிய சார்பின் மூலம் சொல்வதானுல், துகள்களின் மொத்தப் பங்கீட்டுச் சார்பை அதிகரிக்கச் செய்யும் எந்த ஒரு மாற்றமும், அதிகமான ஆற்றல் மட்டங்கள் கிடைக்கும்படி செய்கின்றன. இதனுல் என்ட்ரபியும் அதிகரிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக ஆவியாதல், விரிவடைதல், விரிவுடன் நிகழும் கலத்தல், பிரிகையுறுதல், வெப்பநிலை அதிகரித்தல் ஆகிய அனைத்தும் என்ட்ரபி உயர்வை உண்டாக்குகின்றன.

ஒரு மாற்றத்தின் தன்னியல்புத்தன்மையை என்ட்ரபி மட்டுமே நிர்ணயித்துக்காட்டும் உரைகல்லாக இருக்கவேண்டுமெனின், அமைவு முழுதும் தனித்த ஒன்ருக இருக்க வேண்டும். இவ்வாறு அது தனித்திருக்காவிடில், சுற்றுச் சூழ்நிலைகளில் ஏற்படும் மாற்றங்களையும் நாம் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

ஒரு தனித்த அமைவிலும் கூட, மாருப்பருமனிலும் ஆற்றலிலும், கொடுத்துள்ள செயல்முறையுடன் இணைந்த எல்லா விளைவுகளையும் நாம் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, சமவெப்ப ஆவியாதல், என்ட்ரபியை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. ஆனுல் ஒரு தனித்த அமைவில் ஆவியாதல், அதே நேரத்தில் குளிர்வித்தலையும் நிகழ்த்துவதால், என்ட்ரபி குறைகிறது. இவ்விளைவுகள் சமநிலையை அடைந்தவுடன், தனித்த அமைவின் என்ட்ரபி அதனுல் இயலக்கூடிய உச்ச (maximum possible) என்ட்ரபியைப் பெற்றுவிடும்.

இவ்வாறு தனித்த அமைவில் மட்டுமன்றி, எடுத்துக்கொண்ட அமைவு மற்றொன்றுடன் இடையீடுறும் போதும் என்ட்ரபி எவ்விதம் மாறுகிறது எனத் தெரிந்து கொள்ளுதல் வேதியியலாருக்கு ஆர்வமூட்டக்கூடியது. இரண்டு அமைவுகள் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் போது விளையும் என்ட்ரபி மாற்றத்தையும் அதன் புது முறை விளக்கங்களையும் இனிக்காண்போம். நமது, ஆய்வை புனைவியல் வாயுக்கு மட்டும் பொருத்திப்பார்ப்போம்.

புனைவியல் வாயுக்களின் கலத்தல் (Mixing) என்ட்ரபி

ஒரே அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் உள்ள இரண்டு வாயுக்களை ஒன்றுடனொன்று தொடர்புபடுத்துவதாகக் கொள்வோம். அவை தமக்குள் தன்னியல்பாக ஊடுருவிக் கலந்து விடுகின்றன. இறுதியில் இரு வாயுநிலைமைகளும் பேரளவு ஒருபடித்தன்மை எய்திவிடும். புனைவியல் வாயுக்கள் தமக்குள் எத்தகைய மூலக்கூற்று இடையீடும் உறுவதில்லை ஆதலால், இக்கலத்தல் செயல்முறையின் என்ட்ரபிமாற்றம், அவ்வாயுக்கள் ஒவ்வொன்றும் அவற்றின் துவக்க வெப்பநிலை பருமன்களிலிருந்து, கலவையின் இறுதி வெப்பநிலைக்கும் மொத்தப் பருமனுக்கும் விரிவடையுமாறு செய்யும் போது ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்துடன் சமமாக இருக்கும். புனைவியல் வாயுக்களின் துவக்க வெப்பநிலை ஒன்றாக இருந்திருப்பின், இச்செயல்முறை சமவெப்பத்தன்மை உடைய ஒன்றாகும். எனவே

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

என்ற சமன்பாட்டைக்கொண்டு நாம் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். ஆக முதல் வாயுக்கு

$$\Delta S_1 = n_1 \; R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \qquad (11{\cdot}76)$$

என எழுதலாம். இங்கு n_1 என்பது வாயு 1-இன் மோல்களின் எண்ணிக்கை, V_1 வாயு 1-இன் துவக்கப் பருமன், V_2 வாயு 2-இன் துவக்கப்பருமன். $V_1 + V_2$ என்பது வாயுவுக்குக் கிடைக்கக் கூடிய இறுதிக் கன அளவு ஆகும்.

இரண்டு வாயுக்களின் என்ட்ரபி மாற்றங்களின் கூடுதல்

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \qquad (11{\cdot}77)$$

ஆகும். இங்கு n_2 என்பது வாயு 2-இன் மோல்களின் எண்ணிக்கை. இச்சமன்பாடு சமவெப்பக் கலத்தலுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். இரண்டு புணவியல் வாயுக்களின் மோல் பின்னங்கள் X_1, X_2 ஆகியவற்றை

$$X_1 = V_1/(V_1+V_2)\ ;\ X_2 = V_2/(V_1+V_2)$$

என எழுதினுல்

$$\Delta S = -R\,(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \qquad (11{\cdot}78)$$

என்ருகும். $n_1+n_2 = 1$ ஆதலால் என்ட்ரபி மாற்றம் ஒரு மோலர் அளவாகிறது. ஆகவே ஒரு மோலுக்கு

$$\Delta S = -R\,(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \qquad (11{\cdot}79)$$

எனலாம். X_1, X_2 இரண்டும் <1 ஆதலால் கலத்தல் என்ட்ரபி நேர்மதிப்புப் பெறுகிறது. எனவே ஒரு தனித்த அமைவில் ஒரு வாயுவிலிருந்து மற்ரெரு வாயுவுக்கு ஊடுருவிச் செல்லுதல் தன்னியல்புச் செயல் முறையாகிறது.

கலத்தல் என்ட்ரபிக்கான புள்ளிவிவர இயல் சார்ந்த விளக்கம் (statistical interpretation)

வெப்பஇயக்க இயலே எத்தகைய சார்புமின்றித் தனித்து நோக்கும்போது, அது மூலக்கூறுகளின் அமைப்பையோ, அன்றி அமைவுகளுக்கென்ற தனி மாதிரி அமைப்புகளையோ பொறுத்திருப்பதில்லை எனக் காணலாம். ஆனுல் வெப்ப இயக்க இயல் சார்புகளின் உள்ளார்ந்த பொருள்களை உய்த்துணர நாம் மூலக் கூறுகளின் வழியாக அவற்றை ஆய்ந்து நோக்குதல் பலனளிக்கும் எனலாம். இதற்காகவே புள்ளிவிவர இயல் முனைந்து பல வழி முறைகளை வகுத்துத் தந்துள்ளது. அவற்றில் ஓர் எளிய முறையைப் புணவியல் தன்மையுடைய படிகங்களைக் கலத்தலுக்குப் பொருத்திப் பார்க்கலாம்.

இத்தகைய கண்ணேேட்டத்தின் வழியாகப் பார்க்கும் போது, கலத்தல் நிலேக்கு நிகழும் மாற்றம் தன்னியல்பாக நடப்பதன் காரணம், கலந்த நிலேயின் நிகழ்தகவு (probability) கலவா நிலேயினுடையதைவிட, அதிகமாக இருப்பதாகும். இக்கருத்து முதலில் போல்ட்ஸ்மன் என்பவரால் உருவாக்கப் பட்டது. இதன்படி கலந்தநிலேயில் உள்ள இயலக் கூடிய

ஏற்பாட்டு அமைப்புகள் அதிகமாகின்றன. இதனைப் பின்வருமாறும் விளக்கிக் கூறலாம்.

என்ட்ரபி வெளிப்புறப்பண்பாதலால், இரண்டு பிரிவுகள் கொண்ட ஓர் அமைவின் என்ட்ரபி, அவ்விரு பிரிவுகளின் தனித்தனி என்ட்ரபிகளின் கூடுதலாகும்.
அதாவது

$$S = S_1 + S_2$$

அமைவின் ஒரு பகுதியின் சமநிகழ்தகவுள்ள (equally probable) ஏற்பாட்டமைப்புகளின் (arrangements) எண்ணிக்கை Ω_1 எனவும், மற்றதன் இத்தகைய எண்ணிக்கை Ω_2 எனவும் கொள்ளின், மொத்த அமைவுக்கும் இத்தகைய எண்ணிக்கை $\Omega_1 \Omega_2$ என ஆகும். ஏனெனில், முதல் அமைவின் ஏதேனும் ஓர் ஏற்பாட்டமைப்பை, இரண்டாவதன் ஏதேனும் ஓர் ஏற்பாட்டமைப்புடன் இணைத்து, மொத்த அமைவுக்குமான ஓர் ஏற்பாட்டை நாம் குறிப்பிட்டுரைக்க இயலும். இவற்றையெல்லாம் கணக்கியல் முறையில் வெளியிடுவதெனின் என்ட்ரபியை $f(\Omega)$ என்ற ஒரு சார்பால் வெளிப்படுத்தி

$$S = S_1 + S_2 \tag{11·80}$$

என்பதை

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \tag{11·81}$$

என எழுதலாம். இது உண்மையாக இருக்க வேண்டுமெனின், S, Ω ஆகிய இரண்டிற்குமிடையில் ஒரு மடக்கைத் தொடர்பு இருக்க வேண்டும். எனவே போல்ட்ஸ்மன்

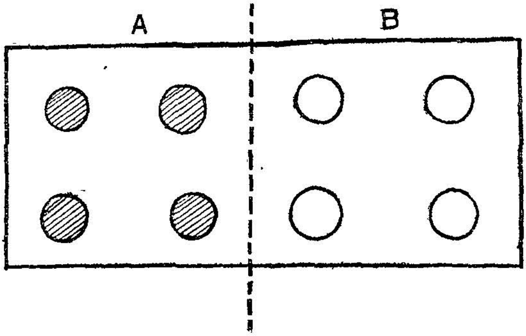
$$S = k \ln \Omega \tag{11·82}$$

என்ற சமன்பாட்டை உருவாக்கினர். இங்கு k என்பது போல்ட்ஸ்மன் மாறிலியாகும். அதாவது அதன் மதிப்பு R/No ஆகும்; R என்பது வாயு மாறிலி, No என்பது அவகாட்ரோ (Avogadro) எண் ஆகும்.

இரு சிறு படிகங்களை ஒன்றுடனொன்று சேரும்படி வைப்போம். அப்போது அணுக்கள் தமக்குள் ஊடுருவிச் சென்று கலக்க இயலும். படிகங்கள் இரண்டும் ஒத்த பண்புடையன எனவும் கொள்வோம். ஏனெனில் அப்போதுதான் அவை ஆற்றல் மாற்றம் ஏதுமின்றி தமக்குள் ஒன்று கலக்க இயலும்.

அதாவது இரண்டின் படிக அணிக்கோவை அமைப்புகளும் ஒன்று எனவும், பல்வேறு அணு இடையீடுகளும் ஒத்தவை எனவும் நாம் புனைந்து கொள்கிறோம். இதனால், உருவாகும் கலப்புப் படிகங்கள் புனைவியல் திடக்கரைசலைப் போன்ற தன்மையுடையன என்றாகிறது.

படம் (11·82)-இல் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு முதலில் படிகம் A-வில் நான்கு A அணுக்களும், படிகம் B-யில் நான்கு B அணுக்



படம் 11·82

இரண்டு புனைவியல் படிகங்களைக் கலத்தல். ● A அணுக்களையும், ○ B அணுக்களையும் குறிக்கும்

களும் அமைந்துள்ளன. துவக்கத்தில் இவ்வமைவில் இந்த ஓர் ஏற்பாடுமட்டுமே இயலும். அதாவது,

$$\Omega_{4:0} = 1 \text{ படிகம்} \qquad (11·83)$$

இங்கு $\Omega_{4:0}$ என்பது பிரிதளத்தின் இடப்பகுதியில் நான்கு A அணுக்களும், வலப்பகுதியில் எந்த அணுக்களும் இல்லாதவாறும் உள்ள ஓர் அமைப்பைப் பெறக்கூடிய ஏற்பாடுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கிறது.

பெறக்கூடிய பல்வேறு கலவைப் படிகங்களில் அணுக்கள் எத்தனை விதங்களில் ஏற்பாடு செய்யப்பட்டிருக்கும் என்பதே நமக்குத் தற்போது வேண்டிய ஒன்றாகும். A-வின் ஓர் அணு தளத்தின் குறுக்கே வலப்பக்கம் நோக்கியும், B-யின் ஓர் அணு தளத்துக்கு இடப்பக்கமாகவும் ஊடு பரவிச் செல்வதாகக் கொள்வோம். A-வின் ஓர் அணு வலப்பக்கமுள்ள நான்கு அணிக் கோவைப்புள்ளிகளில் ஏதேனும் ஒன்றின் மீதும் B-யின்

ஓர் அணு அதேபோல் இடப்பக்கமுள்ள நான்கு அணிக் கோவைப் புள்ளிகளில் ஏதேனும் ஒன்றின் மீதும் வைக்கப்பட இயலுமாதலால் நமக்கு 16 வேறுபடுத்தி அறியக்கூடிய ஏற்பாடுகள் கிடைக்கின்றன. அதாவது

$$\Omega_{3:1} = 16 \qquad (11{\cdot}84)$$

$\Omega_{3:1}$ என்பது இடப்பக்கம் மூன்று A அணுக்களும் வலப்பக்கம் ஓர் A அணுவும் வைக்கப்படக் கூடிய ஏற்பாடுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பிடுகிறது.

இனி இரண்டு A அணுக்கள், பிரிக்கும் தளத்தின் வலம் நோக்கியும், B-யின் இரண்டு அணுக்கள் தளத்தின் இடப்பக்கமாகவும் ஊடுபரவிச் செல்வதாகக் கொள்வோம். A-யின் முதல் அணு நான்கு இடங்களில் ஏதேனும் ஒன்றையும், இரண்டாம் அணு மீதமிருக்கும் மூன்று இடங்களில் ஏதேனும் ஓர் இடத்தையும் நிரப்பும். இது 4×3 ஏற்பாடுகளைத் தருகிறது. ஆனால் இவற்றில் $4\times3/2!$ ஏற்பாடுகளே வேறுபடுத்தி அறியக் கூடியவை. ஏனெனில் இரண்டு A அணுக்களும் ஒத்தவை என எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளன. வலப்பக்கமுள்ள A அணுக்களின் $4\times3/2!$ ஏற்பாடுகளில் ஒவ்வொன்றையும், இடப்பக்கமுள்ள B அணுக்களின் $4\times3/2!$ அமைப்புகளில் ஏதேனும் ஒவ்வொன்றுடனும் இணைத்து மொத்தம் 36 வெவ்வேறு ஏற்பாடுகளை நம்மால் பெற இயலும்: எனவே

$$\Omega_{2:2} = \frac{4+3}{\text{[illegible]}} \cdot \frac{4\times3}{2!} = 36 \qquad (11{\cdot}85)$$

இனி மூன்று A அணுக்கள் பிரிதளத்தின் வலம் நோக்கியும், மூன்று B அணுக்கள் பிரிதளத்தின் இடம் நோக்கியும் ஊடுருவிச் செல்வதாகக் கொள்வோம். இடப்பக்கம் மீதமிருக்கும் A அணு இடது படிக அணிக்கோவைப்புள்ளிகள் (crystal lattice points) நான்கில் ஏதேனும் ஒன்றிலும், B-யின் ஓர் அணு வலப்பக்கமுள்ள நான்கு படிக அணிக் கோவைப் புள்ளிகள் நான்கில் ஏதேனும் ஒன்றிலும் வைக்கப்படக் கூடும். ஆதலால், நமக்கு 16 வகை ஏற்பாடுகள் கிடைக்கின்றன. அதாவது

$$\Omega_{1:3} = 16$$

A-வின் நான்கு அணுக்கள் அனைத்தும் வலப்பக்கம் ஊடுபரவக்கூடும் எனில் நமக்கு ஓரே ஏற்பாடே சாத்தியமாகிறது.

ஆகவே

$$\Omega_{0:4} = 1 \qquad (11{\cdot}87)$$

இவ்வாருக, இரண்டு படிகங்களும் சற்று நேரம் சேர்ந்திருந்த பின் அணுக்கள் 70 இயலக்கூடிய வெவ்வேறு ஏற்பாடுகளில் ஏதேனும் ஒன்றில் அமைந்திருக்கும்.

$$\Omega = \Omega_{4:0} + \Omega_{3:1} + \Omega_{2:2} + \Omega_{1:3} + \Omega_{0:4}$$
$$= 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70 \qquad (11{\cdot}88)$$

இந்த ஏற்பாடுகள் ஒவ்வொன்றிற்கும் ஆற்றல் சமமாக இருப்பதால், ஒன்றைவிட மற்ருென்றுக்கு அதிகமான சாத்தியக் கூறு (possibility) உண்டு எனக் கொள்ளுதல் அவ்வளவாகப் பொருந்தாது. உண்மையில் சொல்லப் போனல், ஒரே மொத்த ஆற்றலும் பருமனும் கொண்ட அமைவின் எல்லா நிலைகளும் சமசாத்தியக்கூறுகள் பெற்றிருக்கும் என்பது புள்ளி விவர எந்திரவியலின் அடிப்படை உண்மைகளுள் ஒன்ருகும். இவ்வாருக, மேலும் சற்று நேரம் கழித்து கலத்தல் என்ட்ரபியைக் கணக்கிடின், இரண்டு A அணுக்களை, தளத்தின் வலப்புறமும், இரண்டு B அணுக்களை இடப்புறமும் காணக்கூடிய நிலைமையின் சாத்தியக்கூறு 36/70 ஆகும். ஆனல் படிகங்களை அவற்றின் துவக்க நிலையில் காணக்கூடிய நிகழ்தகவு 1/70 ஆகும். சமமாகக் கலந்த நிலை மற்றெந்த அமைவுகளையும்விட அதிக நிகழ்தகவுடையது; ஏனெனில் மற்றவகையில் அணுக்களை அமைப்பதைக்காட்டிலும் இந்த வகையில் அணுக்களை அமைக்கும் விதங்களின் எண்ணிக்கை அதிகம். நாம் அதிக அணுக்களைக் கொண்ட பெரியபடிகங்களை ஆய எடுத்துக் கொண்டிருப்பின், இவ்விளைவு நமக்குத் தெளிவாகப் புலனுகும். இதனுல்தான் தன்னியல்புச் செயல் முறைகளே நிகழ்கின்றன. அதிக எண்ணிக்கை சாத்தியமாகக்கூடிய ஒரு வகை ஏற்பாட்டிற்கே அமைவுகள் தன்னியல்பாகச் செல்ல விழைவதன் காரணம், அதற்குக் கிடைக்கக்கூடிய ஒவ்வோர் ஏற்பாட்டிலும் அது அதிக நேரத்தை எடுத்துத் தங்கியிருப்பதாகும்; மேலும் அவ்வாறு கலந்த நிலைகள் அநேகம் உள்ளன.

இந்தப் புனைவியல் தன்மை பெற்ற இரண்டு படிகங்களின் இடை ஊடுருவலினுல் விளையும் என்ட்ரபி மாற்றத்தை போல்ட்ஸ்மன் தொடர்பினுல் எளிதில் கணக்கிடலாம்.]

$$\text{துவக்கத்தில் } S_1 = k \ln 1 \; ; \qquad (11{\cdot}89)$$

$$\text{சமநிலையில்} \quad S_2 = k \ln 70; \tag{11·90}$$

$$\text{ஆகவே } \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{70}{1} \tag{11·91}$$

இது நேர்க்குறி பெற்ற மதிப்புடையது ஒரு தனித்த அமைவில் நிகழும் தன்னியல்பு மாற்றத்திற்கு இம்முடிவு ஒத்துவருகிறது.

இனி N_1 மூலக்கூறுகள் கொண்ட ஆக்கக்கூறு 1–ஐயும், N_2 மூலக் கூறுகள் கொண்ட ஆக்கக்கூறு 2–ஐயும் எடுத்துக் கொண்டு ஒரு பொதுச் சமன்பாட்டை வருவிக்கலாம். தத்தம் இருப்பிடங்களில் மூலக்கூறுகள் எத்தனை விதங்களில் விநியோகிக்கப்பட்டிருக்கும் என்பதையே நாம் இங்கு கணக் கிடப்போகிறோம். அதனை Ω என வைப்போம். முதல் மூலக் கூறுக்குக் கிடைக்கக்கூடும் இருப்பிடங்களின் எண்ணிக்கை $N_1 + N_2$ ஆகும்; இரண்டாம் மூலக்கூறுக்கு $N_1 + N_2 - 1$, அதேபோல மூன்றும் மூலக்கூறுக்கு $N_1 + N_2 - 2$ இருப்பிடங் களும் இருக்கும். எனவே சாத்தியக் கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கை:

$$(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - 1)(N_1 + N_2 - 2)\ldots = (N_1 + N_2)! \tag{11·92}$$

என்றாலும், முதல்வகை மூலக்கூறுகள் தமக்குள் வேறு படுத்தக் கூடியன அல்ல ஆதலால், இயலக்கூடியவைகளின் எண்ணிக்கையை, முதல்வகை மூலக்கூறுகள் தமக்குள் மாற்றிக்கொள்ளப்படும் விதங்களின் எண்ணிக்கையால் திருத்தி யமைக்க வேண்டும். இந்த மூலக்கூறுகள் N_1 படிக அணிக் கோவை இருப்பிடங்களை நிரப்புவதால், முதல் மூலக்கூறை ஏதேனும் ஒரு N_1–இன் மீதும், இரண்டாவதை ஏதேனும் ஒரு $(N_1 - 1)$–இன் மீதும், இப்படியே நாம் வைக்கலாம். எனவே கிடைக்கும் சாத்தியக் கூறுகள்:

$$N_1 (N_1 - 1)(N_1 - 2)\ldots = N_1 ! \tag{11·93}$$

என ஆகின்றன.

இந்த ஒவ்வொரு ஏற்பாட்டிற்கும், வகை 2–ஐச் சேர்ந்த மூலக்கூறுகளின் அநேக ஏற்பாடுகளை நாம் எண்ணிக்கையில் எடுத்துக் கொண்டிருப்பதால் $(N_1 + N_2)!$–ஐ நாம் $N_1!$–ஆல் வகுக்க வேண்டும். இதுவே முதல்வகை மூலக் கூறுகளின் பிரித்தறியப்படாத்தன்மைக்கான திருத்தமாகிறது. இவ்வாறாக

$$\Omega_{\text{கலவை}} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!\ N_2!} \tag{11·94}$$

இதில் $N_1 = 4$; $N_2 = 4$ எனப்பதிலிடின் முன்பு கண்டது போல விடை 70 எனக் கிடைக்கிறது.

கலப்பதற்கு முன் தூய ஆக்கக் கூறுகளின் மூலக்கூறுகளின் வேறுபடுத்தி அறியக்கூடிய ஏற்பாடுகளின் எண்ணிக்கை:

$$\Omega_1 = \frac{N_1!}{N_1!} = 1 \tag{11·95}$$

$$\Omega_2 = \frac{N_2!}{N_2!} = 1 \tag{11·96}$$

ஆகவே கலப்பதற்கு முன் அமைவின் என்ட்ரபி

$$S = k\ln 1 + k\ln 1 = O \tag{11·97}$$

எனவே கலப்பதனுல் உண்டான என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S_{\text{கலவை}} = k\ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!\ N_2!} \tag{11·98}$$

இங்கு $N_1 N_2$ என்பவை மிகப்பெரிய எண்கள்; பொதுவாக மூலக்கூறு அமைவுகளுக்கு இவை இவ்வாறுதான் இருக்கும். தொடர் பெருக்கங்களை (factorials) நீக்க

$$\ln N! = N\ln N - N \tag{11·99}$$

என்ற ஸ்டிர்லிங் தோராயத்தை (Stirling approximation) நாம் இங்கு பயன்படுத்தலாம். எனவே

$$\Delta S_{\text{கலவை}} = k\ \Big\{(N_1+N_2)\ln(N_1+N_2)-(N_1+N_2)$$

$$-[N_1\ln N_1 - N_1]-[N_2\ln N_2 - N_2]\Big\}$$

$$= -k\left[N_1 \ln\frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2\ln\frac{N_2}{N_1+N_2}\right]$$

$$= -R\,[n_1\ln X_1 + n_2\ln X_2] \tag{11·100}$$

இங்கு $n_1 = N_1/N_0$ $n_2 = N_2/N_0$ என்பவை மோல்களின் எண்ணிக்கை; X_1, X_2 என்பவை மோல்பின்னங்கள்; இச் சமன்பாடும், நாம் முன்பு புனைவியல் வாயுக்கலவைகளுக்கு வருவித்த சமன்பாடும் ஒன்றே ஆகும்.

மூன்றும் விதியைக் கொண்டு நியமப் பயனுறு ஆற்றல்களைக் கணக்கிடுதல்

இதுவரை நியமச் சூழ்நிலைகளுக்கான சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளைக் கணக்கிட உதவும் விவரங்களை ஆய்ந்தோம். இனி அத்தகைய ஆய்வின் தலையாய பயனைப்பற்றிக் கவனிக்கவேண்டும்; அதாவது அவற்றைக்கொண்டு நியமப் பயனுறு ஆற்றல்களை எவ்விதம் கணக்கிடலாம் எனப்பார்ப்போம்.

வெப்ப இயக்கச் சார்புகளை மதிப்பிடுவதற்கான வழிமுறைகளை இரண்டு பிரிவுகளில் அடக்கலாம். அவை துல்லியமானவை, தோராயனமானவை என்பன. போதுமான தரவுகள் நமக்குக் கிடைப்பின் துல்லியமான முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவ்வாறு போதிய தகவல்கள் இல்லாத போதும், என்ட்ரபிகளின் கணிசமான மதிப்பீடுகளை நம்மால் மேற்கொள்ள இயலும்; இவை மட்டுமன்றி எந்தல்பிகளையும், நியமப் பயனுறு ஆற்றல்களையும் கூட நாம் அது போலவே மதிப்பிடலாம். இவற்றை நிகழ்த்த நாம் ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட பிறைத்துவக்கநிலைத் (semiempirical) தன்மையுள்ள தோராயமான முறைகளைப்பயன்படுத்தலாம். முதலில் துல்லியமான முறைகளை ஆய்வோம்.

துல்லியமான முறைகள்

எந்தல்பி நிர்ணயம்

முந்தைய அத்தியாயத்தில் குறிப்பிட்டது போல, ஒரு வினைக்கான பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தை, மூன்றும்விதியிலிருந்து கணக்கிடுவற்கு முன், அவ்வினைக்கான நியம எந்தல்பிமாற்றத்திற்கான தகவல்களைப் பெறுதல் எப்போதும் அவசியமாகிறது.

மாற்றத்தில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்கள் ஒவ்வொன்றிற்குமான ΔHf° மதிப்புகளிலிருந்து, ஏதேனும் ஒரு வெப்ப நிலையில்

ΔH°_T-ஐ நாம் பெறலாம். நியம உருவாதல் வெப்பங்களுக்கான தரவுகள் இரண்டு முறைகளில் ஏதேனும் ஒன்றின்படி அட்டவணைப்படுத்தப்பட்டிருப்பதை நாம் காணலாம்.

மிகவும் வெளிப்படையான, எளிய முறையாவது, ஏதேனும் ஒரு வசதியான வெப்பநிலையான 25° செ-யிலோ அல்லது பல வெப்பநிலைகளின் தொடராகவோ, ΔHf° மதிப்புகளைத் தொகுத்துத் தருதல் ஆகும். ஒரு மாதிரி அட்டவணை அத்தியாயம் 5-இல் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. தரப்பட்டிராத வெப்பநிலைகளுக்கான மதிப்புகளை, வெப்ப ஏற்புத்திறன் சமன்பாடுகளிலிருந்து கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம்.

புள்ளிவிவர வெப்ப இயக்கவியல் ஒரு தனிப்பிரிவாக முகிழ்த்த பின்பு, இவ்வாறு அட்டவணைப்படுத்துவதற்கு பிறிதொரு முறை உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. இதன்படி $H_T{}^\circ - H_0{}^\circ$ அல்லது $\dfrac{(H_T{}^\circ - H_0{}^\circ)}{T}$ மதிப்புகள் அட்டவணைப்படுத்தப்பட்டிருக்கும். இங்குக் கீழ்க்குறிகள் தனி வெப்பநிலைகளைக் குறிக்கின்றன. இம்முறை இப்போது பொது வழக்கிற்கு வந்துவிட்டது எனலாம். இவ்வகை அட்டவணை முறையின்படியே அட்டவணை (11·6)-இல் மதிப்புகள் தரப்பட்டிருக்கின்றன. இந்த அட்டவணை, நாம் பெறும் முடிவுகளில் துவக்கநிலை வெப்ப ஏற்புத்திறன் சமன்பாடுகள் ஈடுபடுவதைத் தவிர்க்கின்றது; மற்றும் பல்வேறு தோற்றுவாய்கள் மூலம் கிடைத்த தரவுகளை மேலும் எளிதாக ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும் இம்முறை வழி கோலுகிறது.

இந்தப் புதிய வகையான அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி ஏதேனும் ஒரு வெப்பநிலை T-யில் ΔHf° மதிப்புகளைக் கணக்கிடுவதற்கான முறையைப் பின்வருமாறு சுருக்கமாக விவரிக்கலாம். C எனும் ஒரு சேர்மம் வினைபொருளாக இருப்பதாகக்கொள்வோம். இச் சேர்மத்தின் நியம உருவாதல் வெப்பத்தின் வரையறைப்படி பின்வரும் வினை ஒன்றைக் கவனிப்போம்.

$$A \quad + \quad B \quad + \quad \ldots = C;\ \Delta Hf^\circ{}_T \qquad (11\cdot101)$$

{வெப்பநிலை T-யிலும் நியம நிலையிலும் உள்ள தனிமம்} {வெப்பநிலை T-யிலும் நியம நிலையிலும் உள்ள தனிமம்} {வெப்பநிலை T-யிலும் நியம நிலையிலும் உள்ள சேர்மம்}

அட்டவணை 11·6

எந்தல்பிச்சார்பு $H_T^\circ - H_0^\circ$

பொருள்	ΔHf_0°, கி.காலரி மோல்$^{-1}$	$H_T^\circ - H_0^\circ$ காலரி மோல்$^{-1}$, T° கெ.-யில்					
		298·16	400	600	800	1000	1500
H_2 (வா)	0	2023·81	2731·0	4,128·6	5,537·4	6,965·8	10694·2
O_2 (வா)	0	2069·78	2792·4	4,279·2	5,854 1	7,497·0	11776·4
C (க்ராஃபைட்)	0	251·56	502·6	1,198·1	2,081·7	3,074·6	5814
CO (வா)	−27·[illegible]19	2072·63	2783·8	4,209·9	5,699·8	7,256·5	11358·8
CO_2 (வா)	−93·9686	2238·11	3194·8	5,322·4	7,689·4	10,222	17004
H_2O (வா)	−57·107	2367·7	3194·0	4,882·2	6,689·6	8,608·0	13848
மீதேன் (வா)	−15·987	2397	3323	5,549	8,321	11,560	21130
ஈதேன் (வா)	−16·517	2856	4296	8,016	12,760	18,280	34500
ப்ரொபேன் (வா)	−19·482	3512	5556	10,930	17,760	25,670	48650
எதிலின் (வா)	14·522	2525	3711	6,732	10,480	14,760	27100
அசெட்டிலின் (வா)	54·329	2391·5	3541·2	6,127	8,999	12,090	20541
பென்ஸீன் (வா)	24·000	3401	5762	12,285	20,612	30,163	57350
டொலுவின் (வா)	17·500	4306	7269	15,334	25,621	37,449	71250
o–க்ஸைலின் (வா)	11·096	5576	9291	19,070	31,386	45,531	85960
m–க்ஸைலின் (வா)	10·926	5325	8925	18,563	30,817	44,933	85330
p–க்ஸைலின் (வா)	11·064	5358	8929	18,499	30,690	44,755	85080

$H_T^\circ - H_O^\circ$ என்ற சார்பின் வழியாக நமக்கு எந்தல்பிகள் கிடைக்கின்றன ஆதலால், நமக்கு வேண்டிய ΔHf° மதிப்பைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளின் தொகை காணுவதன் மூலம் பெறலாம் என்பது வெளிப்படை.

$$A\ (O^\circ\ \text{கெ}) + B\ (O^\circ \text{கெ}) + \ldots = C\ (O^\circ\ \text{கெ});\ \Delta Hf_o^\circ \quad (11{\cdot}102)$$

$$C\ (O^\circ\ \text{கெ}) = C\ (T^\circ \text{கெ})\ ;\ \Delta H^\circ = (H_T^\circ - H_o^\circ)_C \quad (11{\cdot}103)$$

$$A\ (T^\circ\ \text{கெ}) = A\ (O^\circ \text{கெ})\ ;\ \Delta H^\circ = (H_O^\circ - H_T^\circ)_A$$
$$= -(H_T^\circ - H_O^\circ)_A \quad (11{\cdot}104)$$

$$B\ (T^\circ\ \text{கெ}) = B\ (O^\circ \text{கெ})\ ;\ \Delta H^\circ = (H_O^\circ - H_T^\circ)_B$$
$$= -(H_T^\circ - H_T^\circ)_B \quad (11{\cdot}105)$$

$$A\ (T^\circ \text{கெ}) + B (T^\circ \text{கெ}) + \ldots\ldots = C\ (T^\circ \text{கெ})$$

$$\Delta Hf_T^\circ = \Delta Hf_o^\circ + (H_T^\circ - H_O^\circ)_{\text{சேர்மம்}} - \sum(H_T^\circ - H_o^\circ)_{\text{தனிமங்கள்}} \quad (11{\cdot}160)$$

சமன்பாடு (11·106)-இல் உள்ள ஒவ்வொரு அளவும், அட்டவணை (11·1) போன்ற அட்டவணைகளிலிருந்து பெறப்படும்.

என்ட்ரபி நிர்ணயம்

அட்டவணையிலிருந்து அநேகப் பொருள்களுக்கு நியம என்ட்ரபிகள் கிடைக்கின்றன. பொதுவாக, தரப்பட்டுள்ள மதிப்புகள் 25° செ-க்கே பொருந்துகின்றன; ஆனால் வேறு பல வெப்பநிலைகளுக்கான மதிப்புகளையும் தருகின்றன. வெப்ப ஏற்புத் திறன் தரவுகள் நமக்குக் கிடைப்பின், முந்தைய அத்தியாயத்தின் துவக்கத்தில் விவரிக்கப்பட்டவற்றைப் போன்ற முறைகளைப் பயன்படுத்தி ஒரு வெப்பநிலைக்கான என்ட்ரபி மதிப்புகளிலிருந்து பிறிதொரு வெப்பநிலைக்கான என்ட்ரபி மதிப்பைக் கண்டறிதல் ஏதும் கடினமான செயலல்ல. பொருத்தமான தொகை காணல்கள் வேதி இலக்கியத்தில் (chemical literature) ஏற்கெனவே செய்யப்படாமலிருப்பின், ஒத்த முறைகளைப் பயன்படுத்தி வெப்ப ஏற்புத் திறன் தரவுகளிலிருந்து சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளையும் நாம் கணக்கிடலாம்.

ஆகவே ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை T-யில் சமன்பாடு (11·101)-ஆல் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது போன்ற ஒரு வினைக்கான நியம என்ட்ரபி மாற்றம் $\Delta S_T°$,

$$\Delta S_T° = S_T°_{(\text{சேர்மம்})} - \sum S_T°_{(\text{தனிமங்கள்})} \qquad (11·107)$$

என்ற சமன்பாட்டில் தரப்படும் என்பது தெளிவு.

நியமப் பயனுறு ஆற்றலில் விளையும் மாற்றம்

போதுமான எந்தல்பி, என்ட்ரபித் தரவுகள் கிடைத்தபின், $\Delta G_T°$ மதிப்பைக் கணக்கிடுதல் ஒரு எளிய செயலே என உணரலாம்; ஏனெனில் இதனை,

$$\Delta G°_T = \Delta H°_T - T\Delta S°_T \qquad (11·108)$$

என்ற சமன்பாட்டில் தகுந்த (தெரிந்த) அளவுகளைப் பதிலிடுவதன் மூலம் உடனே கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம்.

பொதுவாக $\Delta H°$, $\Delta S°$ பற்றிய தரவுகள் குறைந்தது ஒரு வெப்பநிலையிலாவது கிடைக்கும். எனவே ஒரு வெப்பநிலையிலுள்ள பயனுறு ஆற்றல் தரவுகளிலிருந்து மற்றொரு வெப்பநிலைக்கான தரவுகளை முன்பொரு அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப்பட்ட முறைகளைப் பயன்படுத்திப் பெறலாம்.

முன்பே சொன்னது போல, புள்ளிவிவர முறைகளின் வளர்ச்சிக்குப் பின்னும், நிரலியல் தகவல்களைக் கொண்டும் பயனுறு ஆற்றல் தரவுகளை வெப்ப நிலையின் சார்பாக வெளிப்படுத்துவதற்கான ஒரு மாற்று முறையும் புழக்கத்திற்கு வந்துள்ளது. இதன்படி, அட்டவணை (11·7)-இல் விளக்கியுள்ளவாறு $\frac{G_T° - H_O°}{T}$ என்ற மதிப்பு தொகுக்கப்பட்டுள்ளது. இம்முறையும், துவக்க நிலைச்சமன்பாடுகளையும் அவற்றுடன் இணைந்த மாறிலிகளையும் பயன்படுத்தும் அவசியத்தை நீக்குவதோடன்றி, வெவ்வேறு தோற்றுவாய்களிலிருந்தும் கிடைத்த தரவுகளை நேரடியாக ஒப்பிட்டறியக்கூடிய சாத்தியக்கூறையும் நமக்குத் தருகிறது. இப்புதிய சார்பை எவ்விதம் கணக்கிட்டு அட்டவணைப்படுத்துகிறார்கள் என்பதைவிட அச்சார்பு எவ்விதம் பயன்படுத்தப்படுகிறது என்பதையே நாம் முக்கியமாகப் புரிந்துகொள்ள வேண்டும். இதனால் ஒரு குறிப்பிட்ட வினைக்கான பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடும் முறை நமக்குக் கிடைக்கும்.

அட்டவணை 11·7

கட்டுறு ஆற்றல் சார்பு, $(G_T^\circ - H_O^\circ)/T$

பொருள்	$(G_T - H_O^\circ)/T$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$, T° கெ-யில்					
	298·16	400	600	800	1000	1500
H_2 (வா)	—24·423	—26·422	—29.203	—31·186	—32·738	— 35.590
O_2 (வா)	—42·061	—44·112	—46·968	—49·044	—50·697	— 53·808
C (க்ராஃபைட்)	— 0·5172	— 0·8245	— 1·477	— 2·138	— 2·771	— 4·181
CO (வா)	—40·350	—42·393	—45·222	—47·254	—48 860	— 51·864
CO_2 (வா)	—43·555	—45·828	—49·238	—51·895	—54·109	— 58·481
H_2O (வா)	—37·172	—39·508	—42·768	—45·131	—47 018	— 50·622
மீதேன் (வா)	—36·46	—38·86	—42·39	—45·21	—47·65	— 52·84
ஈதேன் (வா)	—45·27	—48·24	—53·08	—57·29	—61·11	— 69·46
ப்ரொபேன் (வா)	—52·73	—56·48	—62·93	—68·74	—74·10	— 85·86
எதிலின் (வா)	—43·98	—46·61	—50·70	—54·19	—57·29	— 63·94
அசெட்டிலின் (வா)	—39·976	—42·451	—46·313	—49·400	—52·005	— 57·231
பென்ஸீன் (வா)	—52.93	—56.69	—63·70	—70·34	—76·57	— 90·45
டொலுவின் (வா)	—61·98	—66·74	—75·52	—83·79	—91·53	—108·75
o-க்ஸைலின் (வா)	—65·61	—71·74	—82·81	—93·01	—102·46	—123·30
m-க்ஸைலின் (வா)	—67·63	—73·50	—84·20	—94·18	—103·48	—124·11
p-க்ஸைலின் (வா)	—66·26	—72·15	—82·83	—92·76	—102·02	—122·59

எடுத்துக்காட்டாக, கொடுத்துள்ள ஒரு வெப்பநிலையில் குறிப்பிட்ட ஒரு சேர்மத்திற்கான உருவாதல் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தை நாம் தெரிந்து கொள்ள விரும்பின் நாம் சமன்பாடு (11·102)-ஐ எடுத்துக்கொள்ளலாம். $0°$ கெ-யில் சேர்மத்தின் உருவாதலை

$$A\,(0°\text{கெ})+B\,(0°\text{கெ})+=\ldots C(0°\text{கெ});\Delta G_0°=\Delta Hf_0° \quad (11\cdot109)$$

என்ற சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$0°$ கெ-யில், $\Delta S°$ ஓர் அறுதியான மதிப்புடையதாகவோ அல்லது பூச்சியமாகவோவும் T பூச்சியமாகவும் இருப்பதால், சேர்மத்தின் உருவாதல் எந்தல்பி, $\Delta Hf_0°$, அதன் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமமாகிவிடுகிறது. சமன்பாடு (11·109)-உடன் நாம் பின்வரும் சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால், வெப்பநிலை T வரை வினையைக் கீழ்க்கொண்டு வந்துவிட, உடன் விளையும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றங்களையும் நாம் ஒன்றுடன் ஒன்ருகச் சேர்க்க வேண்டும்.

$$C(0°\text{கெ}) = C(T°\text{கெ});\ (\Delta G°)_C = (G°_T-G_0°)_C = (G_T°-H_0°)_C \quad (11\cdot110)$$

$$B(T°\text{கெ})=B(0°\text{கெ});\ (\Delta G°)_B = (G_0°-G_T°)_B=-(G_T°-G_0°)_B = -(G_0°-H_0°)_B \quad (11\cdot111)$$

$$A\,(T°\text{கெ}) = A\,(0°\text{கெ})\ (\Delta G°)_A = -(G_T°-H_0°)_A \quad (11\cdot112)$$

ஒவ்வொரு மாற்றத்திற்கும் $0°$கெ-யில் நாம்

$$G_0° = H_0° \quad (11\cdot113)$$

என்ற தொடர்பைப் பயன்படுத்துகிறோம். (11·109) முதல் (11·112) வரையுள்ள சமன்பாடுகளைக் கூட்டின், நமக்கு $A\,(T°\text{கெ}) + B\,(T°\text{கெ}) + \ldots = C\,(T°\text{கெ})$

$$\Delta G_T° = \Delta Hf_0° + \underset{\text{சேர்மம்}}{(G_T°-H_0°)} - \underset{\text{தனிமங்கள்}}{\sum(G_T°-H_0°)} \quad (11\cdot114)$$

என்ற வெளிப்பாடு கிடைக்கிறது.

நாம் கையாள வேண்டிய எண்சார் மதிப்புகளின் எல்லையை (எண்ணிக்கையை)க் குறைக்கவேண்டி $(G_T°-H_0°)$ மதிப்புகளுக்குப்பதிலாக $(G_T°-H_0°)/T$ மதிப்புகளை அட்ட

வணைப் படுத்துதல் வசதியானது. ஆகவே உருவாதலின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta Gf_T°$-க்கான வெளிப்பாட்டை

$$\frac{\Delta Gf_T°}{T} = \left[\frac{\Delta Hf_O°}{T} + \left(\frac{G_T° - H_O°}{T}\right)_{\text{சேர்மம்}}\right] - \sum\left(\frac{G_T° - H_O°}{T}\right)_{\text{தனிமங்கள்}} \quad (11{\cdot}115)$$

என எழுதலாம். இது ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை T-யில் எந்த ஒரு சேர்மத்திற்கும் பொருந்தும். இவ்வாறாக ஒரு சேர்மத்தின் உருவாதல் பயனுறு ஆற்றலை இந்தப் புதிய சார்பிலிருந்து மதிப்பறியக் கூடும்.

ஆகவே ஒரு வினையில் ஈடுபட்ட ஒவ்வொரு பொருளினுடைய உருவாதல் பயனுறு ஆற்றல் மதிப்பும் தெரியின், இப்பொருள்கள் ஈடுபட்டுள்ள எந்த ஒரு வினைக்குமான பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுதல் எளிதாகிவிடும் என்பது தெளிவாகிறது. ஏனெனில்

$$\Delta G_T° = \sum \Delta Gf_T°_{(\text{விளைபொருள்கள்})} - \sum \Delta Gf_T°_{(\text{வினைபொருள்கள்})} \quad (11{\cdot}116)$$

ஆகும்.

தோராயமான முறைகள்

சில சேர்மங்களுக்கே துல்லியமான தரவுகள் கிடைக்கின்றன. எனினும் அநேக நிலைமைகளில் கொடுத்துள்ள ஒரு வேதி மாற்றத்தின் இயலுந்தன்மை அல்லது அது நிகழாத் தன்மை பற்றி, அவ்வினைக்குத் தேவையான வெப்ப இயக்கத் தரவுகள் கிடைக்கப் பெறுவதற்கு முன்பேயே தெரிந்து கொள்ளுதல் விரும்பத்தக்கதாகிறது. இந்த நோக்கத்தை நிறைவேற்ற அநேக அறிவியல் ஆய்வாளர்க் குழுவினர், துவக்க நிலைத்தொடர்புகளை உருவாக்கியுள்ளனர். இவற்றைக் கொண்டு, பயனுறு ஆற்றல்களையும், சமநிலைப்பகிர்வுகளையும் கணக்கிடத் தேவையான வெப்ப இயக்கக் குணங்களின் தோராய மதிப்பீடுகளை நம்மால் மேற்கொள்ள இயலுகிறது. இத்தகைய செயல்முறைகளில் ஒன்றைப் பற்றி மட்டும் இங்கு விரிவாக ஆய்வோம். இம்முறை ஆண்டெர்சன், பேயெர், வாட்சன், Anderson, Beyer, Watson) ஆகியோரால் உருவாக்கப்பட்டது.

இது, இத்தகைய தோராயமான முறைகளின் அணுகு முறையை விளக்கிக் காட்டும்.

ஆண்டெர்சன், பேயெர், வாட்சன் ஆகியோரின் தொகுதிப் பங்களிப்பு (Group Contribution) முறை:

பொதுவாக வெப்ப இயக்க இயலின் பல்வேறு அமைவுகளில் நாம் காண்பது போன்றே, இம் முறையும் ஒரு புனைவுகோளையே அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. அதாவது என்ட்ரபி போன்ற, கொடுத்துள்ள கரிமச்சேர்மத்தின் ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் பண்பு, அம்மூலக்கூறில் அடங்கியுள்ள ஒவ்வொரு இயைபுத் தொகுதியினுடைய தனித்தனிப் பங்களிப்பால் ஆனதாக நாம் எடுத்துக் கொள்ளக்கூடும் என்பதாகும். கிடைக்கும் பரிசோதனைத் தரவுகளிலிருந்து அத்தகைய தொகுதிப்பங்களிப்புகள் பெறப்பட்டு அட்டவணைப்படுத்தவும் பட்டுள்ளன. இவற்றின் உதவியுடன், எந்த ஒரு சேர்மத்தின் வெப்ப இயக்கப் பண்பையும் நாம் மதிப்பிடலாம். இதற்காக அம் மூலக்கூறில் அடங்கியுள்ள இயைபுத் தொகுதிகளின் தனித்தனிப்பங்களிப்புகளை நாம் கூட்டிக் கொள்ளுதல் வேண்டும்.

பொதுவாகப் பார்க்குமிடத்து, ஒரு குறிப்பிட்ட மூலக் கூறுடன், தொகுதிகளை இணைப்பதற்கான பல்வேறு மாற்று முறைகளும் இருக்கவே செய்கின்றன. ஆயின் இந்த ஆண்டெர்சென் - பேயெர் - வாட்சன் அணுகு முறையில், கொடுத்துள்ள ஒரு சேர்மம் ஓர் அடிப்படைத் தொகுதி (base group) யால் ஆக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. இத் தகைய அடிப்படைத் தொகுதிகள் அட்டவணை (11·8)-இல் தொகுத்தளிக்கப்பட்டுள்ளன. இத் தொகுதிகள் தகுந்தவாறு பதிலிடப்படின் விரும்பிய மூலக்கூறைத்தரும். அத்தகைய மூலக்கூறுகளின் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளை, அவற்றின் புனைவியல் வாயு நிலையில் இந்த "மூவர் (ஆண்டெர்சென்-பேயெர்-வாட்சன்) முறை" மதிப்பிட்டுத் தொகுத்துள்ளது.

இவ்வாறாக அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ரோகார்பன்களை, மீதேனை அடிப்படைத் தொகுதியாகக் கொண்டு, அதன் ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்குப் பதிலாக மெதில் தொகுதிகளைப் திரும்பத் திரும்பப் பதிலிட்டு உருவாக்கிக் கொள்ளலாம். இதே போல எந்த ஓர் அமைடையும், ஃபார்மமைடின் வருபொருளாகவும், எந்த ஒரு முதனிலை அமீனையும், மெதில் அமீனின் வருபொருளாகவும் கொள்ளலாம்.

அட்டவணை (11·8)-இல் ஒன்பது அடிப்படைத் தொகுதிகள் தரப்பட்டுள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றிலும் மெதில் தொகுதிகளை

அட்டவணை 11·8

அடிப்படை தொகுதிக் குணங்கள்

தொகுதி	$\Delta Hf^\circ_{298\cdot1}$ (வா) கி. காலரி மோல்$^{-1}$	$S^\circ_{298\cdot1}$ (வா) காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$	T° கெ-யில் புனை வியல் வாயுக்கான வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறிலிகள்		
			a	$b(10^3)$	$c(10^6)$
மீதேன்	−17·9	44·5	3·42	17·85	−4.16
சைக்ளோ பென்டேன்	−21·4	70·7	2·62	82·67	−24·72
பென்ஸீன்	18·1	64·4	0·23	77·83	−27·16
நா∴ப்தலீன்	35·4	80·7	3·15	109·40	−34·79
மெதில் அமீன்	− 7·1	57·7	4·02	30·72	−8·70
டைமெதில் அமீன்	− 7·8	65·2	3·92	48·31	−14·09
ட்ரைமெதில் அமீன்	−10.9		3·93	65·85	−19·48
டைமெதில் ஈதர்	−46·0	63·7	6·42	39·64	−11·45
∴பார்மமைட்	−49·5		6·51	25·68	−7·47

முதனிலைப் பதிலீடாகச் (primary substitution) செய்யும் போது, உடன் விளையும் வெப்ப இயக்கப்பண்பு மாற்றங்களைக் கருத வேண்டும். இதுவே பெரிய சிக்கலான மூலக்கூறுகளை உருவாக்கும்போது நாம் மேற்கொள்ள வேண்டிய இரண்டாவது படியாகும். அட்டவணை (11·9)-இல் ஓர் ஒற்றைக் கரியணு வில் நாம் நிகழ்த்தும் அத்தகைய முதல் பதிலீட்டிற்கான வெப்ப இயக்கப் பண்பு மாற்றங்கள் தொகுத்துத் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 11·9

ஹைட்ரஜனை இடம் பெயரச்செய்யும் முதனிலை-CH_3 பதிலீடுகளுக்கான பங்களிப்புகள்

தொகுதி	$\Delta(\Delta Hf^\circ$ 298·1) (வா) கி. கா மோல்$^{-1}$	$\Delta S'$ 298·1 (வா) காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$	வெப்ப ஏற்புத் திறன் மாறிலிகள் — T° கெ வெப்பநிலையில் புனை வியல் வாயுவுக்கானவை: Δa	$\Delta b(10^3)$	$\Delta c(10^6)$
மீதேன்	− 2·2	10·4	−2·2	24·00	−9·67
சைக்ளோ பென்டேன் வளைய விரிவு	− 9·3	0·7	−1·04	19·30	−5·79
முதல் பதிலீடு:	− 5·2	11·5	−0·07	18·57	−5·77
இரண்டாம் பதிலீடு:					
ஆர்த்தோ	−12·2				
மெடா	− 8·4		−0·24	16·56	−5·05
பேரா	− 7·1				
மூன்றும் பதிலீடு:	− 7·0				
பென்ஸீனும் நா∴ப்தலீனும்:					
முதல் பதிலீடு:	− 4·5	12·0	0·36	17·65	−5·88
இரண்டாம் பதிலீடு:					
ஆர்த்தோ	− 6·3	8·1	5·20	6·02	1·18
மெடா	− 6·5	9·2	1·72	14·18	−3·76
பேரா		7·8	1·28	14·57	−3·98
மூன்றும் பதிலீடு (சமச்சீர்மை):		8·0	0·57	16·51	−5·19
மெதில் அமீன்	− 8·0				
டைமெதில் அமீன்	− 5·7				
ட்ரைமெதில்	− 6·3		−0·10	17·52	−5·35
அமீன்	− 4·1				
∴பார்மமைட் C அணுவின் மேல் பதிலீடு	− 9·0		6·11	−1·75	4·75

பென்சீன், (benzene) சைக்ளோபென்டேன் (cyclopentane) நாஃப்தலீன் (naphthalene) போன்ற வளைய (cyclic) அடிப் படைத் தொகுதிகளைக் கவனிப்பின் அத்தகைய முதனிலைப் பதிலீடுகளைத் தொடர்ந்து நிகழ்த்த, நமக்கு அநேகக் கரி யணுக்கள் (carbon atoms) கிடைக்கின்றன; எனினும் ஒவ்வொரு கரியணுவின் மீதும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பதிலீடுகளை நிகழ்த்த இயலாது. ஒவ்வொரு பங்களிப்பின் அளவும், சேர்க்கப்படும் மெதில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை, அவற்றின் இருப்பிடம், மேலும் அடிப்படை வளையத்தின் வகை ஆகிய மூன்றையும் பொறுத்துள்ளது. அப்படிப் பார்க்கும் போது பென்சீன், நாஃப்தலீன் ஆகியவற்றை ஒரே தொகுதி யில் அடக்கலாம்; ஆயின் சைக்ளோபென்டேன் அதற்கென்ற ஒரு தனி வகையில் அடங்கிவிடுகிறது. பிந்தையதைப் பொறுத்தவரையில் ஆர்த்தோ (ortho) என்பது பொதுக் கருவின் அடுத்தடுத்த கரியணுக்களையும், மெட (meta) என்பது, வளையத் திற்குள் குறைந்தது ஒரு கரியணுவால் பிரிக்கப்பட்ட இடங் களையும் குறிக்கின்றது. சைக்ளோபென்டேன் வளையத்தைச் சற்று விரிவுபடுத்திப் பெறப்பட்ட நாஃப்தீன்களில் (naphthenes) ஒரு பேரா பதிலீட்டையும் நாம் குறிப்பிட்டுக் காட்டலாம். அதாவது, முதல் பதிலீடு நிகழ்த்தப்பட்ட கரியணுவிலிருந்து குறைந்தது இரண்டு கரியணுக்களால் பிரிக்கப்பட்ட ஒரு கரி யணுவின்மீது நிகழ்த்தப்படும் பதிலீட்டைப் பேரா (para) பதிலீடு எனலாம்.

இனி, ஏதேனும் ஓர் அடிப்படைத் தொகுதியின் ஓர் ஒற்றைக் கரியணு மீது நிகழ்த்தப்படும் இரண்டாவது பதிலீட்டின் விளைவுகளைப்பற்றிச் சற்றுக் கவனிப்போம். இத்தகைய இரண்டாம் நிலைப்பதிலீடுகளை மேலும் விவரமாக நாம் ஆய்தல் வேண்டும். ஏனெனில் இப்போது நிகழும் வெப்ப இயக்கப்பண்பு மாற்றங்கள், பதிலீடு நிகழ்த்தப்படும் கரியணு வின் தன்மையை மட்டுமன்றி, அண்டைக் (neighbouring) கரியணு வின் இயல்புகளையும் பொறுத்தமைகிறது. இக்காரணத்தால் இந்தக் கரியணுக்கள் வகை எண்களால் (type numbers) தனித்துக் குறிப்பிடப்படுகின்றன. இது அட்டவணை (10·10)-இல் காட்டப் பட்டுள்ளது இந்த இரண்டாம் நிலை மெதில் பதிலீடுகளால் இப்போது விளையும் வெப்ப இயக்க மாற்றங்களை அட்டவணை (11·11) தொகுத்தளிக்கிறது. *A* என்ற தலைப்பின் கீழ் உள்ள தொகுதியில் காட்டியுள்ள எண், இரண்டாவது மெதில் பதிலீடு எந்தக் கரியணு மீது நிகழ்த்தப்பட்டுள்ளதோ அக்கரியணுவின் வகை எண்ணைக் குறிக்கிறது. *B* என்ற தலைப்பின் கீழ் தரப்

பட்டுள்ள எண், அண்டைக் கரியணுவின் உச்ச வகை எண்ணைக் குறிக்கும்; இவ்விரு வகையெண்களில் ஒவ்வொன்றும், கரி

அட்டவணை 11·10

வெவ்வேறு கரியணுக்களின் வகையெண்கள்

வகை எண்	இயல்பு
1	$-CH_3$
2	$-CH_2$ (with one bond above)
3	$-CH$ (with bonds above and below)
4	$-C-$ (with bonds above and below)
5	C பென்சீன் (அ) நாஃப்தலீன்

யணுவில் பதிலீடு நிகழ்வதற்கு முன்பிருந்த, நிலைமையையே குறிப்பிடும்.

அட்டவணை (11·11)-இல் தரப்பட்டுள்ள இரண்டாம் நிலை மெதில் பதிலீடுகளைப் பொறுத்தவரை, எஸ்டர்கள், ஈதர்கள் ஆகிய சேர்மங்களின் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளின் மாற்றங்களை மதிப்பிடும்போது, மேலும் இரண்டு சிறப்பு வகைகளைப் புகுத்த வேண்டியது அவசியமாகிறது. அட்டவணை (11·11)-இல் கடைசிப் பத்தியில் தரப்பட்டுள்ள மதிப்புகள், ஒரு மெதில் எஸ்டரை உருவாக்க, ஒரு கார்பாக்ஸில் (carboxyl) தொகுதியில் உள்ள —OH தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு மெதில் தொகுதியால் பதிலிடும்போது உடன்விளையும் மாற்றங்களைத் தருகின்றன. இதே போல, இறுதிப் பதிவிற்கு அடுத்துள்ள பதிவு, ஒரு ஈதர் அல்லது எஸ்டரில் உள்ள ஒரு $-OCH_3$ தொகுதியின் மெதில் தொகுதியில் உள்ள H அணுவை, தேவைக்குகந்தவாறு இயைந்த எதில் ஈதர் அல்லது எஸ்டராக

உருவாக்கப்பதிலிடும் போது விளையும் மாற்றத்தைக் குறிப் பிடுகிறது.

அட்டவணை 11·11

ஹைட்ரஜனை இடம் பெயரச் செய்யும் இரண்டாம் நிலை மெதில் பதிலீடுகள்

A B	$\Delta(\Delta Hf^\circ_{298\cdot1}$ (வா) கி. கா. மோல்$^{-1}$	$\Delta S^\circ_{298\cdot1}$ (வா) காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$	T°K வெப்பநிலையில் புனைவியல் வாயுவுக்கான வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறிலிகள்		
			Δa	$\Delta b\,(10^3)$	$\Delta c\,(10^6)$
1 1	−4·5	9·8	−0·97	22·86	− 8·75
1 2	−5·2	9·2	1·11	18·47	− 6·85
1 3	−5·5	9·5	1·00	19·88	− 8·03
1 4	−5·0	11·0	1·39	17·12	− 5·88
1 5	−6·1	10·0	0·10	17·18	− 5·20
2 1	−6·6	5·8	1·89	17.60	− 6·21
2 2	−6·8	7·0	1·52	19·95	− 8·57
2 3	−6·8	6·3	1·01	19·69	− 7·83
2 4	−5·1	6·0	2·52	16·11	− 5·88
2 5	−5·8	2·7	0·01	17·42	− 5·33
3 1	−8·1	2·7	−0·96	27·47	−12·38
3 2	−8·0	4·8	−1·19	28·77	−12·71
3 3	−6·9	5·8	−3·27	30·96	−14·06
3 4	−5·7	1·7	−0·14	24·57	−10·27
3 5	−9·2	1·3	0·42	16·20	− 4.68
1 — 0 — எஸ்டர் அல்லது ஈதரில்	−7·0	14·4	−0·01	17·58	− 5·33
எஸ்டரை உண்டாக்க ஒரு OH தொகுதியின் H-ஐப் பதிலிடுதல்	+9·5	16·7	0·44	16·63	− 4·95

ஒரு மூலக்கூறில் பல்திறப்பிணைப்பை (multi bond) நுழைக் கும் போது ஏற்படும் விளைவுகள் ஒரு தனி வகையாகவே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன. இதற்குகந்த திருத்தங்கள் அட்டவணை (11·12)-இல் தரப்பட்டுள்ளன. அவற்றிற்கான விளக்கங்கள்

அட்டவணை 11·12

ஒற்றைப்பிணைப்புகளை இடம்பெயரச் செய்யும் இரட்டைப் பிணைப்புக்கான பங்கீடுகள்

பிணைப்பின் வகை A		B	$\Delta(\Delta Hf^{\circ}_{298\cdot1})$ (வா) கி· கலோரி மோல்$^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{298\cdot1}$ (வா.) கலோரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$	$T^{\circ}K$–யில் புனைவியல் வாயுக்கான வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறிலிகள் Δa	$\Delta b\ (10^{3})$	$\Delta c\ (10^{6})$
1	=	1	32·8	−2·1	1·33	−12·69	+ 4·77
1	=	2	30·0	0·8	1·56	−14·87	+ 5·57
1	=	3	28·2	2·2	0·63	−23·65	+ 13·10
2	=	2	28·0	−0·9	0·40	−18·87	+ 9·89
2	=	2 சிஸ்	28·4	−0·6	0·40	−18·87	+ 9·89
2	=	2 ட்ரான்ஸ்	27·5	−1·2	0·40	−18·87	+ 9·89
2	=	3	26·7	1·6	0·63	−23·65	+ 13·10
3	=	3	25·5		−4·63	−17·84	+ 11·88
ஒவ்வொரு இணை இடைவிட்ட இரட்டைப்பிணைப்புகளுக்குகந்த அதிகப்படியான பங்கீடு			−3·8	−10·4	ஏறத்தாழ பூச்சியம்		
1	≡	1	74·4	− 6·8	5·58	−31·19	+ 11·19
1	≡	2	69·1	− 7·8	6·42	−36·41	+ 14·53
2	≡	2	65·1	− 6·3	4·66	−36·10	+ 15·28
அரோமேட்டிக் வளையத்திற்கு அடுத்து அமையும் இரட்டைப் பிணைப்புக்கான திருத்தம்			−5·1	− 4·3	ஏறத்தாழ பூச்சியம்		

தேவையில்லை; ஏனெனில் அவை எளிதில் புரிந்து கொள்ளப் படும். என்றாலும் இவ்வட்டவணையைப் பயன்படுத்தும்போது ஒன்றை மட்டும் வலியுறுத்தலாம். அதாவது இந்த அட்டவணையின் ஏதேனும் ஒரு முந்தைய பதிலீட்டினால் உருவான ஒவ்வொரு இணை இரட்டைப் பிணைப்பு(conjugate double bond)க்கும் மேற்கொண்டு புகுத்தப்பட வேண்டிய பங்களிப்புகளை நாம் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும் என்பதாகும்.

இறுதியாக, ஒரு கொடுத்துள்ள கரியணுவின் மீது அமைந்துள்ள ஒன்று அல்லது இரண்டு மெதில் தொகுதிகளுக்குப் பதிலாக, பல்வேறு வினை புரி தொகுதி (functional group)களைப் புகுத்தும் போது உடன் விளையும் பண்பு மாற்றங்களைக் கவனிக்க வேண்டும். இவை அட்டவணை (11·13)-இல் தொகுத்தளிக்கப் பட்டுள்ளன. இவற்றைப் பயன்படுத்தி, ஆல்டிஹைடுகள் (aldehydes) அல்லது கீட்டோன் (ketone)களை உருவாக்கும் சமயத்தில்தான் சிறிதளவு குழப்பம் விளையலாம். அட்டவணை தரும் மதிப்புகள், இரண்டு மெதில் தொகுதிகளை ஒரு =O-ஆல் பதிலிடும் போது உடன் விளையும் மாற்றங்களையே குறிப்பிடுகின்றன. இவ்வாறாக, அத்தகைய பதிலீடு, ஓர் ஆல்டிஹைடு உருவாக்கத்திற்கு நம்மை அழைத்துச் செல்லும் போது, உண்டாகும் என்ட்ரபி மாற்றம் $-12{\cdot}3$ காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$ ஆகும். இதேபோல, இரண்டு மெதில் தொகுதிகளை இழந்து ஒரு $= O$ ஏற்கப்பட்டு ஒரு கீட்டோன் உருவாகும் போது உடன் விளையும் மாற்றம் $-2{\cdot}4$ எ. அ. ஆகும்.

இதுவரை, நியம என்ட்ரபியை மதிப்பிடுவதற்கான மூவர் அட்டவணையினைப் பயன்படுத்தும் முறை விவரிக்கப்பட்டது. இந்த அட்டவணைகளில், அடிப்படை அமைப்புகள் அடங்கிய பத்தியும், சேர்மத்தின் நியம உருவாதல் வெப்பம் $\Delta Hf^{\circ}_{298{\cdot}1}$-ஐ மதிப்பிடுவதற்கான தொகுதிப் பங்களிப்புகளும், வெப்ப ஏற்புத் திறன் சமன்பாடுகளில் பயன்படும் மாறிலிகளான Δa, Δb Δc ஆகியவையும் கூடத் தரப்பட்டுள்ளன. ஆக, $\Delta H^{\circ}_{298{\cdot}1}$, $\Delta S^{\circ}_{298{\cdot}1}$ ஆகியவற்றிற்கான தொகுதிப்பங்களிப்புகளைத் தோராயமாகத் தொகைப்படுத்தி $\Delta G^{\circ}_{298{\cdot}1}$-ஐ மதிப்பிடுவதும் சாத்தியமாகிறது. பின்னர், வேறொரு வெப்பநிலையில் தகவல் தேவைப்படின், வெப்ப ஏற்புத்திறன் சமன்பாடுகளின் மாறிலிகளை, ΔG°-க்கான தகுந்த வெப்பநிலை சார்ந்த சமன்பாடுகளில் பொருத்தி, வேண்டிய வெப்பநிலையில் ΔG°-ஐ மதிப்பிடலாம். இவ்விவரங்கள் முன்பே தரப்பட்டுள்ளதைக் கண்டோம்.

அட்டவணை 11·13
CH_3 தொகுதியை இடம் பெயரச் செய்யும் பதிலீட்டுக்கான தொகுதிப் பங்களிப்புகள்

தொகுதி	$\Delta(\Delta Hf^{\circ}_{298\cdot1})$ (வா) கி. காலரி மோல்$^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{298\cdot1}$ (வா) காலரி மோல்$^{-1}$ பாகை$^{-1}$	$T^{\circ}K$-யில் புனைவியல் வாயுக்கான வெப்பஏற்புத் திறன் மாறிலிகள்		
			Δa	$\Delta b\ (10^3)$	$\Delta c\ (10^6)$
—OH (அலிஃபாட்டிக், மெடா, பேரா)	— 32·7	2·6	3·17	—14·86	5·59
— OH ஆர்த்தோ	— 47·7				
— NO_2	1·2	2·0	6·3	—19·53	10·36
— CN	39·0	13·1	3·64	—13·92	4·53
— Cl	கார்பனின் மீதான முதல் Cl-க்கு 0; மேற்கொண்டு ஒவ்வொன்றுக்கும் 4·5	0	2·19	—18·85	6·26
— Br	10·0	3·0[a]	2·81	—19·41	6·33
— F	— 35·0	—1·0[a]	2·24	—23·61	11·79
— I	24·8	5·0[a]	2·73	—17·37	4·09
= O ஆல்டிஹைடு	— 12·9	—12·3	3·61	—55·72	22·72
= O கீட்டோன்	— 13·2	— 2·4	5·02	—66·08	30·21
— COOH	— 87·0	15·4	8·50	—15·07	7·94
— SH	15·8	5·2	4·07	—24·96	12·37
— C_6H_5	32·3	21·7	—0·79	—53·63	—19·21
— NH_2	12·3	—4·7	1·26	— 7·32	2·23

a மெதில் வருபொருள்களான ஹாலைடுகளுக்கு, கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபி பங்கீடுகளுடன் 1·10-ஐச் சேர்த்துக் கொள்ளவும்.

என்ட்ரபிகளை மதிப்பிடுவதற்கான மாதிரிக் கணக்குகள்:

பல்வேறு குறிப்பிடப்பட்ட மேற்கோள்களைக்கொண்டு, மேற்கண்ட அட்டவணைகள் பயன்படும் விதத்தை விளக்கலாம்.

எடுத்துக் காட்டு : 1

ட்ரான்ஸ் -2- பென்டீன் வாயுவின் $S^\circ_{298 \cdot 1}$ – ஐ மதிப்பிடுக.

இதன் அடிப்படைத் தொகுதி :

```
    H
    |
H—C—H
    |
    H
```

இதற்கான மதிப்பு அட்டவணை (11·8)-இலிருந்து 44·5 எ.அ.

முதல்நிலை மெதில் பதிலீடு : $CH_3 - CH_3$

இதற்கான மதிப்பு அட்டவணை (11·9)-இலிருந்து 10·4 எ.அ.

இரண்டாம் நிலை மெதில் பதிலீடுகள் : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

வகை எண்கள் கரியணு A	கரியணு B	$\Delta S^\circ_{298 \cdot 1}$
1	1	9 8
1	2	9·2
1	2	9·2

2-ஆம் இருப்புநிலையில் இரட்டைப் பிணைப்பைப் புகுத்துவதால் விளையும் மாற்றம் :

2	2 ட்ரான்ஸ்	—1·2

தொகுதிப்பங்களிப்புகளின் தொகையீடு 81·9 எ. அ.

பரிசோதனை மதிப்பு 81·81 எ. அ.

எடுத்துக் காட்டு : 2

அசெட்டால்டிஹைடின் $S^\circ_{298\cdot1}$ – ஐ அதன் வாயுநிலையில் மதிப்பிடுக

அடிப்படைத் தொகுதி	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	44·5
முதல்நிலை CH_3 பதிலீடு	CH_3-CH_3	10·4
இரண்டாம்நிலை CH_3 பதிலீடுகள்	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{CH}}$	

வகை எண்கள்

கரியணு *A*	கரியணு *B*	$\Delta S^\circ_{298\cdot1}$
1	1	9·8
2	1	5·8

= O வை, 2–CH_3-க்குப் பதில் பதிலீடு செய்தால் :

$-CH_3-\overset{H}{C}=O$	–12·3

தொகுதிப் பங்களிப்புகளின் தொகை காணல் :	58·2 எ. அ.
பரிசோதனை மதிப்பு	63·5 எ. அ.

இந்த எடுத்துக்காட்டுகள் மூவர் முறையில் நாம் பின்பற்றும் முறையை விளக்கிக் காட்டுகிறது. முதல் எடுத்துக் காட்டில் பரிசோதனை மதிப்பும் கணக்கீட்டு மதிப்பும் வியக்கத் தக்க வகையில் ஒத்திருக்கின்றன; ஆனல் இரண்டாவது எடுத்துக் காட்டிலோ, எதிர்பாராதவாறு வேறுபாட்டைக் காண்கிறோம். எனவே பொதுவாகப் பார்க்குமிடத்து இது தோராயமான முறை என்பதைக் கருத்தில் கொள்ளுதல் நலம். மேலும் அட்டவணையைத் தயாரித்தளிக்கும் போது

எம்முறையைப் பின்பற்றிஞேமோ, அதே வரிசை முறையைப் பின்பற்றி தொகுதிப் பதிலீடுகளையும் அதன் பங்களிப்புகளையும் ஆய்தல் விரும்பத்தக்கது எனலாம்.

சில சமயங்களில், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அடிப்படைத் தொகுதிகள் இருக்கவும் ஏதுவுண்டு. அப்போதெல்லாம், எதற்கு மிக அதிகமான என்ட்ரபி மதிப்பு உண்டோ அதனையே அடிப்படைத் தொகுதியாக எடுத்துக் கொள்ளுதல் நல்லது என அனுபவம் நமக்குக் காட்டுகிறது. மேலும் ஒரு மூலக்கூறை உருவாக்கத் தேவையான மிகக் குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள பதிலீடுகளை நிகழ்த்தும் போதுதான் கணக்கீட்டு மதிப்பும் சோதனை மதிப்பும் நெருங்கி ஒத்துப் போகின்றன. இத்தகைய குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள பதிலீடுகளை ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட விதங்களில் நிகழ்த்தக் கூடுமெனின், எல்லா வழிமுறை மதிப்புகளின் சராசரியையே நாம் எடுத்துக்கொள்ளுதல் வேண்டும்.

பார்க்ஸ் (Parks) ஹஃப்மன் (Huffman) இருவரும் தொகுத்துள்ள அட்டவணைகள் சற்றுப் பழைய தரவுகளின் அடிப்படையில் உருவானவை; என்ருலும் அவை அடிக்கடிப் பயன் படுத்தக் கூடிய வசதியுள்ளவை. ஏனெனில் அவை எளிமையான முறையில் பயன்படுத்தக் கூடியவை; அதுமட்டுமின்றி இவ்வட்டவணை வாயுநிலையிலுள்ள பொருள்களுக்கு மட்டுமல்லாமல் திண்ம திரவ நிலையிலுள்ள பொருள்களுக்கும் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளைத் தொகுத்துத் தருகின்றன. இவ்விருமுறைகள் தவிர மேலும் பல முறைகளும் உள்ளன. நடைமுறை வேதியியல் பயிலும்போது பல்வேறு முறைகளின் மூலமும் இந்த என்ட்ரபிகளை மதிப்பிடுவதைப் பற்றித் தெரிந்து கொள்ளுதல் மிக அவசியம். அப்போதுதான் வினைகளின் இயலுந்தன்மை பற்றி மிகத்துல்லியமாக நம்மால் முன்னுரைக்க முடியும்.

தோராயமுறைகளின் துல்லியம் :

தொகுதிப் பங்களிப்பு முறையின் அடிப்படையில் மதிப்பிடப்பட்ட என்ட்ரபி, எந்தல்பி மதிப்புகளிலிருந்து கணக்கிடப் பட்ட பயனுறு ஆற்றல் மாற்றங்களும், சமநிலை மாறிலிகளும் ஏதோ ஓர் அளவு வரையே நம்பத்தகுந்தன. எடுத்துக் காட்டாக மூவர்முறை வழியாக மதிப்பிடப்பட்ட என்ட்ரபிகளும், எந்தல்பிகளும், பரிசோதனை மதிப்புகள் தெரிந்திருப்பின், அவற்றிலிருந்து முறையே 2 எ. அ., 4 கி. கா. மோல்$^{-1}$

அளவுக்கும் குறைவாகவே வேறுபடுகின்றன. இவ்வளவு தவறுகள் ஒட்டு மொத்தமாக நிகழின், 25° செ-க்கு அருகில் ஏறத்தாழ 4·6 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ அளவுக்கு, பயனுறு ஆற்றல் மாற்றங்கள் சரியற்றவையாயிருக்கும். பயனுறு ஆற்றலில் விளையும் அத்தகைய தவறு, சமநிலை மாறிலியில் 10-இன் பல மடங்கு அளவுக்கியைந்த நிச்சயமின்மையை உண்டு பண்ணுகிறது. இத்தகைய தவறுகள் அவ்வளவாக ஏற்படுவதில்லை. ஒன்றிரண்டு விதி விலக்குகளைத் தவிர அத்தகைய தவறுகள் உச்சவரம்புடையனவே ஆகும். என்றாலும், இவ்வாறாக வெப்ப இயக்கக் குணங்களைத் தோராயமான முறைகளின் மூலம் கணக்கிடுதலை, எடுத்துக்கொண்ட வினையின் இயலுந் தன்மையைப் பற்றித் தெரிந்து கொள்ளப்பயன்படுத்தலாமே அன்றி, அவ்வினைக்கான சமநிலை மாறிலிகளைச் சரியாக கணக்கிடப்பயன்படுத்த இயலாது என்பதை இங்கு வலியுறுத்த வேண்டும்.

12. வெப்ப இயக்கவியலின் பூச்சிய விதி

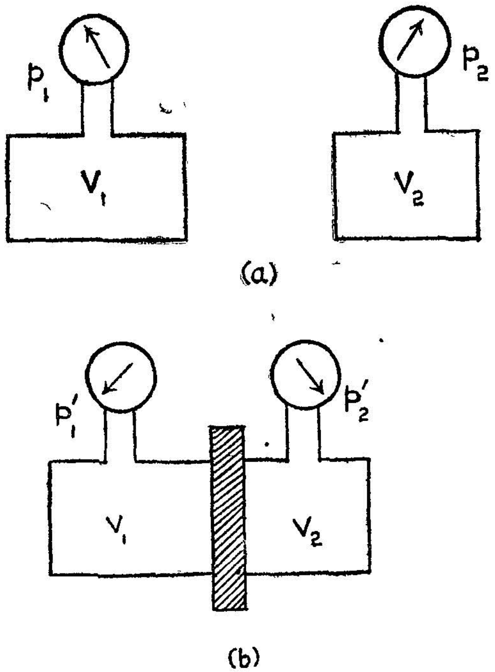
பூச்சிய விதி

இது வெப்பச் சமநிலை விதி எனவும் அழைக்கப்படும். இது ஒரு முக்கியமான வெப்ப இயக்கவியல் விதியாகும். வெப்பநிலை பற்றிய கருத்துகளுக்கான இவ்விதியின் அவசியமும் முக்கியத் துவமும் நெடுநாட்களாக முழுதும் உணரப்படவில்லை. வெப்ப இயக்கவியலின் மற்றைய பகுதிகள் (விதிகள்) மிகவும் உயர்ந்த, முன்னேற்றமடைந்த நிலைக்கு வந்த பின்னரே இவ் விதியின் முக்கியத்துவம் அறியப்பட்டது. எனவேதான் மரபுக்குப் புறம்பான (unconventional) இந்தப் புதியதொரு பெயர் இவ்விதிக்குத் தரப்பட்டிருக்கிறது.

இவ்விதியை விளக்கியுரைக்க, ஒரு வாயுவின் இரண்டு மாதிரிக்கூறுகளை (samples) எடுத்துக்கொள்வோம். ஒரு மாதிரிக் கூறு V_1 என்ற பருமனுக்குள் அடைபட்டிருப்பதாகவும் மற்றொன்று V_2 என்ற கன அளவுக்குள் அடங்கியிருப்பதாகவும் கொள்வோம். அழுத்தங்களை முறையே p_1, p_2 என வைப்போம்.

துவக்கத்தில் இரண்டு அமைவுகளும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று தனித்து விலகியும் முழுச் சமநிலையிலும் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு கொள்கலத்தின் கன அளவும் குறித்த அளவுடையது; நிலையானது. மேலும் ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் அழுத்தங்காட்டி (pressure gauge) படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது போல இணைந்திருப்பதாகக் கொள்வோம் [(படம் 12.1 (*a*)].

இப்போது இரண்டு அமைவுகளையும் ஒரு சுவற்றின் வழியாகத் தொடர்புபடுத்துவதாகக் கொள்வோம். [படம் 12.1 (*b*)] அப்போது இரண்டு சாத்தியக்கூறுகள் உருவாகின்றன. சுவற்றின் வழியாகத் தொடர்புற்றிருக்கும் போது இரண்டு அமைவுகளும் ஒன்றையொன்று பாதிக்கலாம்; அல்லது



பயம் 12·1 (a)   படம் 12·1 (b)

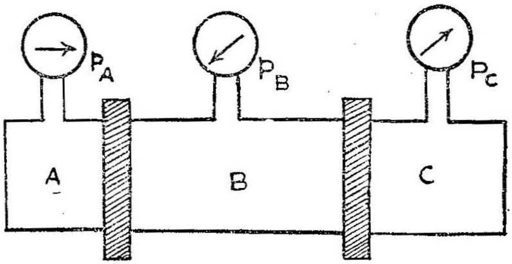
(a) தனித்த அமைவுகள்   (b) வெப்பத் தொடர்புற்ற அமைவுகள்

பாதிக்காமலும் இருக்கலாம். அமைவுகள் ஒன்றையொன்று பாதிக்கவில்லையெனின், சுவர் ஒரு காப்புச் சுவர் அல்லது வெப்ப மாற்றற்ற சுவர் ஆகும். இந்த நிலைமையில் ஒவ்வொரு அமைவின் அழுத்தமும் இடைப்படும் தொடர்பால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. ஆனால் அமைவுகளைத் தொடர்புபடுத்தியபின் அவை ஒன்றையொன்று பாதிக்கும் போது, அழுத்தங்காட்டி காட்டும் அளவுகள் மெதுவாக மாறுவதையும் சற்று நேரங் கழித்து p_1', p_2' என்ற இரண்டு புதிய அழுத்தங்களை அவை காட்டுவதையும் காணலாம்; அவை பின்னர் மாறுவதில்லை. இத்தகைய நிலைமையில் சுவர் வெப்பங் கடத்தும் சுவராகிறது; அதாவது அமைவுகள் வெப்பத் தொடர்புடையன என்கிறோம்.

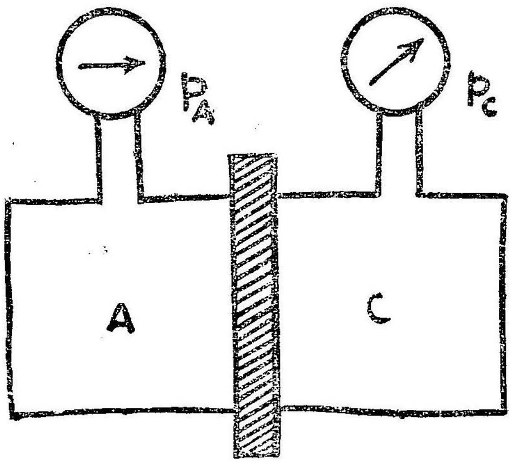
வெப்பத் தொடர்புடைய இரண்டு அமைவுகளின் குணங் களும் ஒருவகையாக நிலைக்கு வந்தபின், அவை நேரத்தைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை; அப்போது இரண்டு அமைவுகளும் வெப்பச் சமநிலை எய்திவிடுகின்றன; இவையிரண்டும் ஒரு

பொதுக் குணத்தைப் பெற்றுவிடுகின்றன; அதாவது அவை ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச் சமநிலை எய்திவிடுகின்றன.

இனி *A*, *B*, *C* என்ற மூன்று அமைவுகளைக் கருத்தில் கொள்வோம். அவை படம் [12·2 (*a*)]-ல் உள்ளவாறு



(a)



(b)

படம் 12·2 (a); படம் 12·2 (b) பூஜ்ய விதி

அமைந்திருக்கட்டும். அமைவு *A*, *B* இரண்டும் வெப்பத் தொடர்புடையன; அதேபோல *B*, *C* ஆகிய இரண்டு அமைவு

களும்கூட வெப்பத் தொடர்பு பெற்றிருக்கின்றன. இந்தக் கூட்டமைவு வெப்பச் சமநிலை எய்தும்வரை சற்று நேரம் பொறுத்திருப்போம். பின்னர் A, B-யுடனும், C-யும் B-யுடனும் வெப்பச்சமநிலை பெற்றுவிடுகின்றன. இப்போது A, C இரண்டையும், B-யுடனிருந்து நீக்கி, பின்னர் அவை இரண்டை மட்டும் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைத்துவிடுவோம் [படம் 12·2 (*b*)]. அப்போது A, C ஆகிய இரண்டின் குணங்களிலும் நேரம் ஆக ஆக எத்தகைய மாற்றமும் விளைவதில்லை எனக் காணலாம். ஆகவே A, C இரண்டும் ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச் சமநிலையில் உள்ளன என ஆகிறது. இந்த அனுபவமே, வெப்ப இயக்கவியலின் பூச்சிய விதியாகத் தொகுத்தளிக்கப்பட்டுள்ளது. அது பின்வருமாறு:

'ஒரு மூன்றுவது அமைவுடன் வெப்பச் சமநிலையிலுள்ள இரண்டு அமைவுகளும் தந்தமக்குள்ளேயும் வெப்பச் சமநிலையுடனேயே இருக்கும்.''

இக் கூற்றைக் கொண்டு வெப்பநிலை பற்றிய கருத்துகளை மேலும் சுருக்கமாகவும் கச்சிதமாகவும் வெளியிடலாம்:

(1) தமக்குள் வெப்பச் சமநிலை பெற்றுய்யும் அமைவுகள் ஒரே வெப்ப நிலை பெற்றிருக்கின்றன.

(2) தமக்குள் வெப்பச் சமநிலை பெருத அமைவுகள் வெவ்வேறு வெப்ப நிலையில் இருக்கின்றன.

ஆகவே, பூச்சிய விதி வெப்பநிலைக்கான ஒரு நடைமுறை வரையறையைத் தருகின்றது; இது சுடும் தன்மை, குளிர்த் தன்மை எனப்படும் நமது தொடு உணர்வு முடிவுகளைச் சற்றும் சார்ந்திருப்பதில்லை. மேலும் இது தொடு உணர்வு முடிவுகளுக்கு முரணுகவும் இருப்பதில்லை; அவற்றுடன் ஒத்துப் போகின்றது. ஏனெனில் வெப்பச் சமநிலையில் உள்ள இரண்டு பொருள்கள், சுடும் தன்மையைப் பொறுத்தவரை ஒரே மாதிரியே உணரப்படுகின்றன. ஆகவே, பூச்சிய விதி பின்வரும் அனுபவத்தையே பொறுத்தமைகிறது. அதாவது, வெப்பத் தொடர்புடைய அமைவுகள், அவை ஒரே விதமான சுடும் தன்மையைப் பெறும்வரையில், முழுச் சமநிலையை எய்துவதில்லை என்பதாகும்.

வெப்பநிலைமானி அளவை

இரண்டாம் விதியைப் போலவே, பூச்சிய விதியும் வெப்ப நிலைமானி அளவை ஒன்றை உருவாக்குவதற்குத் துணை நிற்கிறது. நாம் ஒரு வெப்பநிலைமானி அமைவை எடுத்துக்கொள்

வோம். அது வசதியாக அளவிடக்கூடியதாகவும், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்துக் கணிசமான அளவில் மாறத்தக்க தாகவும் உள்ள குணம் y-ஐப் பெற்றிருக்கட்டும். இந்த வெப்ப நிலைமானி, திரும்பப் பெறத்தக்க வெப்பநிலையுடைய ஓர் அமைவுடன் (எடுத்துக்காட்டாக பனி உருகுதலுடன்), வெப்பச் சமநிலை எய்தவிடப்படுகிறது. அப்போது y பெறும் மதிப்பு அளவிடப்படுகிறது.

ஓர் அழுத்தங்காட்டி இணைக்கப்பட்டுள்ள மாறாப் பரும னுள்ள ஒரு பெட்டியினுள் அடைபட்டுள்ள ஒரு சிறு அளவு வாயுவை, வெப்பநிலைமானியாக நாம் உபயோகிப்பதாகக் கொள்வோம். இந்த வெப்பநிலைமானி பனி உருகுதலுடன் வெப்பச் சமநிலை எய்தியவுடன், அழுத்தங் காட்டியின் முள் ஒரு நிலையான இடத்தில் நிற்கும். இந்த நிலையை நாம் விரும்பும் எந்த ஓர் எண்ணாலும் குறிப்பிட்டுக் கொள்ளலாம். செல்ஷியஸ் (Celcius) அளவையைப் பின்பற்றி அதனைப் பூச்சியம் எனக் குறிப்போம். பின்னர் அதே வெப்பநிலைமானி மற்றொரு அமைவுடன், அதாவது ஒரு (1) வளிமண்டல அழுத்தத்தில் கொதிக்கும் நீருடன் வெப்பச் சமநிலை எய்தும்படி செய்யப்படு கிறது. இப்போது முள் ஒரு புதிய இடத்தில் அசையாமல் நிற்கும். இதனையும் முன்போலவே செல்ஷியஸ் முறையைப் பின்பற்றி 100 எனக் குறிப்போம். 0-க்கும், 100-க்கும் இடையில் 99 சம இடைவெளியுள்ள குறி (கோடு)களை வரை வோம். இதே இடைவெளி உள்ள சில கோடுகள், பூச்சியத் துக்குக் கீழும் (இப்பாலும்) 100-க்கு அப்பாலும் வரையப்படு கின்றன. ஒவ்வொன்றையும் ஒரு பாகை என அழைப்போம். இப்போது வெப்பநிலைமானி தயாராகிவிட்டது. ஏதேனும் ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை அளக்க அப்பொருளும் வெப்ப நிலைமானியும் வெப்பச் சமநிலை எய்தும்படி செய்யப்படுகிறது. முள் காட்டும் கோடு பொருளின் வெப்பநிலையைப் பாகையில் தருகின்றது.

இங்கு முக்கியமானதொரு முன்னெச்சரிக்கையைக் கருத் தில் கொள்ள வேண்டும். வெப்பநிலைமானிக் குணமாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட குணம், வெப்பநிலைமானியைப் பயன் படுத்தக்கூடிய வெப்பநிலை எல்லைக்குள் ஏற்படும் வெப்பநிலை மாற்றத்தைப் பொறுத்து தொடர்ந்து அதிகமாகிக் கொண்டே செல்லவோ அன்றிக் குறைந்துகொண்டே போகவோ வேண்டும். அதாவது, வெப்பநிலைமானி பயன்படும் வெப்பநிலை எல்லைக்குள் உண்டாகும் வெப்பநிலை மாற்றத்தால் அக்

குணம் ஓர் உச்ச அல்லது அதம மதிப்பைப் பெற்றுவிடக் கூடாது.

இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட விளக்கமுறையைச் சுலபமாக ஒரு வாய்பாட்டிற்குள் சுருக்கி அடக்கிவிடலாம். இதன் மூலம், அளவிடப்பட்ட வெப்பநிலைமானிக் குணம் y-லிருந்து வெப்பநிலையைக் கணக்கிட இயலும். y_0 என்பது பனிப்புள்ளியிலும் y_{100} என்பது நீராவிப் புள்ளியிலும் அளவிடப்பட்ட மதிப்புகளாக இருக்கட்டும். இவ்விரு புள்ளிகளும் 100 பாகைகளால் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அப்போது,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{y_{100} - y_0}{100 - 0} = \frac{y_{100} - y_0}{100} \qquad \dots \quad (12{\cdot}1)$$

என்றாகும். இச் சமன்பாட்டின் வலப்பக்கம் ஒரு மாறிலியாகும். இதனை dt-யால் பெருக்கித் தொகை காணின்,

$$y = \left[\frac{y_{100} - y_0}{100} \right] t + c \qquad \dots \quad (12{\cdot}2)$$

எனப் பெறலாம்.

இங்கு c என்பது தொகை காணல் மாறிலியாகும். ஆனால், $t = 0$ ஆகும்போது $y = y_0$ ஆகும். இந்த மதிப்புகளைப் பயன்படுத்தினால் சமன்பாடு (12·2)

$$y_0 = c \qquad \dots \quad (12{\cdot}3)$$

என ஆகும். எனவே, இதனைச் சமன்பாடு (12·2)-ல் c-க்காகப் பதிலிட்டு

$$y = \left[\frac{y_{100} - y_0}{100} \right] t + y_0 \qquad \dots \quad (12{\cdot}4)$$

எனப் பெறுகிறோம். இதிலிருந்து t-க்கான மதிப்பைப் பெறுவதானால்,

$$t = \left[\frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \right] 100 \qquad \dots \quad (12{\cdot}5)$$

என ஆகிறது. இதுவே வெப்பநிலைமானிச் சமன்பாடாகும். y எனும் வெப்பநிலை மானிக் குணத்தின் அளவிட்ட மதிப்பிலிருந்து, இந்த அளவை முறையில் வெப்பநிலையைக் கணக்கிடலாம்.

ஒரு விதத்தில் பார்க்கும்போது இம்முறை சற்றுக் குறைபாடானது போலத் தோன்றும். அதாவது, இம்முறையில் வெப்பநிலைமானிக் குணம், வெப்பநிலையுடன் நீள் முறைச் சார்புடையதாக இருக்கவேண்டுவது போல் தெரிகிறது. உண்மையில் இப்படித்தான் இருக்கிறதா என நாம் அறிவதெப்படி? அதற்காக நாம் கையாளப் போகும் முறையிலும் வெப்பநிலையை நாம் அளந்தாக வேண்டும். அதன் அடிப்படையும் மேற்கூறிய முறையாகவே ஆகிவிடுகிறது. உண்மையில் இதற்காக நாம் பின்பற்றும் ஒரு முறை அதன் இயல்புத் தன்மையாலேயே, அந்த ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு முறையால் அளந்தறியப்பட்ட வெப்பநிலையுடன், வெப்பநிலைமானிக் குணம் ஒரு நீள் தன்மையுடைய சார்பாகுமாறு செய்துவிடுகிறது. வெப்பநிலைமானிக் குணமாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் ஒவ்வொரு வேறுபட்ட பண்புக்கும், வெவ்வேறு வெப்பநிலை அளவை முறை கிடைக்கிறது. ஒரே பொருளை எடுத்துக்கொண்டாலும்கூட, அதன் எக் குணத்தை வெப்பநிலைக் குணமாக எடுத்துக் கொள்கிறோம் என்பதைப் பொறுத்து வெவ்வேறு வெப்பநிலைமானி அளவைகள் கிடைக்கின்றன.

உண்மையில் இவ் விளைவு நாம் எதிர்பார்க்காத ஒன்று. நீளத்தை அளவிடும்போது இப்படிப்பட்ட சூழ்நிலை உருவானால் எப்படியிருக்கும் எனச் சிறிது கற்பனை செய்து பார்ப்போம். அப்போது சென்டி மீட்டரின் அளவுரு (size), மீட்டர் அளவு கோல் மரத்தாலானதா, உலோகத்தால் ஆனதா, காகிதத்தால் ஆனதா என்பதைப் பொறுத்ததாகிவிடும்!

இத்தகைய விரும்பத்தகாத ஒரு சூழ்நிலையை நீக்க, நாம் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து ஒரே மாதிரி மாறக்கூடிய ஒரு குணத்தைப்பெற்ற ஒரு வகை(typical)யான பொருளைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். இவ்வாறு நடந்து கொள்ளக் கூடியவை வாயுக்கள்.

வெப்பநிலையில் ஏற்படும் ஒரு குறிப்பிட்ட மாற்றத்திற்கு, அதன் தொடர்பாக மாருப் பருமனில் ஏற்படும் ஒப்பீட்டு

அழுத்த மாற்றம் (அன்றி மாறு அழுத்தத்தில் விளையும் ஒப்பீட்டுப் பருமன் மாற்றம்) எல்லா இயல்பு வாயுக்களுக்கும் ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. வாயுக்களின் பொது ஒழுக்கத்தை, அழுத்தம் பூச்சியத்தை நெருங்கும்போது அது புனைவு வாயுவின் ஒழுங்கிற்கும் பொருந்துமாறு பொதுமைப் படுத்த இயலும். ஆகவே, வெப்பநிலைமானியில் ஒரு புனைவியல் வாயுவைப் பயன்படுத்தி வெப்பநிலைக்கு ஒரு புனைவியல் வாயு அளவை முறையைத் தரலாம். பிறிதோர் அத்தியாயத்தில் இது எப்படிப் பயன்பட்டது என அறிந்தோம்.

அப்படியிருப்பினும், இவ் வளவை முறை நமது இடர்ப்பாட்டை நீக்கியபாடில்லை. முதலில் வெவ்வேறு பொருள்கள் வெவ்வேறு வெப்பநிலை அளவுகளைத் தந்தன. ஆனால், ஒவ்வோர் அளவை முறையும் ஓர் இயல்பான பொருளின் தன்மையையாவது பொறுத்திருந்தது. இப் புனைவியல் வாயு அளவை முறை ஒரு புதுமுறை என்பது உண்மையானாலும், இந்த அளவைகள், ஒரு புனைவியல் (கற்பனைப்) பொருளின்—இல்லாத (!) பொருளின் தன்மைகளைப் பொறுத்திருக்கிறது.

ஆகவே சிக்கல் முழுமையாகத் தீர்ந்தபாடில்லை. இதற்கும் ஒரு வழி இருக்கின்றது. வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி நமக்கு இங்கு உதவுகின்றது. இதன்மூலம், நாம் பயன்படுத்தும் பொருள் இயல்பானதாகவோ அல்லது புனைவியலானதாகவோ, எதுவாக எப்படியிருப்பினும், பொருள்களின் எந்தத் தனிப்பட்ட குணங்களையும் சாராத ஒரு வெப்பநிலை அளவை முறையை நம்மால் உருவாக்கவியலும். இதுவே சார்பற்ற அளவை அல்லது வெப்ப இயக்க அளவை முறை என முன்பு கண்டோம். இது கெல்வின் அளவைமுறை எனவும் படும். இவரே இத்தகைய முறையைச் சாத்தியம் என முதலில் கூறியவர். பனிப்புள்ளிக்கும் நீராவிப் புள்ளிக்கும் இடையில் 100 பாகைகளை உருவாக்கி, வழக்கமாக நாம் பயன்படுத்தும் ஒரு மோல் பொருளை எடுத்துக்கொள்ளின் புனைவியல் வாயு அளவை முறையும் கெல்வின் முறையும் ஒன்றுகி விடுகின்றன. இந்த ஒன்றுகுந் தன்மை, கெல்வின் அளவை முறையின் பொதுமைப்பாட்டைச் சற்றும் குலைக்கவில்லை. இத்தகைய ஒப்புமையை நாம் நிறுவுவதன் காரணம், புனைவியல் வாயு அளவை முறையின் வசதியே யாகும்.

இவ்வாறுக, நமது அடிப்படை இடர்ப்பாடுகள் இரண்டும் களையப்பட்டுவிட்டன. இனி நாம் எல்லா வகையான வெப்ப

மானிகளையும் நம்பிக்கையுடன் பயன்படுத்தலாம். இதற்குத் தேவையான நிபந்தனை ஒன்றே ஒன்றுதான். அதாவது *A*, *B* ஆகிய இரண்டு பொருள்களின் வெப்பநிலைகளை வெவ்வேறு வெப்பநிலைமானிகளைக் கொண்டு அளப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது இரண்டு வெப்பநிலைமானிகளும் $t_A > t_B$ அல்லது $t_A = t_B$ அல்லது $t_A < t_B$ என்பனவற்றிற்கு ஒத்துப் போக வேண்டும். ஆனால், இந்த வெவ்வேறு வெப்பநிலைமானிகளும், t_A அல்லது t_B ஆகியவற்றின் தனித்தனி எண்சார் மதிப்புகளும் சமமாக இருக்கவேண்டியதில்லை. தேவையெனில் ஒவ்வொரு வெப்பநிலைமானியின் மீதுள்ள அளவீட்டையும் கெல்வின் அளவுகளாக மாற்றிவிடலாம். அப்போது அந்த எண்சார் மதிப்புகளும் ஒத்துப்போய்விடுகின்றன.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

1. Irving M. Klotz: *Introduction to Chemical Thermodynamics*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

2. G. Hargreaves: *Elementary Chemical Thermodynamics*, Butterworths, London, 1961.

3. Walter J. Moore: *Physical Chemistry*, Orient Longmans, 1962.

4. Samuel Glasstone: *Text Book of Physical Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1947.

5. Samuel Glasstone and David Lewis: *Elements of Physical Chemistry*, Macmillan and Co. Ltd., London, 1960.

6. Farrington Daniels and Robert A. Alberty: *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

7. Hugh S. Taylor and Samuel Glasstone: *A Treatise on Physical Chemistry*, Volume Two, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1951.

8. G. W. Castellan: *Physical Chemistry*, Addison—Wesley Publishing Company, U.S.A., 1971.

9. Ray Q. Brewster, Calvin A. Vanderwerf and William E. McEwen: *Unitised Experiments in Organic Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1964.

கலைச்சொற்கள்

(முக்கியமான அடிப்படைச் சொற்களும் வேர்ச் சொற்களும்)

அ

அக ஆற்றல் — internal energy
அடிப்படைத் தொகுதி — base group
அடுக்கு வரிசை — power series
அடைக்கப்பட்ட — enclosed
அணுகுமுறை — approach
அண்டம், பேரண்டம் — universe
அதம, சிறும, தாழ் — minimum
அதிர்வு — vibration
அமைவு — system
  மூடிய- — closed-
  திறந்த- — open-
அமுக்கக் காரணி — compressibility factor
அம்சம் — aspect
அருகிவிடும் — will vanish
அலகு — unit
அழுத்து(ம்) தண்டு — piston
அளவறுதியற்ற — infinite
அளபுரு — parameter
அறுதியான — pefinite

ஆ

ஆக்கக் கூறு — component
ஆதாயம், இலாபம் — cain
ஆயம் — coordinate
ஆவியழுத்தம் — vapour pressure
ஆற்றல் — energy
  அதிர்வு- — vibrational-
  இடப்பெயர்வு- — translational-
  சுழற்சி- — rotational-

இ

இடை கலத்தல் — miscible
இடை உலோக — intermetallic
இடை வெட்(டு)டி — intercept
இணக்கம் — association

இணை (புணர்) இரட்டைப் பிணைப்பு	—	conjugate(d) double bond
இணை (புணர்) கரைசல்	—	conjugate solution
இணைப்பு விசைகள்	—	cohesive forces
இயக்கும் திறன்	—	motive power
இயங்கு	—	dynamic
இயந்திரத்தன்மையற்ற	—	non-mechanical
இயலுந் தன்மை	—	feasibility
இயல்பான, உண்மையான	—	real
இயல்புகடந்த	—	abnormal
இயற்கையான	—	natural
இயற்பியல்	—	physics, physical
இயைபு	—	composition
இயைபுக் கூறு	—	constituent
இரட்டை (அமைவு)	—	binary (system)
இழப்பு	—	loss
இழுவிசை	—	tension
இனமறியத் தக்க	—	identifiable

உ

உச்சத்தகவு	—	maximum probability
உச்ச விளைச்சல்	—	maximum yield
ஊடகம்	—	medium
உடன்கலவா	—	immiscible
உடன்பாடின்மை, பொருத்தமின்மை	—	discrepancy
உடைமைப் பண்பு	—	attribute
உட்கோள்	—	implication
உட்பரவல்	—	diffuse
உட்பொருள்	—	significance
உய்தல்	—	exist
உருக்கு	—	melt
உருத்திரிந்த	—	transformed
உருமாற்றம்	—	transformation
உருவளவு	—	size
உரைகல், விதிக்கட்டளை	—	criterion
உள்ளக, உள்ளீட்டு	—	internal, bulk
உள்ளார்ந்த	—	intrinsic
உள்ளுறை	—	latent

ஊ

ஊசி வடிவ — monoclinic

எ

எச்ச — residual
எடுகோள், புனைவுகோள் — postulate
எதிரிணை — counterpart
எதிர்மடக்கை — antilogarithm
எண்கூறு — term
எண்சார் — numerical

ஏ

ஏற்புடைய — pertinent

ஒ

(ஒட்டு)மொத்த — (net) total
ஒழுக்கம், ஒழுங்கு, நடத்தை — behaviour
ஒருங்குய்யும் — coexist
ஒருங்கு கலக்கும் — consolute
ஒருங்கு கரையும் — miscibility
ஒருபடித்தான — homogeneous
ஒற்றைவழி ஊடுருவும் — semipermeable

ஓ

ஓரியையபில்லா — incongruent
ஓரியையுள்ள — congruent

க

கசிவு — effusion
கட்டறுநிலை விதம் — degree of freedom
கட்டுக்கோப்பு — fabrication
கணிசமான — appreciable
கருத்து — concept
காப்பிடப்பட்ட — insulated
கால அம்சம் — time aspect
கிடைமட்டமாக — horizontal
கீழ்க்குறி — subscript
குணகம் — coefficient
குறிக்கணக்கியல் — algebraic
குறிக்கோள் — objective
குறிமரபு — sign convention

குமிழ் மூடி — bubble cap
குறைபாடு — limitation
குறையற்ற — perfect
கூடுதல் — additional
கூர்ந்துநோக்கல் — observation
கூற்று — statement
கொண்டு கொடுப்பு, தலைகீழ் — reciprocal
கொள்திறன் காரணி — capacity factor
கோட்பாட்டு(த்) தகடு — threoretical plate
கோவை, வெளிப்பாடு — expression

ச

சமநிலை வடிவம் — equilibrium form
சமவெப்ப — isothermal
சமானமாக்கப்பட்ட — balanced
சரித்தன்மை, சரிநுட்பம் — exact
சாத்தியக்கூறு — possibility
சாய்வு — slope
சார்பற்ற — independent
சார்பிலா — absolute
சார்பு — function
சிறு வேலை — element of work
சிறப்பியல்பு, தனிப் பண்பு — feature, characteristic
சிறப்பு வடிவம் — special form
சிற்றுறுதி — metastable
சீரான — uniform
சீர்மை, புனைவியல் — ideal
சுட்டொளி — signal
சுணக்கம் — inhibition
சுழற்சி — cycle
சுற்றுச் சூழ்நிலை — surroundings
செயல்முகம் — agency
செயல்முறை — process
செய்திறன் — efficiency
செயலெளிமை — wieldy
செல்லுபடித்தன்மை, நேர்மைத்தகவு — validity
செறிவு — concentration
சேர்க்கைப் பண்பு — additive property

த

தகவு, நிகழ்தகவு	— probability
தடுப்பிதழ்	— value
தடுப்பு	— partition
தப்பிக்கும் விழைவு	— escaping tendency
தம்பம்	— column
தரவு	— datum
தலையாய	— major
தனி (சுய) வெப்பம்	— specific heat
தாமதத் தன்மை	— slowness
தானியங்கு	— automatic
திசை ஒவ்வும்	— isotropic
திட்ட அளவு	— scale
திண்மை	— intensity
திரவமாதல்	— liquefaction
திரிபு வெப்பம்	— heat of transition
திரட்சி நிலை	— aggregation
திரவ அளவு அழுத்தம்	— hydrostatic pressure
திரவ வளைவு	— liquidus curve
திருப்பு, பின்னேறு, எதிர்த்திசை (வினை)	— reverse, backward (reaction)
திவலை	— quantum
–இயக்கவியல்	— –mechanics
தீர்வாய்வு	— problem
துவக்க நிலை	— empirical, initial state
தூண்டல்	— stimulus
தூள் பூத்தல்	— efflorescence
தேக்கம்	— reservoir
தொகை	— integral
தொகைசார்	— colligative
தொடர் பெருக்கம்	— factorial

ந

நல்லுருகு	— eutectic
நிகர	— net
நிகழ்வுசார்	— phenomenological
நியமம்	— standard
நிரப்பு	— supplementary
நிரல்	— spectrum

நிறைதாக்க விதி, பொருண்மைச் செயற்பாட்டு விதி	—	law of mass action
நிலை திரிபுப் புள்ளி	—	transition point
நிலைத்த	—	fixed
—இயக்கம்	—	perpetual motion
நிலைமை, படிநிலை	—	phase
நிலையமைவுச் சமன்பாடு	—	equation of state
நிறைவின்மை	—	imperfection
நீரிய ஆவி	—	water vapour
நீள்வகை	—	linear
நுண்கணிதம்	—	calculus
நுண்துளையடைப்பான்	—	porous plug
நெறிப்பாடு	—	orientation
நேரடி	—	direct
நேர்மைத் தகவு, செல்லுபடித்தன்மை	—	validity
நேர்வு, நிகழ்வினம்	—	case
நோக்கீடு	—	reference

ப

பகுதி அழுத்தம்	—	partial pressure
பகுதி மோலர்	—	partial molar
பதிலீட்டு	—	substitutional
பங்களிப்பு	—	contribution
பங்கீட்டுச் சார்பு	—	partition function
படி	—	step
படிவம்	—	film, layer
பண்டைய	—	classical
பதங்கமாதல்	—	sublimation
பயனுறு, கட்டறு	—	free
–ஆற்றல்	—	–energy
பயன்தரு வாய்ப்பு	—	scope
பயன்பாடு	—	application
பரந்த இயல்புடைய	—	universal
பரிமாற்றம்	—	exchange
பருப்பொருள்	—	body
பலபடித்தான	—	heterogeneous
பல்திற	—	multiple
பல்லுரு(வ)த் தோற்றம்	—	polymorphism

பனிப்புள்ளி	—	ice point
பாகுநிலை	—	viscosity
பாகை	—	degree
பாதை, வழிமுறை	—	path
பாய்மம்	—	fluid
பாய்வு	—	flow
பிரிகை	—	dissociation
-வீதம்	—	degree of-
பிறை-	—	semi-
புவி ஈர்ப்புப் புலம்	—	gravitational field
புள்ளிவிவர	—	statistical
புறவேற்றுமை	—	allotropy
பூரித	—	saturated
பேரண்டம்	—	universe
பேரளவு	—	macroscopic
பொதுமை	—	generalisation
பொருண்மை	—	mass

ம

மடக்கை	—	logarithm
மட்டம்	—	level
மதிப்பிடுதல்	—	estimation
மரபு	—	convention
மாதிரிப் புள்ளி	—	typical point
மாறு வெப்பக் கூட்ட விதி	—	law of constant heat summation
மாறி	—	variable
மாறிலி	—	constant
மாற்றுவகை	—	alternate
மாறுதான	—	critical
மிகைக் குளிர்வித்தல்	—	supercooling
மிகைப் பாய்மம்	—	super fluid
மிகை மின்கடத்தி	—	super conductor
மின் உந்து விசை	—	electromotive force
மின்கலம்	—	cell
மின்னழுத்தமானி	—	potentiometer
மின்னியல்	—	electric
மின்னேற்றம்	—	charge
மீட்சியிலா	—	irreversible
மீள்	—	reversible

முகமைய — face-centred
முடிவிலி — infinity
முந்நிலைமை(மும்மை)ப்புள்ளி — triple point
முன்னுரைத்தல் — prediction
முனைக்கோடி — extreme
மூலைவிட்ட முறையில் — diagonally
மென்படிவம் — film
மைய விலகு — centrifugal
மோல் பின்னம் — mole fraction

வ

வகை எண் — type number
வகைக்கெழு — differential
வடிதிரவம் — distillate
வரம்பு — limit
வரம்பு மதிப்பு — limiting value
வரிப்பகுதி — linear portion
வரிப்படம் — diagram
வருவி — derive
வழிப்பயன், பின்விளைவு — consequence
வழிமுறை, பாதை — path
வாங்கி — receiver
விதிக் கட்டளை, உரைகல் — criterion
விதிக் கட்டுப்பாடு — rigour
விநியோகம், பங்கீடு — distribution
விலகல் — deviation
விழைவு — tendency
விளாவிய — dilute
விளைவு — effect
வெப்ப ஏற்புத் திறன் — heat capacity
வெப்ப உள்ளுறை — heat content
வெப்பப் பரிமாற்றமில்லா — adiabatic
வெப்ப நிலைப்பி — thermostat
வெட்டு — cut
வெட்டு முகம் — cross section
வெளிப்புற — extensive
வேதி ஆற்றலியல் — chemical energetics
வேதி ஆற்றல் வளம் — chemical potential
வேதிச் செயல் நுணுக்க முறை — chemical technique
வேதிப் பிணைப்பு — chemical bond
வேதி வினைவேக இயல் — chemical kinetics
வேலைத்திறன், செயல்திறன் வினைத்திறன் — efficiency

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

1. Irving M. Klotz: *Introduction to Chemical Thermodynamics* W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

2. G. Hargreaves: *Elementary Chemical Thermodynamics,* Butterworths, London, 1961.

3. Walter J. Moore: *Physical Chemistry,* Orient Longmans 1962.

4. Samuel Glasstone: *Text Book of Physical Chemistry,* D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1947.

5. Samuel Glasstone and David Lewis: *Elements Physical Chemistry,* Macmillan and Co. Ltd., Lond 1960.

6. Farrington Daniels and Robert A. Alberty: *Phys Chemistry,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966

7. Hugh S. Taylor and Samuel Glasstone: *A Treatise on Physical Chemistry,* Volume Two, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1951.

G. W. Castellan: *Physical Chemistry,* Addison—Wes blishing Company, U.S.A., 1971.

Brewster, Calvin A. Vanderwerf and William n: *Unitised Experiments in Organic Chemistry,* and Company, Inc., New York, 1964.