வெப்ப இயக்கவியல்

[பட்டப் படிப்பிற்குரியது]

ஆசிரியர்

கணேசகோபாலகிருட்டிணன், எம்.எஸ்ஸி.,

வேதியியல் இணைப்பேராசிரியர்,

மாநிலக் கல்லூரி,

சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—609

வெப்ப இயக்கவியல்

[பட்டப் படிப்பிற்குரியது]

ஆசிரியர்
கணேசகோபாலகிருட்டிணன், எம்.எஸ்ஸி.,
வேதியியல் இணைப்பேராசிரியர்,
மாநிலக் கல்லூரி,
சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—March, 1975

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 609

© Tamilnadu Textbook Society

THERMODYNAMICS

GANESAGOPALAKRISHNAN

Price Rs. 11-80

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.

Printed by
Udhaya Printers,
14, Chakrapani Street,
Madras-600033.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்

(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந்து ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத்துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத்திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகமும் சென்னைப் பல்கலைக்கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்து வரும் பெரு முயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப்பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மணியியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத்துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'வெப்ப இயக்கவியல்' என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 609ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 644 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந்நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக்கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள், அவற்றைத் தமிழில் பயிலவேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பது தான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு, தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. பொது அறிமுகம் ... 1

1·1 வெப்ப இயக்கவியலின் தன்மை—1·2 வெப்ப நிலை—1·3 வெப்பநிலையை அளத்தல்—1·4 வெப்பநிலை அளவீடுகள்—1·5 நல்லியல் வாயு வெப்பநிலைமானி—1·6 அனைத்துநாட்டு வெப்பநிலை அளவீடு—1·7 வெப்ப இயக்கவியல் அமைப்புகள்—1·8 அமைப்பின் நிலை—1·9 செயல் முறைகள்—1·10 வெப்பம், செயல், ஆற்றல்—1·11 ஆற்றலை அளத்தல்—1·12 வெப்ப ஏற்புத் திறன்—1·13 அக ஆற்றல்—1·14 நிலையின் சமன்பாடு—1·15 கணித வாய்பாடுகள்.

2. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி ... 40

2·1 கலோரிக் கொள்கையின் வீழ்ச்சிக்கான வித்துகள்—2·2 வெப்பமும் செயலும்—2·3 ஜூலின் ஆய்வுகள்—2·4 J-ன் மதிப்பு—2·5 முதல் விதியின் அடிப்படை—2·6 முதல் விதி—2·7 முதல் விதியின் கணித வடிவம்—2·8 dE முற்றிலும் நிறை நுண்ணெண்—2·9 Dq, Dw ஆகியன நிறை நுண்ணெண்கள் அல்ல—2·10 அழுத்தம் - பருமன் வகையான செயல்—2·11 ஒரு மீள் செயல் முறையில் செயல்—2·12 மீள் சுற்றுச் செயல்முறையில் [illegible]—2·13 சில மாற்றங்களில் செயலைக் கணக்[illegible]

3. முதல் விதியின் பயன்பாடுகள் ... 71

3·1 மாறாத பருமனிலும், மாறாத அழுத்தத்திலும் வெப்ப மாற்றங்கள்—3·2 நல்லியல் வாயுக்கள் —3·3 வெப்ப ஏற்புத்திறன்—3·4 கிர்ச்சாப்பின் சமன்பாடு—3·5 E, H ஆகியவற்றின் நுண்ணெண்கள்—3·6 வெப்பமாற்றமற்ற செயல் முறைகள்—3·7 C_p/C_v-ன் மதிப்பைத் தீர்மானித்தல்—3·8 ஜூல் தாம்சன் விளைவு

பக்கம்

4. வெப்ப வேதியியல் 107

4·1 வெப்ப வேதியியல்—4·2 வெப்பம் உமிழ் வினைகள்—4·3 வெப்பம் கொள்வினைகள்—4·4 மாரு அழுத்தம், மாருப் பருமன் ஆகியவற்றில் வெப்ப மாற்றங்கள்—4·5 வழக்காறுகள் (Convention)—4·6 வெப்ப வேதி விதிகள்—4·7 உருவாதல் வெப்பம்—4·8 எரிதல் வெப்பம்—4·9 நீர்த்தல் வெப்பம்—4·10 கரைசல் வெப்பம்—4·11 நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்—4·12 பிணைப்பு ஆற்றலும் பிரிகை ஆற்றலும்—4·13 வினை வெப்பமும் வெப்ப நிலையும்.

5. வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி ... 139

5·1 இரண்டாம் விதியின் தேவை—5·2 தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகள்—5·3 இரண்டாம் விதியின் அடிப்படை—5·4 வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி—5·5 கார்னே சுற்று—5·6 கார்னே தேற்றம்—5·7 கார்னே தேற்றத்தின் விளைவுகள்—5·8 கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு.

6. வெப்ப எந்திரங்கள் 169

6·1 அறிமுகம்—6·2 திறன் சுற்று—6·3 இயக்குதிறம்—6·4 வெப்ப எந்திரங்கள்—6·5 நீராவி எந்திரங்கள்—6·6 உள்ளெரி எந்திரங்கள்—6·7 ஆட்டோ சுற்று—6·8 டீசல் சுற்று.

7. என்ட்ரபி 184

7·1 அறிமுகம்—7·2 கிளாஷியஸின் சமத்துவமின்மை—7·3 என்ட்ரபி—7·4 கார்னே சுற்றில் என்ட்ரபி மாற்றம்—7·5 மீள் சுற்றில் என்ட்ரபி மாற்றம்—7·6 அண்டத்தில் என்ட்ரபி மாற்றம்—7·7 மீளாச் செயல்முறைகளில் என்ட்ரபி மாற்றம்—7·8 என்ட்ரபியும் இரண்டாம் விதியும்—7·9 என்ட்ரபியும் கிடைக்கக்கூடிய செயலும்—7·10 என்ட்ரபி என்ருல் என்ன?—7·11 வெப்பநிலை - என்ட்ரபி வரைபடங்கள்—7·12 என்ட்ரபி மாற்றங்கள்—7·13 நல்லியல் வாயுவின் என்ட்ரபியில் மாற்றம்—

பக்கம்

7·14 என்ட்ரபியும் வெப்ப நிலையும்—7·15 என்ட்ரபியும் பருமனும்—7·16 என்ட்ரபியும் அழுத்தமும்—7·17 வெப்பநிலை மாறாக் கலவையாக்கலில் என்ட்ரபி அதிகரிப்பு.

8. விடுபடும் ஆற்றலும், வெளியேற்று ஆற்றலும் 229

8·1 அறிமுகம்—8·2 விடுபடும் ஆற்றலும் வெளியேற்று ஆற்றலும்—8·3 வெளியேற்று ஆற்றலின் சிறப்பு— 8·4 விடுபடும் ஆற்றலின் சிறப்பு—8·5 விடுபடும் ஆற்றலும் அழுத்தமும்—8·6 நல்லியல் வாயுவில் விடுபடும் ஆற்றலும், அழுத்தமும்—8.7 வேதிவினையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்—8·8 விடுபடும் ஆற்றலும் வெப்ப நிலையும்—8·9 வெளியேற்று ஆற்றலும் வெப்ப நிலையும்—8·10 வெளியேற்று ஆற்றலும் பருமனும்—8·11 நல்லியல் வாயுவின் வெளியேற்று ஆற்றலும் பருமனும்—8·12 கிப்ஸ் - ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு—8·13 ஹெல்ம் - ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டைத் தொகுத்தல்—8·14 நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றல்—8·15 ஒரு வாயுக் கலவையிலுள்ள நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றல்—8·16 படித்தர நிலை—8·17 சமநிலைக்கான அளவைக் கட்டளைகள்—8·18 விடுபடும் ஆற்றலும் சமநிலை மாறிலியும்—8·19 வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடு—8·20 வாண்ட் ஹாப் சமன்பாட்டின் பயன்கள்—8·21 லீ சாட்லியர் தத்துவம்—8·22 விடுபடும் ஆற்றலும் பயனுள்ள செயலும்—8·23 வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தீர்மானித்தல்.

9. வெப்ப இயக்கவியல் தொடர்புகள் 273

9·1 அறிமுகம்—9·2 மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள்—9·3 Tds சமன்பாடுகள்—9·4 நிலையின் வெப்ப இயக்கச் சமன்பாடு—9·5 C_p, C_v இரண்டிற்கும் இடையேயான வேறுபாடு—9·6 C_p, C_v இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதம்—9·7 ஜூல் - தாம்சன் விளைவு—9·8 கிளேபிரான் சமன்பாடு—9·9 கிளாசியஸ்-கிளேபிரான் சமன்பாடு.

பக்கம்

10. வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி ... 302

10·1 அறிமுகம்—10·2 மூன்றும் விதியின் தோற்றம்—10·3 மூன்றும் விதியின் விளைவுகள்—10·4 சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளைத் தீர்மானித்தல்—10·5 சார்பிலாச் சுன்னத்தை அடைய முடியாமை பற்றிய தத்துவம்—10·6 மூன்றும் விதியைச் சரிபார்த்தல்—10·7 மூன்றும் விதிக்கு விலக்குகள்.

11. பகுதி மோலால் அளவுகள் 327

11·1 அறிமுகம்—11·2 பகுதி மோலால் அளவுகள் —11·3 வேதி ஆற்றல் அளவு—11·4 வேதி ஆற்றல் அளவு பற்றிய பொதுக் கருத்து—11·5 வெப்ப நிலையும் வேதி ஆற்றல் அளவும்—11·6 அழுத்தமும் வேதி ஆற்றல் அளவும்—11·7 தோற்ற மோலால் அளவு—11·8 பகுதி மோலால் அளவுகளைத் தீர்மானித்தல்.

12. நிலையின்மை 348

12·1 அறிமுகம்—12·2 விடுபடும் இயற்சாய்வு—12·3 விடுபடும் இயற்சாய்வும் மோலால் விடுபடும் ஆற்றலும்—12·4 நிலையின்மை—12·5 நிலையின்மையும் அழுத்தமும்—12·6 நிலையின்மையும் வெப்ப நிலையும்—12·7 நிலையின்மையைத் தீர்மானித்தல்—12·8 கலவை அல்லது கரைசலில் உள்ள சேர்மங்களின் நிலையின்மைகள்—12·9 நல்லியல் கரைசல்கள்—12·10 டியூகம் - மார்கியூல்ஸ் சமன்பாடு.

13. நீர்த்த கரைசல்கள் 371

13·1 அறிமுகம்—13·2 ஹென்றி விதி—13·3 ரவுல்ட் விதி—13·4 சவ்வூடு பரவல் விதிகள்—13·5 வேறுபட்ட நிலைமைகளால் ஆன அமைப்பின் இயைபும் வெப்ப நிலையும்—13·6 கொதிநிலை ஏற்ற விதி—13·7 உறைநிலைத் தாழ்வு விதி—13·8 நீர்த்த கரைசல் விதிகளிலிருந்து மூலக்கூற்று எடைகளைத் தீர்மானித்தல்—13·9 நீர்ம அமைப்புகளின் கலப்பு.

பக்கம்

14. வினைவலிவும், வினைவலிவு எண்ணும் 398

14·1 அறிமுகம்—14·2 வினைவலிவு—14·3 தர நிலைகள்—14·4 வேதி ஆற்றலும் வினைவலிவும்—14·5 விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றமும் வினைவலிவின் குறியீட்டு நிலை வேறுபடுதலும்—14·6 இரு நிலைமைகளில் சமநிலையில் இருக்கும் பகுதிப் பொருள்களின் வினைவலிவுகள்—14·7 வினைவலிவும் அழுத்தமும்—14·8 வினைவலிவும் வெப்ப நிலையும்—14·9 வினைவலிவு எண்—14·10 தர நிலையில் பல்வேறு அலகுகளில் கரைபொருளின் வினைவலிவு எண்.

15. வேதிச் சமநிலை ... 416

15·1 மீள் வினைகள்—15·2 வேதிச் சமநிலை—15·3 பொருண்மை தாக்க விதி—15·4 சமநிலை மாறிலி—15·5 சமநிலை மாறிலியின் பல்வேறு வடிவங்கள்—15·6 சமநிலை மாறிலியின் வெப்ப இயக்க அடிப்படை—15·7 அடர்த்தி அளவிலிருந்து பிரிகை அளவினைக் கணக்கிடல்—15·8 பொருண்மை தாக்க விதியைச் செயல்படுத்தல்—15·9 சமநிலையில் வினைபடு, வினைவிளை பொருள்களின் வேதி ஆற்றல்கள்—15·10 வேதி வினையில் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்—15·11 வேதி வினையில் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்—15·12 லீ சாட்லியர்-ப்ரான் தத்துவம்—15·13 வாண்ட்-ஹாப் சமன்பாடு—15·14 வாண்ட்-ஹாப் சமன்பாட்டினைத் தொகுத்தல்.

16. மின்வேதி வினைகள் ... 450

16·1 கால்வானிக் மின்கலங்கள்—16·2 கால்வானிக் மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை—16·3 கால்வானிக் மின்கலங்களும், மின்கல வினைகளும்—16·4 நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடுகள்—16·5 மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையை அளத்தல்—16·6 படித்தர மின்வாய் மின்னழுத்தங்கள்—16·7 மின் இயக்கு விசை அளவுகளும், வெப்ப இயக்க அளவுகளும்—16·8 செறிவு மின்கலங்கள்—16·9 செறிவு மின்கலங்கள் பயன்கள்.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல் ... 479

கலைச்சொற்கள் ... 481

1. பொது அறிமுகம்

1-1. வெப்ப இயக்கவியலின் தன்மை

வெப்ப இயக்கவியல் என்பது அறிவியலின் ஒரு பகுதி. இது வெப்பம் (heat), செயல் (work) ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்புகளை விவரிக்கின்றது. இது நீண்ட அனுபவத்தின் பயனாக இயற்கையிலிருந்து பெறப்பட்ட மூன்று அடிப்படை அனுபவ விதிகளின் (empirical laws) மீது அமைந்தது. இந்த விதிகளைக் கணித முறைகளுக்கு உள்ளாக்கி விரிக்கும்போது வெப்ப எண்கள் (specific heats), விரிவு எண்கள் (coefficient of expansion), ஆவி அழுத்தங்கள் (vapour pressure), உள்ளுறை வெப்பங்கள் (latent heats) போன்ற பொருளின் பல்வேறுபட்ட தோற்றப் பண்புகளுக்கு இடையே யான தொடர்புகள் வெளிப்படுகின்றன.

வெப்ப இயக்கவியல் ஒரு பயன்முறை அறிவியல் (practical science) ஆகும். இது பொறியியல், வேதியியல், இயற்பியல் (physics) ஆகிய அறிவியல் கோட்டங்களில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இதன் விதிகள், முறைகள் ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி வேதியியல் அறிஞர்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட படிநிலைகளில் (conditions) ஒரு வினை நிகழுமா நிகழாதா என்பது பற்றியும், நிகழின் கிடைக்கக்கூடிய வினைபொருள் பற்றியும் கணிக்கின்றனர். இயற்பியல் அறிஞர்கள், கதிர் வீச்சுகள், மின்காந்தப் புலங்கள் போன்றவற்றால் ஏற்படும் நிலைமை மாற்றங்கள் (phase changes) போன்ற நிகழ்ச்சிகளை விளக்குகின்றனர். பொறியியல் வித்தகர்கள், எரிதல், திறன் (power), வெப்ப இயந்திரங்களின் திறன் போன்றவை பற்றிய சிக்கல்களைத் தெளிவாக்குகின்றனர்; புதுப்புது இயந்திரங்களை உருவாக்குகின்றனர்.

வெப்ப இயக்கவியலால் கட்டியம் கூறப்படும் தொடர்புகள் அனைத்தும் அறிவியலின் அனைத்துக் கிளைகளிலும் முற்றிலும் உண்மையென்று எண்பிக்கப்பட்டுள்ளன. எனினும், வெப்ப

இயக்கவியலின் இயலாமைகளை (limitations) இந்த இடத்தில் நாம் கருத்துக் கூர்தல் தக்கதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, வெப்ப இயக்கவியல் கொள்கைகள் ஓர் அமைப்பின் (system) பல்வேறு பட்ட தோற்றப் பண்புகளைத் தொடர்புபடுத்துகின்றன; நடப்புகள் (behaviour) பற்றிக் கட்டியம் கூறுகின்றன; அல்லது நிகழும் ஒரு மாற்றம் இறுதியில் எய்தக்கூடிய முடிவுபற்றி முந்துரைக்கின்றன. ஆனால், அந்த அமைப்பின் பண்பு களுடைய அளவினைத் தருவதில்லை. மேலும், வெப்ப இயக்க வியல் தத்துவங்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட, நன்கு வரையறுக்கப் பட்ட படிநிலைகளில் நிகழும் ஒரு வேதியியல் வினையில் விளையக்கூடிய விளைபொருள்களின் (product) அதிக அளவைக் கணக்கிடக் கருவியாகப் பயன்படுகின்றன. ஆனால், வினையின் வேகம், வினை நிகழும் வழிமுறை (mechanism) போன்றவற்றைப் பற்றி அறியவும் முந்துரைக்கவும் பயன்படுவதில்லை.

1-2. வெப்பநிலை

நாம் சில பொருள்களை வெப்பமானவை என்கிறோம்; சில பொருள்களைக் குளிர்ச்சியானவை என்கிறோம். இப்படிக் கூறப் படும் வெப்பம், குளிர்ச்சி என்பவை ஒப்புநோக்கி உரைக்கப் படும் பொருள்களின் பண்புகளாகும். இப்படிப் பொருள்களின் வெப்பத்தையும் குளிர்ச்சியையும் குறிப்பிடுவதற்கு நாம் வெப்பநிலை (temperature) என்ற சொல்லைப் பயன்படுத்து கிறோம். இச் சொல்லின் வெளிப்படைச் செயல் ஒரு பொருள் வெப்பமானதா அல்லது குளிர்ச்சியானதா என்பதை விவரிப்பதாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, வெதுவெதுப்பான நீரும் பனிக் கட்டியும். இவைகளைத் தொட்டுணர்ந்து, முன்னது வெப்ப மானது என்றும், பின்னது குளிர்ச்சியானது என்றும் முடிவு செய்கிறோம். ஆனால், வெதுவெதுப்பான நீரையும், கொதிக்கும் நீரையும் தொட்டுணர்ந்து, ஒப்புநோக்கி முன்னது குளிர்ந்த பொருள் என்றும், பின்னது வெப்பமான பொருள் என்றும் முடிவு செய்கிறோம். இப்படி வெதுவெதுப்பான நீர் பனிக் கட்டியுடன் ஒப்பிடும்போது வெப்பமானதாகவும், கொதிக்கும் நீருடன் ஒப்பிடும்போது குளிர்ந்ததாகவும் தோன்றுகிறது. எனவே, இந்த ஒப்புவமை முடிவுகளால் துல்லியமான கணிப்புகள் இயல்வதில்லை. இந்தக் குறையினைக் களைந்து, பொருள்களின் வெப்பங்களை ஒப்பிட்டு அறிய வெப்ப நிலை என்ற சொல்லைப் பயன்படுத்துகிறோம். இதன்படி வெப்ப

மான பொருள் குளிர்ந்த பொருளைவிட அதிக வெப்பநிலை உடையது.

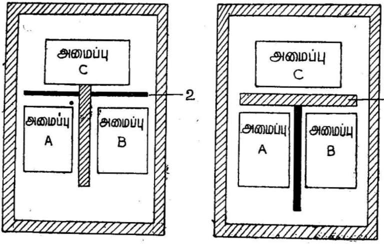
(அ) வெப்பச் சமநிலை: A, B என்ற இரண்டு பொருள்களைக் கருத்தில் கொள்க. இவைகளில் ஒன்று (A) மற்றொன்றை (B) விட வெப்பம் மிகுந்தது என்றும் கொள்க. இரண்டு பொருள்களையும் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்பில் இருக்கும்படி வைப்பின் முன்னது (A) குளிர்கிறது; பின்னது (B) சூடாகிறது. போதிய நேரம் போனபின் இரண்டு பொருள்களும் ஒரே அளவு சூடாக உள்ளன. அதாவது இரண்டும் ஒரே வெப்பநிலை உடையனவாக உள்ளன. இப்பொழுது இரண்டு பொருள்களும் வெப்பச் சமநிலையில் இருப்பதாகக் கருதப்படுகின்றன. இந்த நிலை எய்தப்படும் வரை வெப்பம் மிகுந்த பொருளில் (A) இருந்து வெப்பம் குறைந்த பொருளுக்கு (B) வெப்பம் சென்றது. இந்த வெப்ப மாற்றத்தின் திசையைத் தீர்மானிப்பது வெப்பநிலை. எனவே, வெப்பநிலை என்பது வெப்ப ஓட்டத்தை ஏற்படுத்தும், ஒரு முந்துருத்தும் விசை (driving force). இதனால் மாக்ஸ்வெல் (Maxwell) வெப்பநிலையைப் பின்வருமாறு வரையறுத்தார்:

'ஒரு பொருளின் வெப்பநிலை என்பது பிற பொருள்களுக்கு வெப்பத்தை வழங்கும் அல்லது பிறபொருள்களிலிருந்து வெப்பத்தை ஏற்கும், அப் பொருளின் திறனைக் குறியீடாகக் கொண்டு இயம்பப்படும் வெப்பவிவரிப்பாகும்.'

(ஆ) வெப்ப இயக்கவியலின் சுன்ன விதி: C என்ற ஒரு பொருளைக் கருத்தில் கொள்க. இதனுடன் A என்ற ஒரு பொருள் வெப்பச் சமநிலையில் இருப்பதாகக் கொள்க இது போல் B என்ற ஒரு பொருளும் C-யுடன் வெப்பச் சமநிலையில் இருப்பதாகக் கொள்க. இப்பொழுது A, B ஆகியன தொடர்புபடிவைப்பின் அவை ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச் சமநிலையில் இருக்கின்றன. அதாவது A, B, C ஆகிய மூன்றும் ஒரே வெப்பநிலையில் உள்ளன (படம் 1.1). இதனை ஒரு விதியாகக் கூறலாம். அவ் விதி வெப்ப இயக்கவியலின் சுன்ன விதி எனப்படும். அதனைப் பின்வருமாறு கூறலாம்:

'மூன்றாவது பொருள் ஒன்றுடன், தனித்தனியே வெப்பச் சமநிலையில் இருக்கும் இரண்டு பொருள்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று வெப்பச் சமநிலையில் உள்ளன.' இந்த விதி வெப்பநிலையை

அளவிடப் பயன்படும் முறைகள் அனைத்திற்கும் அடிப்படையாக உள்ளது.



படம் 1-1.

வெப்ப இயக்கவியலின் சுன்ன விதி
1. வெப்பத்தைத் தடுக்கும் சுவர்
2. வெப்பத்தைக் கடத்தும் சுவர்

1-3. வெப்பநிலையை அளத்தல்

வெப்ப நிலையை நேரடியாக அளத்தல் இயல்வதில்லை. வெப்பநிலை மாறுவதால் சில அளக்கக்கூடிய பண்புகள் மாறுகின்றன. இந்த மாற்றங்களை அளப்பதன்மூலம் வெப்பநிலை மாற்றங்களைத் தீர்மானிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க் காணும் பண்புகள்:

(i) ஒரு தந்துகிக் குழாயில் இருக்கும் ஒரு நீர்மத்தின் பருமன் (Volume),

(ii) மாருத பருமனுள்ள ஒரு வாயுவின் அழுத்தம்,

(iii) ஒரு மெல்லிய கம்பியின் மின்தடை (resistance),

(iv) ஒரு மின் இரட்டையின் (thermocouple) மின் இயக்கு விசை (electromotive force).

இவை வெப்பநிலை மாறின் மாறுகின்றன. இப்படி இவற்றில் ஏற்படும் மாற்றங்களை அளவிடக்கூடியன. இவைகளின் அளவுகளில் ஏற்பட்ட மாற்றங்களை அளந்து வெப்ப நிலைகளில் ஏற்பட்ட மாற்றங்களை அறியலாம்.

வெப்பநிலையை அளக்கப் பயன்படும் சாதனம் வெப்பநிலை மானி (thermometer) எனப்படும். பலவகை வெப்பநிலைமானிகள் புழக்கத்தில் உள்ளன. அவைகள் ஒவ்வொன்றும் அவற்றில் உள்ள பொருளின் ஏதாவது ஒரு பண்பில் வெப்பநிலை மாற்றத்தால் ஏற்படும் மாற்றத்தை அளந்து வெப்பநிலை மாற்றத்தைத் தீர்மானிக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க் காணும் வெப்பநிலைமானிகள்:

(i) பாதரச வெப்பநிலைமானி

இது கண்ணாடி, பாதரசம் ஆகியவற்றின் ஒப்புப் பெருக்கத்தை (relative expansion) அடிப்படையாகக் கொண்டு வெப்ப நிலைகளைத் தீர்மானிக்கிறது.

(ii) மின்தடை வெப்பநிலைமானி

இது ஒரு குறிப்பிட்ட உலோகத்தின் (பொதுவாகப் பிளாட்டினம்) மின் தடையை அடிப்படையாகக் கொண்டு வெப்பநிலைகளைத் தீர்மானிக்கிறது.

(iii) மின் இரட்டை வெப்பநிலைமானி

இது இரண்டு வேறுபட்ட உலோகங்களின் இணைப்பில் ஏற்படும் மின் இயக்குவிசையை அடிப்படையாகக் கொண்டு வெப்ப நிலைகளைத் தீர்மானிக்கிறது.

எனவே, வெப்பநிலை என்ற வெப்ப இயக்கவியல் பண்பு பொதுவாக ஒரு நீர்மம் அல்லது திண்மத்தின் வேறு பண்புகளைக் கொண்டே இயம்பப்படுகிறது என்பது தெளிவாகிறது.

1·4. வெப்பநிலை அளவீடுகள்

வெப்பநிலைகளைக் குறிப்பிட, பொதுவாக இரண்டு அளவீடுகள் பெரிதும் புழக்கத்தில் உள்ளன. அவை:

1. ஃபாரன்ஹீட் அளவீடு (Fahrenheit scale)
2. செல்சியஸ் அளவீடு (Celsius scale)

இந்த இரண்டு அளவீடுகளும் பின்வரும் இரண்டு நிலைப்புள்ளிகளை எல்லைகளாகக் கொண்டு செய்யப்பட்டுள்ளன.

1. பனிப் புள்ளி (Ice point) : இது ஒரு வளி அழுத்தத்தில் சமநிலையில் இருக்கும் பனிக்கட்டி, நீரால் பூரிதமுற்ற காற்று ஆகியவை கலந்த கலவையின் வெப்பநிலை,

2. நீராவிப் புள்ளி (Steam point) **:** இது ஒரு வளி அழுத்த முள்ள நீரின் ஆவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும் நீரின் வெப்ப நிலை.

ஃபாரன்ஹீட் அளவீட்டில் பனிப்புள்ளியின் வெப்பநிலை 32° என்றும், நீராவிப்புள்ளியின் வெப்பநிலை 212° என்றும் கொண்டு, இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட வெப்பநிலை 180 சம பங்குகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. செல்சியஸ் அளவீட்டில் பனிப்புள்ளியின் வெப்பநிலை 0° என்றும், நீராவிப்புள்ளியின் வெப்பநிலை 100° என்றும் கொண்டு இடைப்பட்ட வெப்பநிலை 100 சமபங்குகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதிலிருந்து இரண்டு வகை அளவீடுகளுக்கும் இடையேயான தொடர்பும், ஒன்றை மற்றொன்றாக மாற்றுவதற்கான வழியும் கீழ்க்காணும் தொடர்புகளால் தெளிவாகிறது.

$$t°C = \frac{5}{9}(t°F - 32)$$

$$t°F = \frac{9}{5}\,t°C + 32$$

இவற்றில் t°F, t°C என்பன முறையே ஃபாரன்ஹீட், செல்சியஸ் அளவீடுகளின் வெப்பநிலைகள் ஆகும்.

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதி ஒரு வெப்ப நிலை அளவீட்டை அறிமுகப்படுத்துகிறது. இந்த அளவீடு சார்பிலா அளவீடு (absolute scale) எனப்படுகிறது. இந்த அளவீட்டில் வெப்பநிலைகள் அனைத்தும் மிகை மதிப்பு (positive value) உடையன.

செல்சியஸ் அளவீட்டின் சார்பிலா அளவீடு கெல்வின் அளவீடு (Kelvin scale) எனப்படும். இதுபோல் ஃபாரன்ஹீட் அளவீட்டின் சார்பிலா அளவீடு ரான்கைன் அளவீடு (Rankine scale) எனப்படும். இந்த இரண்டு அளவீடுகளின் நிலைப்புள்ளிகள் ஒரே வித இயற்பியல் நிலையைக் (physical scale) குறிக்கின்றன; இந்த இரண்டு மதிப்புகளுக்கு இடையேயான அளவீட்டைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை. அதாவது,

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{\text{ரான்கைன்}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{\text{கெல்வின்}}$$

செல்சியஸ் (°C), கெல்வின் (°K), ஃபாரன்ஹீட் (°F), ரான்கைன் °R) ஆகிய அளவீடுகளுக்கு இடையேயான தொடர்பு

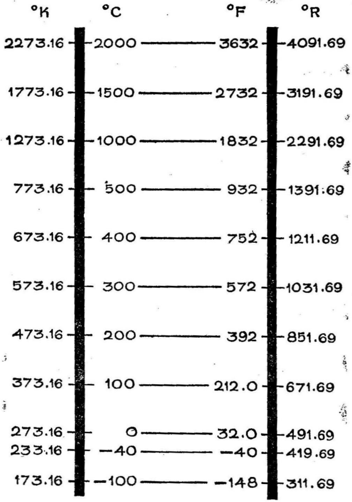
படம் 1.2-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதிலிருந்து பின்வரும் தொடர்புகள் தெளிவாகின்றன.

$$°F = 32{\cdot}0 + \tfrac{9}{5}°C$$

$$°R = \tfrac{9}{5}°K$$

$$°R = °F + 459{\cdot}69$$

$$°K = °C + 273{\cdot}16$$



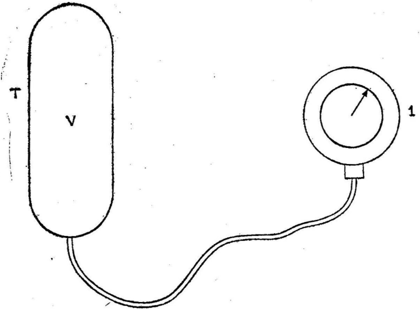
படம் 1-2.

கெல்வின், செல்சியஸ், ஃபாரன்ஹீட், ரான்கைன் அளவீடுகளுக்கு இடையேயான தொடர்பு

1-5. நல்லியல் வாயு வெப்பநிலைமானி

வெப்ப நிலைகளை அமைப்பதற்காகப் பயன்படுத்தப்படும் சில வெப்பநிலைமானிகளின் அடிப்படைத் தத்துவங்களைப் பகுதி 1.3-ல் கண்டோம். இந்த வரிசையில் நல்லியல் - வாயு வெப்ப நிலைமானியையும் குறிக்கலாம்.

நல்லியல் - வாயு வெப்பநிலைமானியின் அமைப்பு, படம் 1·3-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கொள்கலனில் வாயு அடைக்கப்பட்டு, அளக்கப்பட வேண்டிய வெப்பநிலையுடன் தொடர்பில் இருக்கும்படி வைக்கப் படுகிறது.



படம் 1-3.

நல்லியல்-வாயு வெப்பநிலைமானி

T—அளக்கப்பட வேண்டிய வெப்பநிலை
V—பருமன்
1—அழுத்தமானி

அளக்கப்படவேண்டிய வெப்பநிலையில் (T) வாயுவின் அழுத்தம் (p) அளக்கப்படுகிறது. அடுத்து வாயு உள்ள கலன் ஒரு திட்டக் குறியீட்டு வெப்ப நிலையில் (standard reference

temperature) இருக்கும்படி வைக்கப்பட்டு அதன் அழுத்தம் அளக்கப்படுகிறது.

நல்லியல்-வாயுச் சமன்பாட்டின்படி (PV = RT), மாருத பருமனில் அளக்கப்பட வேண்டிய வெப்பநிலை (T), அளக்கப் பட்ட அழுத்தங்கள் (p, pr), திட்டக் குறியீட்டு வெப்பநிலை (Tr) ஆகியவற்றில் இருந்து பின்வரும் சமன்பாட்டால் கணக்கிடப் படுகிறது.

$$T = T_r \left(\frac{p}{p_r}\right)_V$$

இதில்

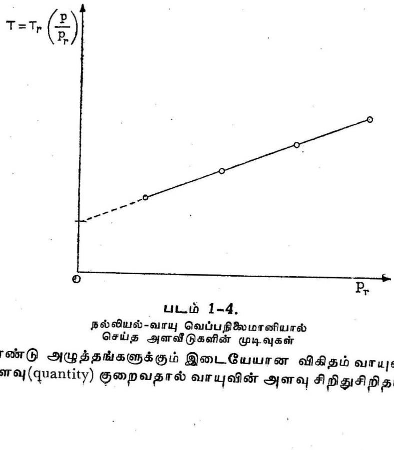
T என்பது அளக்கப்பட வேண்டிய வெப்பநிலை

Tr என்பது திட்டக் குறியீட்டு வெப்பநிலை

P என்பது T-ல் வாயுவின் அழுத்தம்

Pr என்பது Tr-ல் வாயுவின் அழுத்தம்

மாருத பருமனுள்ள கொள்கலனில் உள்ள வாயுவில் சிறி தளவு நீக்கப்படுகிறது. மீண்டும் முன்புபோல் அழுத்தங்கள் அளக்கப்படுகின்றன. பொதுவாக மேற்கண்ட சமன்பாட்டில்



படம் 1-4.
நல்லியல்-வாயு வெப்பநிலைமானியால் செய்த அளவீடுகளின் முடிவுகள்

இரண்டு அழுத்தங்களுக்கும் இடையேயான விகிதம் வாயுவின் அளவு(quantity) குறைவதால் வாயுவின் அளவு சிறிதுசிறிதாகக்

குறைக்கப்பட்டு, அழுத்தங்கள் மீண்டும் மீண்டும் அளக்கப் படுகின்றன. கிடைத்த அளவீடுகள் அடுத்துப் படம் 1.4-ல் காட்டியதுபோல் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் கிடைக்கும் வரைகோடு அச்சினை வெட்டும்படி நீட்டப்படுகிறது. இது அச்சினை வெட்டும் புள்ளியில் அழுத்தம் சுன்னமாக (zero pressure) இருக்கும்போது உள்ள வெப்பநிலை கிடைக்கிறது. இந்த வெப்பநிலை நல்லியல்-வாயுச் சமன்பாட்டால் வரையறுக் கப்படும் சார்பிலா வெப்பநிலையாகும். இப்படி ஒரு வாயு வெப்பநிலைமானியைப் பயன்படுத்தி, நீட்சி முறையால் (extrapolation) $1^{\circ}K$ வெப்பநிலை வரை அளக்கலாம்.

வாயு-வெப்பநிலைமானியின் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி வெப்பநிலைகளை அளக்க ஒரு குறியீட்டு வெப்பநிலையை (reference temperature) தோற்றுவிக்க வேண்டும் அல்லவா? இதனைப் பகுதி 1.6-ல் விவரிக்கப்படும் அனைத்து நாட்டு வெப்ப நிலை அளவீட்டைக் கொண்டு தோற்றுவிக்கலாம்.

1-6. அனைத்துநாட்டு வெப்பநிலை அளவீடு

1948-ல் கூடிய அனைத்து நாட்டு எடைகள், அளவுகள் குழுக்களின் (Committees on weights and measures) ஒன்பதாவது மாநாடு ஒரு வெப்பநிலை அளவீட்டை வரையறுத்தது. அது அனைத்து நாட்டு வெப்பநிலை அளவீடு எனப்படும்.

அனைத்து நாட்டு வெப்பநிலை அளவீட்டின் எண் மதிப்பு தீர்மானிக்கப்பட்ட, மீண்டும் தோற்றுவிக்கப்படக்கூடிய பல நிலைநிறுத்தப்பட்ட சமநிலை வெப்பநிலைகளின் (equilibrium temperatures) அடிப்படையில் அமைந்தது. இந்த வெப்ப நிலைகள் முதன்மைப் புள்ளிகள் (primary points), துணைப் புள்ளிகள் (secondary points) என இருவகைப்படும். இவை களில் முதன்மைப் புள்ளிகள் அட்டவணை 1.1-ல் பட்டியல் செய்யப்பட்டுள்ளன.

செல்சியஸ், ஃபாரன்ஹீட் அளவீடுகளில் பனிப்புள்ளியும் நீராவிப் புள்ளியும் முதன்மைப் புள்ளிகள் ஆகும். அறிவியலில் அளக்கப்பட வேண்டிய வெப்பநிலைகள் அனைத்தும் இந்த இரண்டு முதன்மைப் புள்ளிகளின் வெப்பநிலைகளுக்கு இடைப் பட்டனவாக இருப்பதில்லை. ஆனால், அனைத்து நாட்டு வெப்ப நிலை அளவீட்டின் அடிப்படையான முதன்மைப் புள்ளிகளும், துணைப்புள்ளிகளும் பல்வேறுபட்ட வெப்பநிலைகளுக்கு விரவி நிற்கின்றன. மேலும், அனைத்து நாட்டு வெப்பநிலை அளவீடு இந்தப் புள்ளிகளுக்கு இடைப்பட்ட பல்வேறு வெப்பநிலைகளைத்

துல்லியமாகத் தீர்மானிப்பதற்குப் பயன்படக்கூடிய முறைகளையும் வாய்பாடுகளையும் தருகிறது.

அட்டவணை 1-1

நிலைநிறுத்தப்பட்ட முதன்மைப் புள்ளிகள்

திட்ட அழுத்தத்தில் புள்ளி = 14·6959 PSIA	வெப்பநிலை °F	வெப்பநிலை °C	வெப்பநிலை °K
ஆக்ஸிஜன் புள்ளி			
ஆக்ஸிஜனுக்கும் அதன் ஆவிக்கும் இடையில் உள்ள சமநிலையின் வெப்பநிலை	–297·346	–182·97	90·19
பனிப் புள்ளி			
பனிக்கட்டிக்கும் நீரால் பூரிதம் அடைந்த காற்றுக்கும் இடையில் உள்ள சமநிலையின் வெப்பநிலை	32	0	273·16
நீராவிப் புள்ளி			
நீர்ம நிலையிலிருக்கும் நீருக்கும் அதன் ஆவிக்கும் இடையில் உள்ள சமநிலையின் வெப்பநிலை	212·0	100	373·16
கந்தகப் புள்ளி			
நீர்ம நிலையில் உள்ள கந்தகத்திற்கும் அதன் ஆவிக்கும் இடையில் உள்ள சமநிலையின் வெப்பநிலை	832·28	444·6	717·76
வெள்ளிப் புள்ளி			
திண்ம நிலையில் உள்ள வெள்ளிக்கும், நீர்ம நிலையில் உள்ள வெள்ளிக்கும் இடையில் ஏற்படும் சமநிலையின் வெப்பநிலை	1761·4	960·8	1233 96
தங்கப் புள்ளி			
திண்ம நிலையில் உள்ள தங்கத்திற்கும், நீர்ம நிலையில் உள்ள தங்கத்திற்கும் இடையில் உள்ள சமநிலையின் வெப்பநிலை	1945·4	1063·0	1336·16

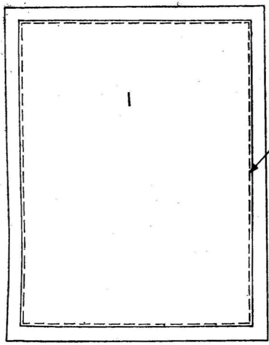
1-7. வெப்ப இயக்கவியல் அமைப்புகள்

ஓர் அமைப்பு என்பது தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட, ஆய்விற்கு உள்ளாக்கப்படும் பேரண்டத்தின் (Universe) ஒரு சிறு பகுதி ஆகும். இது ஓர் அணுவாக இருக்கலாம்; ஓர் அண்டமாக (Galaxy) இருக்கலாம்; ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள பருப்பொருளாக (matter) இருக்கலாம்; அல்லது ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள வெளி (space)யாக இருக்கலாம்.

அமைப்பு நன்கு வரையறுக்கப்பட்ட எல்லைகளுக்குள் அடங்கிய பகுதி. இதன் எல்லைகள் நிலையானதாக இருக்கலாம் அல்லது இடம் பெயரக்கூடியதாக இருக்கலாம்; கற்பனையாகவும் இருக்கலாம். பேரண்டத்தில் (Universe) அமைப்புத் தவிர்த்து பிறபகுதி, அதாவது அமைப்பின் எல்லைகளுக்கு அப்பால் உள்ள பகுதி சூழல் (surrounding) எனப்படும்.

அமைப்புகள் இருவகைப்படும். அவை : (1) மூடிய அமைப்புகள் (closed system), (2) திறந்த அமைப்புகள் (open system). இந்த வகையீடு அமைப்பினுடைய எல்லைகளின் இயல்பை அடிப்படையாகக் கொண்டது. அமைப்பு, அதன் சூழல் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் பருப்பொருள் பரிமாற்றம் எதுவும் ஏற்படாவிட்டால் அந்த அமைப்பு மூடிய அமைப்பு எனப்படும். மாறாக அமைப்பிலிருந்து சூழலுக்கோ அல்லது சூழலிலிருந்து அமைப்பிற்கோ பருப்பொருள் இடம் பெயரின் அந்த அமைப்பு திறந்த அமைப்பு எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக படம் 1·5-ல் காட்டப்பட்டுள்ள மூடிய கலனில் உள்ள அமுக்கப்பட்ட காற்று (compressed air). இது மூடிய அமைப்பு. மாறாகத் திறந்த கலனில் உள்ள காற்று. இது திறந்த அமைப்பு.

அமைப்பு அதன் சூழலுடன் ஆற்றலைப் பரிமாறிக் கொள்ளலாம். இவ்வாறு பரிமாறிக்கொள்ள முடியாத வகையில் படிநிலைகள் (conditions) இருப்பின் அல்லது எல்லைகள் இருப்பின் அந்த அமைப்பு தனித்த அமைப்பு (isolated-system) எனப்படும். அமைப்பிற்கும் சூழலுக்கும் இடையில் பரிமாறப்படக்கூடிய ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாகும். இது அமைப்பைவிட்டுச் சூழலுக்கு அல்லது சூழலில் இருந்து அமைப்பிற்குச் செல்ல முடியாதபடி எல்லைகள் வெப்பத் தடுப்புச் சுவர்களால் ஆகியிருப்பின் அமைப்பின்மீது செயல் (work) எதுவும் நிகழாது; அமைப்பும் எந்தச் செயலையும் செய்யாது.



படம் 1-5.

கலனில் உள்ள அமுக்கப்பட்ட காற்று ஓர் அமைப்பு

1. அமுக்கப்பட்ட காற்று
2. அமைப்பின் எல்லை

1-8. அமைப்பின் நிலை

ஓர் அமைப்பின் உரிப்பண்புகளை (characteristics) விவரிப்பதன் மூலம் அந்த அமைப்பின் நிலையை (state) வெளிப்படுத்தலாம். ஓர் அமைப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் இருப்பின் அதன் பண்புகள் ஒவ்வொன்றின் மதிப்பும் ஒவ்வொரு குறிப்பிட்ட மதிப்பு உடையதாக இருக்கும். ஓர் அமைப்புப் பல்வேறு பண்புகள் உடையது. எடுத்துக்காட்டாக இயைபு (composition), பருமன் (volume), அழுத்தம், வெப்பநிலை, ஒளிவிலகல் எண் (refractive index), பாகியல் (viscosity), மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (dielectric constant) போன்றன. இவைகளில் இயைபு, பருமன், அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய நான்கும் அடிப்படை முக்கியத்துவம் உடையன. இவை வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகள் (thermodynamic properties) அல்லது துணை அலகுகள் (parameters) எனப்படும். இவை நிலையின் மாறிலிகள் (state

variables) அல்லது கூறுகள் (co-ordinates) என்றும் பெயர் பெறும்.

மேலே குறிப்பிடப்பட்ட நான்கு வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளைத் தவிர்த்த ஏனைய பண்புகள் வெப்ப இயக்கவியல் கருதும் ஆற்றல் மாற்றங்களில் குறிப்பிடத்தக்க அளவில் ஈடு படுவதில்லை மேலும், வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளின் அளவு களைக் குறிப்பிடும்போதே ஏனைய சில பண்புகளும் நிலை நிறுத்தப்படுகின்றன. எனவே, அவைகள் கருதப்படாமல் தவிர்க்கப்படுகின்றன.

இந்த நான்கு வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகள் ஓர் அமைப் பினை வரையறுக்கப் போதுமானவை ஆகும். இவைகளை நேரடி யாக அளக்கலாம். இவைகளை அளப்பதற்குப் பொருளின் அமைப்புப் பற்றிய கருத்துகள் எதுவும் தேவையில்லை அமைப்பில் உள்ள பொருள் ஒருபடித்தானதாயின் (homogeneous) அமைப்பின் இயைபு தானுகை நிலைநிறுத்தப்படுகிறது. அமைப்பின் மற்ற மூன்று மாறிகளும் (அழுத்தம், வெப்பநிலை, பருமன்) ஒன்றுடன் ஒன்று நிலைச் சமன்பாடுகளால் (equation of state) தொடர்புபடுத்தப்படுகின்றன.

அமைப்பு திண்மம், நீர்மம் அல்லது பலபடித்தான (hetrogeneous) அமைப்பாக இருப்பின் அழுத்தம், வெப்பநிலை, பருமன் ஆகிய மூன்று துணை அலகுகளையும் சரியாகத் தொடர்பு படுத்துவது இயல்வதில்லை. மாருக, அமைப்பு நல்லியல் வாயு வால் அல்லது இயல்பு வாயுவால் (real gas) ஆனதாயின் மேற் கண்ட மூன்றுக்கும் இடையேயான தொடர்பினை முறையே நல்லியல்-வாயுச் சமன்பாடு (PV = RT), வாண்டர்-வால்ஸ் சமன் பாடு (Vander-waals) ஆகியவற்ருல் சரியாக வெளிப்படுத்தலாம். இந்தத் தொடர்புகள் ஆய்வுகள் வழியாகச் சரியான தொடர்பு கள் என்று நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன. இத்தகைய அமைப்புகளில் பருமன், அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய மூன்று மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டு குறிக்கப்பட்டாலும் மூன்ருவது ஒன்று தானுகவே நிலைநிறுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, தெரிந்த பொருண்மையும் (mass), இயைபும் (composition) உடைய ஓர் ஒருபடித்தான அமைப்பின் (homogeneous system) வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் தெரிந்தால் அமைப்பின் பருமன் மதிப்பு நிலைநிறுத்தப்படுகிறது. எனவே, ஓர் ஒருபடித்தான அமைப்பின் வெப்ப இயக்க நிலையை (thermo dynamic state) வரையறுக்கப் பருமன், அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய மூன்று மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டு தேவை என்பது தெளிவாகிறது.

ஓர் அமைப்பின் பண்புகள் பொதுவாக ஆழ்ந்த பண்புகள் (intensive properties), விரிந்த பண்புகள் (extensive properties) என்று இருவகைப்படும். இவைகளில் அமைப்பின் பொருண்மையைப் (mass) பொறுத்து அமையும் பண்புகள் விரிந்த பண்புகள் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள் மொத்தப் பருமன் (total volume), மொத்தப் பரப்பு, மொத்த அக ஆற்றல் (internal energy). அமைப்பின் பொருண்மையைப் பொறுத்து அமையாத பண்புகள் ஆழ்ந்த பண்புகள் எனப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள், வெப்பநிலை, அழுத்தம், அடர்த்தி, மின் அழுத்தம் (voltage). அமைப்பின் பண்புகள் மாறும் திறத்தன. எனவே, இவற்றை மாறிகள் (variables) என்றும் குறிப்பது வழக்கம். இந்த அடிப்படையில் ஆழ்ந்த பண்புகளும், விரிந்த பண்புகளும் முறையே ஆழ்ந்த மாறிகள் (intensive variables), விரிந்த மாறிகள் (extensive variables) என்றும் வழங்கப்படுகின்றன.

1-9. செயல்முறைகள்

ஓர் அமைப்பின் கூறுகளில் (co-ordinates) ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட மாற்றம் ஏற்படின் அது ஒரு செயல்முறை (process) எனப்படும். செயல்முறைகள் பொதுவாக இருவகைப் படும். அவை,

1. மீள் செயல்முறைகள் (reversible processes)
2. மீளாச் செயல்முறைகள் (irreversible processes)

ஒரு செயல்முறை நிகழும்போது ஒவ்வொரு சிறு இடைவெளி நேரத்திலும் ஒருபடித்தான அமைப்பின் ஒவ்வொரு பகுதியிலும் அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியன ஒரே சீரானதாக (uniform) இருப்பின் அந்தச் செயல்முறை மீள் செயல்முறை எனப்படும். எனவே, மீள் செயல்முறையை அடுத்தடுத்து அமையும் சமநிலைகளின் தொகுப்பு அல்லது சமநிலையில் இருந்து கழிநுண் அளவு (infinitesimally) வேறுபடும் நிலைகளின் தொகுப்பு என்று வரையறுக்கலாம். மாறாக, ஒரு செயல்முறை நிகழும்போது அமைப்பின் அனைத்துப் பகுதியிலும் அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியன சீராக இல்லாவிடின் அந்தச் செயல்முறை மீளாச் செயல்முறை எனப்படும்.

மீள், மீளா என்ற சொற்களின் இன்றியமையாமை வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாவது விதியைப் பிற்புலமாகக் கொண்டு நோக்கினால்தான் தெளிவாகத் தோன்றும். மேலும், ஒரு வெப்ப

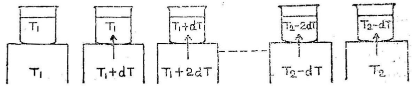
இயக்கவியல்படி ஒரு செயல்முறை மீளாச் செயல்முறை என்பதால் அந்தச் செயல்முறையின் தொடக்க நிலையை மீண்டும் எய்த முடியாது என்று பொருளன்று. மீளும், மீளாச் செயல் முறைகளுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் குறிப்பிடலாம்.

நகரக்கூடிய பிஸ்டன் (piston) பொருத்தப்பட்ட ஒரு கலனில் உள்ள ஒரு வாயுவைக் கருதுக. பிஸ்டனை உள்நோக்கி வேகமாகத் தள்ளினால் கலனினுள் உள்ள வாயுவில் பிஸ்டனுக்கு அருகே உள்ள பகுதியில் மற்றப் பகுதியில் உள்ளதைவிட அழுத்தம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி ஆகியன அதிகமாக உள்ளன. இந்தச் செயல்முறை மீளாச் செயல்முறை (irreversible process) ஆகும். மாறாக, பிஸ்டனை மிகவும் மெதுவாக உள் நோக்கி அழுத்தின் அமைப்பின் அனைத்துப் புள்ளியிலும் அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியன ஒரே சீராக உள்ளன. இந்தச் செயல்முறை மீள் செயல்முறை (reversible process) ஆகும்.

ஒரு கண்ணாடி முகவையில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலையை T_1-ல் இருந்து T_2-க்கு உயர்த்தவேண்டும் என்றால் முகவையை ஒரு புன்சன் சுடர்மீது வைத்துச் சூடுபடுத்துவோம். இப்படிச் சூடுபடுத்தும் முறை மீளாச் செயல்முறை ஆகும். இது எவ்வாறு? புன்சன் சுடரின் வெப்பநிலை நீரின் வெப்பநிலையைவிட அதிகம். எனவே, ஒவ்வொரு நொடியிலும் முகவையில் சுடருக்கு உடனடியாக மேலே இருக்கும் நீரின் வெப்பநிலை முகவையின் மற்றப் பகுதியில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலையைவிட அதிகமாக உள்ளது. இப்படி இந்தச் செயல்முறையில் வெப்பநிலை அமைப்பின் அனைத்துப் புள்ளிகளிலும் ஒரே அளவினதாக இல்லாமையால் இது ஒரு மீளாச் செயல்முறை ஆகும்.

ஒரு கண்ணாடி முகவையில் உள்ள நீரை மீள்முறையில் வெப்பப்படுத்துவது எப்படி? இதற்கு நாம் வெப்பத்தேக்கிகளைப் (heat reservoirs) பயன்படுத்த வேண்டும். இவை அதிக நீருள்ள பெரிய தொட்டிகள். எனவே, இவைகளில் இருந்து சிறிதளவு வெப்பம் முகவைக்குப் பாயினும் இவைகளின் வெப்பநிலை அறியக்கூடிய அளவிற்கு மாறுவதில்லை. கருத்தில் உள்ள கண்ணாடி முகவையில் இருக்கும் நீரின் வெப்பநிலையை T_1-ல் இருந்து T_2-க்கு உயர்த்த T_1+dT, T_1+2dT, . . . T_2-dT, T_2 ஆகிய வெப்ப நிலைகளில் உள்ள பல வெப்பத் தேக்கிகளைப் பயன்படுத்த வேண்டும் (படம் 1.6).

முகவையில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலை T_1 முதலில் முகவையை T_1+dT வெப்ப நிலையில் உள்ள வெப்பத் தேக்கியில் இரண்டிற்கும் இடையில் வெப்பச் சமநிலை (thermal equilibrium) எய்தப்படும் வரை வைத்திருக்க வேண்டும். அடுத்து T_1+dT



படம் 1 - 6

வெப்ப நிலையுள்ள முகவையை T_1+2dT வெப்பநிலையில் உள்ள தொட்டியில் வெப்பச்சமநிலை எய்தப்படும்வரை வைக்க வேண்டும். இப்படி தொடர்ந்து ஒவ்வொரு வெப்பத் தேக்கியிலும் வைத்துச் செய்து கொண்டே வந்தால் இறுதியில் கண்ணாடி முகவையில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலை T_2 ஆகிறது. இந்தச் செயல் முறையின் ஒவ்வொரு நொடியிலும் நீரில் உள்ள ஒவ்வொரு பகுதியும் ஒன்றுடன் ஒன்று சமநிலையில் உள்ளன. அதாவது ஒவ்வொரு நொடியிலும் அனைத்துப் புள்ளிகளிலும் வெப்பநிலை சீராக உள்ளது. எனவே இந்தச் செயல் முறை மீள் செயல் முறை (reversible process) ஆகும்.

உண்மையாக நிகழும் செயல் முறைகள் அனைத்திலும் அமைப்பு, சூழல் ஆகிய இரண்டிற்கும் அல்லது அமைப்புகளுக்கும் இடையே குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அழுத்தம் அல்லது வெப்பநிலை அல்லது இரண்டிலும் வேறுபாடு இருக்கிறது. எனவே இவைகள் மீளா செயல் முறைகள் ஆகும். மீள் செயல் முறைகள் வெப்ப இயக்கவியலில் மட்டுமே பயன்படுகின்றன.

1.10 வெப்பம், செயல், ஆற்றல்

(அ) செயல் :

நாம் ஒரு பொருளை ஓர் இடத்தில் இருந்து மற்றொரு இடத்திற்கு நகர்த்துவதாகக் கொள்க. இது ஒரு செயல் (work) எனப்படும். இந்த செயலைச் செய்ய நாம் நம் கையில் உள்ள விசையைப் (force) பயன்படுத்துகிறோம். இந்தச் செயலில் பொருள் ஒரு குறிப்பிட்ட தூரம் இடம் பெயர்ந்தது. எனவே செயல் என்பது இடப் பெயர்ச்சியின் காரணமாக செயல்பட,

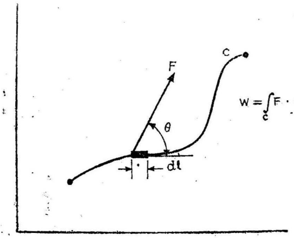
விசையால் ஏற்பட்ட ஆற்றல் செலவு ஆகும். இதனைக் கணித வடிவில் கீழ்க்காணுமாறு குறிக்கலாம்.

$$\text{செயல் (W)} = \int F.dl$$

இதில் கோட்டுத் தொகுப்பு (line integral) படம் 1.7-ல் குறித்துள்ளபடி விசை, விசையின் திசையில் ஏற்படும் இடப் பெயர்ச்சி ஆகிய இரண்டின் பெருக்கற்பலனை மட்டும் கருதுகிறோம் என்பதைக் குறிக்கிறது. எனவே செயலின் அளவினைக் கணக்கிடத் தேவையான அளவுகள் விசை, இடப்பெயர்ச்சி ஆகிய இரண்டும் ஆகும். எனவே

$$\text{செயல் (W)} = F \times dl$$

இந்த வரையறையிலிருந்து செயலின் அளவினைக் கணக்கிட அமைப்பின் வெப்பப் பண்புகள் தேவையில்லை என்பது தெளிவாகிறது. பின் ஏன் செயல் வெப்ப இயக்கவியலில் விவரிக்கப் படுகிறது? இந்த வினாவிற்கு விடை எளிதானது. செயல் என்பது ஓர் ஆற்றல் அளவு. எனவேதான் இது வெப்ப இயக்கவியலில் விவரிக்கப்படுகிறது.



படம் 1-7

வெப்ப இயக்கவியலில் ஓர் அமைப்பு ஒரு செயலினைச் செய்தால் அச்செயல் நேர்க்குறியால் குறிக்கப்படும் (+W). மாறாக அமைப்பின் மீது ஒரு செயல் செய்யப்பட்டால் அச்செயல் எதிர்க்குறியால் (—W) குறிக்கப்படும்.

(ஆ) வெப்பமும் செயலும்

நிலக்கரியை எரிப்பதால் கிடைக்கும் வெப்பம் நீராவி எந்திரங்களில் பிஸ்டனைத் தள்ளி, வண்டியை இழுக்கிறது. அதாவது செயலாக மாறுகிறது. இரண்டு பனிக்கட்டித் துண்டுகளை வேகமாக ஒன்றுடன் ஒன்று தேய்த்தால் அவை உருகுகின்றன. இதுபோல் ஒரு பீரங்கியைக் கடையும்போது ஏராளமான வெப்பம் வெளியாகிறது. இவை செயல் வெப்பமாக மாறுவதைக் குறிக்கின்றன. இந்த எடுத்துக்காட்டுகள் வெப்பம், செயல் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பினையும், ஒன்று மற்றொன்றாக மாற்றப்படக் கூடியது என்பதையும் குறிக்கின்றன.

(இ) ஆற்றலும் செயலும்

உயர்ந்த இடங்களில் தேங்கியுள்ள நீரினைக் கருதுக. இதில் உள்ள ஆற்றல் நிலையாற்றல் (potential energy). இந்த நீர் கீழ்நோக்கி ஓடி வருகையில் இடையில் வைக்கப்பட்டுள்ள பெரும் சக்கரங்களைச் சுழற்றுகிறது. இது ஆற்றல் (energy) செயலாக மாறுவதைக் குறிக்கிறது. வேகமாகச் சுழலும் சக்கரங்களை (turbines)ப் பயன்படுத்தி மின்சாரம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது செயல் ஆற்றலாக மாறுவதைக் குறிக்கிறது. இந்த எடுத்துக்காட்டுகள் ஆற்றல், செயல் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பினைக் குறிக்கின்றன.

வேதி வினைகளில் ஏராளமான வெப்பம் உருவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக துத்தநாகம், தாமிர சல்பேட் கரைசல்ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான வினை. இதில் வெப்பம் வெளியாகிறது. இந்த வேதி வினையை ஒரு மின் கலத்தில் (டேனியல்) நிகழும்படி செய்தால் வெப்பத்திற்குப் பதில் மின்சாரம் உண்டாகிறது. இங்கு வேதி ஆற்றல் (chemical energy) வெப்ப ஆற்றலாக அல்லது மின்னாற்றலாக மாறுகிறது.

(ஈ) ஆற்றலின் வரையறை

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் இருந்து இரண்டு உண்மைகள் தெளிவாகின்றன. அவை.

1. ஒவ்வொரு அமைப்பும் செயலினைச் செய்வதற்கான ஆற்றல் பெற்றுள்ளன.

2. ஆற்றல்கள் பல்வகைப்படும். அவை ஒன்று மற்றொன்றாக மாற்றப்படக் கூடியன.

இத்த உண்மைகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஆற்றலைப் பின் வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

"ஆற்றல் என்பது செயலாக மாற்றப்படக்கூடிய அல்லது செயலில் இருந்து உருவாக்கப்படக்கூடிய பண்பு" ஆற்றல் பல வடிவங்களில் அறியப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள்: எந்திர ஆற்றல், அக ஆற்றல். வேதி ஆற்றல், மின் காந்த ஆற்றல் முதலியன.

(உ) வெப்ப ஆற்றல்

வெப்பம் செயல்களிலிருந்து உருவாகிறது. வெப்பம் செயல்களைச் செய்கிறது. எனவே வெப்பம் ஓர் ஆற்றலாகும். எனினும் இது மற்ற ஆற்றல்களில் இருந்து வேறுபட்டது. எவ்வாறு? மற்றவகை ஆற்றல்கள் ஒவ்வொன்றையும் முழுதும் செயல்களாக மாற்றலாம். ஆனல் வெப்பம் முழுவதையும் செயலாக மாற்ற முடியாது. வெப்பத்தைப் பற்றிய மற்றொரு கருத்தும் குறிப்பிடத்தக்கது.

வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகளில் உள்ள இரண்டுபொருள்கள் தொடர்பில் இருக்கும்படி வைக்கப்பட்டால் அவைகளில் அதிக வெப்பநிலையில் உள்ள பொருளில் இருந்து குறைந்த வெப்ப நிலை உள்ள பொருளுக்கு வெப்பம் பாய்கிறது. அதாவது அதிக வெப்ப நிலையிலுள்ள பொருள் வெப்ப ஆற்றலை இழுக்கிறது. குறைந்த வெப்பநிலையிலுள்ள பொருள் வெப்ப ஆற்றலை ஏற்கிறது. இதை வேறு விதமாகக் குறிப்பிடின் ஆற்றல் வெப்பத்தின் வடிவில் அதிக வெப்பநிலையில் இருந்து குறைந்த வெப்பநிலைக்குப் பாய்கிறது. எனவே வெப்பம் என்பது இடம் பெயரும் ஆற்றல் ஆகும். ஆற்றல் ஒரு பொருளில் இருந்து மற்றொன்றிற்குப் பாய்கையில் மட்டுமே வெப்பம் பற்றிக் குறிப்பிடவேண்டும். வெப்பப் பாய்தல் நின்ற பின் ஒரு பொருளில் உள்ள வெப்பம் பற்றிக்குறிப்பிடுதல் இல்லை இதனல் 'ஒரு பொருளில் உள்ள வெப்பம்' என்று குறிப்பிடல் தவருகும். மாருக ஒரு பொருளில் உள்ள ஆற்றல் என்றே குறிப்பிடவேண்டும். ஒரு பொருளின் ஆற்றல், வெப்பம் வெளியேறின் குறைகிறது. வெப்பம் புகுந்தால் மிகுகிறது. இது போல் ஓர் அமைப்பில் உள்ள செயல் என்று குறிப்பிடுதல் தவருகும். மாருக அமைப்பு ஓர் இயற்பியல் மாற்றத்தில் (physical change) அல்லது வேதி மாற்றத்தில், மட்டுமே ஆற்றலைச் செல விட்டுச் செயலினைச் செய்கிறது.

1.11 ஆற்றலை அளத்தல்

ஆற்றல் என்பது ஓர் எண் கணிய (scalar quantity) அளவு ஆகும். இதற்கு அளவு (magnitude) உண்டு. ஆனால் திசைப் பண்பு (direction) இல்லை. இது பல்வகைப்படும். எனவே ஓர் அமைப்பின் ஆற்றல் என்பது அதில் உள்ள பல்வேறு ஆற்றல்களின் கூடுதல் ஆகும். வெவ்வேறு ஆற்றல்கள் வெவ் வேறு அலகுகளில் குறிக்கப்படுகின்றன.

செயல் எர்க் (ergs) அலகில் அளக்கப்படுகிறது. ஒரு எர்க் என்பது ஒரு டைன் (dyne)அளவுள்ள விசை ஒரு செ. மீ. நீளத்தின் வழியாக செயல்படுகையில் செய்யப்படும் செயலின் அளவாகும்.

செயல் = விசை × இடப்பெயர்ச்சி

இதில் விசை டைனில் கூறப்படுகிறது. ஒரு டைன் என்பது ஒரு கிராம் பொருண்மையுள்ள பொருளின் மீது செயல்பட்டு ஒரு செ. மீ. செகண்ட்^{2} முடுக்கத்தை (accelaration) ஏற்படுத்தக் கூடிய விசையாகும்.

விசை = பொருண்மை × முடுக்கம்

இதனால்

செயல் = பொருண்மை × முடுக்கம் × இடப்பெயர்ச்சி

எனவே அளவில்

$$\text{செயல்} = m \times \frac{l}{t^2} \times l$$

$$= m\, l^2\, t^{-2}$$

வெப்பம் கலோரி (calorie) என்ற அலகில் குறிக்கப் படுகிறது. ஒரு கலோரி என்பது 1 கிராம் நீரினை 14.5°C-ல் இருந்து 15.5°Cக்கு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவாகும். ஒரு சராசரி கலோரி என்பது ஒரு கிராம் நீரினை 0°Cல் இருந்து 100°Cக்கு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பத்தில் $\frac{1}{100}$ பங்கு ஆகும்.

மின் ஆற்றல் என்பது மின் இயக்கு விசையையும் (E), இடம் பெயர்ந்த மின்சாரத்தின் அளவையும் (Q) பெருக்கில் பெறப்படுகிறது. அதாவது

மின் ஆற்றல் = E × Q

மின் ஆற்றல் வோல்ட் — கூலம் (volt coulomb) என்ற அலகில் குறிக்கப்படுகிறது. ஒரு வோல்ட் கூலம் என்பது ஒரு கூலம் மின்சாரத்தை ஒரு வோல்ட் மின் இயக்கு விசையில் இடம் பெயரச் செய்யத் தேவையான ஆற்றல் ஆகும்.

எந்திர ஆற்றல்களில் இயக்க ஆற்றலும் (kinetic energy), நிலையாற்றலும் (potential energy) பொதுவாகக் தெரிந்தன வாகும். இவைகளின் அளவுகள் கீழ்க்காண்பவையாகும்.

$$\text{இயக்க ஆற்றல்} = \frac{1}{2} mv^2$$

$$\text{நிலையாற்றல்} = mgh$$

இவைகளில் m என்பது பொருளின் பொருண்மை, v என்பது திசை வேகம், h என்பது பொருள் உள்ள உயரம்.

வெவ்வேறு வகையான ஆற்றல்களுக்கு இடையேயான தொடர்பினை முதல் வெப்ப இயக்கவியலில் விதியை விவரிக்கும் போது கருதலாம்.

1.12 வெப்ப ஏற்புத் திறன்

ஒரு பொருளினுள் வெப்பம் பாய்ந்தால் அதன் வெப்பநிலை உயர்கிறது. மாறாக ஒரு பொருளிலிருந்து வெப்பம் வெளி யேறின் அதன் வெப்பநிலை குறைகிறது. இதனை நாம் பகுதி 1.10-ல் கொண்டோம். பொருண்மை m உடைய ஒரு அமைப் பினுள் q கலோரிகள் வெப்பம் பாய்வதாகவும், இதனால் T_1-ல் இருந்து T_2-க்கு உயர்வதாகவும் கொள்க. எனவே

$$Q \propto (T_2 - T_1)$$

அல்லது

$$Q = C(T_2 - T_1)$$
$$= C \times \Delta T$$

இதில் C என்பது விகித மாறிலி (proportionality constant). இது பொருளின் பொருண்மையையும், தன்மையையும் பொருத்தது. இது பொருளின் வெப்ப ஏற்புத் திறன் எனப்படும். மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

எனவே ஒரு பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் என்பது அப்பொருளின் வெப்ப நிலையை 1°C உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவாகும்.

ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை 1°C அளவிற்கு உயர்த்தப் படுவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு அனைத்து வெப்பநிலை வீச்சுகளிலும் (range) சமமாக இருப்பதில்லை. எனவே வெப்ப ஏற்புத் திறனைக் கீழ்க்காணும்படி குறித்தல் மிகவும் பொருத்தம் உடையதாகும்.

$$\underset{\text{எல்லை}}{T_1 \rightarrow T_2} \; C = \frac{Q}{\Delta T}$$

பொருளின் பொருண்மை அதிகரிப்பின் அதன் வெப்ப ஏற்புத் திறனும் அதிகரிக்கிறது. எனவே ஒரு கிராம் பொருண்மையுள்ள பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறனைக் குறிப்பிடல் நன்று. இது வெப்ப எண் (specific heat) எனப்படும்.

$$\frac{c}{m} = \frac{q}{m\Delta T}$$

ஒரு மோல் அளவுள்ள பொருளின் வெப்ப ஏற்புத் திறன் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (molar heat capacity) எனப்படும்.

வெப்பநிலை சார்பிலா அல்லது செல்சியஸ் டிகிரிகளிலும், எடை கிராம் அல்லது கிராம் மோலிலும் குறிக்கப்படுகின்றன எனவே வெப்ப ஏற்புத் திறனின் அலகு கலோரி/டிகிரி ஆகும்.

1 13 அக ஆற்றல்

ஒரு நீர்மம் திண்மமாக உறைகிறது. இதில் வெப்ப ஆற்றல் வெளியாகிறது. துத்தநாகமும், தாமிரசல்பேட் கரைசலும் டானியல் மின்கலத்தில் வினைபுரிகின்றன. இந்த வினையில் மின்னாற்றல் உருவாகிறது. கார்பன் மோனாக்சைடு ஆக்சிஜனால் எரிகிறது. இதில் வெப்ப ஆற்றல் வெளியாகிறது. இந்த எடுத்துக்காட்டுகளைக் கருத்தில் கொண்டு ஆராய்கையில் ஒவ்வொரு பொருளும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளன என்பதும், அந்த ஆற்றல்தான் செயல்களைச் செய்கின்றன, வேறுவித ஆற்றல்களை வெளியிடுகின்றன

என்பதும் விளங்குகிறது. இப்படி ஒரு பொருளில் இருக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஆற்றல் அக ஆற்றல் (internal energy) எனப்படும். இது உள்ளீட்டு ஆற்றல் (intrinsic energy) அல்லது உள்ளடக்க ஆற்றல் (energy content) என்றும் குறிக்கப்படும். இது E அல்லது U என்று குறிக்கப்படும். நாம் இந்த நூல் முழுவதும் E என்றே குறிக்கலாம்.

ஓர் அமைப்பின் அக ஆற்றல் அதன் உள் அமைப்பையும் (internal structure), இயைபையும் (composition) பொருத்தது. எனவே மாருத இயைபு உடைய ஓர் அமைப்பின் அக ஆற்றலின் அளவு மற்ற வெப்ப இயக்கவியல் மாறிகளில் (P, V, T) ஏதேனும் இரண்டு மாறிகளைப் பொருத்து அமைகிறது.

$$E = f(P, T)$$

அல்லது

$$E = f_1 (P, V)$$

அல்லது

$$E = f_2 (V, T)$$

எனவே அக ஆற்றல் என்பது ஓர் அமைப்பின் வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளால் வரையறுக்கப்படும். அமைப்பின் பண்பாடும். இதனால் ஓர் அமைப்பு எப்பொழுதெல்லாம் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் இருக்கிறதோ அப்போதெல்லாம் அந்த அமைப்பின் அக ஆற்றல் ஒரே அளவினதாக இருக்கும்.

ஓர் அமைப்பில் உள்ள மூலக் கூறுகளின் சுழல் இயக்கம் (rotational motion), நேர்ப்பெயர்ச்சி இயக்கம் (translational motion), அதிர்வு இயக்கம் (vibrational motion) ஆகியவையும், மூலக் கூறுகள் அமைந்துள்ள முறைகள் உட்கருக்களில் உள்ள ஆற்றல்களின் அளவுகள் ஆகியனவும் தீர்மானிக்கப்பட முடியாதனவாகும். எனவே இவைகளை உள்ளடக்கிய வேதித் தன்மையும் (chemical nature) தெரியாததாகும். எனவே ஓர் அமைப்பின் அக ஆற்றலின் உண்மை அளவினை அறிய முடிவதில்லை. ஆனால் சில குறிப்பிட்ட மாற்றங்களில் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றங்களை அளக்கமுடிகிறது. இதுவே வெப்ப இயக்கவியலில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மாற்றத்தின் தொடக்க நிலையில் இருக்கும் அமைப்பின் அக

ஆற்றல் E_1 என்க. முடிவு நிலையில் இருக்கும் அக ஆற்றல் E_2 என்க. இந்த E_1, E_2 ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைத் தீர்மானிக்க முடிவதில்லை. மாறாக இவைகளுக்கு இடையேயான வேறு பாட்டைத் தீர்மானிக்கலாம்.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

ஓர் அமைப்பின் அக ஆற்றல் அதிகரிப்பின் அது $+\Delta E$ என்றும், குறையின் அது $-\Delta E$ என்றும் குறிக்கப்படும். அக ஆற்றல் பற்றிய கீழ்க்காணும் உண்மைகளும் குறிப்பிடத்தக்கன.

1. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப இயக்கவியல் நிலையில் (A) உள்ள அமைப்பு மற்ருெரு நிலைக்கு (B) மாறுவதாகக் கொள்க. இந்த மாற்றத்தில் அமைப்பின் அக ஆற்றலும் மாறுகிறது. தொடக்க நிலையில் அமைப்பின் அக ஆற்றல் E_A என்க. இது போல் முடிவு நிலையில் அக ஆற்றல் E_B என்க. இந்த இரண்டு ஆற்றல்களும் இரண்டு நிலைகளின் வெப்ப இயக்கவியல் துணையலகுகளைப் (parameters) பொருத்து அமைகின்றன. எனவே அக ஆற்றல் மாற்றம்.

$$\Delta E = E_A - E_B$$

அமைப்பின் தொடக்க, இறுதி நிலைகளில் உள்ள மாறிகளின் (variables) அளவைப் பொருத்தே அமைகின்றன. அதாவது மாற்றம் நிகழும் தடத்தைப் பொருத்து அமைவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக கார்பனும், ஆக்சிஜனும் நேரடியாகக்கூடி கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாகலாம். மாருக முதலில் கார்பன் மோனுக்சைடு உருவாகி, பின் கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாக லாம்.

(1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$

(2) $C + (O) \rightarrow CO$

$CO + (O) \rightarrow CO_2$

இந்த மாற்றம் இரண்டு வழிகளில் நிகழினும், இந்த மாற்றத்தின் தொடக்க, இறுதி நிலைகள் ஒன்ருகவே உள்ளன. இந்த மாற்றத்தினுல் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் (ΔE) ஒன்ரு கவே உள்ளது. எனவே அக ஆற்றல் மாற்றம், மாற்றம் நிகழும் தடத்தைப் (path) பொருத்ததல்ல, மாருக மாற்றத்தின் தொடக்க, இறுதி நிலைகளைப் பொருத்தது.

2. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப இயக்க நிலையில் (A) இருந்து ஓர் அமைப்பு மற்றொரு நிலைக்கு (B) மாறுவதைக் கண்டோம். இதில் ஏற்படும் அக ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta E = E_B - E_A$$

B என்ற வெப்ப இயக்க நிலையில் உள்ள அமைப்பு தொடர்ந்து நிகழும் பல மாற்றங்களால் மீண்டும் தொடக்க நிலைக்குத் (A) திரும்புவதாகக்கொள்க. இப்பொழுது ஏற்பட்ட மொத்த மாற்றம் சுற்றுச் செயல்முறை (cyclic process) எனப்படும். இதில் தொடக்க நிலையும் (A) இறுதி நிலையும் (A) ஒன்றே ஆகும். எனவே இந்த செயல்முறையில் ஏற்படும் அக ஆற்றல் மாற்றம் சுன்னம் (zero). இதனைக் கீழ்க்காணும் வகையில் குறிக்கலாம்.

$$\oint dE = 0$$

1.14 நிலையின் சமன்பாடு

ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையும், இயைபும் (composition) உடைய ஓர் அமைப்பினைக் கருதுக. இதனை வெப்ப இயக்க வியல்படி வரையறுக்க வெப்பநிலை, அழுத்தம், பருமன் ஆகிய மூன்று துணை அலகுகள் (parameters) தேவை என்பதை முன்பு கண்டோம். இந்த மூன்றில் ஏதேனும் இரண்டின் அளவைக் குறிப்பிடினும் மூன்றாவதன் அளவு தானாகவே நிலைநிறுத்தப் படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக அமைப்பின் வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டையும் குறிப்பின் பருமனின் அளவினைக் குறிக்கவேண்டியதில்லை. இதுபோல் அழுத்தம், பருமன் ஆகிய இரண்டையும் குறிப்பிடின் வெப்ப நிலையைக் குறிக்க வேண்டியதில்லை. இதிலிருந்து மூன்று மாறிகளில் (P, V, T) ஏதேனும் இரண்டு மட்டுமே சாரா மாறிகள் (independent variables) என்பது தெளிவாகிறது.

ஒரு பொருளின் வெப்பநிலை, அழுத்தம், பருமன் ஆகிய ஆழ்ந்த பண்புகளுக்கு இடையேயான தொடர்பினைக் குறிக்கும் சமன்பாடு அப்பொருளின் நிலையின் சமன்பாடு எனப்படும். இத்தகைய சமன்பாட்டை வாயு அமைப்பு ஒவ்வொன்றிற்கும் வருவிக்கலாம். ஆனால் திண்ம, நீர்ம அமைப்புகளைப் பொருத்தவரை இந்த துணையலகுகளுக்கு இடையேயான தொடர்பு சரியாகத் தெரியவில்லை.

வாயு அமைப்புகளைப் பொருத்தவரை வெப்பநிலை, அழுத்தம், பருமன் ஆகிய துணையலகுகளுக்கு இடையேயான தொடர்புகள் ஏறத்தாழ இரண்டு விதிகளால் இயம்பப்படுகின்றன. இந்த விதிகள் பாயிலின்விதி (Boyle's law), சார்லஸ் விதி (Charles law) ஆகியனவாம். இந்த இரண்டு விதிகளையும் இணைத்து கணிதவடிவில் படைப்பின்

$$PV = nRT$$

இதில் nஎன்பது அமைப்பிலுள்ள மோல்களின் எண்ணிக்கை R என்பது அணைத்து வாயு மாறிலி P, V, T ஆகியன முறையே அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை என்ற துணையலகுகள். ஒரு மோலுக்கான இந்த சமன்பாடு

$$PV = RT$$

எனவே

$$R = \frac{PV}{T} = 8\ 3149 \times 10^7 \text{ ஏர்க். மோல்}^{-1}\text{. டிகிரி}^{-1}$$

அழுத்தம் வளி அழுத்தத்திலும், பருமன் லிட்டரிலும் கூறப்பட்டால்.

$$R = 0.08206 \text{ லிட்டர்-வளி அழுத்தம். மோல்}^{-1}\text{. டிகிரி}^{-1}$$

இயல்பு வாயுக்களாகிய ஆக்சிஜன் கார்பன்டை ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி ஆய்வுகளைச் செய்துகாணின், அதிக வெப்பநிலைகளிலும், மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களிலும் PV=RT என்ற தொடர்பு சரியாக இருக்கிறது. எனவே இந்த சமன்பாட்டிற்குக் கட்டுப்படும் வாயுக்கள் நல்லியல் வாயுக்கள் (ideal gases) எனப்படுகின்றன. மேற்கண்ட சமன்பாடு நல்லியல் வாயுச் சமன்பாடு (ideal gas equation) எனப்படுகிறது.

நல்லியல் வாயு சமன்பாடு இயல்பு வாயுக்களுக்குப் (real gases) பொருந்துவதில்லை. எனவே இயல்பு வாயுக்கான P, V, T ஆகியவற்றைத் தொடர்புபடுத்தும் சமன்பாடுகள் தோன்றின. இவை நிலையின் சமன்பாடுகள் (equations of state) என்று பொதுவாக அழைக்கப்படுகின்றன. இவைகளில் பெரிதும் பயன்படும் ஒரு சமன்பாடு வான்டர்

வாண்டெர்வால்ஸின் (Van-derwaals) சமன்பாடு ஆகும். ஒரு மோலுக்கான இந்தச் சமன்பாடு

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

இதில் a, b என்பன மாறிலிகள். இவைகளின் மதிப்பு வெவ்வேறு வாயுக்களுக்கு வெவ்வேறானவை ஆகும். இந்தச் சமன்பாடு மட்டுமன்றி வேறு சில சமன்பாடுகளும் உள்ளன. அவை பின் வருவனவாகும்.

டயட்டிரிசியின் சமன்பாடு (Dieterici's equation)

$$P(V-b) = RT.\ e^{-(A/RTV)}$$

பெர்த்தேலாட்டின் சமன்பாடு (Berthelot's equation)

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V-b) = RT$$

பீயட்டி—பிரிட்க்மன் சமன்பாடு (Beattie - Bridgeman's equation)

$$P = \frac{RT(1-E)}{V^2}(V-B) - \frac{A}{V^2}$$

ஒரு பொருளின் வரம்பு மாறிலிகளின் (critical constants) மதிப்புகளை வான்டர்வாலின் சமன்பாட்டிலிருந்து வருவித்து மாறிலிகள் a, b, R ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்திக் கூறலாம். அந்த மதிப்புகள்

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

பெருக்கக் குணகம் (coefficient of expansion), அமுக்கக் குணகம் (coefficient of compressibility) என்ற அமைப்பின் மற்ற இரண்டு அளவுகளையும் இங்கே குறிப்பிடல் நல்லது. இவைகளில் பெருக்கக் குணகம் (b) என்பது மாருத அழுத்தத்தில் உள்ள ஓர் அலகுப் பருமனுள்ள அமைப்பின் பருமனில் ஒரு டிகிரி வெப்ப நிலை ஏற்றத்தால் ஏற்படும் பெருக்கத்தின் அளவாகும்.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P$$

$$= \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

அமுக்கக் குணகம் (β) என்பது மாருத வெப்பநிலையில் உள்ள ஓர் அலகுப் பருமனுள்ள அமைப்பின் பருமனில் ஓர் அலகு அழுத்தம் அதிகரிப்பதால் ஏற்படும் குறைப்பின் அளவாகும்.

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_T$$

$$= -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T$$

1.15 கணித வாய்பாடுகள்

இந்த நூலில் பல இடங்களில் நாம் நுண் கணிதத்தில் (calculus) இருந்து சில எளிய வாய்பாடுகளைப் பயன்படுத்தப் போகிறோம். எனவே அளவுகளின் பல்வேறு வடிவங்கள் பற்றி முன்னரே அறிதல் பெரிதும் நலன் பயக்கும்.

1. பகுதி வகை கெழுக்கள்

l என்னும் அளவு m, n என்ற இரண்டு சாராமாறிகளின் (independent variables) சார்பலன் (function) என்க. அதாவது

$$l = f(m, n)$$

அப்பொழுது

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial m}\right)_n dm + \left(\frac{\partial l}{\partial n}\right)_m dn$$

m, n என்ற ஆயங்கள் மாறினால் l-ன் அளவும் மாறுகிறது. $\left(\frac{\partial l}{\partial m}\right)_n$ என்ற வகைக்கெழு n மாறாதிருக்கும்போது m மாறுவதால் மாறும் l-ன் மாறும் வீதத்தைக் குறிக்கிறது. இதுபோல் $\left(\frac{\partial l}{\partial n}\right)_m$ என்ற வகைக்கெழு m மாறாதிருக்கையில் n மாறுவதால் மாறும் l-ன் மாறும் வீதத்தைக் குறிக்கிறது. வலது பக்கத்தின் அடியில் உள்ள n, m என்ற கீழ்க்குறிகள் (subscripts) மற்றவை மாறும்போது முறையே n, m ஆகியன மாறாதிருப்பதைக் குறிக்கின்றன. எனவே $\left(\frac{\partial l}{\partial m}\right)_n dm$ என்ற கூறு மாறாதிருக்கையில் m-ன் மதிப்பில் dm அளவிற்கு ஏற்படும் மாற்றத்தால் l-ன் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது. இதுபோல் $\left(\frac{\partial l}{\partial n}\right)_m dn$ என்ற இரண்டாவது கூறு m மாறாதிருக்கையில் n-ன் மதிப்பில் dn அளவிற்கு ஏற்படும் மாற்றத்தால் l ன் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது. l-ன் மதிப்பு m, n என்ற மாறிகளின் மதிப்பைப் பொருத்து அமைகிறது. எனவே மேற்கண்ட இரண்டு கூறுகளின் மொத்தக் கூடுதல் m-ன் மதிப்பு dm அளவிற்கும், n-ன் மதிப்பு dn-ன் அளவிற்கும், மாறுவதால் l-ன் மதிப்பில் dl அளவிற்கு மொத்த மாற்றம் ஏற்படுவதைக் குறிக்கிறது.

கீழ்க்காண்பதுபோல் x, y, z என்ற மூன்று அளவுகளுக்கு இடையில் ஒரு தொடர்பு இருப்பதாகக் கருதுக.

$$f(x, y, z) = 0$$

அப்போது

$$x = f_1(y, z)$$

$$y = f_2(z, x)$$

எனவே முன்புபோல்

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \ldots\ldots \qquad i$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dx \ldots\ldots \qquad ii$$

சமன்பாடு (ii)-ல் பெறப்படும் dy-ன் மதிப்பை சமன்பாடு (i) ல் பிரதியிட்டால்

$$dx = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right) dx\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(iii)$$

இந்த சமன்பாடு (iii) x, y, z ஆகியவற்றின் அனைத்து மதிப்புகளுக்கும் பொருந்துகிறது. இப்பொழுது x, z ஆகிய இரண்டும் சாராமாறிகள் என்று கருதுவோம். இதனால் dx, dz ஆகியவற்றின் மதிப்பு எதுவாக வேண்டுமானாலும் இருக்கலாம்.

(அ) சான்றாக dz = 0, $dX \neq 0$ என்றால்

$$dx = \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \qquad \ldots\ldots(1.1)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad \ldots\ldots(1.2)$$

(ஆ) சான்ருக $dx=0$, $dz \neq 0$ என்ருல் சமன்பாடு (iii)ன்படி

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad \ldots\ldots(1.3)$$

எடுத்துக்காட்டுகள்

(1) நிலையின் சமன்பாடு ஒன்றினை கீழ்க்காணும் படி குறிக்கலாம்.

$$f(P, V, T) = 0$$

அதாவது

$$V = f_1(P, T)$$
$$P = f_2(V, T)$$
$$T = f_3(P, V)$$

ஆகையால் கீழ்க்காணும் தொடர்புகள் கிடைக்கின்றன

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

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

மேலும்

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)} \quad \ldots(v)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad \ldots(vi)$$

ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவைக் கருதுக.

இதற்கான நிலையின் சமன்பாடு PV = RT எனவே

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_P = \frac{P}{R}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

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

சமன்பாடு (v)-யைப் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{1}{V/R} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$$

சமன்பாடு (vi) -யைப் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{R}{V}\right)\left(\frac{P}{R}\right)\left(\frac{-RT}{P^2}\right)$$

$$= - \frac{RT}{V} = -1$$

சமன்பாடு (iv) -ல் இருந்து ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவின் மொத்த வகைக்கெழு பருமனைத் (differential volume) தீர்மானிக்கலாம்.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$= \left(-\frac{RT}{P^2}\right) dP + \left(\frac{R}{P}\right) dT$$

ஆக ஆற்றல் என்பது ஓர் உரிப்பண்பு (characteristic property). எனவே அது P, T என்ற இரண்டு சாரா மாறிகளைப் பொறுத்து அமைகிறது.

$$E = f(P, T)$$

அல்லது

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT$$

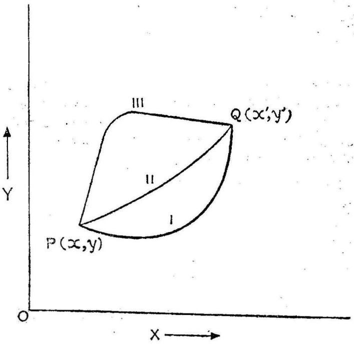
இத்தகைய வாய்பாடுகள் அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

2. நிறை நுண்ணெண்கள்

முன்புபோல் $Z = f(x, y)$ என்க.

Z என்பது ஒரு மதிப்புடைச் சார்பு (single-valued quantity) என்று கருதப்படுகிறது. எனவே ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில்

அதன் மதிப்பு x, y என்ற இரண்டின் மதிப்பால் தீர்மானிக்கப் படுகிறது. இந்த இரண்டு மாறிகளின் மதிப்பும் மாறினால் z-ன் மதிப்பு மாறுகிறது. இப்படி ஏற்படும் மாற்றம் dz என்க. இது ஒரு நிறை நுண்ணெண் ஆகும். இதனைத் தெளிவாக விளக்க நாம் xy ஆகிய இரண்டு மாறிகளையும் முறையே ஒன்றுக் கொன்று செங்குத்தாக உள்ள இரண்டு அச்சுகளில் எடுத்துக் கொள்ளலாம் [படம் 1.8].



படம் 1.8

P என்ற புள்ளியில் ஆயங்களின் மதிப்பு x, y ஆக இருக்கும் போது zன் மதிப்பு z_1 என்க. இதுபோல் Q என்ற புள்ளியில் ஆயங்களின் மதிப்பு x', y' ஆக இருக்கும்போது zன் மதிப்பு z_2 என்க.

இப்பொழுது

$$dz = z_2 - z_1$$

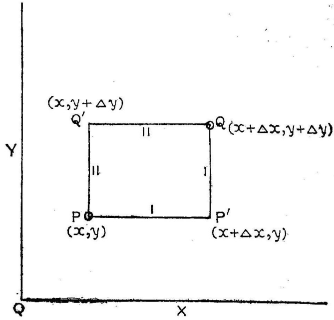
இது எப்போதும் ஒரே அளவினதாக இருக்கிறது. இது xy, x′, y′ ஆகியவைகளால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. இது (dz) ஒரு நிறைநுண்ணெண். இது அமைப்பு P யிலிருந்து Q க்கு மாறும்போது பின்பற்றப்பட்ட தடத்தைப் பொறுத்ததல்ல. இதனுல் P யில் இருந்து Q க்கு ஏற்படும் மாற்றம் ஒரு தடத்திலும் (தடம் I) மீண்டும் Q ல் இருந்து P க்கு வேறு ஒரு தடத்திலும் (தடம் II அல்லது தடம் III) மாற்றம் நிகழின், நடந்து முடிந்த சுற்றுச் செயல்முறையில்

$$\Sigma \Delta z = 0$$

அல்லது

$$\oint dz = 0$$

இதை வேறு விதமாகவும் கருதலாம். P, Q ஆகிய இரண்டு நிலைகளுக்கும் தொடர்பான ஆயங்களின் மதிப்புகள் முறையே (x, y)ம், ($x+\Delta x$, $y+\Delta y$)ம் என்று கொள்க. இப்பொழுது Pல் இருந்து Q-க்கு ஏற்படும் மாற்றம் இரண்டு வழியில் நிகழ்வதாகக் கொள்க. (படம் 1.9)



படம் 1.9

தடம் I ன் வழியாக மாற்றம் நிகழ்வதைக் கருதுக. இதில் முதலில் y-மாருதிருக்கையில் x ன் மதிப்பு மட்டும் x-ல்

இருந்து $x+\Delta x$ ஆக மாறுகிறது. இதனால் P-யில் இருந்து P′ எய்தப்படுகிறது. அடுத்து x-ன் மதிப்பு $x+\Delta x$ ஆக மாறுதிருக்கிறது. இப்போது y-ன் மதிப்பு மட்டும் y-ல் இருந்து $y+\Delta y$ ஆக மாறுகிறது. இதனால் P′ல் இருந்து Q-நிலை எய்தப்படுகிறது. இதனால்

$$z\,\Delta z = z+\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x+\frac{\partial}{\partial y}\left[z+\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x\right]_x \Delta y. \quad \text{(vii)}$$

இதுபோல் தடம் II ன் வழியாக மாற்றம் நிகழ்வதைக் கருதுக. இந்த மாற்றத்தில் முதலில் x ன் மதிப்பு மாறுதிருக்கையில் y ன் மதிப்பு $y+\Delta y$ ஆக மாறுகிறது. இதனால் Q′ என்ற நிலை எய்தப்படுகிறது. இந்த நிலையில் z ன் மதிப்பு $z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y$ ஆகும். அடுத்து y ன் மதிப்பு $(y+\Delta y)$ மாறுதிருக்கிறது. இப்போது x ன் மதிப்பு மட்டும் மாறுகிறது. இதனால் Q என்ற நிலை எய்தப்படுகிறது. எனவே இந்த நிலையில் அதாவது Q வில்

$$z+\Delta z = z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y+\frac{\partial}{\partial x}\left[z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y\right]_y \Delta x. \quad \text{(viii)}$$

∂z, என்பது ஒரு நிறை நுண்ணெண் என்றால் சமன்பாடுகள் (vii), (viii) ஆகிய இரண்டால் குறிக்கப்படும் ∂z ன் மதிப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கவேண்டும். அதாவது

$$z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y+\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x+\frac{\partial^2 z}{\partial x . \partial y}\Delta x . \Delta y =$$

$$z+\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y+\frac{\partial^2 z}{\partial y\, \partial z}\Delta x . \Delta y.$$

அல்லது

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y . \partial x}$$

மறுதலையாக

(1) z என்பது அப்போதைய x, y மதிப்புகளைப் பொறுத்து அமையும் ஓர் ஒரு-மதிப்புச் சார்பாக இருப்பின்.

(2) அல்லது இரண்டு குறிப்பிட்ட புள்ளிகளில் அல்லது நிலைகளில் உள்ள z மதிப்புகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடாகிய dz-ன் மதிப்பு தடத்தைப் பொறுத்து அமையாது இருப்பின்.

(3) அல்லது ஒரு சுற்றுச் செயல் முறையின் dz மதிப்பு சுன்னமாக இருப்பின், அதாவது

$$\oint dz = 0$$

(4) x, y ஆகிய இரண்டையும் பொருத்து வெவ்வேறு வரிசைகளில் செய்யப்பட்ட z-ன் இரண்டாவது வகைக் கெழுக்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருப்பின், அதாவது

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x . \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y . \partial x}$$

ஆக இருப்பின் ∂z என்பது ஒரு நிறை நுண்ணெண் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மோல் நல்லியல் வாயு உள்ள அமைப்பினைக்கருதின்

$$T = f(P,V)$$

எனவே dT என்பது வரையறைப்படி ஒரு நிறை நுண்ணெண் ஆகும். இதனைக் கீழ்க்காணும்படி நிருபிக்கலாம்.

$$PV = RT$$

எனவே,

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

அதாவது

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P \, \partial V} = \frac{1}{R}$$

மேலும்

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

அதாவது

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P\, \partial V} = \frac{1}{R}$$

ஆகையால்

$$\frac{\partial^2 T}{\partial V\, \partial P} = \frac{\partial^2 T}{\partial P\, \partial V}$$

எனவே dT என்பது ஒரு நிறை நுண்ணெண் ஆகும்.

2. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி

2-1. கலோரிக் கொள்கையின் வீழ்ச்சிக்கான வித்துகள்

கலோரிக் கொள்கை, வெப்பம் என்பது சட்டகங்களின் (body) அடங்கியிருக்கும் ஒரு பொருள் (substance) என்ற கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இந்தக் கொள்கை பதினெட்டாம் நூற்றுண்டு முழுவதும் முற்றிலும் சரியான கொள்கை என்று கருதப்பட்டது. இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டு வெப்பத்தால் ஏற்பட்ட விளைவுகளை விளக்கும் முயற்சி பரவலாக நடைபெற்றது. ஆனால் பதினெட்டாம் நூற்றுண்டின் இறுதியில் நிகழ்ந்த இரண்டு கண்டுபிடிப்புகள் இந்தக் கொள்கையின் அடிப்படையைத் தகர்த்தன, இந்தக் கொள்கையே சரியான கொள்கை என்ற பலரின் நம்பிக்கையைக் குலைத்தன. இப்படி-பழம்பெரும் கலோரிக் கொள்கையின் வீழ்ச்சிக்கு வித்தான கண்டுபிடிப்புகள் கீழ்க்காண்பன வாகும்.

• ரம்போர்டின் கண்டுபிடிப்பு:

ரம்போர்டு (Rumford) என்பவர் பீரங்கி ஒன்றினைத் துளையிடும்போது ஏராளமான வெப்பம் வெளியாவதைக் கண்டார். இப்படி, வெப்பம் வெளியாவதால் பீரங்கி எந்தப் பொருளால் ஆக்கப்பட்டுள்ளதோ அதன் வெப்ப ஏற்புத் திறன் (heat capacity) குறைவதில்லை என்றும் கண்டார்.

2. டேவியின் கண்டுபிடிப்பு

டேவி (Davy) என்பவர் இரண்டு பனிக் கட்டிகளை ஒன்றுடன் ஒன்று தேய்க்கும்போது அவை உருகுவதைக் கண்டார்.

ரம்போர்டு, டேவி ஆகிய இருவருடைய கண்டு பிடிப்புகளின் சிறப்பு உடனடியாக உணரப்படவில்லை. மாறாக

பல்லாண்டுகள் இவைப் புறக்கணிக்கப்பட்ட நிலையில் கிடந்தன.

2-2. வெப்பமும், செயலும்

ஏறத்தாழ பத்தொன்பதாம் நூற்றுண்டின் மையத்தில் வெப்பம் என்பது ஆற்றலின் ஒரு வடிவம் என்ற கருத்தும், வெப்பத்தைச் செயலாகவும், செயலை வெப்பமாகவும் மாற்ற முடியும் என்ற கருத்தும் அரும்பி மலர்ந்து, ஒளிரத்துவங்கின. இந்தக் கருத்துக்களை அறிமுகப்படுத்தி வெப்பத்திற்கும், செயலுக்கும் இடையேயான தொடர்பினை அளவின் அடிப்படையில் முதன் முதலில் வெளியிட்ட பெருமைக் குரியவர் ஜெர்மன் நாட்டு இயற்பியல் அறிஞர் மேயர் (Mayer) ஆகும். இவர் அந்நாட்களில் புழக்கத்தில் இருந்த சில சாதாரண சாதனங்களைப் பயன்படுத்தி வெப்பம், செயல் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான அளவியல் தொடர்பினை அதாவது சமானத்தைப் (equivalence) பெரிதும் துல்லியமாகக் கண்டறிந்தார். அவர் வெளியிட்ட மதிப்புகள் (values) இன்றும் நமது வியப்பிற்கு நிலைக்களனுக உள்ளன.

2-3. ஜூலின் ஆய்வுகள்

மேயரைத் தொடர்ந்து ஜூல் (Joule) என்பவர் வெப்பம், செயல் என்ற இரண்டிற்கும் இடையில் உள்ள தொடர்பினை ஆழ்ந்து ஆராய்ந்தார். அதன் விளைவாக அவர் செய்யப்படும் செயல், வெளியிடப்படும் வெப்பம் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் ஓர் அளவியல் தொடர்பு (quantitative relation) இருப்பதை உறுதி செய்தார். மேலும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள செயல் செய்யப்படும் போது, ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வெப்பம் வெளியாகிறது என்றும் முடிவு செய்தார்.

செயல் எர்க் (Erg) என்ற அலகிலும், வெப்பம் கலோரி (calorie) என்ற அலகிலும் இயம்பப்படுகின்றன. எனவே ஜூலின் முடிவுப்படி x எர்க்கள் செயல் செய்யப்படும்போது y கலோரிகள் வெப்பம் வெளியாவதாகக் கொண்டால்

x எர்க்கள் செயல் ≡ y கலோரிகள் வெப்பம் ஆகையால்

nx எர்க்கள் செயல் ≡ ny கலோரிகள் வெப்பம். இப்படி செயலுக்கும், வெப்பத்திற்கும் இடையில் உள்ள விகிதம் ஒரு மாறுத மதிப்பு உடையதாக இருக்கிறது. எனவே

$$W = JQ$$

இதில்

W—செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு

Q—வெளியிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு

J—செயலுக்கும், வெப்பத்திற்கும் இடையேயான விகித மாறிலி

எனவே

$$J = \frac{W}{Q}$$

ஆகையால் J என்பது ஓர் அலகு வெப்பத்தை உண்டாக்க செய்யப்படவேண்டிய செயலின் அளவு ஆகும். இது "வெப்ப-எந்திர ஆற்றல் சமானம்" (Mechanical equivalent of heat) எனப்படும்.

மாதிரிக் கணக்கு

ஓர் அருவி 168 அடி உயரத்தில் இருந்து நிலத்தில் விழுகிறது. இப்படி விழும் ஒவ்வொரு பௌண்ட் நீரின் வெப்ப நிலையும் 0.216°F அளவிற்கு உயருகிறது. வெப்ப எந்திர ஆற்றல் சமானத்தைக் (J) கணக்கிடுக.

தீர்வு.

ஒரு பௌண்ட் நீர் கீழே 168 அடி விழுகிறது. எனவே செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு (W)

= 168 அடி-பௌண்ட்

வெப்ப நிலை ஏற்றம் = 0.216°F

வெப்ப எந்திர ஆற்றல் $= J = \frac{W}{Q}$

$= \frac{168 \text{ அடி-பௌண்ட்}}{0.216°F \text{ அல்லது B.tu.}}$

= 778 அடி பௌண்ட்/B. tu.

2.4 J-ன் மதிப்பு

ஜூல் பின்வருவன போன்ற பல்வேறு முறைகளில் செயல்களைச் செய்து Jயின் மதிப்புகளைத் தீர்மானித்தார்.

1. ஒரு குறிப்பிட்ட பொருண்மையுள்ள நீரில் துடுப்புச் சக்கரங்களைச் (paddle wheels) சுழற்றல்

2. குறுகிய குழாய்களின் வழியாகக் காற்றினை அமுக்கிச் செலுத்தல்.

3. தடை தெரிந்த கம்பி வழியாக மின்சாரத்தைச் செலுத்துதல்.

ஒவ்வொரு செயலிலும் வெளியிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவினைக் கீழ்க் கண்டவைகளை அளந்து அவைகளிலிருந்து கணக்கிட்டார்.

1. பயன்படுத்தப்பட்ட பொருட்களின் வெப்ப எண்கள் (specific heats).

2. ஏற்பட்ட வெப்பநிலை உயர்வுகள். இப்படிக் கணக்கிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவுகள், செய்யப்பட்ட செயல்களின் அளவுகள் ஆகியவைகளில் இருந்து J-யின் மதிப்பினைக் கணக்கிட்டார். இப்படிக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் அட்டவணை 2.1 ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2. 1

வெப்ப-எந்திர ஆற்றல் இணைமாற்று

ஆண்டு	முறை	J-ன் மதிப்பு அடி / பௌண்ட் / Btu	இன்று ஏற்றுக் கொள்ளப் பட்டுள்ள மதிப் பிலிருந்து விலக் கம் (%)
1840	மின்சாரத்தால் வெப்பப்படுத்தல்	838	+ 7.7
1843	குழாய்களில் உராய்வு	770	— 0.9
1845	அமுக்கப்பட்ட காற்று பெருக்கம் அடைதல்	798	+ 2.6
1845	நீரைக் கடைதல்	890	+ 14.0
1847	எண்ணெயைக் கடைதல்	782	— 0.4
1850	பாதரசத்தைக் கடைதல்	774	— 0.5
1850	இரும்பு உராய்தல்	775	— 0.4
1867	மின்னோட்டம்	783	+ 0.6
1878	மின்சாரத்தால் சூடாக்கல்	772 55	- 0.7

ஜுலினைத் தொடர்ந்து பலர் J யின் மதிப்பினைத் துல்லியமாகத் தீர்மானிக்கும் முயற்சியில் ஈடுபட்டனர். அவர்களில் ரவுலண்ட்ஸ் (Rowlands); கிரிபித்ஸ் (Griffiths); காலண்டர் (Calender); பர்னஸ் (Barnes); லாபி (Laby); ஹர்ஹஸ் (Hercus); ஆஸ்போர்ன் (Osborne); ஸ்டிம்சன் (Stimson); கன்னிங்ஸ் (Gunnings) ஆகியோர் குறிப்பிடத்தக்கவர்கள் ஆவர். இவர்கள் ஆய்வுகளின் முடிவாகக் கணக்கிடப்பட்ட Jயின் மதிப்புகள் அட்டவணை 2.2ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.2

வெப்ப - எந்திர ஆற்றல் சமானம்

ஆண்டு	தீர்மானித்தோர்	முறை	Jன் மதிப்பு ஜூல்/கலோரி	இன்று ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட மதிப்பிலிருந்து விலக்கம் (%)
1850	ஜுல்	இரும்பு உராய்தல்	4.155	—0.4
1879	ரவுலண்ட்	நீரைக் கடைதல்	4.189	+0.1
1899	பர்னஸ், காலண்டர்	மின்சாரத்தால் சூடாக்கல்	4.182	—0.1
1921	ஜெயகர், ஸ்டீன்வெர்	மின்சாரத்தால் சூடாக்கல்	4.1850	—0.02
1939	ஆஸ்போர்ன் ஸ்டிம்சன் கன்னிங்ஸ்	மின்சாரத்தால் சூடாக்கல்	4.1858	0

மேற்கண்ட மதிப்புகளில் ஆஸ்போர்ன், ஸ்டிம்சன், கன்னிங்ஸ், ஆகிய மூவரால் தீர்மானிக்கப்பட்ட Jயின் மதிப்பே ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது. எனவே

$J = 4.1858$ ஜூல்கள் - கலோரி

அல்லது

$= 4.1858 \times 10^7$ எர்க் - கலோரி

$= 778$ அடி - பௌண்ட்/Btu.

2.5 முதல் விதியின் அடிப்படை

வெப்பத்திற்கும், செயலிற்கும் இடையில் உள்ள மேற்கண்ட தொடர்பே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதிக்கு

அடிப்படை ஆகும். இந்தத் தொடர்பினைப் பின்வருமாறு கூறலாம்:

"செயலில் இருந்து வெப்பம் எப்பொழுது வெளியிடப் பட்டாலும், வெளியிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவும், செய்யப்பட்ட செயலின் அளவும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். மறுதலையாக வெப்பம் எப்பொழுது செயலாக மாற்றப்படினும் பெறப்படும் செயலின் அளவும், செலவிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவும் ஒரு மாருத விகிதத்தில் இருக்கும்".

வெப்பம், செயல் என்ற ஆற்றலின் இரண்டு வடிவங்களையும், ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்றுவதைப் போலவே மின் ஆற்றல், நிலையாற்றல், வேதியாற்றல் போன்ற ஆற்றலின் மற்ற வடிவங்களையும் செயலாக மாற்றலும், செயலிலிருந்து அவைகளைப் பெறவும் இயலும். இப்படி ஏதாவது இரண்டு குறிப்பிட்ட ஆற்றல்களைக் கருதின் அவற்றிற்கு இடையே உள்ள விகிதம் மாருது இருக்கிறது. இந்த மாருத விகிதத் தொடர்பே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதிக்கு அடிப்படையாகும்.

2.6 முதல் விதி

ஆற்றலின் பல்வேறு வடிவங்களுக்கு இடையேயான மாருத விகிதத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) என்பவர் கீழ்க்கண்ட விதியை வெளியிட்டார். இது வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி எனப் படுகிறது.

"ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்றப்படக்கூடிய ஆற்றலின் பல்வேறு வடிவங்களில், ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஒன்று மறைகையில், அதற்கு சமமான அளவுள்ள (equivalent amount) மற்றொன்று தோன்றுகிறது."

இந்த விதிப்படி ஓர் அளவுள்ள ஓர் ஆற்றல் செலவிடப்படின் அதற்குச் சமமான அளவுள்ள மற்றொரு ஆற்றல் தோன்றுகிறது. இப்படி ஆற்றலின் ஒருவடிவம் மறைதல், மற்றொரு வடிவம் தோன்றல் ஆகிய நிகழ்ச்சியில் ஆற்றல் இழப்போ அல்லது ஏற்றமோ ஏற்படுவதில்லை. இது ஆற்றலை அழித்தலும், ஆக்கலும் இயலாது என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது. இதனைக் கணக்கில் கொண்டு க்ளாசியஸ் (Clausius) என்பவர் என்ன மாற்றங்கள் நிகழினும் "அண்டத்தின்(universe) மொத்த

ஆற்றல் மாறுது இருக்கவேண்டும்'' என்று கூறினர். எனவே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி என்பது உண்மையில் "ஆற்றலின் அழிவின்மை விதி'' (Law of Conservation of Energy) ஆகும்.

2.7 முதல் விதியின் கணித வடிவம்

அக ஆற்றல் (internal energy) E_A உடைய A என்ற நிலையில் இருக்கும் ஓர் அமைப்பு அக ஆற்றல் E_B உடைய B என்ற நிலையில் இருக்கும் மற்றொரு அமைப்பாக மாறும் நிகழ்ச்சியைக் கருதுக. இந்த மாற்றம் நிகழ்கையில் $\triangle q$ கலோரிகள் வெப்பத்தை அமைப்பு சூழலில் (surrounding) இருந்து எடுத்துக்கொள்வதாகவும் $\triangle_W$ அலகு அளவுள்ள செயலை (work) அமைப்பு செய்வதாகவும் கொள்க.

மாற்றம் நிகழும் முன் அமைப்பின் அக ஆற்றல் E_A மாற்றம் நிகழ்கையில் அமைப்பு ஏற்றுக்கொண்ட வெப்பம் Qகலோரிகள் எனவே

அமைப்பின் மொத்த ஆற்றல் $= E_A + Q$ மாற்றம் நிகழ்ந்த பின் அமைப்பின் அக ஆற்றல் E_B மாற்றம் நிகழ்கையில் அமைப்பால் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு W. எனவே அமைப்பின் மொத்த ஆற்றல் $= E_B + W$ ஆற்றலின் அழிவின்மை விதிப்படி

$$E_A + Q = E_B + \triangle W \qquad \text{........(2.1)}$$

அமைப்பு செயலினைச் செய்தால் செயல் மிகை மதிப்பு (positive) உடையது என்றும், அமைப்பின் மீது சூழலால் செயல் செய்யப்படின் செயல் குறை மதிப்பு (negative) உடையது என்றும் கொள்வது வழக்கம். மேலும் அமைப்பினுள் புகும் அல்லது அமைப்பைவிட்டு வெளியேறும் வெப்பம் தவிர்த்த ஏனைய ஆற்றல்களை செயல் என்றும் கொள்வது வழக்கம். இதுபோல் அமைப்பின் அக ஆற்றல் அதிகரிப்பு மிகை மதிப்பு என்றும், அக ஆற்றல் குறைவு குறை-மதிப்பு என்றும் கொள்ளப்படும்.

சமன்பாடு 2.1 ஐ மாற்றி அமைப்பின்

$$Q = E_B - E_A + W$$

$$= E + W \qquad \text{.. ...(2.1a)}$$

இதற்கு வகைகெழு காணின்.

$$dQ = dE + dW \qquad \text{.......(2.2)}$$

இது வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியின் கணித வடிவம் ஆகும். இதன்படி ஓர் அமைப்பால் ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் அதன் அக ஆற்றலில் ஏற்பட்ட அதிகரிப்பு, அதனுல் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு ஆகிய இரண்டின் கூடுதலுக்குச் சமமாகும்.

இந்தச் சமன்பாடு பற்றிக் கீழ்க்கண்டவை குறிப்பிடத் தக்கன.

1. அமைப்பு தனித்தது (isolated) என்று கொண்டால் அது சூழலில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெறுவதுமில்லை. சூழலுக்கு வெப்பத்தை வழங்குவதும் இல்லை. எனவே இப்படிப்பட்ட அமைப்பில் ஏற்படும் செயல்முறைகள் வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல் முறைகள் (adiabatic process) எனப்படும். இந்தச் செயல் முறைகளில் $\triangle Q = 0$ எனவே சமன்பாடு 2.2

$$dQ = dE + W = 0$$

அல்லது

$$dW = -dE \qquad \text{......(2.3)}$$

ஆகையால் ஒரு தனித்த அமைப்பால் செய்யப்படும் செயலின் அளவு அந்த அமைப்பின் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் குறைவுக்குச் சமம். இதிலிருந்து அக ஆற்றல் என்பது அமைப்பின் ஒரு பண்பு என்பதும், இந்தப் பண்பின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அமைப்பால் செய்யப்படும் அல்லது அமைப்பின் மீது செய்யப்படும் செயலின் அளவைக்கொண்டு தீர்மானிக்கலாம் என்பதும் தெளிவாகிறது.

2. ஓர் அமைப்பில் நிகழும் செயல்முறை, சுற்றுச் செயல் முறை (cyclic process) என்று கொண்டால் அதில் $\oint dE = 0$ எனவே சமன்பாடு 2.2

$$\oint dQ = \oint dE + \oint dW$$

அல்லது

$$\oint dQ = \oint dW \qquad \text{......(2.4)}$$

ஆகையால் ஓர் அமைப்பில் நிகழும் சுற்றுச் செயல் முறையில் பெறப்படும் செயலில் செலவிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவிற்குச் சமம் என்று அறிகிறோம்.

3. அமைப்பு தனித்ததல்ல என்றும், சூழலுடன் வெப்பத்தைப் பரிமாறிக் கொள்ளக்கூடியது என்றும், அது சூழலில் இருந்து (dQ) வெப்பத்தை ஏற்று, செயலினைச் (dW) செய்வதாகவும் கொண்டால் சமன்பாடு 2.2 பின்வருவதாகிறது.

$$dQ = dE + dW$$

அல்லது

$$dE = dQ - dW \qquad \ldots\ldots(2{\cdot}5)$$

இதில் சூழல் dQ அளவுள்ள வெப்பத்தை அமைப்பிற்கு வழங்குகிறது. அமைப்பு dW அளவுள்ள செயலைச் செய்கிறது. எனவே சூழலைப் பொருத்தவரை சமன்பாடு 2.2

$$-dQ = dE' - dW$$

அல்லது

$$dE' = -\Delta Q + \Delta W$$

$$= -(\Delta Q - \Delta W) \qquad \ldots\ldots(2.6)$$

இதில் dE′ என்பது சூழலின் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம். சமன்பாடுகள் 2.5, 2.6 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$dE = -dE'$$

எனவே அமைப்பின் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு, சூழலின் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் குறைவிற்குச் சமம். இதனால்

$$dE + dE' = 0$$

2.8 dE முற்றிலும் நிறை நுண்ணெண்

ஒரு சுற்றுச் செயல் முறையைக் கருதுக. இதில் ஓர் அமைப்பு நிலை Aயில் இருந்து நிலை Bக்கு மாறி மீண்டும் நிலை Aக்கு மாறுவதாகக் கொள்க.

இப்படி A யிலிருந்து B க்கு நிகழ்ந்த மாற்றத்தில் (தடம் I ன் வழியாக) ஏற்பட்ட அக ஆற்றல் மாற்றம் $\triangle E_1$ என்றும், B யிலிருந்து A க்கு நிகழ்ந்த மாற்றத்தில் (தடம் II ன் வழியாக) ஏற்பட்ட அக ஆற்றல் மாற்றம் $\triangle E_2$ என்றும் கொள்க.

அமைப்பு மீண்டும் பழைய நிலைக்குத் திரும்பி இருப்பினும் இரண்டு தடங்களிலும் நிகழ்ந்த செயல் முறைகளில் ஏற்பட்ட அக ஆற்றல் மாற்றங்கள் சமம். இல்லையெனின் (அதாவது $\triangle E_1 \neq \triangle E_2$) அமைப்பின் அக ஆற்றல் முன்பு இருந்ததைவிட கூடியோ அல்லது குறைந்தோ இருக்க வேண்டும். அதாவது

$$\triangle E_1 \neq \triangle E_2$$

இதனால்

$$\triangle E_{A \to A} \neq 0$$

எனவே

$$\oint dE \neq 0$$

ஆனால் உண்மையில் ஒரு சுற்றுச் செயல்முறை எப்படி நிகழினும் அக ஆற்றலில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. எனவே

$$\triangle E_1 = \triangle E_2$$

அல்லது

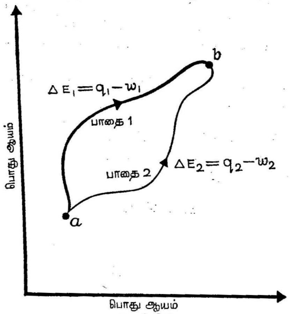
$$\triangle E_1 - \triangle E_2 = 0$$

எனவே

$$\triangle E_{A \to A} = 0$$

இப்படி ஒரு செயல்முறையில் ஏற்படும் அக ஆற்றல் மாற்றம் அந்தச் செயல்முறையின் துவக்க இறுதி நிலைகளைப் பொருத்ததே அன்றி செயல்முறை நிகழும் தடத்தைப் பொருத்தது அல்ல. அதாவது dE ஒரு முற்றிலும் சரியான நிறை நுண்ணெண்.

(ΔE தடத்தைப் பொருத்ததல்ல)



படம் 2.1

2. 9 Dq, DW ஆகியன நிறை நுண்ணெண்கள் அல்ல.

ஓர் அமைப்பு A என்ற நிலையில் இருந்து B என்ற நிலைக்கு பல்வேறுபட்ட தடங்களின் வழியாக மாறலாம் எனினும் இந்த மாற்றத்தில் ஏற்படும் அக ஆற்றல் மாற்றம் மாருதிருக்கிறது. ஆனால் வெப்பத்தின் அளவும், செயலின் அளவும் மாறுகின்றன. இவை இரண்டும் அக ஆற்றல் மாற்றம் போன்று துவக்க, இறுதி நிலைகளைப் பொருத்து அமைவதில்லை. தடத்தைப் பொருந்து அமைகின்றன.

இதனைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் இருந்து அறியலாம்.

1. எடை வீழ்த்தல் :—

படம் 2.2ல் சித்தரித்துள்ளபடி ஓர் எடையினை அதன் துவக்க நிலை 'a'யில் இருந்து இறுதிநிலை 'b'க்கு இரண்டு வழிகளில் விழச் செய்யலாம்

(i) ஒரு கப்பி (Pulley)யின் வழியாக எடையை ஒரு சிறிய எடையுடன் இணைத்து பின் 'a' யிலிருந்து 'b'யை எய்தச் செய்யலாம். இதில் வெப்ப மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை.

$$q = 0$$

ஆனால் இணைக்கப்பட்ட சிறிய எடை உயர்த்தப்படுகிறது. அதாவது இந்த நிகழ்ச்சியில் செயல் செய்யப்படுகிறது.

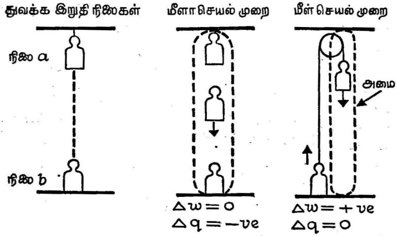
w = மிகை மதிப்பு (Positive)

(ii) எடையை நேரடியாகக் கீழே விழ விடலாம். இதில் எந்த செயலும் செய்யப்படுவதில்லை. மாறாக எடை தரையில் விழுவதால் ஏற்படும் தாக்குதலில் வெப்பம் வெளியாகிறது. இப்படி இந்த வழியில் நிகழும் மாற்றத்தில்

w = o

q = மிகை மதிப்பு

இரண்டு செயல் முறைகளின் துவக்க, இறுதி நிலைகள் ஒன்றே. எனவே முதல் விதிப்படி இரண்டு செயல் முறைகளிலும் ஏற்பட்ட W மதிப்புகள் சமமாக இருக்க வேண்டும். என்று எதிர்பார்த்தல் இயல்பே. ஆனால் முதல் தடத்தில் நிகழ்ந்த செயல்முறையில் q = o; W = நேர் மதிப்பு உடையது ஆனால் இரண்டாவது தடத்தில் நிகழ்ந்த செயல்முறையில் q = நேர் மதிப்பு உடையது. W = O



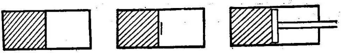
படம் 2.2

2. வாயு விரிவடைதல்

இரு அறைகளால் ஆன ஓர் உருளைக் கலனின் ஓர் அறை வாயு நிரம்பியும், மறு அறை வெற்றிடமாகவும் இருக்கும் நிலையினைத் தொடக்க நிலை (a) என்க.

ஓர் அறையிலுள்ள வாயு விரிவடைந்து மறு அறையி லும் நிறைந்து இருக்கும் நிலை இறுதி நிலை (b) என்க. தொடக்க நிலையிலிருந்து இறுதி நிலைக்கான மாற்றம் பல வழி களில் நிகழலாம். அவைகளில் இரண்டினைக் கருதுக.

நிலை



படம் 2.3

(i) உருளைக்கலனை இரு அறைகளாகப் பிரிக்கும் பிரிப்புச் சுவரில் உள்ள திறப்பினைத் திறப்பின் வாயு மறு அறையிலும் சென்று நிரம்புகிறது. இந்த செயல் முறையில், வாயு செயல் எதையும் செய்வதில்லை. வாயு நல்லியல் வாயுவாக இருப்பின் இந்த செயல் முறையில் வெப்பம் ஏற்கப்படுவதும் இல்லை. இழக்கப்படுவதும் இல்லை. அதாவது இந்த செயல் முறையில்

$$w = 0$$

$$q = 0$$

(ii) உருளைக்கலனை இரு அறைகளாகப் பிரிப்பது ஒரு பிஸ்டன் என்று கொண்டால் வாயு பிஸ்டனை வெளிநோக்கித் தள்ளிவிட்டு கலன் முழுவதும் நிரம்புகிறது. இந்தச் செயல் முறையில் வாயு பிஸ்டனைத் தள்ளுகிறது. அதாவது சூழலின் மீது ஒரு செயலினைச் செய்கிறது இதனுல் வெப்பநிலை குறை கிறது. வெப்பநிலை குறையாது இருக்க வேண்டும் என்றுல் செய்யப்பட்ட செயலிற்குச் சமமான அளவுள்ள வெப்பம் கல னிற்கு வழங்கப்பட வேண்டும். எனவே இச் செயல்முறையில்

$$w = \text{மிகை மதிப்பு}$$

$$q = \text{மிகை மதிப்பு}$$

3. வேதிச் செயல் முறை

நீர், H_2, cl_2 ஆகிய மூன்றையும் இரண்டு வழிகளில் (படம் 2.4) நீரில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமில கரைசலாக் கலாம்.

(i) ஹைட்ரஜனையும், குளோரினையும் வினைபுரியச் செய்து கிடைக்கும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடை நீரில் கரைத்து

ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலை உருவாக்கலாம் இதன் இரண்டு படிகளிலும் வெப்பம் வெளியாகிறது. எனவே Dqயின் மதிப்பு மிகை மதிப்பாகவும், மிகுதியாகவும் உள்ளது. இந்த செயல் முறையில் மிக மிகச் சிறிதளவே செயல் செய்யப்படுகிறது. எனவே,

$$w = o$$

$Q =$ மிகை மதிப்பு.

(ii) நீரில் கீழ்க்காணும் வினைகளில் உள்ளதுபோல் ஹைட்ரஜனிலிருந்து எலக்ட்ரானை நீங்கும்படி செய்து குளோரின் எலக்ட்ரானைப் பெறும்படி செய்யலாம்.

$$H_2 \ldots\ldots\ldots \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

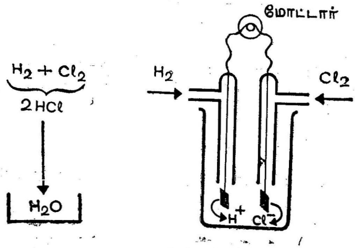
$$2e^- + cl_2 \rightarrow 2cl^-$$

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2cl^-$$

நிகர வினை நீரில் நிகழ்வதால் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசல் உருவாகிறது. இந்த வகை வினைகளை மின்வேதிக் கலன்களில் (electrochemical cells) நிகழச் செய்து உருவாகும் எலக்ட்ரான் ஓட்டத்தைப் பயன்படுத்தி செயல்களைச் செய்யலாம் இந்தச் செயல்முறையில் அமைப்பு ஏராளமான செயலினைச் செய்கிறது. இந்த வினையில் சிறிதளவு வெப்பமும் வெளியிடப்படுகிறது. எனவே,

$q =$ மிகை மதிப்பு

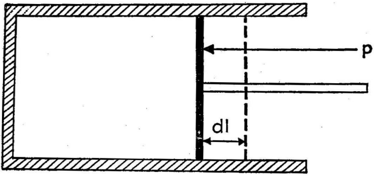
$w =$ மிகை மதிப்பு (positive)



படம் 2.4

2-10. அழுத்தம் - பருமன் வகையான செயல்

உராய்வும், எடையும் இல்லாத (frictionless and weightless) பிஸ்டன் பொருத்தப்பட்ட குறுக்கு வெட்டுப் பரப்பு A உடைய ஒரு உருளைக் கலனைக் (cylinder) கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கலனில் உள்ள வாயு வெளியிலிருந்து பிஸ்டனை உள் நோக்கி அழுத்தும் P என்ற அழுத்தத்திற்கு (opposing force) எதிராக விரிவடைவதாகவும் கருதுக.



படம் 2.5

இப்படி வாயு விரிவடைவதால் பிஸ்டன் வலது பக்கம் நோக்கி கழி நுண் அளவு (infinitesimal amount), dl, நகர்கிறது. இந்த மாற்றத்தில் நிகழ்ந்த செயலின் அளவு

$$Dw = \text{விசை} \times \text{தூரம்}$$

$$= f\,dl$$

இதில் f என்பது விசை. இது அழுத்தம், பரப்பு ஆகிய இரண்டின் பெருக்கற் பலனுக்குச் சமம் அதாவது f = அழுத்தம் (P) × பரப்பு (A) எனவே,

$$Dw = pA.\,dl$$

இதில் A.dl என்பது பரப்பு × தூரம் ஆகும். இது பிஸ்டன் நகர்வதால் தூர்த்துத் தடவப்பட்ட (swept out) பருமன் (dV)க்கு சமம் ஆகும். எனவே

$$Dw = pdV \qquad \text{.........(2.7)}$$

இந்த சமன் பாட்டை V_1, V_2 என்ற இரண்டை எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின்

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad ...(2.8)$$

எதிர் அழுத்தம் மாறுததாக இருப்பின்

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$= P (V_2 - V_1)$$

$$= P \Delta V \quad ......(2.9)$$

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு மோல் அளவுள்ள நீர் 100°Cல், 1 வளி அழுத்தத்தில் ஆவியாக்கப்படுகிறது. நீர் ஆவியாதலின் வெப்பம் 9720 கலோரி / மோல் Q, W, ΔE ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$$Q = 9720 \text{ கலோரி. மோல்}^{-1}$$

$$W = P \Delta Y = P (V_2 - V_1)$$

இதில் V_2 என்பது 100°Cல் 1 மோல் அளவுள்ள நீராவியின் பருமன். எனவே,

$$V_2 = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(1)\ (0.08205)\ (373)}{(1)}$$

$$= 30.6 \text{ லிட்டர்}$$

ஒரு மோல் நீரின் பருமன் (V_1) 0.018 லிட்டர் இந்த மதிப்பினை (V_1) 1 மோல் நீராவியின் பருமனுடன் (V_2) 30.6 லிட்டர் ஒப்பிடின் முன்னது தள்ளத்தக்கது ஆகும். அதாவது $V_2 - V_1 \simeq V_2$ எனவே

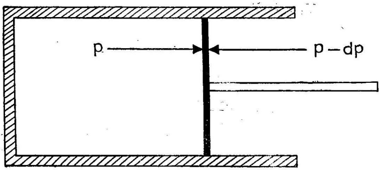
$$W = P(V_2 - V_1)$$
$$\simeq PV_2$$
$$\simeq RT$$
$$\simeq 1.987 \times 373$$
$= 742$ கலோரி.

100°C வெப்ப நிலையில் நீராவி ஒரு நல்லியல் வாயுபோன்ற நடத்தை உடையது என்று கொண்டால்

$$\Delta E = Q - W$$
$$= 9720 - 742$$
$= 8978$ கலோரி.

2.11. ஒரு மீள் செயல் முறையில் செயல்

சமன்பாடு 2.8ன்படி Pயின் மதிப்பு (எதிர் அழுத்தத்தின் அளவு) எவ்வளவுக் கெவ்வளவு அதிகமாக உள்ளதோ அவ் வளவுக்கவ்வளவு Wன் மதிப்பு (செயலின் அளவு) அதிகமாக இருக்கும் என்பது தெளிவாகிறது. எனவே வாயு விரிவடையும் போது அதிக செயல் செய்யப்பட வேண்டுமெனின் எதிர் அழுத்தம் Pயின் மதிப்பு வாயுவின் அழுத்தத்தைவிட கழிநுண் அளவே குறைவாக இருக்கவேண்டும். இப்படி இருப்பின் நிகழும் செயல்முறை ஒரு மீள் செயல் முறை (reversible process) ஆகும். இது மீப்பெறும் செயல் (maximum work) ஒரு மீள் செயல் முறையில் கிடைக்கிறது என்பதைச் சுட்டுகிறது.



படம் 2.6

ஒரு வாயு மீள் முறையில் விரிவடைய வாயுவின் அழுத்தத்தைவிட கழிநுண் அளவு குறைவாக இருக்கும் வகையில் எதிர் அழுத்தம் தொடர்ந்து மாறிக்கொண்டே இருக்க வேண்டும்.

இப்பொழுது

$$W\ (\text{மீப்பெரும்}) = \int_{V_1}^{V_2} (P - dp)\, dv$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} Pdv - dp.\ dv$$

dp. dv பெருக்கத்தின் அளவு மிகமிகக் குறைவு இதனைப் புறக் கணிப்பின்

$$W\ \text{மீப்பெரும்} = \int_{V_1}^{V_2} Pdv$$

இந்தச் செயல்முறை மாருத வெப்ப நிலையில் நிகழும் பெருக்கம் (expansion) (அதாவது வெப்ப நிலை மாருப் பெருக்கம்) என்றும், இதில் ஈடுபடும் வாயு ஒரு நல்லியல் வாயு என்றும் கொண்டால் அழுத்தம் pக்குப் பதிலாக $\frac{nRT}{v}$ யை பதிலீடு செய்யலாம். இதனுல்

$$W\ \text{மீப்பெரும்} = nRT \int_{V_1}^{V^2} \frac{dv}{v}$$

$$= nRT \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$$

$$= 2.303\ nRT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad \dots (2.10)$$

பாயிலின் விதிப்படி

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

எனவே $\frac{V_2}{V_1}$ ன் இந்த மதிப்பினை சமன்பாடு 2.10ல் பிரதியிட்டால்

$$W \text{ மீப்பெரும்} = 2.303\, nRT \log\left[\frac{P_1}{P_2}\right] \quad \ldots \quad (2.11)$$

எனவே ஒரு மீள் முறையில் நிகழும் வெப்ப நிலை மாறுப் பெருக்கத்தில் கிடைக்கும் செயலின் அளவு.

$$W \text{ மீப்பெரும்} = nRT \ln\left[\frac{V_2}{V_1}\right] = nRT \ln\left[\frac{P_1}{P_2}\right]$$

இதில் மீள் முறை என்பதைக் குறிக்க W மீப் பெரும் என்பதற்குப் பதில் W மீள் என்றும் குறிக்கலாம். எனவே,

$$W \text{ மீள்} = RT \ln\frac{V_2}{V_1} = RT \ln\frac{P_1}{P_2} \text{ மோல்}^{-1}$$

மீள் முறையில் பெறப்படும் செயலின் அளவு மீப் பெரும் (maximum) அளவாகும். இது மீளா செயல் முறையில் பெறப்படும் செயலின் அளவிலும் அதிகம். இதனைக் கீழ்க்காணும்படி தெளிவாக்கலாம்.

பருமன் V_2 ஆக இருக்கையில் இருக்கும் அழுத்தும் P_2ன் அளவிற்கு பிஸ்டன் மீது அழுத்தும் எதிர் அழுத்தம் உடனடியாகக் குறைக்கப்படுவதாகக் கொள்க. இதனால் பருமன் V_1ல் இருந்து V_2 ஆக உயர்கிறது. வாயுவின் இந்தப் பெருக்கம் எதிர் அழுத்தம் P_2க்கு எதிராக நிகழ்கிறது. இது மீளா செயல் முறை. எனவே இதில் வாயு சூழலின் மீது செய்யும் செயல் W மீளா என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$W \text{ மீளா} = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$= P_2\left[\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1}\right]$$

$$= RT\left[1 - \frac{P_2}{P_1}\right]$$

இப்பொழுது

$$\Delta W \text{ மீள்} - \Delta W \text{ மீளா} = RT \ln\frac{P_1}{P_2} - RT\left[1 - \frac{P_2}{P_1}\right]$$

அழுத்தம் சிறிதளவே மாறும் போது $P_1 - P_2 \simeq 0$. எனவே ΔWமீள்—ΔW மீளா.

$$= RT \frac{P_1 - P_2}{P_2} - RT \left[\frac{P_1 - P_2}{P_1}\right]$$

$$= RT (P_1 - P_2) \left[\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right]$$

$$= \frac{RT (P_1 - P_2)^2}{P_1 \, P_2}$$

= மிகை மதிப்பு

ΔW மீள் $>$ ΔW மீளா.

மாதிரிக் கணக்கு

(1) ஒரு மோல் H_e 25°C வெப்ப நிலையில் 1 லிட்டர் பருமனிலிருந்து 10 லிட்டராக 1வளி அழுத்தமுள்ள மாறு எதிர் விசைக்கு எதிராக வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம் அடைகையில் செய்யப்படும் செயலின் அளவு என்ன?

தீர்வு

நிகழும் பெருக்கம் வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம். முறை மீளா முறை. எனவே செய்யப்படும் செயலின் அளவு

$$\Delta W = P \Delta V$$

$$= P (V_2 - V_1)$$

$$= 1 \; (10 - 1)$$

$= 9$ லிட்டர். வளி அழுத்தம்

1 லிட்டர் வளி அழுத்தம் = 24.2 கலோரி

$\therefore \; \Delta W = 9 \times 24.2$

$= 218$ கலோரி.

(2) 1 மோல் H_e 25°C வெப்ப நிலையில் 1 லிட்டர் பருமனில் இருந்து 10 லிட்டராக மீள் முறையில் வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம் அடைகையில் செய்யப்படும் செயலின் அளவு என்ன?

தீர்வு

நிகழும் பெருக்கம் வெப்ப நிலை மாறாப் பெருக்கம் முறை எனவே செய்யப்படும் செயலின் அளவு

$$\Delta W = 2.303\ RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303 \times 1.987 \times 298 \times \log \frac{10}{1}$$

$$= 1360 \text{ கலோரி.}$$

2.12. மீள் சுற்றுச் செயல் முறையில் செயல்

பகுதி 2.10ல் கண்ட அமைப்பினையே கருதுக. இதில் வாயுவின் அழுத்தம் P_1ல் இருந்து P_2 ஆகக் குறைந்தால் வாயுவின் பருமன் V_1ல் இருந்து V_2 ஆக உயர்ந்தது. இதில் வாயுவால் செய்யப்பட்ட செயல்.

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

இப்பொழுது வாயுவின் அழுத்தம் P_2ல் இருந்து P_1க்கு மிகுவதாகக் கொள்க. இதனால் பருமன் V_2ல் இருந்து V_1க்குக் குறைகிறது. இதில் செய்யப்பட்ட செயல்.

$$W = \int_{V_2}^{V_1} PdV$$

$$= RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

இப்படி செயலின் அளவு ஒன்றாக உள்ளது, குறிமட்டுமே வேறாக உள்ளது. இந்த இரண்டையும் (அதாவது பெருக்கம், சுருக்கம்) இணைத்துக் காணின் நிகழ்ந்தது ஒரு சுற்றுச் செயல் முறை ஆகும். இதில் நிகழ்ந்த மொத்த செயல்

$$\Sigma W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} - RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.$$

எனவே ஒரு வெப்ப நிலை மாறு மீள் சுற்றுச் செயல் முறையில் (isothermal reversible cycle process).

$$\oint dw = O$$

2.13. சில மாற்றங்களில் செயலைக் கணக்கிடல்

1. வாயு விரிவடைதல்.

ஓர் அமைப்பில் உள்ள வாயுவின் பருமன் V_1 இருந்து V_2 ஆகப் பெருக்கம் அடையும்போது செய்யப்படும் செயலின் அளவு

$$W = {}_{V_1}\int^{V_2} PdV$$

இதனைப் பகுதி 2.10ல் கண்டோம். அமைப்பில் உள்ள வாயு ஒரு மோல் அளவுள்ள நல்லியில் வாயு என்றும் விரிவடைதல் மாறுத வெப்ப நிலையில் (T°K) நிகழ்வதாகவும் கருதின்

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

மாறுக அமைப்பில் ஒரு மோல் அளவுள்ள இயல்பு வாயு (real gas) இருப்பதாகவும், அது மீள் முறையில் வெப்ப நிலை மாறுப் பெருக்கம் அடைவதாகவும் கருதுக. வாண்டர் வாலின் சமன்பாடின்படி.

$$\left(P + \frac{a}{V_2} \right) (V-b) = RT$$

எனவே

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V_2}$$

நிகழ்ந்த செயல் முறையில் செயல்

$$W = {}_{V_1}\int^{V_2} Pdv$$

மேலே கண்ட Pயின் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்

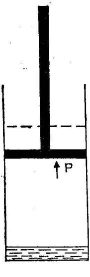
$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dv$$

$$= \left[RT \ln (V - b) + \frac{a}{V} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \quad \ldots (2.12$$

2. ஒரு நீர்மம் ஆவியாதல்.

உராய்வில்லாத பிஸ்டன் பொருத்தப்பட்ட ஓர் உருளைக் கலனில் மாருத வெப்ப நிலையில் ஒரு நீர்மம் அதனுடைய ஆவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும் அமைப்பினைக் கருதுக (படம் 2.7) வெப்பநிலை மாருதது. ஆதலின் ஆவி அழுத்தம் (P) மாருதது ஆகும்.



படம் 2.7

இப்பொழுது பிஸ்டனைச் சிறிது மேல் நோக்கித் தூக்குவதாகக் கொள்க. உள் உள்ள ஆவி, அழுத்தத்தைக் குறையாது காக்க வேண்டி, கலனில் உள்ள நீர்மத்தில் சிறிதளவு ஆவியாகிறது இப்படி ஆவியான நீர்மத்தின் பருமன் Vl என்றும் உண்டான ஆவியின் பருமன் Vg என்றும் கொண்டால் ஏற்பட்ட பருமப் பெருக்கம்.

$$\Delta V = Vg - Vl$$

இந்தப் பருமப் பெருக்கம் மாருத எதிர் அழுத்தம் Pக்கு எதிராக நிகழ்ந்தது. எனவே செய்யப்பட்ட செயல்

$$W = P\Delta V = P(Vg - Vl) \ldots \ldots \quad (2 \cdot 13)$$

பெரும்பாலானவற்றில் (வரம்பு வெப்ப நிலைக்கு மிகமிகக் குறைவான வெப்பநிலைகளே ஆவியின் பருமனுடன் (Vg) ஒப்பிடுகையில் நீர்மத்தின் பருமன் (Vl) தள்ளத்

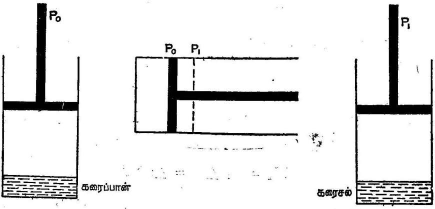
தக்கது ஆகும் மேலும் ஆவி நல்லியல் வாயு சமன்பாட்டிற்குக் கட்டுப்படக்கூடியதாயின்

$$W = PVg = P \frac{RT}{P} = RT\ldots\ldots(2{\cdot}14)$$

இது ஒரு மோலுக்கானது,

3. ஒரு கரைசலுடன் கரைப்பானைச் சேர்த்தல்.

ஒரு கரைசலுடன் கரைப்பானை சாதாரணமாகச் சேர்ப்பின் ஏதாவது ஓர் அளவுள்ள செயல் (work) கிடைக்கலாம். ஆனால் இம்முறை மீளா செயல்முறை ஆகும். எனவே இதனால் கிடைக்கும் செயலின் அளவு மீப்பெரும் அளவாக இருத்தல் இயலாது. மாறாகக் கரைப்பானை மீள் முறையில் கரைசலுடன் கீழ்க்காணும் வகையில் சேர்க்கலாம். இதில் கிடைக்கும் செயலின் அளவு மீப்பெரும் அளவாக இருக்கும்.



படம் 2-8.

பிஸ்டன் பொருத்தப்பட்ட இரண்டு உருளைக் கலனைக் கருதுக. இவைகளில் ஒன்றில் தூய கரைப்பான் அதன் ஆவியுடன் சமநிலையில் இருப்பதாகவும், மற்றொன்றில் கரைசல் கரைப்பானின் ஆவியுடன் சமநிலையில் இருப்பதாகவும் கொள்க இரண்டு கலன்களும் ஒரே வெப்பநிலையில் (T·K) இருப்பதாகவும் கொள்க. கரைப்பானின் மீதுள்ள ஆவி அழுத்தம் P_0

என்றும் கரைசலின் மீதுள்ள ஆவி அழுத்தம் P_1 என்றும் கொண்டால்

$$P_0 > P_1$$

இப்பொழுது Δx மோல் அளவுள்ள தூய கரைப்பான் அதே வெப்பநிலையில் ($T \cdot K$) மீள் முறையில் ஆவியாவதாகக் கொள்க. இதில் நிகழும் செயலின் அளவு (W_1) சமன்பாடு 2.14ன் படி

$$W_1 = P_0 \Delta V = \Delta x RT$$

இப்பொழுது Δx மோல் அளவுள்ள ஆவி உருளைக்கலனிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்பட்டு அழுத்தம் P_1 ஆக மாறும் வரை வெப்பநிலை மாரு மீள்பெருக்கத்திற்கு உள்ளாக்கப்படுவதாகக் கருதுக. ஆவி நல்லியல் வாயுவின் நடத்தை உடையது என்று கொண்டால் இந்த செயல்முறையில் செய்யப்படும் செயலின் அளவு

$$W_2 = \Delta x \, RT \ln \frac{P_0}{P_1}$$

இப்பொழுது ஆவியின் அழுத்தம் P_1. இதனைக் கரைசல் உள்ள கலனினுள் புகுத்தி மீள் முறையில் Δx மோல் ஆவி கரைசலினுள் குளிர்ந்து கரைப்பானுகும் வரை பிஸ்டனைக் கீழ் நோக்கி அமுக்கப் படுவதாகக் கொள்க. இதில் நடைபெறும் செயல் ஆவியாதலில் நடந்த செயலை அளவால் ஒத்துள்ளது குறியால் மட்டும் முரண்பட்டுள்ளது. இது

$$W_3 = P_1 \Delta V = \Delta x RT$$

எனவே Δx மோல் கரைப்பானைக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் ஏற்பட்ட நிகரச் செயல்

$$\Delta W = \Delta x RT + \Delta x RT \ln \frac{P_0}{P_1} - \Delta x RT$$

$$= \Delta x \, RT \ln \frac{P_0}{P_1}$$

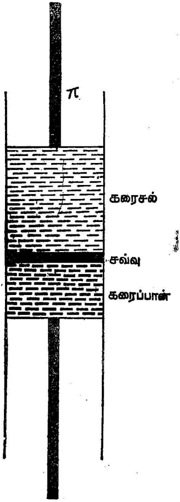
இப்படி சிறிதளவு கரைப்பானைச் சேர்ப்பதால் கரைசலின்செறிவு குறிப்பிடும் அளவிற்கு மாறுவதில்லை. இதுபோல் மிக அதிகப்

பருமன் உள்ள கரைசலுடன் ஒரு மோல் அளவுள்ள கரைப் பானைச் சேர்ப்பினும் கரைசலின் செறிவு குறிப்பிடத்தக்க அளவு மாறுவதில்லை. எனவே இந்த செயல் முறையில்செயலின் அளவு

$$W = RT \ \ln \frac{P_0}{P_1} \quad \text{... (2.15)}$$

கரைசலுடன் கரைப்பானைச் சேர்ப்பதுபோல் மிகுந்த செறிவுள்ள கரைசலுடன் (செறிவு C_2, ஆவி அழுத்தம் P_2) குறைந்த செறிவுள்ள கரைசலை (செறிவுC_1, ஆவிஅழுத்தம்P_1) சேர்த்து கரைசலை நீர்க்கலாம். இந்த மீள் செயல் முறையில் கிடைக்கும் நிகர செயல் (net work)

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{... (2.16)}$$



படம் 2.9

4. ஒரு கரைசலை நீர்த்தல்

அதிக செறிவுள்ள கரைசலை குறைந்த செறிவுள்ள கரைசலாக மாற்ற செய்யப்படும் நீர்த்தலில் பெறப்படும் செயலின் அளவினைக் கருதலாம். இதற்காக படம் 2.9 ல் சித்தரிக்கபட்டுள்ள அமைப்பு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஒரு கூறு புகவிடும். சவ்வினால் (semi permeable memberane) இரு பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்ட, இரு புறமும் திறந்த உருளைக்கலனின் ஒரு பகுதியில் கரைசலும் (செறிவு C_1) மறு பகுதியில் தூய கரைப் பானும் வைக்கப்பட்டு இரு புறமும் இரு பிஸ்டன்கள் பொருத்தப் பட்டுள்ளதாகக் கருதுக.

அமைப்பின் வெப்ப நிலை (T°k) மாறாது உள்ளது என்றும், கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (osmotic pressure) π என்றும் கொள்க. இப்பொழுது பிஸ்டன் ஏற்படுத்தும் அழுத்தம் π, சவ்வூடு பரவலைத் தடுக்கப் போதுமானதாகும். இப்பொழுது பிஸ்டன் ஏற்படுத்தும் அழுத்தம் சிறிது குறைக்கப்பட்டால் கிறிதளவு கரைப்பான் கரைசலுக்குள்

சவ்வின் வழியாகப் புகுகிறது. இப்படி அழுத்தத்தை தொடர்ந்து கழிநுண் அளவுகளில் குறைத்து $\triangle V$ மி.லி. அளவுள்ள கரைப்பானைக் கரைசலினுள் புகச்செய்தால் கரைசலின் செறிவு C_2 ஆகவும், சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் π' ஆகவும் குறைகின்றன. இந்தச் செயல் முறையில் அமைப்பால் செய்யப்பட்ட செயல்

$$W = \int_{C_1}^{C_2} \pi dv$$

செறிவு $C = \frac{1}{V}$ அதாவது $dc = -\frac{1}{V^2} dv$

$$= -C^2 dv.$$

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் $\pi = CRT$. எனவே

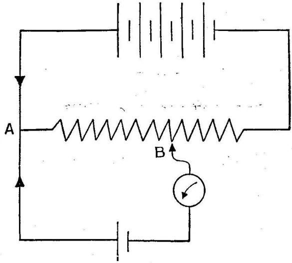
$$W = \int_{C^1}^{C^2} CRT\left(-\frac{1}{C^2}\right) dc$$

$$= -RT \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C}$$

$$RT \ln\frac{C_1}{C_2} \qquad \text{...... (2.17)}$$

5. மின் இறக்கம்

வோல்டா மின்கலம் ஒன்று ஒரு முழுச்சுற்றில் (complete circuit) இணைக்கப்பட்டால் செயலினைச் செய்வதற்கான மின்



படம் 2.10

சாரத்தை வழங்குகிறது. இந்த செயல் முறையில் மின்கலம் தன் மின்னூட்டத்தை (charge) இழக்கிறது. இப்படி மின்

கலம் தொடர்ந்து கழிநுண் அளவுகளில் மின்னூட்டத்தை இழப்பின் மீப்பெரும் அளவு செயல் செய்யப்படுகிறது. இதனைப் பின்வருமாறு அறியலாம்.

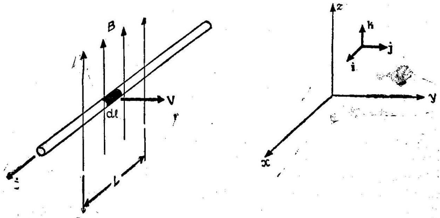
ஒரு மின்னழுத்தமானியை (Potentio-meter) A, B என்ற தொடு புள்ளிகளுக்கு இடையேயான மின்னழுத்த வேறுபாடு மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையை விட கழிநுண் அளவே குறைவாக இருக்கும் வகையில் மின் கலத்துடன் இணைத்து மின் கலம் மின்னூட்டத்தை இழக்குமாறு செய்யவேண்டும். இப்பொழுது மின்கலம் மீப்பெரும் மின் விசையை மீறி மின்னூட்டத்தை இழக்கிறது. இதனால் மின்கலத்தால் செய்யப்படும் செயலின் அளவு மீப்பெரும் அளவாக இருக்கும். இப்படி மிக நுண்ணளவு மின்னூட்டத்தை இழக்கையில் செய்யப்படும் மின் செயலின் அளவு (மின் இயக்கு விசை E, மாறுதிருக்கையில்) E. $\triangle Z$ ஆகும். இதில் $\triangle Z$ என்பது பெறப்பட்ட மின்சாரத்தின் அளவாகும். இப்படி ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள மின்சாரம் மின்கலத்தில் இருந்து நீக்கப்படுகையில் செய்யப்படும் செயல்

$$W = \int_{Z_1}^{Z_2} E.dz$$

இதில் மின் இயக்கு விசை (E) வோல்ட் அலகிலும், Z கூலம் அலகிலும் இயம்பப்படுகின்றன. எனவே செயலின் அளவு ஜூல் அலகில் இருக்கும்.

6. காந்தமாக்கல்

ஒரு காந்தப் புலத்தின் (B) வழியாக v என்ற திசை வேகத்துடன் படம் 2.11 ல் காட்டியுள்ளபடி ஒரு கடத்தி நகர்வதாகக் கொள்க.



படம் 2.11

காந்த புலத்தில் இடப்பட்ட ஒரு நகரும் கடத்தியின் மீது ஏற்படும் விசை

$$F = qv \times B \quad \ldots (2.18)$$

இந்த விசை உண்மையில் கடத்தியில் உள்ள மின் சுமைகளை (charges) இடப்பெயர்ச்சி செய்யக்கூடியது. இதனால் இது காட்டப்பட்டுள்ள திசையில் மின்னோட்டத்தையும் ஏற்படுத்தக்கூடியது. இப்படி மின்னோட்டத்தின் திசையில் நிகழும் மின்சுமைகளின் நகர்ச்சி ஒரு தடுத்து நிறுத்தும் விசையை உருவாக்குகிறது. இது கடத்தியின் மீது செயல்படுகிறது. எனவே ஒரு குறிப்பிட்ட நீளமுள்ள (dL) கடத்திக்கு

$$q\,v = \int i\,dT\,\frac{dL}{dT} = \int i\ dL \quad \ldots (2.19)$$

இதில் மின்னோட்டம் என்பது மின் சுமை மாற்ற வீதத்தையும் dT என்பது சிறிய நேர அளவையும் குறிக்கின்றன. சமன்பாடு 2.19 யை சமன்பாடு 2.18 ல் பிரதியிட்டால்

$$F = {}_{O}\int^{L} i.\,dl \times B = -\,iBLj \quad \ldots (2.10)$$

எனவே செயல்படும் செயலின் வீதம்

$$W = Fv = \left({}_{O}\int^{L} i\,dl \times B\right)v.$$

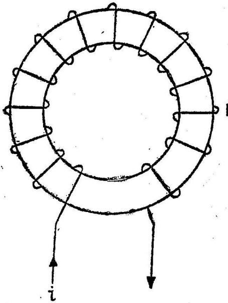
படம் 2.11 ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள ஆயங்களைக் கருதின் இது கீழ்க்காண்பதாகிறது.

$$W = -(iBLj)\,(Vj) = iLBv \quad \ldots (2.21)$$

இந்த எடுத்துக்காட்டில் மின் சுமைகளின் தொகுப்பாகிய கடத்தியை நாம் வெப்ப இயக்கவியல் அமைப்பு என்று கருதுகிறோம். காந்தப்புலன் கடத்தியின் மீது செய்யும் செயலைக் கணக்கிடுகிறோம். சமன்பாடு 2.20 குறிக்கும் விசை புலனால் கடத்தியின் மீது ஏற்படுத்தப்படும் தடுத்து நிறுத்தும் விசையாகும். எனவே காந்தப் புலனில் கடத்தியை நகரச் செய்ய நாம் இந்தத் தடுத்து நிறுத்தும் விசைக்கு சமமான ஆனால் எதிர் எதிர் திசையில் செயல்படும் விசையை வெளியிலிருந்து செலுத்த வேண்டும். இப்படிச் செலுத்தப்படும் வெளி விசையினால் (external force) கடத்தியின் மீது செயல்படும் செயலின் அளவு

$$W = +\,iLBv \quad \ldots (2.22)$$

மின் காந்தச்செயல் உருவாகும் மற்றொரு அமைப்பு படம் 2.12ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் கருதப்படும் முடிவில் சுருள்வட்டத்தின் (toroidal ring) குறுக்குவெட்டுப்பரப்புAஎன்க சுற்றளவு நீளம் L என்க. காந்தப் பாயத்தின் (magnetic flux.) செறிவு B என்றும் சுற்றுக்களின் எண்ணிக்கை W என்றும் மின்னோட்டம் i என்றும் கொள்க. இப்பொழுது நாம் மின் சுற்றுகளில் மின்சாரம் காந்தமாக மாற்றப்படுகையில் செய்ய படும் செயலின்வினைக் கணக்கிடவேண்டும்.



படம் 2.12

பாரடேயின் மின் காந்தத் தூண்டல் விதிப்படி தூண்டப் படும் மின் இயக்கு விசையின் அளவு

$$E = W\frac{d(BA)}{dT} \quad \text{... (2.24)}$$

இந்த dT நேரத்தில் செய்யப்படும் செயலின் அளவு

$$dW = Ei\,dT = NA\,i\,dB$$

காந்தச் செறிவு H

$$H = \frac{Ni}{L}$$

ஆகையால்

$$dW = ALHdB \quad \text{... (2.23)}$$

இதில் AL என்பது சுருளின் (coil) மொத்த பருமனைக் குறிக்கிறது எனவே செயல்

$$dW = VHdB \quad \ldots (2.25)$$

இதில் செயலினை உருவாக்கும் விசை என்பது சுருளின் பின்னோக்கு மின் இயக்கு விசையை மீறத் தேவையான விசையாகும். இதில் செயல் முடிவில் சுருள் வட்டத்தைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. எனினும் இம்முறை நீண்ட மெல்லிய சீரான குறுக்கு வெட்டுப் பரப்புள்ள சுருள்களுக்கும் பொருந்துகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

10 ஆம்பியர் மின்னோட்டத்தைச் சுமந்து செல்லும் ஒரு அடி நீளமுள்ள கடத்தி (1 ft conductor) 1 வெப்பர் 1 மீட்டர் ^{2} காந்தப்பாயம் வழியாக நகர்கிறது. காந்தப்புலமும் கடத்தியும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக உள்ளன. கடத்தியை நகர்த்தத் தேவையான விசையைக் கணக்கிடுக— திசைவேகம் 15 அடி / செகண்டு என்றால் செயல் செய்யப்படும் விகிதம் என்ன?

தீர்வு

அனைத்து அளவுகளையும் தொடர்புடைய அலகுகளில் மாற்ற வேண்டும். இந்த மாதிரியைத் தீர்க்க எளிதாகிய m k s அலகுகளைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

B = காந்தப் பாயத்தின் செறிவு = 1 வெப்பர் / மீட்டர் ^{2}
L = 1 அடி = 0.305 மீட்டர்
v = 1 அடி/செகண்ட் = 14·58 மீட்டர் /செகண்ட்
i = மின்னோட்டம் = 10 ஆம்பியர்

விசை = F
= i B L j
= 10 × 1 × 0.305
= 3.05 நியூட்டன்

ஒரு அலகு நேரத்தில் செய்யப்படும் செயல்

$\Delta W = i B L v$
$= 10 \times 0.305 \times 1 \times 4.58$
= 13.98 நியூட்டன். மீட்டர் செகண்ட்
= 13.98 ஜுல்/செகண்ட்
= 13.98 வாட்

3. முதல் விதியின் பயன்பாடுகள்

1.3 மாறுத பருமனிலும், மாறுத அழுத்தத்திலும் வெப்ப மாற்றங்கள்

முதல் விதியின்படி

$$Q = \Delta E + W$$

அல்லது

$$\Delta E = Q - W \qquad \dots (3.1)$$

இதில் W என்பது செயலின் அளவு. இது வாயுக்களின் பெருக்கம் அல்லது சுருக்கம் போன்ற மாற்றங்களில் ஏற்படும் அழுத்தம் பருமன் வகையைச் (pressure-volume type) சேர்ந்த செயல் எனவே

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

செயலின் (W) இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு 3.1ல் பிரதியிட்டால்

$$\Delta E = Q - \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad \dots (3.2)$$

(அ) மாறுப்பருமனில்

செயல்முறை மாறுப் பருமனில் நிகழ்வதாகக் கருதின் dV=0. எனவே சமன்பாடு 3.2 பின்வருவதாகக் குறைகிறது

$$\Delta E = Q_v$$

(கீழ்க்குறி V மாறுத பருமன் என்பதைக் குறிக்கிறது.) எனவே மாறுத பருமனில் நிகழும் ஒரு செயல் முறையில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அமைப்பின் அக ஆற்றலில் ஏற்படும் மதிப்பிற்குச் சமம்.

மாதிரிக் கணக்கு

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வாயு மாறுத பருமனில் 50 கலோரி அளவுள்ள வெப்பத்தை ஏற்கிறது. இதனுல் வாயுவின் வெப்பநிலை 30°Cலிருந்து 32° ஆக உயர்கிறது. வாயுவிற்கான $\triangle E$ மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

செயல் முறை மாறுப் பருமனில் நிகழ்கிறது. எனவே

$$dV = 0$$

$$\therefore \triangle E = Q_v$$

ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு $= Q_v = 50$ கலோரி.

$\therefore \triangle E = Q_v = 50$ கலோரி

(ஆ) மாறு அழுத்தத்தில்

பெரும்பாலான வேதி வினைகள் மாறுத அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. எனவே அவைகளில்

$$\triangle E = (Q)_p - W \qquad \text{.. (3.3)}$$

$$= (Q)_p - P\triangle V$$

எனவே

$$(Q)_p = \triangle E + P\triangle V \qquad \text{....(3.4)}$$

இதில்

$$\triangle E = E_2 - E_1$$

$$\triangle V = V_2 - V_1$$

இவற்றில் E_1 E_2 என்பன முறையே தொடக்க, இறுதி நிலைகளில் இருக்கும் அமைப்பின் அக ஆற்றல்கள். இதுபோல் V_1 V_2 என்பன முறையே தொடக்க, இறுதி நிலைகளில் இருக்கும் அமைப்பின் பருமன்கள். எனவே சமன்பாடு 3.4 கீழ்க்காணும் சமன்பாடாகிறது.

$$(Q)_p = (E_2-E_1) + [P(V_2-V_1)]$$

$$= (E_2-E_1) + (Pv_2-Pv_1)$$

$$= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

$E+PV$ என்பது மிகவும் இன்றியமையாத அளவாகும்.

இது வெப்ப உள்ளுறை (heat content) எனப்படும். இது என்தால்பி (enthalpy) என்றும் வழங்கப்படும். இது H என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும்.

$$H = E + PV \qquad ...(3.5)$$

இதனால்

$$(Q)_P = H_2 - H_1 = (\Delta H) \qquad ...(3.6)$$

எனவே மாருத அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு செயல் முறையில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அமைப்பின் வெப்ப உள்ளுறையில் ஏற்படும் அதிகரிப்பிற்குச் சமம். ΔH என்பது ΔE போன்று அமைப்பின் தொடக்க, இறுதி நிலைகளை மட்டும் பொருத்தது. மாற்றத்தின் தடத்தைப் பொருத்ததல்ல.

மாதிரிக் கணக்கு

25° C வெப்ப நிலையில் இருக்கும் 10 லிட்டர் அளவுள்ள 0.01 N HCl கரைசலை ஒரு திறந்த கலனில் அதே வெப்ப நிலையில் இருக்கும் 10 லிட்டர் 0.01 N NaOH கரைசலுடன் கலந்து கிடைக்கும் கரைசல் 25° C வெப்பநிலைக்குக் கொண்டு வரப்பட்டது. இதில் 1336 கலோரி அளவுள்ள வெப்பம் சூழலுக்கு வழங்கப்பட்டது. ΔHன் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

செயல்முறை திறந்த கலனில் நிகழ்கிறது. எனவே அழுத்தம் மாருதது. இதனால்

$$(Q)_P = \Delta H$$

இச்செயல் முறையில் சூழலுக்கு வழங்கப்பட்ட வெப்பம் $\Big\} = (Q)_P = 1336$ கலோரி

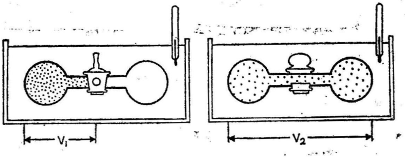
$$\therefore \Delta = -1336 \text{ கலோரி}$$

3.2. நல்லியல் வாயுக்கள்

ஒரு வாயுவை நல்லியல் வாயு என்று வரையறுக்க $PV = RT$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துகிரேம். ஒரு வாயு இந்த சமன்பாடிற்குக் கட்டுப்பட்டால் அது நல்லியல் வாயு. இல்லையேல் அது நல்லியல் வாயு அன்று. இதுபோல் நல்லியல் வாயுவை வரையறுக்கப்பயன்படும் மற்றொ

உரிப்பண்பை ஜூல் (Joule) தனது ஆய்வின் மூலம் கண்டார். அந்த ஆய்வு பின்வருமாறு.

ஜூலின் ஆய்வில் பயன்படும் அமைப்பு ஒரே கொள்ளளவுடைய இரண்டு உள்ளீடற்ற தாமிரக் கோளங்களால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஒரு கோளத்தில் காற்று அதிக அழுத்தத்தில் அடைக்கப்பட்டுள்ளது. மற்றொரு கோளம்



படம் 3.1

முழுதும் வெற்றிடமாக்கப்பட்டுள்ளது. இரண்டிற்கும் இடையாக அடைப்பான் மூடப்பட்டுள்ளது.

அமைப்பு முழுதும் வெப்பத் தடுப்புச் சுவர்களால் ஆன தொட்டியில் உள்ள நீரினுள் மூழ்கி இருக்கும்படி வைக்கப் படுகிறது வெப்ப நிலையை அளப்பதற்காக ஒரு வெப்ப நிலைமானி பொருத்தப்படுகிறது. இப்பொழுது நீரின் வெப்ப நிலை கண்டறியப்படுகிறது. அடுத்து அடைப்பான் திறக்கப் படுகிறது. இதனால் வாயு வெற்றிடக் கலனுக்குள் பாய்ந்து நிரம்புகிறது. இதில் V_1 பருமன் உடைய வாயு இப்போது V_2 பருமன் உடையதாகப் பெருக்கமடைகிறது. இப்போது வெப்பநிலை கண்டறியப்படுகிறது.

வாயு பெருக்கமடைந்துள்ளது. ஆனால் பெருக்கமடையும் முன்பு கண்டறியப் பட்ட வெப்பநிலையும், பின்பு கண்டறி யப்பட்ட வெப்பநிலையும் ஒன்றாக உள்ளன. அதாவது வாயு பெருக்கமடையும் போது வெப்பநிலை மாற்றம் எதுவும் ஏற் படவில்லை. இதனை ஜூல் தனது ஆய்வில் கண்டார். இதிலி ருந்து எளிதாகக் கீழ்க்காணும் முடிவினைப் பெறலாம்.

வாயு வெற்றிடத்தில் பெருக்கமடைகிறது. எனவே வாயு செயல் எதையும் செய்வதில்லை. இந்தப் பெருக்கத்தில் தொட்டியில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலை சிறிதும் மாறவில்லை. எனவே

$$W = 0$$
$$Q = 0$$

முதல் விதிப்படி

$$DQ = dE + DW$$

எனவே

$$dE = DQ - DW$$
$$= 0$$

அதாவது ஒரு வாயு வெற்றிடத்தில் பெருக்கமடையும் போது அதன் அக ஆற்றல் மாறுவதில்லை. எனவே ஒரு வாயுவின் அக ஆற்றல் அதன் பருமனைப் பொருத்ததல்ல. ஆனல் அக ஆற்றல் (E) வெப்பநிலையைப் பொருத்தது. எனவே மாருத வெப்பநிலையில் உள்ள வாயுவைக் கருதின்

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

எனவே மாருத வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் அக ஆற்றல் அதன் பருமனைப் பொருத்து மாருதிருப்பின் அந்த வாயு நல்லியல் வாயுவாகும். மாருத வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் பருமனும், அதன் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்புடையன. எனவே

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = 0\left[\because\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0\right] \qquad ....(3.8)$$

$$H = E + PV$$

அதாவது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{(\partial VP)}{\partial P}\right]_T$$

நல்லியல் வாயுக்கள் பாயில் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன. எனவே

$$\left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T = 0$$

ஆகையால்

$$\left[\frac{\partial H}{\partial P}\right] = 0 \qquad ...(3.9)$$

இதன் விளைவாக

$$\left[\frac{\partial H}{\partial V}\right]_T = 0 \qquad ....(3.10)$$

3.3 வெப்ப ஏற்புத்திறன்

பகுதி 1.12ல் ஒரு பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் என்பது அப்பொருளின் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி அளவிற்கு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு என்று வரையறை செய்தோம். இப்படி பொருளின் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்குத் தேவைப்படும் வெப்பத்தின் அளவு பொருளின் அனைத்துப் படிநிலைகளிலும் சமமாக இருப்பதில்லை. மாறாக பொருள் வெப்பத்தை ஏற்கும் போது உள்ள படிநிலைகளைப் (conditions) பொருத்து வேறுபடுகிறது. இதனால் பொதுவாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன.

(அ) மாறாத அழுத்தத்தில்

அமைப்பு மாறா அழுத்தத்தில் இருக்கும் போது அதன் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி அளவிற்கு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு மாறா அழுத்தத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (heat capacity at constant pressure) எனப்படும். இது C_p என்று குறிக்கப்படும். அமைப்பு ஒரு மோல் அளவுள்ளதாயின் இந்த வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறா அழுத்தத்தில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (molar heat capacity) எனப்படும். இது C_p என்று குறிக்கப்படும். எனவே

$$C_p = \frac{(Q)_p}{\Delta T} = \frac{(q)_p}{\partial T}$$

சமன்பாடு 3.6ன் படி

$$(Q)_p = (\Delta H)$$

ஆகையால்

$$q_p = \partial H_p$$

இதனால்

$$Cp = \frac{\partial H_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \ldots (3.11)$$

எனவே மாரு அழுத்தத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் என்பது மாருத அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையைப் பொருத்து மாறும் வெப்ப உள்ளுறையின் வீதம் ஆகும்.

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு நல்லியல் வாயுவின் cp மதிப்பு 8.747 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆகும். 10 மோல்கள் அளவுள்ள அந்த வாயுவை 0° வெப்ப நிலையில் இருந்து 100°Cக்கு சூடாக்கின் அந்த வாயுவின் வெப்ப உள்ளுறையில் ஏற்படும் மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு.

$$Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \partial Hp = Cp. \partial T.$$

தொகுப்பின் $H = Cp. T +$ மாறிலி.

$\triangle H = (H_2 - H_1) = Cp\,(T_2 - T_1)$ கலோரி மோல்.

n மோல்களுக்கு,

$\triangle H = nCp\ (T_2 - T_1)$ கலோரி.

இதில்

n = மோல்கள் எண்ணிக்கை = 10.

Cp = மாரு அழுத்தத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்.

= 8.747 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$.

T_1 = தொடக்க வெப்பநிலை = 0° C = 273 ° k

T_2 = இறுதி வெப்பநிலை = 100 ° C = 373 ° k.

எனவே

$$\triangle H = 10 \times 8.747\ (373 - 273)$$
$$= 10 \times 8.747 \times 100$$

$\triangle H$ = 8747 கலோரி.

(ஆ) மாறு பருமனில்

அமைப்பின் பருமன் மாறுது இருக்கும் போது அதன் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி அளவிற்கு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு மாறு பருமனில் வெப்ப ஏற்புத் திறன் எனப்படும். இது Cv என்று குறிக்கப்படும். அமைப்பு ஒரு மோல் அளவுள்ளதா அதன் வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறு பருமனில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் எனப்படும். இது. cv என்று குறிக்கப்படும். மாறுத பருமனில்

$$(Q)_v = (\triangle E)_v$$

$$q_v = \partial E_V.$$

எனவே

$$C_v = \frac{(Q)_v}{\triangle T} = \frac{q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \dots (3.12)$$

எனவே மாறு பருமனில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் என்பது மாறு பருமனில் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து மாறும் அக ஆற்றலின் அதாவது ஆற்றல் உள்ளுறையின் (energy content) வீதம் (rate) ஆகும்.

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு நல்லியல் வாயுவின் cv மதிப்பு 6.767 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ ஆகும். 10 மோல்கள் அளவுள்ள அந்த வாயுவை 0° C வெப்ப நிலையில் இருந்து 100°Cக்கு சூடாக்கின் அந்த வாயுவின் வெப்ப உள்ளுறையில் ஏற்படும் மாற்றம் எவ்வளவு ?

தீர்வு :

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \partial E_v = C_v \partial T_v$$

தொகுப்பின்; $E = C_vT +$ மாறிலி.

$\therefore \triangle E = (E_2 - E_1) = C_v\ (T_2 - T_1)$ கலோரி மோல்$^{-1}$

n மோல்களுக்கு

$\triangle E = nC_v\ (T_2 - T_1)$ கலோரி.

இதில்

n = மோல்கள் எண்ணிக்கை = 10.

C_v = மாரு பருமனில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்.

= 6.76 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$.

T_1 = தொடக்க வெப்பநிலை $0°C = 273°k$.

T_2 = இறுதி வெப்பநிலை = $100°C = 373°k$.

எனவே

$$\Delta E = 10 \times 6.76\,(373-273)$$

$$= 10 \times 6.76 \times 100$$

$$\Delta E = 6760 \text{ கலோரி.}$$

(இ) C_p, C_v இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பு:

மேற்கண்ட இரண்டு வகை வெப்ப ஏற்புத்திறன்களும் ஒன்றுக்கொன்று சமமானவையல்ல. இவை இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பினை பல வழிகளில் எளிதாக வருவிக்கலாம்.

(i) $E = f(T, V)$

$$\partial E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \partial T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \partial v$$

அல்லது

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

பின்

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

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

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

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \dots (3.13)$$

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

எனவே ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவிற்கு

$$Cp - Cv = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots (3.13\,a)$$

$$= P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= P \times R/p = R$$

$$Cp - Cv = R \quad \ldots (3.14)$$

(ii) சமன்பாடு 3.13 a-ன் படி

$$Cp - Cv = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial\, CpV)}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots (3.15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

எனவே சமன்பாடு 3.15ல்

$$Cp-Cv=\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

$$=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$Cp-Cv=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.16)$$

iii) $H=f(P,T)$

$$\partial H=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial P+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \partial T.$$

மாரு வெப்ப உள்ளுறையில் ($\partial H=O$) ஒரு அமைப்பு மாற்றம் அடைவதாகக் கொண்டால்

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \partial T.$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H.$$

சமன்பாடு 3.16-லிருந்து

$$Cp-Cv=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$=\left[V+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.17)$$

மாரு எந்தால்பியில் அல்லது வெப்ப மாரு படி நிலையில் (adiabatic condition) அழுத்தத்தைப் பொறுத்து வெப்பநிலை

வேறுபடுதல் என்பது ஜூல்-தாம்சன் விளைவு (Joule-Thomson effect) μ எனப்படும்.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

(இதனை பின்வரும் அத்தியாயத்தில் விரிவாகக் காணலாம்)

சமன்பாடு 3.17-ல் $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ க்குப் பதில் μவை பிரதியிட்டால்

$$Cp - Cv = \left[V + \mu \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.18)$$

அல்லது

$$Cp - Cv = \left[V + \mu Cp \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (3.19)$$

நல்லியல் வாயுக்களைக் கருதுக. இவைகளின் அக ஆற்றலும் (E) வெப்ப உள்ளுறையும் (H) இவற்றின் அழுத்தம் அல்லது பருமனைப் பொறுத்ததல்ல. இதனைப் பகுதி 3.2-ல் கண்டோம். எனவே,

$$Cv = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

அதாவது ஒரு நல்லியல் வாயுவின் மாறா பருமனில் வெப்ப ஏற்புத்திறன், மாறா அழுத்தத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறன் ஆகிய இரண்டும் வாயுவின் அழுத்தம், பருமன் ஆகிய இரண்டையும் பொருத்ததல்ல. வேறு விதமாகக் குறிப்பிடின் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் Cp, Cv ஆகிய இரண்டும் வாயுவின் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தது.

3.4 கிர்ச்சாப்பின் சமன்பாடு

வினைவெப்பம் (heat of reaction) பொதுவாக வெப்ப நிலையைப்பொருத்து வேறுபடுகிறது. இப்படி வேறுபடுதலைக் கீழ்க்காணும் வகையில் வருவிக்கலாம்.

x_1 மோல்கள் அளவுள்ள A என்ற பொருள், x_2 மோல்கள் அளவுள்ள B என்ற பொருளுடன் மாரு வெப்பநிலையில் வினைபுரிந்து y_1 மோல்கள் அளவுள்ள M என்ற பொருளை உருவாக்குவதாகக் கொள்க. இந்த வினையில் ஈடுபடும், வினையும் பொருள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் இருப்பதாகக் கருதுக. இப்பொழுது

$$x_1 A + x_2 B \longrightarrow y_1 M$$

வினைபடு பொருள்களின் மொத்த எந்தால்பி

$$H_1 = x_1 H_A + x_2 H_B$$

வினைவிளைபொருளின் எந்தால்பி

$$H_2 = y_1 H_M$$

எனவே மாரு அழுத்தத்தில் நிகழ்ந்த மாற்றத்தில் ஏற்பட்ட எந்தால்பி அதிகரிப்பு

$$\Delta H = H_2 - H_1 = y_1 H_M - x_1 H_A - x_2 H_B \quad \ldots (3.20)$$

இதுபோல் மாரு பருமனில் நிகழ்ந்த மாற்றத்தில் ஏற்பட்ட அக ஆற்றல் அதிகரிப்பு

$$\Delta E = E_2 - E_1 = y_1 E_M - x_1 E_A - x_2 E_B \quad \ldots (3.21)$$

சமன்பாடு 3.20 யை மாருத அழுத்தத்தில் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வகைகெழு காணின் கிடைப்பது

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = y_1\left(\frac{\partial H_M}{\partial T}\right)_P - x_1\left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P - x_2\left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_P \quad \ldots (3.22)$$

இதுபோல் சமன்பாடு 3.21 யை மாருப் பருமனில் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வகைகெழு காணின் கிடைப்பது

$$\left[\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right]_V = y_1\left(\frac{\partial E_M}{\partial T}\right)_V - x_1\left(\frac{\partial E_A}{\partial T}\right)_V - x_2\left(\frac{\partial E_B}{\partial T}\right)_V \quad \ldots \quad (3.23)$$

ஆனால்

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = Cp$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Cv$$

எனவே சமன்பாடுகள் 3.22, 3.23 ஆகிய இரண்டும் முறையே பின்வருவனவாகக் குறைகின்றன.

$$\left[\frac{(\partial \Delta H)}{\partial T}\right]_P = y_1\,(Cp)_M - x_1(Cp)_A - x_2\,(Cp)_B = \Delta Cp \quad \ldots. \quad (3.24$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right]_V = y_1\,(Cv)_M - x_1\,(Cv)_A - x_2\,(Cv)_B = \Delta Cv \quad \ldots. \quad (3.25)$$

இவற்றில் ΔCp, ΔCv ஆகிய இரண்டும் இந்த வினையில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களில் ஏற்படும் மொத்த மாற்றங்களைக் குறிக்கின்றன. சமன்பாடுகள் 3.24, 3.25 ஆகிய இரண்டும் கிர்ச்சாப் விதியின் கணித வடிவங்கள் ஆகும். இவை முறையே வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வெப்ப உள்ளுறை (heat content), அக ஆற்றல் (internal energy) ஆகியன வேறுபடுதலைக் குறிக்கின்றன.

கிர்ச்சாப்பின் விதி (Kirchhoff's law) இயற்பியல் வேதியியல் மாற்றங்களுக்குப் பொருந்துகிறது. இது அமைப்பின் தன்மையைப் பொறுத்ததல்ல. அதிக வேறுபாடுள்ள இரண்டு வெப்ப நிலைகளுக்கு இடையேயான மாற்றத்திற்கு இவ்விதியைப் பயன்படுத்தும்போது வெப்பநிலையைப் பொருத்து வெப்பஏற்புத்திறன் வேறுபடுவதையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். சில வெப்ப நிலை வீச்சுகளில் (range)

உள்ள வெப்பநிலைகளில் சராசரி வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் தெரிந்துள்ளன. இந்த வீச்சுகளில் சமன்பாடுகள் 3.24, 3.25 ஆகிய இரண்டையும் பயன்படுத்தலாம். இப்படி சராசரி வெப்ப ஏற்புத்திறன் தெரியாத வெப்பநிலைகளைப் பொருத்த வரை பின்வரும் முறை பயன்படுத்தப் படுகிறது.

ஒரு பொருளின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத் திறன் கீழ்க் காணும் அனுபவ சமன்பாட்டின் படி வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வேறு படுகிறது.

$$C_p = a + bT + CT^2 + dT^3 + \ldots \qquad (3.25a)$$

இதில் a, b, c, ஆகியன மாறிலிகள். பல்வேறு வாயுக் களுக்கான இவற்றின் மதிப்புகள் அட்டவணை 3.1 ல் தொகுக் கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 3. 1.

பொருள்	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
H_2	6.9469	—0.1999	4.808
O_2	6.148	3.102	—9.23
N_2	6.524	1.250	—0.01
Cl_2	7.5755	2.4244	—9.650
CO	6.420	1.665	—1.96
CO_2	6.214	10.396	—35.45
H_2O	7.256	2.298	2.83
NH_3	6.189	7.887	—7.28
CH_4	3.381	18.044	—43.00
C_2H_6	2.247	38.201	—110.49
C_2H_4	2.830	28.601	—87.26
C_6H_6	—0.409	77.621	—264.29

இத்தகைய சமன்பாடு வாயுக்களைப் பொறுத்தவரை பொருந்துகிறது. எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினையைக் கருதுக.

$$x_1A+x_2B \rightarrow y_1C+y_2D$$

இந்த வினையில் ஏற்படும் வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாற்றத்தை வினைவிளை பொருள்களின் (products) மொத்த Cp அளவில் இருந்து வினைபடு பொருள்களின் (reactants) மொத்த Cp அளவினைக் கழித்துப் பெறலாம். வெப்ப ஏற்புத் திறனைக் கணக்கிட மேற்கண்ட $Cp=a+bT+cT^2+dT^3+......$ என்ற சமன்பாட்டை பயன்படுத்தலாம். இப்படி வினையில் பங்குபெறும், வினையில் விளையும் பொருள் ஒவ்வொன்றின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் கீழ்க் காண்பனவாகும்.

$$(Cp)_A = x_1\ (a_1 + b_1T + c_1T^2 + d_1T^3 + ...)$$

$$(Cp)_B = x_2\ (a_2+b_2T + c_2T^2 + d_2T^3+........)$$

$$(Cp)_C = y_1\ (a_3 + b_3T+c_3T^2 + d_3T^3 + ...)$$

$$(Cp)_D = y_2\ (a_4 + b_4T + c_4T^2 + d_4T^3 + ...)$$

வினையில் ஏற்பட்ட வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாற்றம் ($\triangle Cp$)

$$\triangle Cp =\{(a_3y_1 + a_4y_2-a_1x_1-a_2x_2) + (b_3y_1 + b_4y_2- b_1x_1-b_2x_2)T + (c_3y_1 + c_4y_2-c_1x_1-c_2x_2)T^2 +(d_3y_1 + d_4y_2-d_1x_1-d_2x_2)\ T^3 +...\}$$

அல்லது

$$\triangle Cp = (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3+...) \quad ... \quad (3.26)$$

3.26-ல் கிடைத்த $\triangle Cp$-ன் மதிப்பை 3.24 சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\triangle H_T = \triangle H_0 +\alpha T+\frac{\beta T^2}{2} +\frac{\gamma T^3}{3} + \frac{\delta T^4}{4} \quad ... \quad (3.27)$$

இதில் ΔHo என்பது தொகுப்பு மாறிலி (integration constant) சமன்பாடுகள் 3.24, 3.25 ஆகிய இரண்டையும் தொகுப்பின் கிர்ச்சாப் சமன்பாட்டின் பொது வடிவம் கிடைக்கிறது.

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \int_0^T (\Delta Cp)\, dT \qquad \dots (3.28)$$

$$\Delta E_T = \Delta E_o + \int_0^T (\Delta Cv)\, dT \qquad \dots (3.29)$$

கிர்ச்சாப் சமன்பாடு ஒரு வெப்ப நிலையில் வினைவெப்பம் தெரிந்தால் அதிலிருந்து மற்றொரு வெப்ப நிலையில் வினை வெப்பத்தைக் கணக்கிடப் பயன்படுகிறது. இதற்கு வினைபடு பொருள்கள், வினைவிளை பொருள்கள் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள் தெரிந்திருக்க வேண்டும்.

மாதிரிக் கணக்கு :

ஹைட்ரஜன் வாயு, கிராபைட் ஆகிய இரண்டிலிருந்தும் மீதேன் உருவாகும் வினையைக் கருதுக. இதில் ஈடுபடுபவை களின் Cp மதிப்புகள் பின்கண்டன என்க.

$H_2(g)$ $Cp = 6.85 + 0.00028T \times 0.00000022T^2$

C(கிராபைட்) $Cp = 1.22 + 0.00489T - 0.00000111T^2$

$CH_4(g)$ $Cp = 4.38 + 0.01417T.$

இந்த வினையில் $\Delta H_{298°K} = -18062$ கலோரி , என்றால்

$\Delta H_{873°K}$ யைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$\alpha = 4.38 - 1.22 - (6.85 \times 2)$

$= -10.54,$

$$\beta = 0.01417 - 0.00489 - (0.00028 \times 2)$$

$$= 0.00872.$$

$$\gamma = -[-0.00000111 + (0.00000022 \times 2)$$

$$= 0.00000067.$$

$$\Delta Cp = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots ..$$

$$= -10.54 + 0.00872T + 0.00000067T^2$$

$\Delta H_{298^\circ K} = -18062$ கலோரி

$$= \Delta H_\circ - (10.54 \times 298) + \frac{0.00872}{2} \times (298)^2 + \frac{0.00000067}{3}(298)^3$$

$$= \Delta H_\circ - 3141 + 387.2 + 1.773.$$

$\therefore \Delta H_\circ = -15309.973$ கலோரி.

$$\Delta H_{873^\circ K} = -15309.973 - 10.54(873) + 0.00136(873)^2 + 0.0000002233(873)^3$$

$$= -15309.973 - 9201 + 3323 + 148.5$$

$= -21039$ கலோரி.

3.5 E, H ஆகியவற்றின் நுண்ணெண்கள்

E, H ஆகியவற்றின் நுண்ணெண்களை (differentials) வெளிப படுத்தும் தொடர்புகளை வருவிக்க பின்வரும் தொடர்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்த தொடர்புகள் நமக்கு முன்னரே அறிமுகமானவை.

(i) $Cv = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$; $Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

(ii) அமுக்கக் குணகம், $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

(iii) பெருக்கக் குணகம், $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

இதனால்

$$\beta/\alpha = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\partial V/\partial T\right)_P}$$

சமன்பாடு 1.3 ன் படி

$$\left(\partial T/\partial V\right)_P \left(\partial V/\partial P\right)_T \left(\partial P/\partial T\right)_V = -1$$

$$\beta/\alpha = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$= -\left[-\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\right] = \left(\frac{1}{(\partial P/\partial T)}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \qquad \dots \quad (3.30)$$

(iv) $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$

$$= \alpha V dT - \beta V dP.... \qquad \dots \quad (3.31)$$

(அ) E-ன் நுண்ணெண் காணல் ;

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P dV$$

ஆனால்

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

சமன்பாடு 3-30 ன்படி

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V = C_V\, \beta/\alpha \qquad .... \quad (3.32)$$

மேலும்

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

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - P$$

$$= Cp \frac{1}{\alpha V} - P \quad \ldots \quad (3.33)$$

சமன்பாடுகள் 3.32, 3.33 குறிக்கும் மதிப்புகளைப் பிரதியிட்டால்.

$$dE = Cv \frac{\beta}{\alpha} dP + \left[Cp \frac{1}{\alpha V} - P\right] dV \quad \ldots \quad (3.34)$$

இது dE என்ற நுண்ணெண்ணுக்கான கோவை ஆகும்.

(ஆ) H-ன் நுண்ணெண் காணல்

$$dH = dE + PdV + VdP.$$

இதில் dE-க்குப் பதில் சமன்பாடு 3.34 யை பிரதியிட்டால்

$$dH = Cv \frac{\beta}{\alpha} dP + \left[Cp \frac{1}{\alpha V} - P\right] dV + PdV + VdP.$$

$$= \left[Cv \frac{\beta}{\alpha} + V\right] dP + Cp \frac{1}{\alpha V} dV$$

இது dH என்ற நுண்ணெண்ணுக்கான கோவை ஆகும்.

(இ) மேற்கண்ட கோவைகளில் dE, dH ஆகியன P, V ஆகியவைகளை கூறுகளாகக் கொண்டு இயம்பப் பட்டுள்ளன. இதுபோல் P, T அல்லது T, V ஆகியவற்றைக் கூறுகளாகப் பயன்படுத்தியும், dE, dH. ஆகியவற்றிற்கான கோவைகளை வருவிக்கலாம்.

$$dE = Cv \frac{\beta}{\alpha} dP + \left[Cp \frac{1}{\alpha V} - p\right] dV$$

சமன்பாடு 3.31-ன் படி

$$dV = \alpha VdT - \beta VdP.$$

இதனைப் பிரதியிட்டால்

$$dE = Cv\frac{\beta}{\alpha}dP + \left[Cp\frac{1}{\alpha v} - P\right]\left[\alpha VdT - \beta VdP\right]$$

$$= CpdT - \alpha PVdT + Cv\frac{\beta}{\alpha}dP - Cp\,\beta/\alpha\,dP + PV\beta dP$$

$$= \left[Cp - \alpha PV\right]dT - \left[-PV\beta + (Cp - Cv)\frac{\beta}{\alpha}\right]dP \quad \text{.... (3.36)}$$

இதுபோல் dH-ன் கோவையையும் வருவிக்கலாம்.

$$dH = \left[Cv\frac{\beta}{\alpha} + V\right]dP + Cp\frac{1}{\alpha V}dV.$$

$$= \left[Cv\frac{\beta}{\alpha} + V\right]dP + Cp\frac{1}{\alpha V}\left[\alpha VdT - \beta Vdp\right]$$

$$= Cp\,dT + \left[V - \frac{\beta}{\alpha}(Cp - Cv)\right]dP \quad \text{... (3.37)}$$

3.6 வெப்பம் மாற்றீடற்ற செயல் முறைகள்

வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல் முறைகளில் (adiabatic processes) அமைப்பும் சூழலும் வெப்பத்தைப் பரிமாறிக் கொள்வதில்லை.

இதனால் $DQ = O$ எனவே

$$DQ = dE + DW = O.$$

ஆகையால்

$$dE = -DW.$$

எனவே அமைப்பின் மீது ஒரு செயல் செய்யப்பட்டால் அமைப்பின் ஆக ஆற்றல் அதிகரிக்கும். மாறாக அமைப்பு ஒரு செயலினைச் செய்தால் அமைப்பின் அக ஆற்றல் குறையும். அமைப்பு பெருக்க மடைவதாக அல்லது சுருக்கமடைவதாகக் கொண்டால் P அழுத்தத்தில் அமைப்பு அடையும் மிகமிகச் சிறிய அளவு மாற்றத்தைப் பின் வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$dE = -PdV \quad (3.39)$$

அல்லது

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV \text{ (ஒரு மோலுக்கு)}$$

அல்லது

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

அல்லது

$$C_v \, d\ln T = -R d\ln V$$

அல்லது

$$C_v \ln T = -R \ln V + Z$$

இதில் Z என்பது மாறிலி. நல்லியல் வாயு அமைப்பின் தொடக்க இறுதி நிலைகளில் உள்ள வெப்ப நிலைகள் முறையே T_1, T_2 என்றும், பருமன்கள் முறையே V_1, V_2, என்றும் கொண்டால்

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

அல்லது

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_v}.$$

சமன்பாடு 3.14ன் படி $R = C_p - C_v$. எனவே

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}}$$

$$= \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

இதில் $\gamma = \frac{Cp}{Cv}$ அதாவது மாரு அழுத்தத்திலும். மாரு பருமனிலும் உள்ள வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கு இடையே யான விகிதம். எனவே

$$T^1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1} = \text{மாறிலி} \quad \dots \quad (3.40)$$

இதில் Tக்குப் பதில் $\frac{PV}{R}$ யைப் பிரதியிட்டால்

$$\frac{P_1 V_1}{R} V_1^{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2}{R} V_2^{\gamma - 1} = \text{மாறிலி}$$

அல்லது

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = \text{மாறிலி} \quad \dots \quad (3.41)$$

இதுபோல்

$$P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1}\right)^{\gamma} = P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2}\right)^{\gamma} = \text{மாறிலி.}$$

அல்லது

$$T_1^{\gamma} P_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} P_2^{1-\gamma} = \text{மாறிலி}$$

அல்லது

$$T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{மாறிலி.}$$

எனவே ஒரு நல்லியல் வாயு ஈடுபடும் வெப்ப மாற்றீடற்ற மாற்றங்களில்

$$\left.\begin{aligned} PV^{\gamma} &= \text{மாறிலி.} \\ TV^{\gamma - 1} &= \text{மாறிலி.} \\ TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= \text{மாறிலி.} \end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (3.43)$$

ஆகையால் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கத்தில் நிகழும் செயல்

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV.$$

இதில் V_1, V_2 என்பன முறையே நல்லியல் வாயுவின் தொடக்க இறுதி பருமன்களைக் குறிக்கின்றன. ஒரு மோல் நல்லியல் வாயு மாற்றம் அடைவதாகக் கருதின் சமன்பாடு 3.43ன் படி

$$PV^{\gamma} = \text{மாறிலி} = K.$$

எனவே

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V\gamma}\, dV.$$

$$= \frac{1}{1-\gamma}\Big[KV^{1-\gamma}\Big]_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{1}{1-\gamma}\Big[KV_2^{\,1-\gamma} - KV_1^{\,1-\gamma}\Big]$$

$$= \frac{1}{1-\gamma}\Big[P_2V_2^{\gamma}\ V_2^{\,1-\gamma} - P_1V_1^{\gamma}\ V_1^{\,1-\gamma}\Big]$$

$$= \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1-\gamma}$$

$$= \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1} \qquad \dots (3.45)$$

இதில் P_1V_1, P_2V_2 ஆகியவற்றிற்குப் பதில் முறையே RT_1, RT_2 ஆகியவற்றைப் பதிலீடு செய்தால்

$$W = \frac{RT_1 - RT_2}{\gamma - 1}$$

$$= \frac{R\,(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \qquad \dots (3.46)$$

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு கலனில் உள்ள அழுத்தம் மிகுந்த ஒரு வாயு ஹைட்ரஜனா அல்லது ஆர்கனா என்று ஐயம் எழுகிறது. அந்த வாயுவில் 5 லிட்டர் அளவினை 25°C வெப்ப நிலையில் எடுத்து வெப்பம் மாற்றீடற்ற பெருக்கம் அடைய அனுமதிக்கப்பட்டது. இதனால் வாயுவின் பருமன் 6 லிட்டர் அளவினதாக மாறிற்றி, வெப்ப நிலை 21°C அளவு குறைந்தது. கலனில் உள்ள வாயு என்ன ?

தீர்வு :

வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல் முறைக்கு

$$Cv \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

$$Cv \times 2.303 \times \log \frac{277}{298} = 1.987 \times 2.303 \log 5/6.$$

$$\therefore Cv \log \frac{298}{277} = 1.9\ 7 \log 6/5$$

$$0.0317\ Cv = 1.987 \times 0.0792.$$

$$\therefore Cv = \frac{1.987 \times 0.0792}{0.0317}$$

$= 4.964$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல$^{-1}$.

$$\therefore Cp = Cv + R.$$

$$= 4.964 + 1.987$$

$= 6.951$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$.

$$\gamma = \frac{Cp}{Cv} = \frac{6.951}{4.964}$$

$$= 1.4$$

$$= \frac{7}{5}$$

எனவே கலனில் உள்ள வாயு ஈரணு மூலக் கூறுகளால் ஆன அதாவது ஹைட்ரஜன் வாயுவாகும்.

3.7 $^{Cp}/_{Cv}$-ன் மதிப்பைத் தீர்மானித்தல் :

பகுதி 3.6ல் வருவிக்கப்பட்ட சமன்பாடு 3.43 குறிக்கும் தொடர்புகளைப் பயன்படுத்தி பல்வேறு வழிகளில் இருவித வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கும் இடையேயான விதிதம் $\left(^{Cp}/_{Cv} = \gamma\right)$ வருவிக்கப்பட்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக ஒன்றினைக் குறிப்பிடலாம்.

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$$

மேலும்

$$\frac{P_1 V_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

அதாவது

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2}$$

ஆகையால்

$$P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\nu} = P_2$$

அல்லது

$$P_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \times \frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = P_2$$

அல்லது

$$\gamma \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}\right) = \ln \frac{P_2}{P_1}$$

எனவே

$$\gamma = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\ln P_2/P_1 - \ln T_2/T_1}.$$

எனவே ஒரு மாற்றத்தின் முன்னும் பின்னும் அளக்கப்பட்ட அழுத்தங்கள், வெப்பநிலைகள் ஆகியவற்றில் இருந்து இரண்டு வித வெப்ப ஏற்புத் திறன்களுக்கும் இடையேயான விகிதத்தைக் கணக்கிடலாம்.

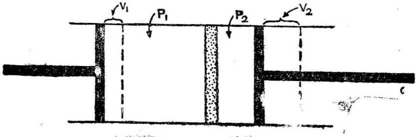
3.8. ஜுல் தாம்சன் விளைவு :

பகுதி 3.2ல் ஜுலின் ஆய்வினைக் கண்டோம். அந்த ஆய்வின் முடிவுப்படி ஒரு நல்லியல் வாயு வெற்றிடத்தில் பெருக்கமடையும்போது அதன் வெப்ப நிலையில் மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை. ஆனால் பின்னர் ஜுல்-தாம்சன் ஆகிய இருவரும் நிகழ்த்திய ஆய்வுகளில் அதிக அழுத்தத்தில் உள்ள ஒரு வாயு துளைமலிந்த ஒரு தக்கையில் உள்ள நுண்துளைகள் (orifices) வழியாக, குறைந்த அழுத்தமுள்ள பகுதியினுள் புகுந்து பெருக்கம் அடையும்போது அதன் வெப்பநிலை குறைகிறது என்பது புலனாயிற்று. இப்படி வெப்பநிலை குறைதல் ஜூல்-தாம்சன் விளைவு எனப்படும். இத்தகைய வாயுப் பெருக்கம் நுண்துளை ஊடாகப் பெருக்கம் எனப்படும்.

"அதிக அழுத்தமுள்ள பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தமுள்ள பகுதிக்கு ஒரு வாயு நுண்துளைகள் வழியாகச் சென்று பெருக்கமடையும் போதெல்லாம் வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றம் ஜுல்-தாம்சன் விளைவு", ஆகும்.

(அ) ஜுல்-தாம்சன் ஆய்வு :

முழுதும் வெப்பத் தடுப்புச் சுவர்களால் ஆன நுண்துளை மலிந்த தக்கையால் இருபகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ள, இருபுறமும் உராய்வில்லாத பிஸ்டன்கள் பொருத்தப்பட்ட



படம் 3.2

ஓர் அமைப்பினைக் கருதுக. [படம் 3.2]. இதன் ஒரு இடப் பகுதியில் இருக்கும் P_1 அழுத்தமுள்ள V_1 பருமனுடைய வாயு நுண்துளைகள் வழியாக P_2 அழுத்தமுள்ள வலப்பகுதியில்

பெருக்கமடைவதாகக் கொள்க. இருபுறத்து பிஸ்டன்களையும் ஏற்றபடி நகர்த்துவதால் இடப்பகுதியின் அழுத்தம் P_1 ஆக மாருதிருக்குமாறும், வலப்பகுதியின் அழுத்தம் P_2 ஆக மாரு திருக்குமாறும் செய்யப்படுவதாகக் கருது. இப்படி அதிக அழுத்தத்தில் இருந்த V_1 பருமனுள்ள வாயு குறைந்த அழுத்த முள்ள பகுதியில் நுண்துளைகள் வழியாக பெருக்கமடைந்த பின் அதன் பருமன் V_2 என்க.

(ஆ) மாரு எந்தால்பி :

அமைப்பு வெப்பத் தடுப்புச் சுவர்களால் ஆனது இதனுல் இப்பெருக்கத்தில் அமைப்பு, சூழல் இரண்டிற்கும் இடையே வெப்பப் பரிமாற்றம் சிறிதும் ஏற்படுவதில்லை. எனவே

$$q = 0.$$

முதல் விதி

$$q = \Delta E + W$$

இதனுல் இப்பெருக்கத்தில்

$$\Delta E = -W$$

இடதுபக்க பிஸ்டனுல் செய்யப்பட்ட செயல் $= P_1V_1$.
வலது பக்க பிஸ்டன் மீது செய்யப்பட்ட செயல் $= P_2V_2$.
ஆகையால் நிகர செயல்

$$W = P_2V_2 - P_1V_1.$$

அல்லது

$$-W = P_1V_1 - P_2V_2.$$

எனவே

$$\Delta E = P_1V_1 - P_2V_2.$$

அல்லது

$$E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2.$$

அதாவது

$$H_1 = H_2.$$

அல்லது

$$\Delta H = 0 \qquad \dots (3.47)$$

இப்படி நுண்துளைகள் வழியாக நிகழும் வெப்ப மாற்றீடற்ற a diabatic) வாயுப் பெருக்கத்தில் அமைப்பின் வெப்ப உள்

ளுறை (heat content) அல்லது எந்தால்பி (enthalpy) மாறுவதில்லை. எனவே இத்தகை வெப்ப மாற்றீடற்ற வாயுப் பெருக்கம் மாரு எந்தால்பியில் (isoenthalpic) நிகழும் பெருக்கம் என்றும் கூறப்படும்.

(இ) ஜூல்-தாம்சன் குணகம்:

முன்னர் கண்டதுபோல் ஒரு அமைப்பின் வெப்ப உள்ளுறை (H) என்பது அமைப்பின் நிலையை மட்டும் பொருத்து அமையும் ஓர் அளவாகும். எனவே ∂H என்பது ஒரு நிறை நுண்ணெண் (complete differential) ஆகும். வெப்ப உள்ளுறை (H) என்பது அழுத்தம் (P), வெப்பநிலை (T) ஆகிய இரண்டின் சார்பலனுகும்.

$$H = f(P, T)$$

இதற்கு வகைகெழு காணின்

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial P + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \partial T \quad \dots \quad (3.48)$$

ஆனால் சமன்பாடு 3.11ன் படி

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = Cp.$$

இதனை சமன்பாடு 3.48ல் பிரதியிட்டால்

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial p + Cp \cdot \partial T \quad \dots \quad (3.49)$$

ஜூல்-தாம்சன் பெருக்கத்தில் சமன்பாடு 3.47ன்படி $\Delta H = O$. எனவே

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \partial p + Cp\, \partial T = O.$$

அல்லது

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{CP}$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{CP} \quad \dots (3.50)$$

$$= \mu \, J.T.$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ என்ற அளவு ஜூல்-தாம்சன் குணகம் (Joule-Thomson coefficient) எனப்படும். இது μ J. T என்று குறிக்கப்படும். இது μ என்றும் குறிக்கப்படும். இது (μ) ஒரு சிறிய அழுத்த வீச்சில் (pressure range) மாறுதுள்ளது என்று கொண்டால் சமன்பாடு 3.50யைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{Cp}$$

இதில் ΔT என்பது ΔP அளவு அழுத்தக் குறைவால் ஏற்படும் வெப்பநிலைத் தாழ்வு ஆகும்.

(ஈ) வாண்டர் வாலின் வாயுக்களுக்கான ஜூல்-தாம்சன் குணகம் :

வாண்டர் வாலின் சமன்பாடு.

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT.$$

இதில் a/V^2 என்பது மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயான கவர்ச்சியால் ஏற்படும் அழுத்தத்தைக் குறிக்கிறது. அதாவது இது அக அழுத்தத்தைக் (internal pressure) குறிக்கிறது. இதன் காரணமாக வாயு பெருக்கமடையும் நிகழ்ச்சி எந்த வகைகளில் நிகழினும் அதில் வாயு தனக்கு எதிராக ஒரு செயலினைச் செய்கிறது. இந்த செயல் அகச்செயல் (internal work) எனப்படும். ஒரு இயல்பு வாயு சிறிதளவு பெருக்கம் (dV) அடையும் போது வாயுவால் செய்யப் படும் செயல், அதாவது

$$\text{அகச்செயல்} = \text{அக அழுத்தம்} \times \text{பருமப்பெருக்கம்}.$$

$$= a/V^2 \times dV.$$

எனவே நுண்துளை வழியாக ஒரு வாயுவின் பருமன் V_1 லிருந்து V_2 ஆக பெருக்கமடைகையில் செய்யப்படும் அகச்செயலின் அளவு ($\triangle W_2$)

$$W_2 = \int_{V_1}^{V_2} a/V^2 \cdot dV$$

$$= \left[-\frac{a}{V} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= \left[-\frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} \right] \qquad \text{.....................(3.51)}$$

எனவே நுண்துளை வழியாக நிகழ்ந்த பெருக்கத்தில் வாயுவால் செய்யப்பட்ட மொத்த செயல் ($\triangle W$)

$$W = W_1 + W_2.$$

$$= \left(P_2V_2 - P_1V_1 \right) + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right) \qquad \text{............(3.52)}$$

வாண்டர் வாலின் சமன்பாட்டை விரித்து எழுதின்

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT \text{..........................(3.53)}$$

இதில் மாறிலிகள் a, b ஆகிய இரண்டின் மதிப்புகள் மிகமிகக்—குறைவு. எனவே இவைகளின் பெருக்கற்பலனின் (ab) மதிப்பு மிகமிகக் குறைவாகும்; அதாவது தள்ளத்தக்கதாகும். எனவே

$$PV + \frac{a}{V} - Pb = RT.$$

இதில் $V \simeq \frac{RT}{P}$. எனவே இதனை V-க்குப் பதில் பிரதியிட்டால்

$$PV + \frac{ap}{RT} - Pb = RT.$$

அல்லது

$$PV = RT - \frac{aP}{RT} + Pb$$

ஆகையால்

$$P_1 V_1 = RT - \frac{aP_1}{RT} + P_1 b.$$

$$P_2 V_2 = RT - \frac{aP_2}{RT} + P_2 b$$

எனவே வாயுவால் சூழலின் மீது செய்யப்பட்ட வெளிச்செயல் (external work)

$$W_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1.$$

$$= \frac{a}{RT}\left(P_1 - P_2 \right) + b \left(P_2 - P_1 \right)$$

$$= \left(P_1 - P_2 \right) \left(\frac{a}{RT} - b. \right) \quad \text{...(3.54)}$$

வாயுவால் செய்யப்பட்ட அகச்செயல் (internal work)

$$W_2 = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}$$

$$\simeq \frac{a P_1}{RT} - \frac{aP_2}{RT}$$

$$= \frac{a}{RT}\left(P_1 - P_2 \right) \quad \text{.........(3.55)}$$

சமன்பாடுகள் 3·54, 3·55 குறிக்கும் மதிப்புகளைச்சமன்பாடு ·52-ல் பிரதியிட்டால் கிடைக்கும் மொத்த செயல்

$$W = \left(P_1 - P_2 \right) \left(\frac{a}{RT} - b. \right) + \frac{a}{RT} \left(P_1 - P_2 \right)$$

$$= \left(P_1 - P_2 \right) \left(\frac{2a}{RT} - b. \right)$$

இதில் அழுத்தம் P_1 என்பது எப்போதும் அழுத்தம் P_2-யை விட அதிகம். எனவே செய்யப்படும் செயலின் குறியீடு (sign) சமன்பாட்டின் வலது பக்கத்திலிருக்கும் இரண்டாவது உறுப்பின் குறியீட்டைப் பொறுத்ததாகும்.

செய்யப்பட்ட மொத்த செயலுக்குத் தொடர்பான வெப்பத்தின் அளவு W/J ஆகும். மாருத அழுத்தத்தில் வெப்ப—ஏற்புத்திறன் Cp என்ருல்

$$\frac{W}{J} = Cp \times \Delta T.$$

இதில் ΔT என்பது வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றம். எனவே

$$W = Cp.\ \Delta T.\ J = \left(P_1 - P_2 \right) \left(\frac{2a}{RT} - b. \right)$$

அல்லது

$$\Delta T = \frac{(P_1 - P_2)}{Cp \times J} \left(\frac{2a}{RT} - b. \right)$$

இதில் $P_1 - P_2 = \Delta P$ அதாவது அழுத்தத்திஞல் ஏற்படும் மாற்றம். எனவே

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{Cp \times J} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

அல்லது

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{Cp \times J} \left(\frac{2a}{RT} - b. \right)$$

இதில் $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ = என்பது ஓர் அலகு அழுத்த வேறுபாட்டால் ஏற்படும் ஜூல்—தாம்சன் விளைவைக் குறிக்கிறது.

வாயு அதிக அழுத்தத்தில் இருந்து குறைந்த அழுத்தத்தில் விரிவடைகிறது. எனவே ΔP எப்போதும் குறைமதிப்பு உடையதாகும். இதனால் $\left(\frac{2a}{RT}-b\right)$ யின் குறியைப் (sign) பொறுத்து ΔT மிகைமதிப்பாகவோ (positive) குறை மதிப்பாகவோ (negative) இருக்கலாம். இதன்படி ஒரு வாயு ஜூல்-தாம்சன் விளைவால் சூடாகும். அல்லது குளிரும்.

$\left(\frac{2a}{RT}-b.\right)$ ன் மதிப்பு மிகைமதிப்பாயின் (positive) வாயு குளிரும். அதாவது ஒரு வாயு பெருக்கமடையும் போது குளிர வேண்டுமாயின் அதற்கான மதிப்பு b யின் மதிப்பை விட அதிகமாக இருக்கவேண்டும்.

$$\frac{2a}{RT} > b.$$

எனவே ஜூல்-தாம்சன் விளைவால் வாயுவின் வெப்பநிலை குறைய வேண்டுமாயின் அதன் தொடக்க வெப்பநிலை (initial temperature) $\frac{2a}{bR}$ யை விடக் குறைவாக இருக்கவேண்டும். இது போல் $\left(\frac{2a}{RT}-b.\right)$ ன் மதிப்பு குறை மதிப்பாயின் (negative) வாயு சூடாகும். அதாவது ஒரு வாயு சூடாக வேண்டுமாயின் அதற்கான $\frac{2a}{RT}$-ன் மதிப்பு b-ன் மதிப்பை விடக் குறைவாக இருக்க வேண்டும்.

$$\frac{2a}{RT} < b.$$

எனவே ஜூல்- தாம்சன் விளைவால் வெப்பநிலை மிகவேண்டுமாயின் அதன் தொடக்க வெப்பநிலை $\frac{2a}{bR}$ யை விட அதிகமாக இருக்க வேண்டும்.

மாதிரிக்கணக்கு

CO_2-ன் μ 2-15 வளி அழுத்த வீச்சில் 1·30 ஆக மாருதிருப்பதாகக் கொண்டு, 20°C வெப்பநிலையில் உள்ள

அந்த வாயுவின் அழுத்தம் 15 வளி அழுத்தத்தில் இருந்து 2 வளிஅழுத்தமாகக் குறையும் வகையில் ஜூல்-தாம்சன் பெருக்கம் அடைகையில் வெப்பநிலை எவ்வளவு குறையும் என்பதைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H.$$
$$= 1{\cdot}80.$$
$$\therefore \Delta T = \int_{15}^{2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H . dP.$$
$$= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \int_{15}^{2} dP.$$
$$= 1.30\,(2-15)$$
$$= -17^\circ$$

தொடக்கவெப்பநிலை $= 20°C$

வெப்பநிலைத்தாழ்வு $= \Delta T = -17°$

∴இறுதிவெப்பநிலை $= 20-17 = 3°C$

(2) திரும்பு வெப்பநிலை :

ஒரு வாயுவின் $^{2a}/_{RT}$ மதிப்பு b-ன் மதிப்பிற்கு சமமாக இருப்பின் ஜூல்-தாம்சன் குணகம் $\left(^{\Delta T}/_{\Delta P}\right)$ சுன்னமாக இருக்கும். அதாவது

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = O.$$

இப்படி ஜூல்-தாம்சன் குணகம் எந்த வெப்பநிலையில் சுன்னமாக மாறுகிறதோ அந்த வெப்பநிலை திரும்பு வெப்பநிலை (inversion temperature) எனப்படும். இது Ti என்று குறிக்கப்படும். எனவே திரும்பு வெப்பநிலை

$$Ti = \frac{2a}{bR}$$

நிலைமாறு புள்ளியில் (critical point)

$$Tc = \frac{8a}{27Rb}$$

எனவே

$$\frac{Ti}{Tc} = \frac{2a}{Rb} \times \frac{27Rb}{8a}$$

$$= \frac{27}{4} = 6.75$$

எனவே வாண்டர் வாலின் வாயு ஒவ்வொன்றின் திரும்பு வெப்பநிலை, நிலைமாறு வெப்பநிலை (critical temperature) ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதம் மாருதது [6·75] ஆகும்.

ஒவ்வொரு வாயுவிற்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட திரும்பு வெப்பநிலை உள்ளது. ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் என்ற இரண்டும் மற்ற வாயுக்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. இவைகளின் திரும்பு வெப்பநிலைகள் அறையின் வெப்பநிலையைவிட மிகமிகக் குறைவானவை.

ஹைட்ரஜனின் திரும்பு வெப்பநிலை = $-80°c$

ஹீலியத்தின் திரும்பு வெப்பநிலை = $-240°c$

எனவே இந்த வாயுக்கள் அறை வெப்பநிலையில்பெருக்கமடைகையில் ஜூல்—தாம்சன் விளைவால் சூடாகின்றன.

4. வெப்ப வேதியியல்

4.1. வெப்ப வேதியியல்

சில வேதி வினைகளில் வெப்பம் உமிழப்படுகிறது. சில வினைகளில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இப்படி வினைகளில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்களைப் பற்றி விவரிப்பது வெப்ப வேதியியல் எனப்படும். இது வெப்ப இயக்க வியலின் முதல் விதியைப் பயன்படுத்தி வேதி வினைகளை ஆய்தல் பற்றிய விவரிப்பாகும்.

வெப்ப வேதியியலில் பேசப்படும் விதிகள் அனைத்தும் ஒரு தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. அந்த தத்துவம் 'ஆற்றல் அழியாமைத் தத்துவம்' எனப்படும். இதன்படி ஒரு பொருள் வேறொரு பொருளாக மாறும் வினையில் ஆற்றல் அழிவதில்லை. மாறாக ஆற்றலின் அளவு மாறுகிறது.

ஒரு தனிமம் அல்லது சேர்மம் தனிப் பொருளாக இருக்க வேண்டும் எனின் அது ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு உள்ளாற்றலைக் (internal energy) கொண்டிருக்க வேண்டும் இந்த ஆற்றல் வேதி ஆற்றல் (chemical energy) எனப்படும். மற்றவகை ஆற்றல்களை வேறுவகை ஆற்றல்களாக மாற்ற முடிவது போல் இந்த வேதி ஆற்றலை வெப்ப ஆற்றலாக மாற்ற முடியும், வெப்ப ஆற்றலை வேதி ஆற்றலாக மாற்ற முடியும் எடுத்துக் காட்டாக கீழ்க்கண்ட பொதுவினையைக் கருதுக.

$$A + B \rightarrow C + D$$

இதில் பங்கு பெறும் ஒவ்வொரு பொருளும் (A, B) ஒவ்வொரு உள்ளாற்றலைக் கொண்டுள்ளன. இதுபோல் வினையில் விளையும் பொருள் ஒவ்வொன்றும் (C,D) ஒவ்வொரு உள்ளாற்றலைக் கொண்டுள்ளன. எனவே A,B,C,D ஆகியவற்றின் உள்ளாற்றல்கள் முறையே

a, b ,c, d என்று கொண்டால் வினையில் கீழ்க்காணும் மூன்றில் ஏதாவது ஒன்று இயலும்.

1) $(a+b) = (c+d)$

2) $(a+b) > (c+d)$

3) $(a+b) < (c+d)$

முதல்வகை வினைகளில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைவிளை பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலுக்குச் சமம் எனவே வினையில் வெப்பம் உமிழப்படுவதோ அல்லது ஏற்கப்படுவதோ இல்லை. இரண்டாவது வகை வினைகளில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் விளைவிளைபொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலை விட மிகுதி. எனவே, இரண்டுக்கும் உள்ள வேறுபாடு $(a+b) - (c+d)$-க்கு சமமான வெப்ப ஆற்றல் வினையில் வெளியிடப்படும். மூன்றுவது வகை வினைகளில் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினை விளை பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலை விடக் குறைவு. எனவே இரண்டிற்கும் இடையேயுள்ள வேறுபாடு $(c+d)-(a+b)$ க்குச் சமமான வெப்ப ஆற்றல் வினையில் ஏற்கப்படும்.

4.2. வெப்பம் உமிழ்வினைகள்

சில வினைகளில் பங்கு பெறும் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினையின் முடிவில் கிடைக்கும் விளை பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றலைவிட மிகுதியாக இருக்கும். இந்த அதிகப்படியான ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக வெளியிடப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கரி காற்றில் எரிந்து கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாகும் வினை

$$C+O_2 \rightarrow CO_2$$

இந்த வினையில் பங்கு பெறும் கார்பன், ஆக்சிஜன் ஆகிய இரண்டின் மொத்த உள்ளாற்றல் விளைபொருளாகிய கார்பன்டை ஆக்சைடின் உள்ளாற்றலை விட மிகுதி, எனவே இந்த அதிகப்படியான ஆற்றலுக்குச் சமமான வெப்பம் இந்த வினையில் வெளியாகிறது.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ கலோரிகள்}$$

எனவே 12 கிராம் கார்பன், 32 கிராம் ஆக்சிஜனுடன் கூடி 44 கிராம் கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாகும் வினையில் 94,450 கலோரிகள் வெப்பம் வெளியாகிறது. இப்படி வெப்பம் வெளியாகும் வினை வெப்பம் உமிழ்வினை (exothermic reaction) எனப்படும். இந்த வகை வினையில் உருவாகும் விளைபொருள் வெப்பம் உமிழ்ந்த சேர்மம் (exothermic compound) எனப்படும்.

4.3 வெப்பம் கொள்வினைகள்

சில வினைகளில் பங்குபெறும் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த உள்ளாற்றல் வினைவிளை பொருள்களின் (products) மொத்த உள்ளாற்றலை விடக் குறைவாக இருக்கும். இந்த குறையளவு ஆற்றல் வினை நிகழ்கையில் வெப்பம் ஆற்றலாக ஏற்கப்படும். எடுத்துக் காட்டாக பின்வரும் வினை

$$C + 2S \rightarrow CS_2 - 28{,}800 \text{ கலோரிகள்}$$

இந்த வினையில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இத்தகைய வினைகள் 'வெப்பம் கொள்வினைகள்' (endothermic reactions) எனப்படும் இந்தவகை வினைகள் வெப்பப் படுத்தப்பட வேண்டும். இந்த வகையான வினைகளில் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் 'வெப்பம் கொள் சேர்மங்கள்' (endothermic compounds) எனப்படும்.

4.4. மாறு அழுத்தம், மாறு பருமன் ஆகியவற்றில் வெப்ப மாற்றங்கள்

திறந்த கலன்களில் நிகழும் வினைகள் மாறு வளி அழுத்தத்தில் நிகழ்கின்றன. இதுபோல் பலவினைகள் மாறு அழுத்தங்களில் நிகழ்கின்றன. மூடிய கலன்களில் சில வினைகள் நிகழ்கின்றன. இதுபோல் கரைசல்களில் நிகழும் பல வினைகளும் மாறு பருமனில் நிகழும் வினைகள் ஆகும். இப்படி வினைகள் பின்வரும்படி நிலைகளில் ஏதாவது ஒன்றில் நிகழ்த்தப்பட்டு ஆராயப் படுகின்றன.

(அ) மாறு அழுத்தத்தில்

(ஆ) மாறு பருமனில்

மாறு அழுத்தத்தில் நிகழும் வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் Qp என்று குறிக்கப்படும். இதுபோல் மாறு பருமனில் நிகழும் வினையில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் Qv என்று குறிக்கப்படும். சமன்பாடு 3.6-ன் படி

$$Qp = \Delta Hp$$

அதாவது மாரு அழுத்தத்தில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் அமைப்பின் வெப்ப உள்ளுறையில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்குச் சமம். நாம் அதன்படி

$$\triangle Hp = Hp \text{ ——— } Hr$$

p—விளைபொருள்கள் r வினைபடு பொருள்கள் வினை நிகழும் போது எந்திரச் செயல் செய்யப்பட்டது என்று கருதின்

$$Qp = \triangle HP = \triangle Ep + P\triangle V \quad \text{.........................}(4.1)$$

இதில் $\triangle V$ என்பது வேதி வினையில் ஏற்படும் பரும மாற்றம் ஆகும். இதிலுள்ள P என்னும் கீழ்க்குறி மாரு அழுத்தம் என்பதைக் குறிக்கிறது.

மாரு பருமனில் நிகழும் ஒரு வினையில் எந்திரச் செயல் எதுவும் நிகழ்வதில்லை. இத்தகைய வினைகளில்

$$Qv = \triangle Ev \quad \text{........}(4.2)$$

சமன்பாடு 4.1-ல் இருந்து சமன்பாடு 4.2-யைக் கழிப்பின்

$$Qp - Qv = \triangle Ep - \triangle Ev + P\triangle v$$

வாயுவினைகளில் ஈடுபடும் பொருள்கள் பொதுவாக நல்லியல் நடத்தை உடையன. எனவே அவைகளின் ஆற்றல் உள்ளுறை (erergy content) வெப்பநிலை அழுத்தம் ஆகியவற்றைப் பொருத்ததல்ல, எனவே வாயு வினைகளில்

$$\triangle Ep = \triangle Ev$$

மற்ற வேதி வினைகளில் $\triangle Ep$, — $\triangle Ev$ ஆகியன ஒன்றிலிருந்து ஒன்று மிக மிகச் சிறிதளவே வேறுடுகின்றன. இந்தச்சிறு வேறுபாடு மிகுந்த வெப்ப விளைவுகளுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத் தக்கது ஆகும். எனவே மற்ற வினைகளிலும்

$$\triangle Ep = \triangle Ev$$

என்று கருதலாம். இதனுல் சமன்பாடு 4.1

$$\begin{aligned} Qp &= \triangle Ep + P\triangle V \\ &= \triangle Ev + P\triangle V \\ &= Qv + P\triangle V \end{aligned} \quad \text{......}(4.3)$$

வாயு வினையில் n_1 மோல் அளவுள்ள வினைபடு பொருள்கள் n_2 மோல் அளவுள்ள வினைபொருள்களாக மாற்றப்படுவதாகக் கருதுக. இப்பொழுது வினையில் அதிகரிக்கும் மோல்களின் எண்ணிக்கை $(n_2 - n_1)$ ஆகும். வினையின் வெப்ப நிலையிலும், அழுத்தத்திலும் ஒரு மோல் அளவுள்ள வாயுவின் பருமன் V எனின், வேதி வினையினுல் ஏற்படும் பருமமாற்றம்.

$$\triangle V = (n_2 - n_1) V$$
$$= \triangle n \frac{RT}{P}$$

சமன்பாடு 4.3-ல் $\triangle V$க்குப் பதில் $\triangle R \frac{RT}{P}$ என்பதைப் பிரதி யிட்டால்

$$Qp = Qv + P\triangle v$$
$$= Qv + \triangle n\, RT \qquad \text{........(4.4)}$$

மாதிரிக் கணக்கு :

மாருத அழுத்தத்தில் நீர்ம டொலுவின் (toluene) எரிந்து கார்பன்டை ஆக்சைடும், நீரும் உருவாகும் வினையில் எரிதல் வெப்பம்—930 கி கலோரிஎன்ருல் 27°Cல் மாரு பருமனில் நீர்ம டொலுவீனின் எரிதல் வெப்பம் எவ்வளவு?

$$Qp = Qv + \triangle n\, RT$$
$$\therefore\ Qv = Qp - \triangle n\, RT$$

$$C_7H_8 + IO_2 \rightarrow 4\,H_{20} + 7C_{02}$$
நீர்மம் வாயு நீர்மம் வாரி

இந்த வினையில்

$$\triangle n = 7 - 9 = = -2$$
$Qp = -930$ கி கலோரிகள்
$$T = 273 + 27 = 300°K$$

எனவே

$Qv = -930 - [(-2)\ (2 \times 10^{-3})\ (300)\ ]$
$= -928.8$ கி கலோரிகள்

5.4. வழக்காறுகள் (Convention)

வெப்ப வேதியியலில் ஆய்வின் முடிவுகளை விளக்குதலிலும், கணக்கீடுகள் செய்தலிலும் சில கற்பிதங்கள் அடிப்படையாகக் கொள்ளப்படுகின்றன. இந்தக் கற்பிதங்கள் வழக்கில் வருவன. இவை கீழ்க் காண்பனவாகும்.

(i) ஒரு பொருள் தனிமம் (element) ஆயின் அதன் உள்ளாற்றல் சுன்னம் (zero) ஆகும். இதன் மதிப்பு தனிமத்தின் இயல்பு, அளவு ஆகியவற்றைப் பொருத்ததல்ல.

(2) ஒரு வேதிவினையில் ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் ΔH என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். வினையில் வெப்பம் வெளியிடப்படின் இது $-\Delta H$ என்றும், வெப்பம் ஏற்கப்படின் இது $+\Delta H$ என்றும் குறிக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டுகள்.

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94.450$ கலோரிகள்

இந்த வினையில் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. எனவே

$\Delta H = -94,450$ கலோரிகள்

இதுபோல் கார்பன்டை சல்பைடு உண்டாகும் வினை

$C + 2S \rightarrow CS_2 - 28,000$ கலோரிகள்

இந்த வினையில் வெப்பம் ஏற்படுகிறது. எனவே

$\Delta H = +28,000$ கலோரிகள்

4.6. வெப்ப வேதி விதிகள்

வேதி வினைகளில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்கள் குறித்து இரண்டு பொது விதிகள் உள்ளன. இவை இரண்டும் வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகள் ஆகும். இவை

(i) லவாய்சியர்—லாப்பிளாஸ் விதி
(Law of Lavoisier and Laplace)

(ii) ஹெஸ்ஸின் மாறு வெப்பக் கூட்டல் விதி
(Hess's Law of Constant heat summation)

(iii) பார்ன்—ஹேபர் சுற்று
(Born - Habar cycle)

(i) லவாய்சியர் - லாப்பிளாஸ் விதி :

இந்த விதி கீழ்க் காண்பதாகும்.

"ஒரு திசையில் நிகழும் ஒரு வேதி வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றமும், எதிர் திசையில் நிகழும் அதே வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றமும் அளவால் ஒத்தன. குறியீட்டால் வேறுபட்டன."

எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் ஆகிய இரண்டும் கூடி நீர் உருவாகும் வினையில் வெப்பம் வெளியாகிறது. இப்படி வெளியாகும் வெப்பத்தின் அளவு நீர் சிதைந்து ஹைட்ரஜனும் ஆக்சிஜனும் உருவாகும் வினையில் ஏற்படும் வெப்பத்தின் அளவுக்குச் சமம்.

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) = H_2O\,(l)\,;\ \Delta H = -68300 \text{ கலோரி}$$

$$H_2O\,(l) = H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g);\ \Delta H = +68300 \text{ கலோரி}$$

இது முதல் விதியிலிருந்து தெளிவாகும்.

(ii) ஹெஸ்ஸின் விதி :

இது ஹெஸ்ஸின் மாரு வெப்பக் கூட்டல் விதி எனப்படும். இது பின் வருமாறு :

"ஒரு வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் வினையின் துவக்க, இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்தது; வினை நிகழும் வழியைப் பொறுத்தது அல்ல."

எடுத்துக் காட்டாக A என்ற பொருள் D என்ற மற்றொரு பொருளாக மாறும் வினையைக் கருதுக. இந்த வினை இரு முறைகளில் நிகழலாம்.

(அ) A என்ற பொருள் நேரடியாக D என்ற பொருளாக மாறுதல்

$$A \longrightarrow D$$

இந்த மாற்றத்தில் ஏற்படும் வினை வெப்பம் (heat of reaction) w கலோரி என்க.

8

$$A \longrightarrow D; \quad \Delta H = W \text{ கலோரி}$$

(ஆ) A என்ற பொருள் B என்ற பொருளாக மாறி, பின் C என்ற பொருளாக மாறி, பின் D என்ற பொருளாக மாறுதல். இந்த வினை மூன்று படிகளில் நிகழ்கிறது. ஒவ்வொரு படியிலும் ஏற்படும் வினை வெப்பம் முறையே X, Y, Z கலோரி என்க.

$$A \longrightarrow B; \quad \Delta H = +X \text{கலோரி}$$

$$B \longrightarrow C; \quad \Delta H = +Y \text{கலோரி}$$

$$C \longrightarrow D; \quad \Delta H = +Z \text{கலோரி}$$

ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி A என்ற பொருள் D என்ற பொருளாக மாறும் வினை நேரடியாக நிகழினும் அல்லது தொடர்ச்சியான தனித்தனி படிகளில் நிகழினும் ஏற்படும் வினை வெப்பம் ஒன்றுகவே இருக்கும். அதாவது

$$W = X+Y+Z$$

இதனைக் கீழ்க் காணும் வெளிபாடு சித்தரிக்கிறது.

$$\overbrace{A \xrightarrow[X]{} B \xrightarrow[Y]{} C \xrightarrow[Z]{} D}^{W}$$

சான்றுகக் கரி எரிந்து கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாகும் வினையைக் கருதுக. இந்த வினை நேரடியாக அல்லது சுற்று வழியாக நிகழலாம்.

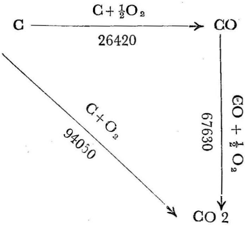
நேர்மாற்றம்

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2; \quad \Delta H = -94050 \text{ கலோரி}$$

சுற்றுவழி மாற்றம்

$$C+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO; \quad \Delta H = -26420 \text{ கலோரி}$$

$$CO+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2; \quad \Delta H = -67630 \text{ கலோரி}$$



ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி 94050 = 26420 + 67630.
இதிலிருந்து ஒரு வினையின் வினை வெப்பம் வினையின் தொடக்க இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்ததே அன்றி வினை நிகழும் வழியைப் பொறுத்தது அல்ல என்பது தெளிவாகிறது.

மாதிரிக்கணக்கு :

ஈதேன் (g), கார்பன்டை ஆக்சைடு (g), நீர் (l) ஆகியவற்றின் உருவாதல் வெப்பம் முறையே — 20 2, — 94 0, — 68.3கி கலோரி என்று கொண்டு கீழ்க்காணும் வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$C_6H_6(g) + 3\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

உருவாதல் வெப்பம்

$C_2H_6(g)$ = —20.2 கி. கலோரி

$CO_2(g)$ = —94.0 கி. கலோரி

H_2O (l) = —68.3 கி. கலோரி

வினை

$$C_2H_6(g) + 3\frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow 2Co_2(g) + 3H_2O(l)$$

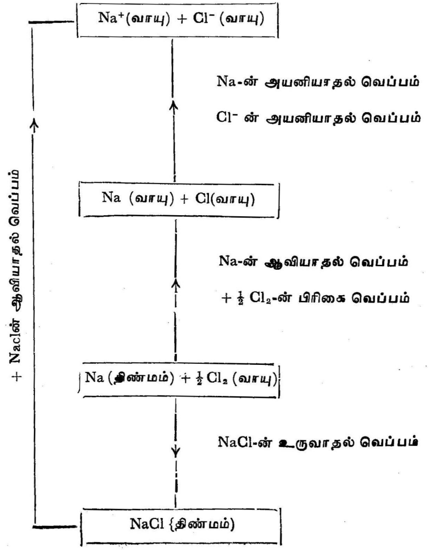
$$-20.2 \quad 0 \qquad 2(-94.0) \quad 3(-68.3)$$

எனவே

$$\begin{aligned}\Delta H &= [2(-94.0)+3(-68.3)] - [(-20.2)+(O)] \\ &= [-188.0) + (-204.9)] - [-20.2] \\ &= [-188.0 - 204.9] - [-20.2] \\ &= -392.2 + 20.2 \\ &= -327.7 \text{ கி. கலோரி.}\end{aligned}$$

(iii) பார்ன் - ஹேபர் சுற்று

உருவாதல் வெப்பம் சில போது சிறுசிறு அளவுகளாகப் பிரிக்கப்பட்டு, கணக்கிடப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக



கார்பன் டை ஆக்சைடின் உருவாதல் வெப்பம். இது கார்பன்-மோனாக்சைடின் உருவாதல் வெப்பம், கார்பன்மோனாக்சைடின் எரிதல் வெப்பம் ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும். மேலும் பார்ன் – ஹேபர் சுற்றில் (Born - Haber cycle) ஓர் அயனிச் சேர்மத்தின் (எடுத்துக்காட்டு Nacl) உருவாதல் வெப்பம் பின் வருவனவாகப் பிரிக்கப்பட்டு கணக்கிடப்படுகிறது.

4. 7 உருவாதல் வெப்பம் :

கரி என்ற தனிமம் ஆக்சிஜன் என்ற தனிமத்தில் எரிதலால் கார்பன்டை ஆக்சைடு என்ற சேர்மம் உருவாகிறது. இந்த வினையில் வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 ; \quad \Delta H = -94{,}450 \text{ கலோரி}$$

இந்தச் சமன்பாடு குறிப்பது போல் ஒரு கிராம் மூலக்கூற்று எடை (44 கிராம்) உள்ள கார்பன்டை ஆக்சைடு உருவாகும் வினையில் 94,450 கலோரி வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. இந்த வெப்பம் கார்பன் டை ஆக்சைடின் 'உருவாதல் வெப்பம்' (heat of formation) எனப்படும். எனவே உருவாதல் வெப்பத்தைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

"இயல்பு நிலையில் இருக்கும் தனிமங்கள் இணைந்து ஒரு கிராம் மூலக்கூற்று எடை (ஒரு மோல்) உள்ள சேர்மம் உருவாகும் போது விடப்படும் அல்லது ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு (கலோரியில்) அந்தச் சேர்மத்தின் உருவாதல் வெப்பம்."

உருவாதல் வெப்பம் ஒரு சேர்மத்தின் முக்கியப் பண்புகளில் ஒன்றாகும். இதனைப் பொறுத்தே ஒரு சேர்மத்தின் நிலைத் தன்மை அமைகிறது. பெரும்பாலான சேர்மங்கள் உருவாகும் போது வெப்பம் உமிழப்படுகிறது. சில சேர்மங்கள் (அசிடிலீன், கார்பன்டை சல்பைடு, ஓசோன் போன்றன) உருவாகும் போது வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43{,}200 \text{ கலோரி}$$

பொதுவாக வெப்பத்தை ஏற்று உருவாகும் சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மை இல்லாதன. சூடாக்கின் உடனே சிதையும் இயல்புடையன. ஆனால் வெப்பத்தை உமிழ்ந்து உண்டான சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மை உடையன. உமிழப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு மிகமிக உருவான சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கும்.

வெப்ப-மாற்றங்களைப் போல உருவாதல் வெப்பமும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. (கிர்ச்சாப் சமன்பாடு காண்க). எனவே பல்வேறுபட்ட சேர்மங்களின் உருவாதல் வெப்பங்களை ஒன்றுடன் ஒன்று ஒப்பிட்டு நோக்க ஒரு தர நிலையை (Standard state)தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டுள்ளது. அது 25°C வெப்ப நிலையில் உருவாகும் வெப்பம் ஆகும். இது ΔH°_{298} என்று குறிக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டு

$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2 = NH_3 \; ; \; \Delta H^{\circ}_{298} = -11030 \text{ கலோரி}$$

கிர்ச்சாப் சமன்பாட்டை பயன்படுத்தி ஒரு சேர்மத்தின் உருவாதல் வெப்பத்தை வெப்ப ஏற்புத் திறன்களில் இருந்து கணக்கிடலாம். தர நிலையில் சில சேர்மங்களின் உருவாதல் வெப்பம் அட்டவணை 4.1ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 4.1

250° C-ல் உருவாதல் வெப்பம்.

சேர்மம்	ΔH°_{298} கி. கலோரி மோல்—1	சேர்மம்	ΔH°_{298} கி. கலோம் மோல்—1
$H_2O(g)$	−57.7979	Nacl ('s)	—98.3
$H_2O(l)$	−68.3174	Kcl (s)	—104.3
$CO(g)$	—26.4157	$CH_4(g)$	—17.889
$CO_2(g)$	—[illegible]4.0518	$C_2H_6(g)$	—20.236
$SO_2(g)$	—70.900	$C_3Hs(s)$	—24.820
$NO_0(g)$	+19.700	$n\text{-}C_4H_{10}(g)$	—29.8.2
		$C_2H_4(g)$	12.496
$NO(g)$	21.600	$C_3H_6(g)$	4.879
$HCl(g)$	—22.063	$C_6H_6(g)$	19.820
$NaOH(s)$	−102.000	$CH_3OH(l)$	—57.036
$KOH(s)$	—102.000	$C_2H_5OH(l)$	—66.356

மாதிரிக் கணக்கு :

25°C வெப்பநிலையில் Agcl(s)ன் உருவாதல் வெப்பம் 30.36 கி. கலோரி. மோல்$^{-1}$ என்று கொண்டு Ag Br(s)-ன் உருவாதல் வெப்பத்தை (25°Cல்) கீழ்க்காணும் வினையிலிருந்து கணக்கிடுக.

$$AgBr(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) = AgCl(s) + \frac{1}{2}Br_2(g) ;$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -6.58 \text{ கலோரி}$$

வினை

$$AgBr(s) + \frac{1}{2}Cl_2(\text{I}) = AgCl(s) + \frac{1}{2}Br_2(g) ;$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -658 \text{ கி. கலோரி.}$$

? O **—30.36** O

எனவே

$$\Delta H^\circ \text{ (வினை)} = [(-30.36+0)] - [\Delta H^\circ]_{298}. AgBr(s) + O]$$
$$= -6.58 \text{ கி. க}$$

$$\therefore \Delta H^\circ_{298} AgBr(s) = -30.36 + 6.58$$
$$= -23.78 \text{ கி. கலோரி. மோல்}^{-1}$$

4.8. எரிதல் வெப்பம்

திட்ட அழுத்தத்தில் (normal pressure) ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் ஒரு மோல் எடையுள்ள பொருள் ஆக்சிஜனில் முழுவதும் எரிதலால் வெளியாகும் வெப்பத்தின் அளவு அந்த பொருளின் எரிதல் வெப்பம் (heat of combustion) எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மோல் அளவுள்ள மீதேன் ஆக்சிஜனில் எரிதல். இந்த நிகழ்ச்சியில் 19,000 கலோரி வெப்பம் வெளியாகிறது. இந்த வெப்பத்தின் அளவு மீதேனின் எரிதல் வெப்பம் ஆகும்.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l); \ OH = -212,800$$
கலோரி

எரிதல் என்ற வினை ஒரு வெப்பம் உமிழ் வினையாகும். எனவே, எரிதல் வெப்பம் (ΔH) எப்பொழுதும் எதிர்குறி உடையதாகும். எரிதல் வெப்பத்தைப் பாம் கலோரிமானியைப் (bomb calorimeter) பயன்படுத்தித் தீர்க்கலாம். எரிதல் வெப்பத்தில் இருந்து உருவாதல் வெப்பம், வினைவெப்பம் ஆகிய வற்றைக் கணக்கிடலாம். சில சாதாரண பொருள்களின் எரிதல் வெப்பங்கள் அட்டவணை 4.2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 4.2

25° C-ல் எரிதல் வெப்பங்கள் (கி. கலோரி-)

சேர்மம்	ΔH° கி. கலோரி/மோல்	சேர்மம்	ΔH° கி கலோரி/மோல்
$CH_4(g)$	−212.80	$C_2H_2(g)$	**−310.62**
$C_2H_6(g)$	−372.82	$C_6H_6(l)$	**−780.98**
$C_3H_8(g)$	−530.61	$CH_3OH(l)$	**−173.6**
n-$C_4H_{10}(g)$	−687.98	$C_2H_5OH(l)$	**−326.7**
$C_4H_{10}(g)$	−686.34	$C_6H_5OH(s)$	**−73.20**
$C_2H_4(g)$	−337.23	$C_6H_5COOH(s)$	**−771.4**

மாதிரிக் கணக்குகள் :

அம்மோனியா, நைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே −90.6, −68.9 கி. கலோரி அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

கொடுக்கப்பட்டுள்ளவை

(i) $2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$; $\Delta H = -90.6 \times 2 = -181.2$ கி. கலோரி

(ii) $H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$; $\Delta H = 69.9$ கி. கலோரி

(iii) $3H_2+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 3H_2O$; $\Delta H = -69.9\times3 = -209.7$கி கலோரி

சமன்பாடு (iii)யை சமன்பாடு (i)ல் இருந்து கழித்து, பின்மாற்றி அமைப்பின்

$$2NH_3 \rightarrow N_2+3H_2\ ;\ \Delta H = 181{,}2 + 209.7$$
$$= +\ 28.5\text{கி. கலோரி}$$

எனவே

$$N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3\ ;\ \Delta H = -28.50\ \text{கி. கலோரி.}$$

அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பம்

$$= \frac{-28.50\text{கி. கலோரி/மோல்}}{2}$$
$$= -14.25\text{கி. கலோரி/மோல்}$$

4.9. நீர்த்தல் வெப்பம்

கரைசல் என்பது கரைபொருள் கரைப்பானில் கரைவதால் உண்டாகிறது. கரைசலுடன் இன்னும் சிறிது கரைப்பானைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இதனால் கரைசலின் செறிவு குறைகிறது. இப்படிக் கரைப்பானின் அளவை மிகுப்பதால் ஒரு கரைசலின் செறிவைக் குறைத்தல், நீர்த்தல் (dilution) எனப்படும். சில கரைசல்களை நீர்க்கும்போது வெப்பம் வெளியாகிறது. சில கரைசல்களை நீர்க்கும்போது வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் குளோரைடு 13 மோல் எடையுள்ள நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கரைசலுடன் இன்னும் 10 மோல்கள் எடையுள்ள நீரினைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் 710 கலோரி வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது.

$$NaCl\ (13H_2O)+10H_2O \rightarrow NaCl(aq);\ \Delta H = 710\text{கலோரி}$$

இந்த வெப்பம் அந்தக் கரைசலின் நீர்த்தல் வெப்பம் (heat of dilution) எனப்படும்.

இதுபோல் ஒரு மோல் எடையுள்ள கந்தக அமிலம் 2 மோல் எடையுள்ள நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருத்தில் கொள்க. இந்தக் கரைசலுடன் இன்னும் 8 மோல்கள் எடையுள்ள நீரினைச் சேர்ப்பின் கரைசல் நீர்க்கிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் 6280கலோரி வெப்பம் உமிழப்படுகிறது.

$$H_2SO_4(2H_2O) + 8H_{20} \rightarrow H_2SO_4(10H_2O)$$

$\Delta H = --6280$ கலோரி

இந்த வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் (—6280 கலோரி) அந்தக் கரைசலின் நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்படும். எனவே நீர்த்தல் வெப்பத்தைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

"ஒரு மோல் எடையுள்ள கரைபொருள் ஒரு குறிப்பிட்ட மோல்கள் எடையுள்ள கரைப்பானில் கரைந்து உண்டான கரைசலைத் தெரிந்த மோல்கள் எடையுள்ள கரைப்பானுல் நீர்க்கையில் உமிழப்படும் அல்லது ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு நீர்த்தல் வெப்பம்."

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு மோல் அளவுள்ள KCl(s)யை 50மோல் அளவுள்ள நீரிலும், 100 மோல் அளவுள்ள நீரிலும் கரைக்கும் போது ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின்அளவு முறையே 4276, 4391 கலோரி என்ருல், 50 மோல் நீரில் ஒரு மோல் Kcl(s) கரைந்த கரைசலின் செறிவைப் பாதியாகும்படி நீர்க்கையில் உருவாகும் நீர்த்தல் வெப்பம் எவ்வளவு?

கொடுக்கப்பட்டுள்ளவை.

(i) $KCl(s) + 50H_2O \rightarrow KCl\ 50H_2O)$; $\Delta H = +4276$கலோரி

(ii) $KCl(s) + 100H_2O \rightarrow KCl\ (100H_2O)$; $= \Delta H = +4391$ கலோரி

சமன்பாடு (ii)-ல் இருந்து சமன்பாடு (i)யை கழிப்பின்

$KCl\ (50H_2O) \rightarrow KClp\ I00H_2O\ \Delta H = 115$கலோரி

எனவே $Kcl(50H_{20})$ கரைசலின் செறிவு பாதியாகும்படி நீர்க்கையில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு 115கலோரி,

4.10. கரைசல் வெப்பம்

ஒரு கரைசலை நீர்ப்பின் வெப்பமாற்றம் ஏற்படும் என்பதை நீர்த்தல் வெப்பத்தில் கண்டோம். இப்படி ஒரு கரைசலைப் படிப் படியாக நீர்த்துக் கொண்டே சென்றால் ஏற்படும் வெப்பமாற்றம் குறைந்து கொண்டே வரும். இறுதியில் ஒரு குறிப்பிட்ட நீர்ப் பினைக் கரைசல் எய்தியபின் அதனை இன்னும் நீர்ப்பின் வெப்ப மாற்றம் எதுவும் ஏற்படாது. இந்த நீர்ப்புடைய கரைசல் வெப்ப வேதிச் சமன்பாடுகளில் aq என்ற கீழ்க் குறியால் குறிக் கப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு: NaCl. aq.

இது மேலும் நீரினால் நீர்க்கப்படின் வெப்ப மாற்றம் ஏற் படாத சோடியம் குளோரைடு கரைசலைக் குறிக்கிறது.

ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் குளோரைடு நீரில் கரைந்து NaCl(aq) கரைசலை உண்டாக்கும் நிகழ்ச்சியில் 1200 கலோரி வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது.

$$NaCl + aq \longrightarrow NaCl(aq);\quad \Delta H = 1200 \text{ கலோரி.}$$

எனவே சோடியம் குளோரைடின் கரைசல் வெப்பம் (heat of solution) 1200 கலோரி.

இது போல் ஒரு மோல் எடையுள்ள சோடியம் கார்பனேட் நீரில் கரைந்து $Na_2\ CO_3aq$ கரைசலை உண்டாக்கும் நிகழ்ச்சி யில் 5500கலோரிகள் வெப்பம் ஏற்கபடுகிறது.

$$Na_2CO_3 + aq \rightarrow Na_2CO_3(aq);\quad \Delta H = 5500 \text{ கலோரி}$$

இந்த வெப்பத்தின் அளவு சோடியம் கார்பனேட்டின் கரைசல் வெப்பம் எனப்படும். எனவே, கரைசல் வெப்பத்தைக் கீழ்க் காணும்படி வரையறுக்கலாம்.

"மேலும் நீரினால் நீர்ப்பின் வெப்ப மாற்றம் தோன்றாத கரைசலைத் தயாரிக்கத் தேவையான நீரில் ஒரு மோல் எடை யுள்ள ஒரு சேர்மத்தைக் கரைக்கும்போது உமிழப்படும் அல் லது உறிஞ்சப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அந்த சேர்மத்தின் கரைசல் வெப்பம்."

மாதிரிக் கணக்கு :

100 கிராம் நீர்த்த $CuSO_4$ மிகுதியான நீரில் கரைக்கப்பட்டதால் **10,000** கலோரி வெப்பம் உண்டானது. அதே அளவுள்ள $CuSO_4 . 5H_2O$ மிகுதியான நீரில் கரைக்கப்பட்டபோது 1100 கலோரி வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகிறது. $CuSO_4$ன் நீரேற்ற வெப்பத்தைக் (heat of hydration) கணக்கிடுக.

$CuSO_4$ன் அளவு $= 100$கி $= \frac{100}{159}$ மோல்

∴ $CuSO_4$ன் கரைசல் வெப்பம் $= -10000 \times \frac{159}{100}$
$= -15900$ கலோரி

$CuSO_4 . 5H_2O$ ன் அளவு $=$ 100 கி $\frac{100}{249}$ மோல்

∴ $CuSO_4 . 5H_2O$ ன் கரைசல் வெப்பம் $= 1100 \times \frac{249}{100}$
$= +2739$ கலோரி.

எனவே

(i) $CuSO_4 . + aq \longrightarrow CuSO_4 (aq)$ $\Delta H = -15900$ கலோரி

(ii) $CuSO_4 . 5H_2O + aq \longrightarrow CuSO_4 aq;$ $\Delta H = 2739$ கலோரி

அல்லது

(iii) $CuSO_4 aq \longrightarrow CuSO_4 . 5H_2O + aq;$ $\Delta H = -2739$கலோரி

சமன்பாடு (i), (iii) ஆகிய இரண்டையும் கூட்டினால்

எனவே

$CuSO_4 + aq \longrightarrow CuSO_4 . 5H_2O;$ $\Delta H = -18369$ கலோரி

4. 11. நடு நிலையாக்கல் வெப்பம் :

நீர்க்கப்பட்ட ஒருகிராம் சமமான எடையுள்ள (gram equi valent weight) ஓர் அமிலம் நீர்க்கப்பட்ட ஒரு கிராம் **சமமான** எடையுள்ள காரத்தை (base) நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில்

உமிழப்படும் வெப்பத்தின் அளவு நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் (heat of neutralisation) எனப்படும். நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தின் அளவு அமிலம், காரம் ஆகிய இரண்டின் தன்மைகளைப் பொறுத்தது.

(அ) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்.

ஒரு வீரியமிக்க அமிலம் (strong acid) ஒரு வீரியமிக்க காரத்தை (strong base) நடுநிலையாக்கும் அனைத்து வினைகளிலும் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு ஏறத்தாழ 13700 கலோரி ஆக இருக்கிறது. எடுத்துக்காட்டுகள்.

$$NaOH aq + HCl aq \longrightarrow NaCl aq + H_2O; \ \Delta H = -13700 \text{ கலோரி.}$$

$$NaOH aq + HNO_3 aq \longrightarrow NaNO_3 aq + H_2O; \ \Delta H = -13700 \text{ கலோரி.}$$

ஒரு வீரியமிக்க அமிலம், ஒரு வீரியமிக்க காரம் இரண்டிற்கும் இடையில் ஏற்படும் நடுநிலையாக்கல் வினையில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு ஏறத்தாழ 13,700 கலோரி அளவு இருப்பதை அர்கினீசியன் (Arrhenius) அயனிக் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பின் வருமாறு விளக்கலாம்.

வீரியமிக்க அமிலம், வீரியமிக்க காரம் ஆகியன மிகை யளவு அயனியாகும் மின் பகுளிகள் ஆகும் (strong electrolytes,) எனவே, இவைகள் கரைசல்களில் முழுவதும் பிரிகை அடைந்து அயனிகளாக நிலவுகின்றன. இந்த அயனிகளில் அமிலப் பண்பிற்குக் காரணமான ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் (H^+,) காரப் பண்பிற்கு காரணமான ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும் இணைந்து இரண்டின் தன்மையும் அழிந்து, நீர் உண்டாகும் நிகழ்ச்சியே நடுநிலையாக்கல் ஆகும். இப்படி ஒருமோல் அளவுள்ள நீர் உண்டாகும்போது வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவே நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் ஆகும்.

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

இந்த வினையில் தோன்றும் ஒரு வினை பொருளாகிய NaCl கரைசலில் அயனிகளாகவே நிலவுகிறது. எனவே ஏற்படும் மாற்றம் நீர் உருவாதல் மட்டும்தான். அதாவது

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O; \ \Delta H = -13,700 \text{ கலோரி.}$$

இதுபோல்

$$Na^+ + OH^- + HNO_3 \longrightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$$

இதில் ஏற்படும் மாற்றம் நீர் உருவாதல் மட்டும்தான்.

அதாவது

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O;\ \Delta H = -13{,}700 \text{ கலோரி.}$$

(ஆ) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்

ஒரு வீரியமிக்க அமிலம் (strong acid) ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தை (weak base) நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு 13,700 கலோரி அளவு இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு

$$NH_4OH\,aq + HCl\,aq \longrightarrow NH_4Cl\,aq + H_2O;$$
$$\Delta H = -12{,}300 \text{ கலோரி.}$$

(இ) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்.

ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம் (weak acid) ஒரு வீரியமிக்க காரத்தை (strong base) நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு 13,700 கலோரி அளவு இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு.

$$CH_3COOH\,aq + NaOH\,aq \longrightarrow CH_3COONa\,aq + H_2O$$
$$\Delta H = -13{,}400 \text{ கலோரி.}$$

(ஈ) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்.

ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தை நடுநிலையாக்கும் நிகழ்ச்சியில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவும் 13,700 கலோரி இருப்பதில்லை.

எடுத்துக்காட்டு

$$NH_4OH\,aq + HCN\,aq \longrightarrow NH_4CN\,aq + H_2O;$$
$$\Delta H = -13,00 \text{ கலோரி}\cdot$$

நடுநிலையாக்கல் வினைகளில் அமிலம், அல்லது காரம் அல்லது இரண்டும் வீரியம் குறைந்ததாக இருப்பின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரிகள் இருப்பதில்லை. இதனை அயனிக் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பின்வருமாறு விளக்கலாம் ,

வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன தொடக்கத்தில் முழுதும் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைவதில்லை. மாறாக நடுநிலையாக்கல் தொடர்ந்து நிகழ நிகழ கரைசல்களின் நீர்ப்பு (dilution) மிகுந்துகொண்டே செல்கிறது இதனால் அயனியாதல் (ionisation) மிகுந்துகொண்டே செல்கிறது. இப்படி அயனியாதலில் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படுகிறது இந்த வெப்பத்தின் அளவு 'அயனியாதல் வெப்பம்' (heat of ionisation) எனப்படும். எனவே நடுநிலையாக்கல் வினைகள் அனைத்திலும் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அயனியாதல் வெப்பம், அயனிகளில் இருந்து நீர் உருவாதல் வெப்பம் ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் = அயனியாதல் வெப்பம் + அயனிகளிலிருந்து நீர் உருவாதல் வெப்பம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-; \Delta H = 1400 \text{ கலோரி.}$$
$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O; \Delta H = -13,700 \text{ கலோரி.}$$
$$NH_4^+ + Cl^- \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

எனவே

$$NH_4OH + H^+Cl^- \longrightarrow NH_4Cl + H_2O; \Delta H = -12300 \text{ கலோரி}$$

வினைகளில் அயனியாதல் வெப்பம் நேர்க்குறி (positive) உடையதாயின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரியை விடக் கூடுதலாக இருக்கும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் $>$ 13,700 கலோரி. அயனியாதல் வெப்பம் எதிர்க்குறி (negative) உடையதாயின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் 13,700 கலோரிகளைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் $<$ 13,700 கலோரி.

4. 12. பிணைப்பு ஆற்றலும் பிரிகை ஆற்றலும்.

(அ) பிரிகை ஆற்றல் :

ஒரு சேர்மத்தில் மற்றொரு அணுவுடன் கூடியுள்ள ஒரு அணுவை அவைகளுக்கு இடையேயான பிணைப்பைச் சிதைத்து பிரிப்பதற்கு தேவையான ஆற்றலின் அளவு அந்த பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் (dissociation energy) எனப்படும். இந்தப் பிரிகை ஆற்றல் Q_D என்று குறிக்கப்படும். இது அந்த பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்களின் தன்மை, அந்த பிணைப்பு இடம் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறின் தன்மை ஆகிய இரண்டையும் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக நீர் மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனைப் பிரிக்கத் தேவையான ஆற்றல், அதாவது பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் 120000 கலோரி ஆகும்.

$$\underset{(g)}{H_2O} \longrightarrow \underset{(g)}{H} + \underset{(g)}{OH} \qquad Q_D^{O\text{-}H} = 101000 \text{ கலோரி.}$$

ஆனால் எச்சமாகிய OH குழுவில் இருந்த ஹைட்ரஜனை (அதாவது நீரில் இருந்த இரண்டாவது ஹைட்ரஜன் அணுவை) நீக்க O-H பிணைப்பைச் சிதைக்கவேண்டும். இதற்கு தேவையான ஆற்றலின் அளவு அதாவது பிரிகை ஆற்றல் 101000 கலோரி ஆகும்.

$$\underset{(g)}{OH} \longrightarrow \underset{(g)}{H} + \underset{(g)}{O} \qquad Q_D^{O-H} = 101{,}000 \text{ கலோரி.}$$

இதுபோல் மீதேனில் உள்ள C—H பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் பென்சீனில் (benzene) உள்ள C—H பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றலில் இருந்து வேறுபட்டது. இதற்குக் காரணம் மீதேனில் உள்ள ஒரு C—H பிணைப்பைச் சிதைத்த பின் கிடைக்

கும் எச்சமும், பென்சீனில் உள்ள ஒரு (—H பிணைப்பைச் சிதைத்த பின் கிடைக்கும் எச்சமும் வேறுபட்டுள்ளமை ஆகும்.

(ஆ) பிணைப்பு ஆற்றல்

பல்வேறுபட்ட பிரிகையும் மூலக்கூறுகளில் இடம் பெற்றிருக்கும் ஒரு பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல்களின் சராசரி அந்த பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் (bond energy) எனப்படும். இப்படி நீரில் உள்ள O —H பிணைப்பின் பிணைப்புஆற்றல் என்பது நீர் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு O —H பிணைப்புகளின் பிரிகை ஆற்றல்களின் சராசரி ஆகும். எனவே

$$\frac{Q_D + Q_D}{2} = \frac{120000 + 101000}{2}$$

$$= 110500 \text{ கலோரி.}$$

O —H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் = 110500 கலோரி- எனவே ஒரு பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் என்பது பல சேர்மங்களிலுள்ள அப் பிணைப்பினுடைய ஆற்றல்களின் சராசரி ஆகும்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்பைக் கருதின் அவைகளின் பிரிகை ஆற்றலும், பிணைப்பு ஆற்றலும் ஒன்றே ஆனால் பல்லணு மூலக்கூறுகளில் இவை இரண்டும் சமமல்ல. எடுத்துக்காட்டாக மீதேன் மூலக்கூறைக் கருதுக. இதில் உள்ள ஒரு C—H பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல் 102 கலோரி.

$$CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H(g) \qquad Q_D^{C-H} = 102 \text{ கி. கலோரி.}$$

ஆனால் மீதேனில் உள்ள C—H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றலின் மதிப்பு வேறாகும். இது மீதேன் மூலக்கூறில் இருக்கும் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் பிரிக்கத் தேவையான, அதாவது நான்கு C—H பிணைப்புகளையும் சிதைக்கத் தேவையான பிரிகை ஆற்றல்களின் சராசரி ஆகும்- இதனை CH_4 படிப்படியாக பிரிகை அடையத் தேவையான ஆற்றல்களில் இருந்து கணக்கிடலாம்.

9

$$CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H(g) \qquad Q_D = 102 \text{ கலோரி.}$$

$$CH_3(g) \longrightarrow CH_2(g) + H(g) \qquad Q_D = 100 \text{ கலோரி.}$$

$$CH_2(g) \longrightarrow CH(g) + H(g) \qquad Q_D = 110 \text{ கலோரி.}$$

$$CH(g) \longrightarrow C(g) + H(g) \qquad Q_D = 82 \text{ கலோரி.}$$

எனவே C — H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் $= \dfrac{102+100+110+82}{4}$

$$= \frac{394}{4}$$

$= 98.5$ கி. கலோரி.

பிணைப்பு ஆற்றல்கள் வேதி வினைகளில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்களைக் கணக்கிடப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. சில பிணைப்புகளின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் அட்டவணை 4.3, 4.4 ஆகியவற்றில் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 4.3

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் (0° K)

பிணைப்பு	ஆற்றல் கி. கலோரி/மோல்	பிணைப்பு	ஆற்றல் கி. கலோரி/மோல்
H—H	104	Br—Br	45
H—F	135	I—I	36
H—Cl	102	Li—Li	26
H—Br	87	Na—Na	18
H—I	71	Na—Cl	98
F—F	41	O_2	117
Cl—Cl	57	N_2	225

அட்டவணை 4.4

பல்லணு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் (O°K)

பிணைப்பு	ஆற்றல் கி. கலோரி/ மோல்	பிணைப்பு	ஆற்றல் கி. கலோரி/ மோல்
C—C	80 (85)	C—O	79
C=C	145	C=O	173
C≡C	198	C—H	98
N—N	37	N—H	92
N≡N	225	O—H	109
O—O	34		

(மதிப்பு 85 என்பது வைரத்தில் உள்ள C-C பிணைப்பிற்கானது)

(இ) பிணைப்பு ஆற்றலும் வினை வெப்பமும்:

பிணைப்பு ஆற்றல்களில் இருந்து பல சேர்மங்களின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். இது போல பல வினை

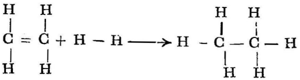
அட்டவணை 4.5

உடனிசைவு ஆற்றல்கள் (கி. கலோரி/மோல்)

இனங்கள்	உடனிசைவு ஆற்றல்
C_6H_6 வளையம்	33
CooH குழு	28
Co_2	33
CooEt	24
C_{10} H8	75

களின் வினை வெப்பங்களைக் கணக்கிடலாம். இந்த வகை கணக்கீடுகளில் மூலக்கூறுகள் பல உடனிசைவு அமைப்புகளில் (resonating structures) நிலவுவன என்றால் உடனிசைவு ஆற்றலையும் (resonance energy) கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். பொதுவான சில இனங்களின் உடனிசைவு ஆற்றல்கள் (R) அட்டவணை 4.5ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டாக எத்திலீன் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையும் வினை.



இந்த வினையின் வினை வெப்பத்தைப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம். இந்த வினையில் சிதையும் பிணைப்புகள்

1 (H — H)	$\Delta H = +104$ கி கலோரி
1 (C = C)	$\Delta H = +145$ கி கலோரி
எனவே	$\Delta H_1 = +249$ கி கலோரி

இந்த வினையில் உருவாகும் பிணைப்புகள்

2 (C — H)	$\Delta H = -196$ கி கலோரி
1 (C — C)	$\Delta H = -80$ கி கலோரி
	$\Delta H_2 = -276$ கி கலோரி

எனவே வினையின் வினை வெப்பம்

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$
$$= 249 + (-276)$$
$$= -27 \text{ கி கலோரி}$$

4.13 வினைவெப்பமும் வெப்பநிலையும்

ஒரு மோலுக்கு

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = Cp \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4.5)$$

ஒரு வேதி வினையில்

$$\Delta H = H \text{ வி. வி. பொ} - H \text{ வி. ப. பொ}$$
$$\Delta Cp = Cp \text{ வி. வி. பொ} - Cp \text{ வி. ப. பொ}$$

வி. வி. பொ. என்பது வினை விளை பொருள்கள்
வி. ப. பொ. என்பது வினை பகுபொருள்கள்

ஒரு வேதி வினைக்கு சமன்பாடு **4.5**ஐப் பயன்படுத்தல்

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta Cp$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp.\, dT \ldots\ldots \qquad (4.6)$$

ΔCp வெப்ப நிலையைப் பொருத்ததல்ல என்று கொண்டால்

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1) \ldots\ldots \qquad (4.7)$$

இதில்

$\Delta H_1 = T_1$ல் வினை வெப்பம்
$\Delta H_2 = T_2$ல் வினை வெப்பம்

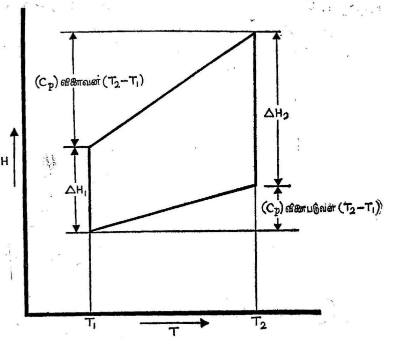
இந்த முடிவினைக் கீழ்க்காணும் படவிளக்கத்தைக் [படம் 4.1] களனுகக் கொண்டும் வருவிக்கலாம். இதற்கென மாரு அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு வினையைக் கருதுக. இந்த வினை T_1 வெப்ப நிலையில் ஏற்படும் வினை வெப்பம் ΔH_1 என்றும், T_2 வெப்ப நிலையில் ΔH_2 என்றும் கொள்க. வினைபடு பொருள்களை T_1ல் இருந்து T_2க்கு வெப்பப்படுத்தின் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு Cp வினை படுபொருள்கள் $(T_1 - T_2)$. இது போல் வினை

பொருள்களை T_1ல் இருந்து T_2க்கு வெப்பப்படுத்தின் ஏற்கப் படும் வெப்பத்தின் அளவு Cp வினை பொருள்கள் (T_2-T_1b எனவே படத்தில் குறிக்கப்படும் a என்ற நிலையில் இருந்து ! என்ற நிலைக்கு இரண்டு வேறுபட்ட தடங்களில் செய்கையில் ஏற்படும் வினை வெப்பங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும்.

$$\Delta H_1 + Cp \text{ வி. வி. பொ } (T_2-T_1) = \Delta H_2 + Cp \text{ வி. ப. பொ } (T_2-T_1)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\ (T_2-T_1(......) \quad (4.8)$$

இது சமன்பாடு 4.7யை ஒத்தது.



படம் 4.1

இப்படி T_1 வெப்பநிலையில் வினை வெப்பமும் (ΔH_1), ΔCpயும் தெரிந்தால் சமன்பாடு 4.7யைப் பயன்படுத்தி T_2 வெப்பநிலையில் வினைவெப்பத்தைக்(ΔH_2)கணக்கிடலாம். ΔCp என்பது வெப்ப நிலையைப் பொருத்து மாறக் கூடியதாயின், வெப்பநிலையின் சார்பலனுகிய ΔCpக்கான சமன்பாடு (3.25a) யை, அதாவது பின்வரும் சமன்பாட்டை

$$Cp = a + bT + CT^2$$

சமன்பாடு 4.6-ல் பிரதியிட்டு, தொகுக்க வேண்டும்.

$$\triangle H_2 - \triangle H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \triangle Cp dT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.9)$$

மாதிரிக் கணக்கு:

27°C வெப்பநிலையில் அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பம் 11030கலோரி என்றால் 1000°C வெப்ப நிலையில் அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பம் எவ்வளவு என்று பின்வரும் Cp மதிப்புகளைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடுக.

(i) $Cp(NH_3) = 6.189 + 7.887 + 10-3\ T - 7.28 \times 10-7 \times T^2$

(ii) $Cp(H_2) = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3} T + 4.808 \times 10-7T^2$

(iii) $Cp(N_2) = 6.524 + 1.250 \times 10^{-3} T - 0.01 \times 10^{-7} T^2$

விடை

$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3 ; \triangle H = -11030\text{கலோரி}$$

சமன்பாடு (3.25)a-ன்படி

$$\triangle H_{1273} - \triangle H_{300} = \int_{300}^{1273} \triangle Cp\, dT$$

$$= \int_{300}^{1273} [Cp(NH_3)^{-\frac{3}{2}} Cp(H_2) - \tfrac{1}{2} Cp(N_2)]\, dT$$

$\triangle$Cp கணக்கிடல்:

$$Cp(NH_3) = 6.189 + 7.887 \times 10^{-3} T - 7.28 \times 10^{-7} T^2$$

$$\tfrac{3}{2}Cp(H_2) = 10.41 - 0\ 3 \times 10^{-3} T + 5.212 \times 10-7T^2$$

$$\tfrac{1}{2}Cp(NH_2) = 3.262 + 0.625 \times 10^{-3} T - 0.005 \times 10^{-7} T^2$$

$$\triangle Cp = -7.483 + 7.562 \times 10^{-3} T - 12.487 \times 10^{-7} T^2$$

எனவே

$$\Delta H_{1273} = \Delta H_{300} + \int_{300}^{1273} (-7.483 + 7.562 \times 10^{-3} T - 2.487 \times 10^{-7} T^2) dT$$

$$= \Delta H_{300} - 7.483T + 3.781 \times 10^{-3} T^2 - 4.162 \times 10^{-7} T^3$$

$$= \Delta H_{300} - 7.483T' + 3.781 \times 10^{-3} T'^2 - 4.162 \times 10^{-7} T'^3$$

$$\Delta H_{1273} - \Delta H_{300} = -7.483(1273 - 300) + 3.781 \times 10^{-3} (1273^2 - 300^2) - 4.162 \times 10^{-7} (1273^3 - 300^3)$$

$= -1091$ கலோரி

$\therefore \Delta H_{1273} = \Delta H_{300} - 1091$

$= -11030 - 1091$

$= -12121$ கலோரி

1000°C வெப்பநிலையின் அம்மோனியாவின் உருவாதல் வெப்பம் $= -12\,121$ கலோரி.

கணக்குகள்

4.1 25°C வெப்பநிலையில் நிகழும் கீழ்க்காணும் வினையின் வினை வெப்பம் —212.80 கி. கலோரி. மோல்[1] என்றால், 75°C வெப்பநிலையில் அந்த வினையின் வினைவெப்பம் எவ்வளவு? அட்டவணை 3.1யைப் பயன்படுத்துக.

$$CH_4(g) + O_2(g) = CO_2(g) + HO_2(l)$$

4.2 25°Cல் மாறு பருமனுள்ள அமைப்பினுள் 0.532கிராம் பென்சீன் அதிக அளவு ஆக்சிஜனில் எரிக்கப்படுகிறது. இதில் 5.33 கி. கலோரி வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. —$CO_2(g)$, $H_2O(l)$ ஆகியன வினை பொருளாகத் தோன்று கின்றன. பென்சீன் எரிதல் வெப்பம் எவ்வளவு? இந்த எரிதல் வினையில் ஒரு மோல் பென்சீனுக்கான ΔH, ΔE ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் யாவை?

4.3. டை போரேன் (B_2H_6) எரிதல் பின்வரும் சமன்பாடுப்படி நிகழ்கிறது.

$$B_2H_6(g)+302(g) \longrightarrow B_2O_3(s)+3H_2O(g)$$

இதில் வெளியாகும் வெப்பம் 4.64 கி. கலோரி/மோல் போரான் உலோகமும் எரிந்து B_2O_3 உருவாகிறது. இந்த எரிதல் வினையில் 283கி. கலோரி/கிராம் அணு வெப்பம் வெளியாகிறது. டைபோரேனின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கண்டுபிடிக்க நீராவியின் உருவாதல் வெப்பம் —57.79கி. கலோரி. மோல் $^{-1}$i

4 4. C—H, Cl—Cl, C—Cl, H—Cl ஆகிய பிணைப்புகளின் பிரிகை ஆற்றல்கள் முறையே 99, 58, 78, 103கி கலோரி/மோல் என்ருல் கீழ்க்காணும்வினையின் வினைவெப்பத்தைக்கணக்கிடுக.

$$CH_4(g)+Cl_2(g) = CH_3Cl(g)+Hcl(g)$$

4.5. வாயு நிலையில் உள்ள CH_4; CH_3cl, Hcl ஆகியவைகளின் உருவாதல் வெப்பங்கள் முறையே —18, —20, —22 கி கலோரி மோல் என்ருல்,

$$CH_4(g)+Cl_2(g) = CH_3(cln)+Hcl(g)$$

என்ற வினையினுல் என்தால்பி மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் என்ன?

4.6. வாயுநிலையில் உள்ள NH_3-ன் உருவாதல் வெப்பம் (298° Kல்) —11.02கி கலோரி/மோல். 293°K-ல் மாரு அழுத்தத்தில் N_2, H_2, NH_3 என்ற வாயுப்பொருள்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் முறையே 6.96, 6.89, 8.38 கி. கலோரி/ மோல். °K. இந்த அளவுகளில் இருந்து

$$\tfrac{1}{2}N_2(g)+\tfrac{3}{2}H_2 = NH_3(g)$$

வினையின் வினைவெப்பத்தை 773°K வெப்ப நிலையில் தீர் மானிக்க?

4.7. மக்னீசியம், இரும்பு ஆகியவற்றின் ஆக்சிஜனேற்ற வெப்பம் (heat of oxidation) கீழ்க்காண்பன.

(i) $Mg+\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Mgo$; $\Delta H = -145700$கலோரி

(ii) $2Fe+\tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$; $\Delta H = -193500$கலோரி

இந்த அளவுகளில் இருந்து

$$3Mg + Fe_2O_3 \longrightarrow 3Mgo + 2Fe$$

என்ற வினையில் வெளியாகக்கூடிய வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

4.8. கரும்பு சர்க்கரை ($C_{12}H_{22}O_{11}$), கார்பன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் ஆக்சிஜனேற்ற வெப்பங்கள் முறையே -1350, -94.05, -68.3கிகலோரி/மோல் என்றால் கரும்பு சர்க்கரை அதன் தனிமங்களிலிருந்து உருவாக்கப்படும் போது வெளியாகும் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

4.9. $C_2H_{50}H$, Co_2, H_{20} ஆகியவற்றின் உருவாதல் வெப்பங்கள் முறையே -66.4, -94.05, -68.32 கி கலோரி/மோல் எனின் $C_2H_{50}H$ ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும் வினையில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவைக் கணக்கிடுக.

4.10. எதில் ஆல்கஹால், அசிட்டிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் எரிதல் வெப்பங்கள் முறையே 325100, 209500 கலோரிகள். பின்வரும் வினையில் வெளியாகக்கூடிய வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

$$C_2H_{50}H + O_2 \longrightarrow CH_3CooH + H_{30}$$

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி

5.1 இரண்டாம் விதியின் தேவை.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து நாம் பின் வரும் உண்மைகளை அறிகிறோம்.

(i) பல்வேறு வகை ஆற்றல்களும் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறக்கூடியன.

(ii) ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஒருவகை ஆற்றல் மறையும்போது அதற்கு சமமான அளவுள்ள மற்றொரு வகை ஆற்றல் தோன்றுகிறது.

இருந்தும் முதல் விதியில் ஒரு முழுமை புலனாவதில்லை. இதனை முதல் விதியின் பின் வரும் இயலாமைகள் தெளிவு படுத்துகின்றன.

(i) முதல் விதி, ஒரு குறிப்பட்ட வினை நிகழுமா, நிகழாதா என்பது பற்றி முந்துரைப்பதில்லை.

(ii) முதல் விதி நிகழும் ஒரு வினை எந்த அளவிற்கு நிகழும் என்பது பற்றி கட்டியம் கூறுவதில்லை.

(iii) முதல் விதி, நிகழும் ஒரு வினையில் ஆற்றல் மாற்றம் எத்திசை நோக்கி நிகழும் என்று சுட்டுவதில்லை.
முதல் விதியின் மேற்கண்ட இயலாமைகளை கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டுகளைக் களனாகக் கொண்டு விளக்கலாம்.

(i) தொடர்பில் இருக்கும் A. B என்ற இரண்டு பொருள் களைக் கருதுக. q கலோரி வெப்பத்தை A இழப்பின், அதே

அளவு வெப்பத்தை B ஏற்கும். இதுபோல் q கலோரி வெப்பத்தை B இழப்பின், அதே அளவு வெப்பத்தை A ஏற்கும். முதல் விதி இந்த செய்திகளை வழங்குகிறது. ஆனால் இரண்டில் எப்பொருள் வெப்பத்தை இழக்கும், எப்பொருள் ஏற்கும் என்பதை முதல்விதி குறிப்பிடுவதில்லை. அதாவது வெப்ப ஆற்றலின் ஓட்டம் எத்திசை நோக்கி நிகழும் என்பதைக் குறிப்பிடுவதில்லை. இதனை அறிய A, B ஆகிய இரண்டின் வெப்ப நிலைகள் தெரியவேண்டும். வெப்பம், அதிக வெப்ப நிலையில் இருக்கும் பொருளில் இருந்து குறைந்த வெப்பநிலையில் இருக்கும் பொருளுக்குப் பாய்கிறது.

(ii) $$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$$

இந்த வினையைக் கருதுக. Pcl_3, cl_2 ஆகிய இரண்டும்கூடி Pcl_5 உருவாக்கும், முன்னோக்கு வினையில் q கலோரி வெப்பம் ஏற்கப்பட்டால், Pcl_5 சிதைந்து Pcl_3, cl_2 உருவாகும் பின்னோக்கு வினையில் q கலோரி வெப்பம் உமிழப்படும். முதல் விதி இதனைக் குறிக்கிறது. ஆனால் Pcl_3, cl_2, Pcl_5 ஆகிய மூன்றும் ஏதேனும் ஒரு விகிதத்தில் கலந்து உண்டான கலவையில் Pcl_5 உருவாகுமோ அல்லது Pcl_5 சிதையுமா என்பதைக் குறிப்பதில்லை இப்படி வினை எப்பக்கம் நோக்கி நிகழும் என்பதை தீர்மானிக்க வினையின் சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant) தெரியவேண்டும்.

(iii) நீர்த்த கந்தக அமிலத்தில் பகுதியளவு மூழ்கிய ஒரு தாமிரத் தண்டையும்; துத்தநாகத் தண்டையும் ஒரு கம்பியால் இணைத்தால் மின்னோட்டம் ஏற்படுகிறது. இது அமைப்பில் வேதி ஆற்றல் மின்னாற்றலாக மாறுவதால் ஏற்படுகிறது. இப்படி ஏற்படும் மின்னோட்டம் தாமிரத் தண்டிலிருந்து துத்த நாகத் தண்டை நோக்கி ஓடுமா அல்லது எதிர்த்திசையில் ஓடுமா என்பதை முதல்விதி சுட்டுவதில்லை. இதனை அறிய இரண்டு உலோகங்கங்களின் மின்வாய் அழுத்தங்கள் (electrode potential) அறியவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டுகளைக் களனைக் கொண்டு இயம்பப்படும் முதல்விதியின் இயலாமைகள் ஒரு வேதி வினை அல்லது இயற்பியற் செயல்முறை எத்திசை நோக்கி நிகழும் என்பதை அறிய வேறு அளவைக் கட்டளைகள் (criteria) தேவை என்பதை உணர்த்துகின்றன. இத் தேவையை இரண்டாவது விதி நிறைவு செய்கிறது.

இரண்டாவது விதி ஒரு மாற்றத்தின் திசையையும், அளவையும் தீர்மானிக்கிறது. இது முதல் விதியைப் போன்றே இயற்கையிலிருந்து பார்த்து அறியப்பட்ட அனுபவங்களின் தொகுப்பாகும். இது பலரால் பல்வேறு வகையாக வரையறுக்கப் பட்டுள்ளது.

5.2 தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகள்.

வெளித்தூண்டுதல் இல்லாமலேயே ஓர் அமைப்பினுள் நிகழும் மாற்றங்கள் தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகள் (spontaneous process) எனப்படும். இவ்வகைச் செயல் முறைகளின் இயல்புகளைப் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் குறிக்கின்றன.

(i) அதிக அழுத்தமுள்ள வாயுவால் நிரம்பிய கலன் ஒன்றும், குறைந்த அழுத்தமுள்ள வாயுவால் நிரம்பிய கலன் ஒன்றும் ஒரு குழாயினால் இணைக்கப்பட்டால் அதிக அழுத்தமுள்ள வாயு குறைந்த அழுத்தமுள்ள கலனினுள் பாய்கிறது. இது தன்னியலார்ந்த செயல்முறை ஆகும். இது இரண்டு கலன்களின் அழுத்தங்கள் சமமாகும்வரை நிகழ்கிறது. இரண்டு அழுத்தமும் சமமானதும் ஒரு எந்திரச் சமநிலை (mechanical equilibrium) தோன்றுகிறது. மேலும் நிகழும் முறையில் இருந்து இச்செயல் முறை ஒரு மீளாச்செயல்முறை (irreversible process) என்பது தெளிவாகிறது.

(ii) வேறுபட்ட செறிவுள்ள இரண்டு கரைசல்களை ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்பில் இருக்கும்படி வைப்பின் அதிக செறிவுள்ள கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் குறைந்த செறிவுள்ள கரைசலுக்குள் விரவுகிறது. இது ஒரு தன்னியலார்ந்த செயல்முறை ஆகும். இரண்டு கரைசல்களின் செறிவும் ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும் வரை நிகழ்கிறது, அதாவது இரண்டிற்கும் இடையே ஒரு சமநிலை தோன்றும்வரை நிகழ்கிறது. இந்தச் செயல்முறையும் ஒரு மீளாச் செயல்முறை ஆகும்.

(iii) வேறுபட்ட வெப்ப நிலைகளில் இருக்கும் இரண்டு பொருள்களை ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்பில் இருக்கும்படி வைப்பின் அதிக வெப்ப நிலையில் இருக்கும் பொருளிலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலை உள்ள பொருளுக்கு வெப்பம் ஓடுகிறது. இது ஒரு தன்னியலார்ந்த செயல்முறை ஆகும். இது இரண்டு பொருள்களின் வெப்ப நிலைகளும் சமமாகும் வரை, அதாவது வெப்பச் சமநிலை (themal equilibrium) தோன்றும் வரை நிகழ்

கிறது. இச்செயல் முறையையும் ஒரு மீளாச் செயல்முறை ஆகும்

(iv) தாமிர சல்பேட் கரைசலுடன் துத்தநாகத் தூள்களை சேர்ப்பின் தாமிர உலோகம் தனித்து பிரிந்து அடியில் படிகிறது. இது ஒரு தன்னியலார்ந்த வேதிவினையாகும். இது ஒரு வேதிச் சமநிலை (chemical equilibrium) எய்தப்படும் வரை நிகழ்கிறது. இச்செயல்முறையும் ஒரு மீளாச் செயல்முறை ஆகும்.

இவையும் இவை போன்ற பல எடுத்துக்காட்டுகளும் பின்வரும் உண்மைகளை வெளிப்படுத்துகின்றன.

(i) தன்னியலார்ந்த செயல்முறைகள் அனைத்தும் ஒரு திசையில் நிகழ்கின்றன.

(ii) தன்னியலார்ந்த செயல்முறைகள் அனைத்தும் மீளாச் செயல்முறைகள்.

(iii) அமைப்புகள் அனைத்தும் ஏதேனும் ஒரு சமநிலை எய்தப்படும் வகையில் மாறுகின்றன.

5.3 இரண்டாம் விதியின் அடிப்படை

தன்னியலார்ந்த செயல்முறைகளில் மாற்றங்கள் எத்திசை நோக்கி நிகழ்கின்றன என்பது பற்றிய அனுபவ அறிவின் தொகுப்பு இரண்டாம் விதி எனப்படும். எனவே இரண்டாம் விதியைப் பின்வரும் வகைளில் கூறலாம்.

* அனைத்து தன்னியலார்ந்த செயல்களும் மீளாச் செயல் முறைகள்

* அனைத்து தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகளும் சமநிலை எய்தப்படும் வகையில் நிகழ்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு (iii) குறிப்பிடும் வெப்ப ஓட்டம் போன்ற ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட தன்னியலார்ந்த செயல்முறையைக் கருத்தில் கொண்டு அதுபற்றிய நமது அனுபவ அறிவைக் கிளாசியஸ் கூற்றின் வடிவில் பின்வருமாறு கூறலாம்.

குறைந்த வெப்பநிலையில் இருந்து அதிக வெப்பநிலைக்கு வெப்பம் தானாகச் செல்லாது.

இதனை இன்னும் தெளிவாகக் குறிப்பிடின்,

வெளித் தூண்டுதல் எதுவும் இல்லாமல் செல்லப்படும் ஒரு தானியங்கும் எந்திரத்தால் குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள பொருளில் இருந்து அதிக வெப்ப நிலையில் உள்ள பொருளுக்கு வெப்பத்தைச் செலுத்த இயலாது.

அனைத்து தன்னியலார்ந்த மாற்றங்களிலும் நிகழ்ந்த மாற்றத்திற்கு எதிரான மாற்றத்தை நிகழச் செய்ய வெளி முயற்சி தேவை. எடுத்துக்காட்டாக அதிக உயரத்தில் உள்ள நீர் தானகவே பள்ளத்தை நோக்கிப் பாய்கிறது. ஆனால் பள்ளத்தில் உள்ள நீர் உயர்ந்த இடத்திற்கு தானகவே செல்வதில்லை. மாருக அதனைச் செலுத்த வெளி முயற்சி தேவை. அதாவது எந்திரம் அல்லது மனித ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி நீரை அதிக உயரத்திற்குச் செலுத்தவேண்டும். இதுபோல் பகுதி 5-2 ல் விவரிக்கப்பட்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் குறிப்பிடப்பட்ட கரைசலில் இருந்து கரைபொருளைப் பிரிப்பதற்கும், துத்தநாக சல்பேட் கரைசலில் இருந்து மீண்டும் துத்தநாகத்தைப் பிரிப்பதற்கும், படிவாகப் பிரிந்த தாமிர உலோகத்தைத் தாமிர சல்பேட் கரைசலாக மாற்றவும் அந்தந்த அமைப்பின் மீது வெளிச்செயல் ஒன்றை நிகழ்த்தவேண்டும்

இயற்கையில் நிகழும் தன்னியலார்த்த செயல்முறைகளில் இருந்து பயன்படத்தக்க வடிவில் ஆற்றல் அல்லது செயல் கிடைப்பதில்லை. ஆனால் தன்னியலார்ந்த செயல்முறை நிகழும் அமைப்புடன், பொருத்தமான துணை அமைப்புகளைப் பயன்படுத்தி பயனுள்ள செயலைச் செய்யலாம். இப்படிப் பயன்படுத்தப்படும் துணை அமைப்புகள் செயல்முறைக்குச் செயல்முறை வேறுபடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக பின் வருவனவற்றைக் குறிப்பிடலாம்.

(i) அதிக அழுத்தத்தில் இருக்கும் வாயு குறைந்த அழுத்திற்குப் பாய்கிறது, இதனைக் கொண்டு ஒரு காற்று எந்திரத்தை (wind-mill) இயக்கிப் பயனுள்ள செயலைப்பெறலாம்.

(ii) அதிக வெப்பநிலையில் உள்ள பொருளில் இருந்து குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள பொருளுக்கு வெப்பம் பாய்கிறது. இதனைக்கொண்டு ஒரு வெப்ப எந்திரத்தை (heat engine) இயக்கி பயனுள்ள செயலைச் செய்யலாம்.

(iii) அதிக உயரத்தில் உள்ள நீர் பள்ளத்தை நோக்கிப் பாய்கிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி டர்பைன்களை (turbines) இயக்கி செயலைச் செய்யலாம்.

(iv) துத்தநாகம், தாமிர சல்பேட் கரைசலில் இருந்து தாமிரத்தை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. இந்த வினையை மின் கலத்தில் நிகழச் செய்தால் மின்னாற்றல் உருவாகிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி பயனுள்ள செயலைச் செய்யலாம்.

5.4 வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி :—

முந்திய பகுதியில் [பகுதி 5.·] இரண்டாம் விதிக்கான அடிப்படைகளைக் கண்டோம். இவையன்றி அறிவியல் அனுபவத்தின் விளைவாகப் பின்வரும் முடிவும் முகிழ்கிறது. ஒவ்வொரு வகை ஆற்றலும் வெப்ப ஆற்றலாக மாறும் இயற்சாய்வு (tendency) இயற்கையில் உடையன. ஆனால் வெப்ப ஆற்றலுக்கு வேறு வகை ஆற்றலாக மாறும் இயற்சாய்வு இயற்கையில் இல்லை. ஏதேனும் சில வழி முறைகளைப் பயன்படுத்தி அல்லது எந்திரங்களைப் பயன்படுத்தியே வெப்ப ஆற்றலை வேறுவகை ஆற்றலாக மாற்ற முடியும். அப்படிச் செய்யினும் வெப்ப ஆற்றல் முழுவதையும் வேறுவகை ஆற்றலாக மாற்ற முடிவதில்லை. வெப்பத்தைப் பயனுள்ள செயலாக மாற்ற இரண்டு படிநிலைகளை நிறைவு செய்யவேண்டும்.

1. ஒரு பொறி அமைவு அல்லது எந்திரம் தேவை. இது பொதுவாக வெப்ப இயக்க எந்திரம் (thermodynamic engine) எனப்படும். இது இல்லாமல் வெப்பத்தை செயலாக மாற்றுதல் இயலாது. இந்த எந்திரம் மீள்சுற்றுச் செயல்முறையில் (reverssble cyclic process) செயல்பட வேண்டும்.

2. எந்திரம் இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே செயல்படவேண்டும். அப்போதுதான் அது அதிக வெப்பநிலையில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெற்று, அதில் ஒரு பகுதியைச் செயலாக மாற்றவும், எஞ்சியதைக் குறைந்த வெப்பநிலையில் இருக்கும் ஒரு பொருளுக்கும் வழங்கவும் முடியும்.

எடுத்துக்காட்டாக ஒரு எந்திரத்தைக் கருதுக. இது X மோல் அளவுள்ள ஒரு நல்லியல் வாயுவால் நிரம்பிய, பிஸ்டன் பொருத்தப்பட்ட உருளை கலன் என்க. இதன் வெப்பநிலை (T) சூழலின் வெப்பநிலைக்குச் சமம் என்க. இந்த எந்திரத்தில் உள்ள வாயுவின் பருமன் V_1-லிருந்து V_2-க்கு வெப்பநிலை

மாருப் பெருக்கம் அடைவதாகக் கொள்க. இந்தச் செயல் முறையில் செயல்படும் வாயு நல்லியல் வாயு. எனவே, இந்தப் பெருக்கத்தில் அக ஆற்றலின் அளவில் மாறுதல் ஏற்படுவ தில்லை. இதனுல் சூழலில் இருந்து பெறப்படும் வெப்பம் (DQ) முதல் விதிப்படி முழுதும் செயலாக (W) மாற்றப்படுகிறது. எனவே,

$$W = x\,RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

இப்படிச் செயல் பெறப்படுகையில் பருமன் V_1-லிருந்து V_2 ஆக மாறியுள்ளது. இதிலிருந்து ஏதேனும் ஒரு நிரந்தர மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாமல் வெப்பத்தை முழுதும் செயலாக மாற்றமுடியாது என்பது தெளிவாகிறது.

இப்படிச் சூழலில் இருக்கும் வெப்பத்தைச் செயலாக மாற்ற மீண்டும் வாயுவின் பருமனை V_2-ல் இருந்து V_1 ஆகக் குறைக்க வேண்டும். பின், வாயுவைச் சூழலில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெற்றுச் செயலாக மாற்றச் செய்யவேண்டும். இதற்காக, வாயு வின் பருமனை V_2-லிருந்து V_1 ஆகக் குறைக்க வாயுவை வெப்ப நிலை மாரு அழுத்தத்திற்கு (isothermal compression) உள்ளாக்க வேண்டும். இப்படி வாயு பருமக் குறைப்பு அடைகையில் செலவிடப்படும் செயல் (W).

$$W = -\,x\,RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

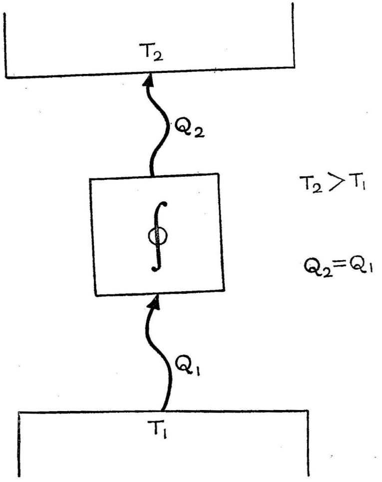
இது அளவால் பெருக்கத்தின் போது பெறப்பட்ட செயலின் அளவிற்குச் சமம். எனவே, சூழலின் வெப்பநிலையில், சுற்று முறையில் செயல்படும் எந்திரத்தில் உருவாகும் நிகரச் செயல்

$$\Delta W = x\,RT \ln \frac{V_2}{V_1} - x\,RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

இதிலிருந்து தெரிவது என்ன? வெப்பத்தைச் செயலாக மாற்றுதல் என்பது மாரு வெப்பநிலையில் செயல்படும் எந்த எந்திரத்தாலும் இயலாத ஒன்று என்பதாகும். இதன் காரண மாகத்தான் சூழ்ந்திருக்கும் காற்றின் வெப்பத்தைப் பயன் படுத்தி உந்து வண்டிகளை இயக்க முடிவதில்லை; கடலில் உள்ள வெப்பத்தைப் பயன்படுத்திக் கப்பல்களை ஓட்ட முடிவதில்லை.

வெப்ப ஆற்றல் அதிக அளவில் இருக்கும் பொருள் வெப்பத் தேக்கி (reservoir) எனப்படும். இது வெப்பமூலம்

(source) என்றும் கூறப்படும். இத்தகைய வெப்பத் தேக்கியில் இருந்து வெப்பத்தைத் தொடர்ந்து பெற்று முழுவதாகவோ அல்லது பகுதியளவோ செயலாக மாற்றக்கூடிய எந்திரம் ஒன்றை உருவாக்குவதாகக் கற்பனை செய்துகொள்க. இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்த நித்திய இயக்கத்தை (perpetual motion of the second kind) உருவாக்கியதற்குச் சமம் ஆகும்.



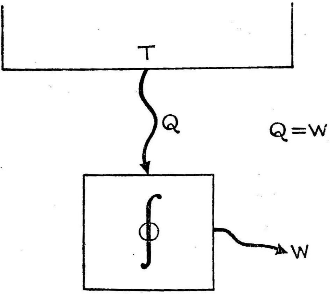
(படம் 5-1)

ஆனால், இத்தகைய இயக்கத்தை நடைமுறையில் உருவாக்க முடியாது. எனவே, ஆஸ்ட்வால்டு (Ostwald) பின்வரும் கருத்தை வெளியிட்டார்.

'இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்த நித்திய இயக்கத்தை நிகழ்த்தும் எந்திரத்தை உருவாக்க இயலாது.'

இந்தக் கருத்தை கிளாஸியஸ் (Clausius) பின்வருமாறு வெளியிட்டார்.

'சுற்று முறையில் செயல்படும், குளிர்ந்த பொருளில் இருந்து சூடான பொருளுக்கு வெப்பத்தை அனுப்பும் ஓர் எந்திரத்தை உருவாக்க முடியாது.'



(படம் 5-2)

இதனைக் கெல்வின், பிளாங் ஆகிய இருவரும் பின்வருமாறு கூறினார்கள்.

'செய்லைச் செய்தல், ஒரு வெப்பத்தேக்கியுடன் வெப்பத்தைப் பரிமாற்றம் செய்துகொள்ளுதல் ஆகிய இரண்டைத் தவிர வேறு விளைவினைத் தோற்றுவிக்காத, சுற்றுமுறையில் செயல்படும் ஓர் எந்திரத்தை உருவாக்க முடியாது.'

கிளாஸியஸ் வாசகமும், கெல்வின்பிளாங் வாசகமும் வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதிக்கான, பொதுவாக ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட வாசகங்கள் ஆகும். இந்த வாசகங்கள் முறையே படம் 5-1, படம் 5-2 ஆகியவற்றில் சித்திரிக்கப் பட்டுள்ளன.

இதுவரை கண்ட இரண்டாம் விதியைக் குறிப்பிடும பல் வேறு வாசகங்களில் இருந்து தெளிவாவது என்ன? சுற்று முறையில் செயல்படும் ஓர் எந்திரத்தால் அதன் வெப்பநிலை யில் அல்லது அதனைவிடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு தேக்கியில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெற்று அதனைச் செய லாக மாற்ற முடியாது. ஆனால், அதிக வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு தேக்கியில் (வெப்ப மூலம்) இருந்து குறைந்த வெப்பநிலை யில் உள்ள ஒரு தேக்கிக்குப் (வெப்ப வாங்கி) பாயும் வெப் பத்தைச் செயலாக மாற்றுதல் முடியும். இப்படி மாற்றும் எந் திரம் வெப்பமூலத்தில் இருந்து Q கலோரி வெப்பத்தைப் பெறுவ தாகவும், அதில் ஒரு பகுதியைச் செயலாக (W) மாற்றுவதாக வும், எஞ்சிய வெப்பத்தை (Q′) வெப்ப வாங்கிக்கு (sink) வழங்குவதாகவும் கொள்க. இப்பொழுது முதல் விதிப்படி,

$$W = Q - Q'$$

இவ்வாறு ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வெப்பத்தில் இருந்து பெறப்படும் செயலின் அளவு பின் வருவனவற்றைப் பொறுத் தது.

1. எந்திரத்தின் இயல்பு
2. வெப்பமூலத்தின் (source) வெப்பநிலை.
3. வெப்பவாங்கியின் (sink) வெப்பநிலை.

எனவே, ஓர் எந்திரத்தின் இயக்குதிறனை (efficiency) பின்வரு மாறு வரையறுக்கலாம்.

$$\text{இயக்குதிறன்} = \eta = \frac{\text{செய்யப்பட்ட செயல்}}{\text{வழங்கப்பட்ட வெப்பம்}}$$

$$= \frac{W}{Q}$$

$$= \frac{Q-Q'}{Q} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5.1)$$

$$= 1 - \frac{Q'}{Q} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5.2)$$

இந்தச் சமன்பாடு பயனுள்ள சமன்பாடாகும். இதனை ஏதேனும் ஒரு சுற்றுச் செயல்முறையைக் கருத்தில் கொண்டு ஆய்ந்தால் அறியலாம்.

5-5 கார்னோ சுற்று

இயக்குதிறன் பற்றிய சமன்பாட்டைப் (5.2) பயன்படுத்துவதற்கு வகையான மீள்சுற்று (reversible cycle) கார்னோ சுற்று (Carnot Cycle) ஆகும். இது நான்கு மீள் செயல்முறைகளால் ஆனது.

1. வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம் (Isothermal expansion)
2. வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கம் (Adiabatic expansion)
3. வெப்பநிலை மாறாச் சுருக்கம் (Isothermal compression)
4. வெப்ப மாற்றீடற்ற சுருக்கம் (Adiabatic compression)

மாதிரிக்கான கார்னோ சுற்றினை அறியப் பயன்படும் அமைப்பு ஒரு மோல் அளவுள்ள நல்லியல் வாயுவைச் செயல்படும் பொருளாகக் கொண்டது. படம் 5.1ல் காட்டிய அமைப்பு உடையது. இது வேண்டும்போது அதிக வெப்பநிலையில் (T_1) உள்ள வெப்ப மூலத்தில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெறவும், வேண்டாத போது குறைந்த வெப்பநிலையில் (T_2) உள்ள வெப்ப வாங்கிக்கு (sink) வெப்பத்தை வழங்கவும் ஏதுவான வகையில் முறையே சொருகக்கூடிய அல்லது உருவக்கூடிய வெப்பத் தடுப்பிகளை உடையது. இது பின்வரும், மேற்கண்ட நான்கு மீள் செயல்முறைகளுக்கு உள்ளாவதாகக் கொள்க. இந்த நான்கு செயல்முறைகளும் முறையே நான்கு படிகளில் நிகழுவதாகவும் கொள்க.

முதல் படி

அமைப்பில் உள்ள வாயு வெப்பநிலை T_1ல் மீள் முறையில் வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம் அடையும்படி செய்யப்படுகிறது. இதனால் வாயுவின் பருமன் V_1லிருந்து V_2 ஆக மிகுகிறது. இந்தச் செயல் முறையில் வாயு Q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தை வெப்பமூலத்தில் இருந்து பெறுகிறது; W_1 அளவுள்ள செயலைச் செய்கிறது [படம் 5.3 காண்க].

வாயுவால் பெறப்பட்ட வெப்பம் $= Q_1$

வாயுவால் செய்யப்பட்ட செயல் $= W_1$

செயல்முறை மீள்முறையில் நிகழ்ந்த பெருக்கம். எனவே

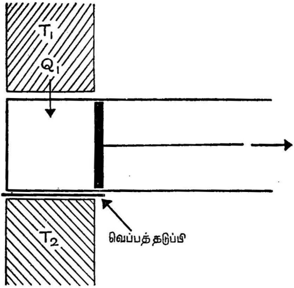
$$\text{செய்யப்பட்ட செயல்} = W_1 = \int PdV$$

$$= RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \dots (5\cdot3)$$

அமைப்பில் உள்ள வாயு நல்லியல் வாயு. செயல்முறையில் வெப்பநிலை மாறவில்லை. எனவே $\Delta E = 0$. இதனால்

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \dots (5\text{-}4)$$



படம் 5.8
(வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கம்)

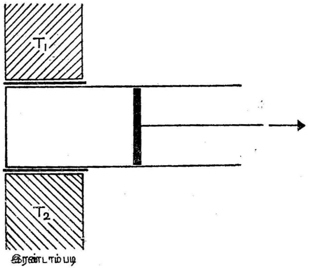
இரண்டாம் படி

அமைப்பில் உள்ள வாயு இப்பொழுது வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் பெருக்கம் அடையும்படி செய்யப்படுகிறது. இதனால் வாயுவின் பருமன் V_2ல் இருந்து V_3 ஆக மிகுகிறது. இந்தச் செயல்முறையில் வாயுவின் வெப்பநிலை T_1ல் இருந்து

T_2 ஆகக் குறைகிறது; அதாவது அமைப்பு வெப்ப வாங்கியின் வெப்பநிலைக்குக் குளிர்கிறது. இந்தச் செயல்முறையில் வாயு W_2 அளவுள்ள செயலைச் செய்கிறது. வெப்பத் தடுப்பிகள் அமைப்பைச் சுற்றிச் சொருகப்பட்டதால் (படம் 5-4 காண்க) அமைப்பு வெப்பமூலத்தில் இருந்து வெப்பத்தைப் பெறுவதில்லை. வெப்ப வாங்கிக்கு வெப்பத்தை வழங்குவதில்லை. அதாவது $Q = 0$. எனவே

$$\text{செய்யப்பட்ட செயல்} = W_2 = -\Delta E_2$$
$$= -C_v (T_2 - T_1)$$
$$= C_v (T_1 - T_2) \quad \ldots (5\text{-}5)$$

இதில் C_v என்பது வாயுவின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்.

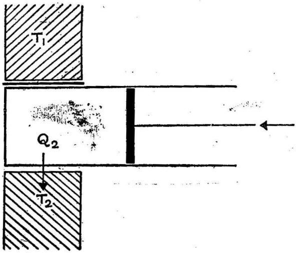


படம் 5-4

(வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கம்)

மூன்றும் படி

அமைப்பில் உள்ள வாயு இப்பொழுது வெப்பநிலை T_2ல் வெப்பநிலை மாறுச்சுருக்கம் அடையும்படி செய்யப்படுகிறது. இதனால் வாயுவின் பருமன் V_3ல் இருந்து V_4 ஆகக் குறைகிறது. இந்தச் செயல்முறையில் W_3 அளவுள்ள செயலைப் பிஸ்டன் வாயுவின்மீது செய்கிறது. இதனால் வாயுவில் இருந்து Q_2 அளவுள்ள வெப்பம் வெப்ப வாங்கிக்குப் பாய்கிறது.



படம் 5-5.
(வெப்பநிலை மாருச் சுருக்கம்)

வாயு இழந்த வெப்பம் $= Q_2$

வாயுவின் மீது செய்யப்பட்ட செயல் $= W_3$

அமைப்பில் உள்ள வாயு நல்லியல் வாயு செயல்முறையில் வெப்பநிலை மாறவில்லை. எனவே $\triangle E = 0$. இதனுல்

$$Q_2 = W_3$$

$$= \int PdV$$

$$= RT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V}$$

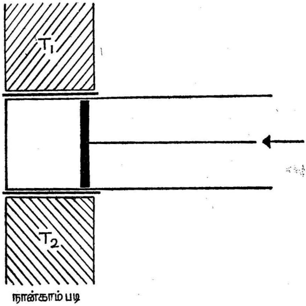
$$= RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \dots (5\text{-}6)$$

இதில் V_4 என்பது V_3யை விடக்குறைவு. எனவே, செயல் குறைமதிப்பு (negative) உடையதாகும்.

நான்காம் படி

அமைப்பில் உள்ள வாயு இப்பொழுது வெப்ப மாற்றீடற்ற சுருக்கத்திற்கு உள்ளாக்கப்படுகிறது. இதனுல் வாயு

வின் பருமன் V_4ல் இருந்து மீண்டும் தொடக்கப் பருமனின் அளவாகக் (V_1) குறைகிறது. இந்தச் செயல்முறையில் வாயு வின் வெப்பநிலை மீண்டும் தொடக்க நிலையாகிய T_1க்கு உயர் கிறது. இந்தச் செயல்முறையில் பிஸ்டன் வாயுவின் மீது W_4 அளவுள்ள செயலைச் செய்கிறது. இந்தச் செயல்முறையில் வாயு வெப்பத்தை ஏற்கவும் அல்லது இழக்கவும் இல்லை.



படம். 5-6.

(வெப்ப மாற்றீடற்ற சுருக்கம்)

வாயு ஏற்ற வெப்பம் $= 0$

வாயுவின் மீது செய்யப்பட்ட செயல் $= W_4$

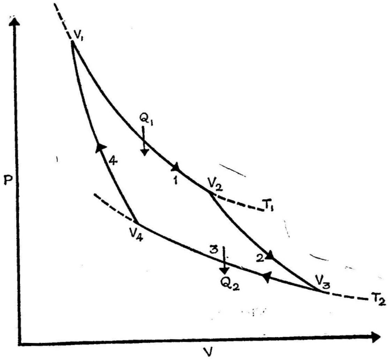
$$= -\Delta E_4$$

$$= -C_V(T_1-T_2) \quad \ldots (5.7)$$

செயல் வாயுவின் மீது செய்யப்பட்டது. எனவே W_4 குறை மதிப்பு (negative) உடையதாகும்.

அமைப்பில் உள்ள வாயு மேற்கண்ட நான்கு செயல்முறை களுக்கும் உள்ளானபின் மீண்டும் தொடக்க நிலையே அடை கிறது. எனவே, நான்கு படிகளும் சேர்ந்த செயல்முறை ஒரு சுற்றுச் செயல்முறை (cyclic process) ஆகும். இதனை P—V

வரைபடத்தில் படம் 5-7ல் காட்டியுள்ளபடி குறிக்கலாம். இதில் ABCD பரப்பு சுற்றுச் செயல் முறையில் பெறப்பட்ட செயலின் அளவைக் குறிக்கிறது.



படம் 5—7

(கார்னோ சுற்று)

சுற்றுச் செயல்முறையில் வாயுவால் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு $\Big\} = W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

$$= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v (T_1 - T_2) + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} - C_v (T_1 - T_2)$$

$$= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

இரண்டாம் படியிலும், நான்காம் படியிலும் நிகழ்ந்த வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல்முறைகளைக் கருதின், சமன்பாடு 3-40ன் படி

$$\text{(i)} \quad T_1 V_2^{\gamma - 1} = T_2 V_3^{\gamma - 1}$$

$$\text{(ii)} \quad T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_4^{\gamma - 1}$$

சமன்பாடு (i) யை (ii) ஆல் வகுப்பின்

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

எனவே, நிகரச் செயல் (W) $= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$= R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{.........} (5\text{-}8)$$

சமன்பாடு 5-2ன்படி இந்தச் சுற்றுச் செயல்முறையின் இயக்குதிறனைக் (efficiency) கணக்கிடலாம்.

இயக்குதிறன்

$$= \eta = \frac{W}{Q}$$

$$= \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{....} (5\text{-}9)$$

எனவே,

$$W = Q\left[\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right]$$

$$= Q\frac{\Delta T}{T} \quad \text{...} (5\text{-}10)$$

இந்தச் சமன்பாடு வெப்பம் அதிக வெப்ப நிலையில் (T_1) இருந்து குறைந்த வெப்பநிலைக்கு (T_2) பாய்கையில் பெறப்படக் கூடிய அதிக அளவு செயலின் அளவைத் தருகிறது. எனவே, இதனை இரண்டாம் விதியின் கணித வடிவம் எனலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு :

0°C, 100°C ஆகிய இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே செயல்படும் ஒரு கார்னோ எந்திரம் அதிக வெப்பநிலையில் இருக்கும் வெப்ப மூலத்தில் இருந்து 840 ஜூல்கள் வெப்பத்தை எடுத்துக் கொள்கிறது என்றால் எந்திரம் செய்த செயலின் அளவு என்ன ? வெளியிடப்பட்ட வெப்பம் எவ்வளவு ? எந்திரத்தின் இயக்கத் திறன் எவ்வளவு?

தீர்வு :

$$\text{செய்யப்பட்ட செயல்} = W = Q\frac{\Delta T}{T}$$

$$= 840 \times 10^{7} \times \frac{100}{373}$$

$$= 2.25 \times 10^{9} \text{ எர்க்}$$

$$\text{வெளியிடப்பட்ட வெப்பம்} = Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \frac{840}{4.2} \times \frac{273}{373}$$

$$= 146 \text{ கலோரி.}$$

$$\text{இயக்குதிறன்} = \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$= \frac{100}{373}$$

$$= 0.268.$$

கார்னோ சுற்றில் இருந்து பின்வரும் கருத்துகளை அறியலாம்.

1. இரண்டு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே நிகழும் செயல்முறையில் அமைப்பு பெற்ற வெப்பத்தில் $\frac{\Delta T}{T}$ பகுதியே செயலாக மாறுகிறது.

2. $T_2 = 0$ ஆக இருப்பின் $W = Q$ ஆகும். அதாவது ஓர் எந்திரம் 0° சார்பிலா வெப்பநிலைக்கும், ஓர் அதிக வெப்ப நிலைக்கும் இடையில் செயல்பட்டால் பெறப்பட்ட வெப்பம் முழுவதையும் செயலாக மாற்றுதல் இயலும். ஆனால் இது நடைமுறையில் இயல்வதில்லை. எனவே, வெப்பம் முழுவதையும் செயலாக மாற்றுதல் இயலாத ஒன்று ஆகும். இதனால் ஒரு வெப்ப எந்திரத்தின் இயக்கு ஆற்றல் எப்போதும் ஒன்றுக்குக் குறைவு ஆகும்.

3. ஓர் எந்திரத்தின் இயக்கு ஆற்றல் சமன்பாடு 5-9ன்படி வெப்பமூலம், வெப்பவாங்கி ஆகிய இரண்டின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. அதாவது

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பமூலத்தைப் பயன்படுத்திச் செயல்படும் எந்திரத்தின் திறன் வெப்பம் வாங்கியின் வெப்ப நிலை குறையக் குறைய அதிகரிக்கிறது. பெரும்பாலும் வெப்பம் வாங்கிகள் அறையின் வெப்பநிலையிலேயே இருக்கும். எனவே, வெப்பமூலத்தின் வெப்பநிலை உயர உயர எந்திரத்தின் இயக்கு திறன் அதிகரிக்கிறது. இதனுல்தான் நீராவி எந்திரங்களின் இயக்குதிறனை அதிகரிக்க வேண்டி, நீராவியை அதிக அழுத்தத்திற்கு அமுக்கிச் சூடாக்கிப் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

4. $T_1 = T_2$ ஆயின் செயலின் அளவு (அதாவது W) $= 0$. எனவே, வெப்பநிலை மாருநிலையில் செயல்படும் எந்திரத்தில் செயல் எதுவும் உருவாவதில்லை.

5. வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கத்திற்குப் பின்பும் முன்பும் இருந்த வாயுவின் பருமன்களுக்கு இடையேயான விகிதம் பெருக்க விகிதம் (expansion ratio) எனப்படும். இது ρ என்று குறிக்கப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கார்னே சுற்றில் இரண்டாம் படியைக் கருதுக.

$$\text{பெருக்க விகிதம்} = \rho = \frac{V_3}{V_2}$$

கார்னே சுற்றில் நாம் முன்பு குறிப்பிட்டதுபோல்

$$T_2 V_3^{\gamma - 1} = T_1 V_2^{\gamma - 1}$$

அல்லது

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma - 1}$$

$$= \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma - 1}$$

எனவே, எந்திரத்தின் இயக்குதிறன்

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma - 1}$$

5-6 கார்னோ தேற்றம்

இரண்டாம் விதி சரியானது என்று கொண்டு இரண்டு முக்கியமான முடிவுகளை வருவிக்கலாம். இப்படி வருவிக்கப் படும் முடிவுகள், அவை முதன்முதல் (1824) வருவித்த கார்னோவின் பெயரால் கார்னோ தேற்றம் (Carnot theorem) எனப்படுகின்றன. இந்தத் தேற்றத்தின் கூற்றுகள் பின் வருவனவாகும்.

1. இரண்டு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே மீள்முறையில் செயல்படும் எந்திரம் மீளாமுறையில் செயல் படும் எந்திரத்தை விட இயக்குதிறன் மிக்கது.

2. இரண்டு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே மீள்முறையில் செயல்படும் அனைத்து எந்திரங்களும் சமமான இயக்குதிறன் உடையன.

முதல் முடிவை நிரூபித்தல்

மீள்முறையில் செயல்படும் எந்திரம் (A) ஒன்றையும் மீளா முறையில் செயல்படும் எந்திரம் (B) ஒன்றையும் கருதுக. மீள் எந்திரத்தின் (A) இயக்குதிறன் மீளா எந்திரத்தின் இயக்கு திறனை விட மிகுதி என்று கருதுக. அதாவது

$$\eta_A > \eta_B$$

இதன் பொருள் என்ன? ஒரே அளவுள்ள வெப்பம் இரண்டு எந் திரங்களுக்கும் வழங்கப்பட்டால் அந்த வெப்பத்தில் மீள் எந்தி ரம் மீளா எந்திரத்தைவிட அதிகப் பங்கினைச் செயலாக மாற்றும். இரண்டு எந்திரங்களும் வெப்பமூலத்தின் வெப்பநிலை T_1க்கும் வெப்பவாங்கியின் வெப்பநிலை T_2க்கும் இடையில் செயல்படுவ தாகக் கொள்க. இப்படிச் செயல்படும் எந்திரம் ஒவ்வொன் றுலும் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் பின்வருவதாகும்.

எந்திரம் A

வெப்பமூலத்தில் இருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம் $= Q$
செய்யப்பட்ட செயல் $= W_A$
வெப்பம் வாங்கிக்கு வழங்கப்பட்ட வெப்பம் $= Q - W_A$

எந்திரம் B

வெப்ப மூலத்தில் இருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம் $= Q$
செய்யப்பட்ட செயல் $= W_B$
வெப்ப வாங்கிக்கு வழங்கப்பட்ட வெப்பம் $= Q - W_B$

நாம் அறிந்தபடி

$$W_A > W_B$$

எனவே,

$$Q - W_A < Q - W_B.$$

மீள் எந்திரத்தை (A) முன்னேக்குச் செயல் முறையைச் (forward process) செய்யும்படி மீளா எந்திரத்துடன் இணைத்து ஒரு சுற்றுச் செயல்முறையை நிகழ்த்தலாம். இப்படிச் செய்கையில் மீள் எந்திரம் (A) Q அளவுள்ள வெப்பத்தை மூலத்தில் இருந்து பெறுகிறது, W_A அளவுள்ள செயலைச் செய்கிறது, எஞ்சிய வெப்பத்தை வெப்பம் வாங்கிக்கு வழங்குகிறது. மீளா எந்திரம் (B) பின்னேக்குச் செயல்முறையை நிகழ்த்துகிறது. இதில் மீளா எந்திரத்தின் மீது W_B அளவுள்ள செயல் செய்யப்படுகிறது. இதனுல் மீளா எந்திரம் $Q - W_B$ அளவுள்ள வெப்பத்தை வெப்பம் வாங்கியில் இருந்து பெறுகிறது, Q அளவுள்ள வெப்பத்தை வெப்பமூலத்திற்கு வழங்குகிறது (படம் 5-8). இப்படி நிகழ்ந்த சுற்றுச் செயல் முறையில்

வெப்பம் மூலம் இழந்த வெப்பம் $= Q - Q = 0$

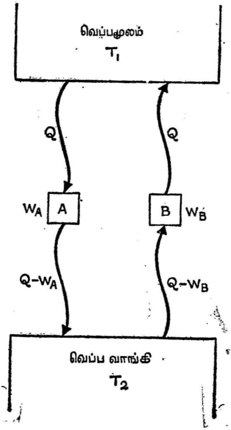
இணைக்கப்பட்ட எந்திரங்கள் (A, B) செய்த நிகர செயல் $= W_A - W_B$

வெப்பம் வாங்கி இழந்த வெப்பம் $= (Q - W_B) - (Q - W_A)$

எனவே

$$\begin{aligned} W_A - W_B &= (Q - W_B) - (Q - W_A) \\ &= Q - W_B - Q + W_A \\ &= W_A - W_B \end{aligned}$$

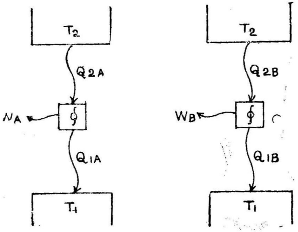
இதன் பொருள் என்ன? குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள வெப்பம்வாங்கியில் இருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம் முழுதும் செயலாக மாற்றப்பட்டுள்ளது என்பதாகும். இது இரண்டாம் விதிக்கு நேர்மாறான முடிவாகும். எனவே, இயலாத ஒன்றும் ஆகும். ஆகையால் மீள் எந்திரத்தின் இயக்குதிறன் மீளா எந்திரத்தின் இயக்குதிறனைவிடக் குறைவாக இருக்க முடியாது.



படம் 5.8

இரண்டாவது முடிவை நிரூபித்தல்

குறிப்பிட்ட இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே படம் 5-9ல் காட்டியுள்ளபடி செயல்பட்டு ஒரு சுற்றுச் செயல் முறையை நிகழ்த்தும் A, B என்ற இரண்டு மீள் எந்திரங்களைக் கருத்தில் கொள்க.



படம் 5.9

இரண்டு எந்திரங்களிலும் எந்திரம் A அதிக இயக்குத்திறன் உடையது. ($\eta_A > \eta_B$) என்று கற்பிதம் செய்து கொள்க.

$$Q_{2A} > Q_{2B}$$

என்று கொள்க. இப்பொழுது

$$W_A > W_B$$

இதனால்

$$Q_{1A} < Q_{1B}$$

இரண்டு எந்திரங்களும் மீள் எந்திரங்கள். எனவே இவைகளில் ஒன்றை (B) மாற்றி படம் 5-10ல் காட்டியபடி நேர்மாறாக இணைப்பதாகக் கொள்க. இப்பொழுது ஒரு சுற்றுச் செயல் முறையை நிகழ்த்தலாம். இதனால்

எந்திரம் A

மூலத்தில் இருந்து பெற்ற வெப்பம் $= Q_{2A}$

செய்த செயல் $= W_A$

வாங்கிக்கு வழங்கிய வெப்பம் $= Q_{1A}$

எந்திரம் B

வாங்கியில் இருந்து பெற்ற வெப்பம் $= Q_{1B}$

Bயின் மீது செய்யப்பட்ட செயல் $= W_B$

மூலத்திற்கு வழங்கிய வெப்பம் $= Q_{2B}$

எனவே நிகழ்ந்த சுற்றுச் செயல்முறையில்

மூலம் இழந்த வெப்பம் $= Q_{2B} - Q_{2A}$
$= 0 \quad (\because Q_{2B} = Q_{2A})$

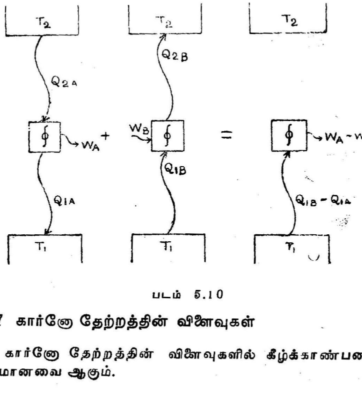
இணைக்கப்பட்ட எந்திரங்கள் A, B செய்த நிகர செயல் $= W_A - W_B$

வாங்கி இழந்த வெப்பம் $= Q_{1B} - Q_{1A}$

இதனால்

$$W_A - W_B = Q_{1B} - Q_{1A}$$

படம் 5.10ல் காட்டியுள்ளது இரண்டாவது விதி பற்றிய கெல்வின் - பிளாங் கூற்றிற்கு (Kelvin - Plank statement) நேர் மாறானது. எனவே எந்திரம் A, எந்திரம் Bயை விட அதிக இயக்குத்திறன் உடையது என்பது தவறாகும். எனவே இரண்டு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே செயல்படும் அனைத்து மீள் எந்திரங்களும் சமமான இயக்குத் திறன் உடையன என்று முடிவு செய்யலாம்



படம் 5.10

5-7 கார்னோ தேற்றத்தின் விளைவுகள்

கார்னோ தேற்றத்தின் விளைவுகளில் கீழ்க்காண்பன முக்கியமானவை ஆகும்.

1. வெப்ப எந்திரத்தின் இயக்குத்திறன் காணல்
கார்ஞோ எந்திரத்தின் இயக்குத் திறன்

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

$$= \frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$$

$$= \frac{T_1-T_2}{T_1}$$

இது வெப்பத்தைச் செயலாக மாற்றும் செயல்முறையின் அதிக அளவு இயக்குத் திறனைக் குறிக்கிறது. எனவே வெப்ப எந்திரத்தின் இயக்குத் திறன் கணக்கிடப்படுகிறது.

2. கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு
3. என்ட்ரபி (entropy)

இவைகளில் முதல், மூன்று ஆகிய வினாவுகளை அடுத்துவரும் அத்தியாயங்களில் தனித்தனியே விரிவாகக் காணலாம். இரண்டாவது வினாவை இந்த அத்தியாயத்தில் விளக்கலாம்.

5-8 கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு

கார்ஞோ தேற்றம் பின்வருபவைகளைக் குறிக்கிறது.
ஒரு மீள் எந்திரத்தின் இயக்குத் திறன்

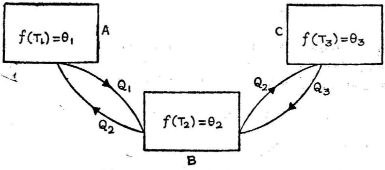
(அ) வெப்பமூலம், வெப்பம்வாங்கி ஆகியவற்றின் வெப்ப நிலைகளைப் பொறுத்தது.

(ஆ) செயல்படும் பொருளின் பண்புகளைப் பொறுத்தது அல்ல.

இதனை வைத்து, அதாவது கார்ஞோ தேற்றத்தின் துணையுடன் வெப்பநிலையை வரையறுக்கவும், வெப்பநிலை அளவீடை (scale) உருவாக்கவும் முடியும் என்பதை வில்லியம் தாம்சன் (William-Thomson) நிருபித்தார். இவர் பிற்காலத்தில் கெல்வின் பிரபு (Lord Kelvin) என்று பெயர் பெற்றதால், இவரால் உருவாக்கப்பட்ட இந்த வெப்பநிலை அளவீடு இவர் பெயராலேயே கெல்வின் வெப்பநிலை அளவீடு என அழைக்கப்படுகிறது. இது வெப்பநிலைகளின் வெப்ப இயக்கவியல் அளவீடு (Thermodyna-

mic scale of temperature) என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இந்த அளவீட்டைக் கீழ்க்காணும்படி வருவித்து வரையறுக்கலாம்,

A, B, C என்று மூன்று வெப்பத் தேக்கிகளைக் (reservoirs) கருதுக. (படம் 5-11). இவைகளின் வெப்பநிலைகள் A>B>C என்ற வரிசையில் இருப்பதாகவும் கொள்க. மேலும் வெப்பத் தேக்கிகளின் வெப்ப நிலைகளைக் குறிக்கும், அளக்கக்கூடிய ஒரு அளவினை T என்ற குறியீட்டால் குறிக்க.



படம் 5-11

மீள் முறையில் செயல்படக்கூடிய ஒரு கார்னோ எந்திரம் A, B ஆகிய இரண்டு வெப்பத் தேக்கிகளுக்கு இடையில் செயல் படுவதாகக் கொள்க. இப்பொழுது எந்திரம் Q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தை Aயிடம் இருந்து பெற்று, Q_2 அளவுள்ள வெப் பத்தை Bக்கு வழங்குகிறது. இந்த இரண்டு வெப்ப அளவு களுக்கும் இடையேயான விகிதம் (Q_1/Q_2) A, B ஆகிய இரண் டினுடைய வெப்ப நிலைகளின் சார்பலன் (function) ஆகும். அதாவது T_1, T_2 ஆகிய இரண்டின் சார்பலன் ஆகும். எனவே

$$\frac{Q_1}{Q_2} = F\ (T_1, T_2) \qquad \text{(5-11)}$$

சார்பலனின் தன்மையை இப்பொழுது அறியவேண்டிய தில்லை.

மீள்முறையில் செயல்படக்கூடிய மற்றொரு கார்னோ எந் திரம் B, C ஆகிய இரண்டு வெப்பத் தேக்கிகளுக்கு இடையே செயல்படுத்துவதாகக் கொள்க. இப்பொழுது எந்திரம் Q_2 அளவுள்ள வெப்பத்தை Bயிடம் இருந்து பெற்று, Q_3 அள வுள்ள வெப்பத்தை Cக்கு வழங்குகிறது. இப்பொழுதும் முன்பு போல்

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(T_2, T_3) \qquad \text{......(5-12)}$$

இரண்டு கார்னோ எந்திரங்களும் இணைக்கப்பட்டு A, C ஆகிய இரண்டு வெப்பத்தேக்கிகளுக்கும் இடையில் செயல்படுவதாகக் கொள்க. இப்பொழுதும் முன்பு போல்

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(T_2, T_3) \qquad \text{......(5-13)}$$

சமன்பாடு **5-13**யை **5—12** ஆல் வகுப்பின்

$$\frac{Q_1}{Q_3} \times \frac{Q_3}{Q_2} = \frac{F(T_1, T_3)}{F(T_2, T_3)}$$

அல்லது

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{F(T_1, T_3)}{F(T_2, T_3)} \qquad \text{......(5-14)}$$

சமன்பாடுகள் **5-11, 5-14** ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$F(T_1, T_2) = \frac{F(T_1, T_3)}{F(T_2, T_3)}$$

இந்த சமன்பாட்டில் இடது பக்கத்தில் T_3 இல்லை. ஆனல் வலது பக்கத்தில் உள்ளது. இது சார்பலன் F பகுதி, தொகுதி ஆகிய இரண்டிலும் ஒத்த வடிவங்களில் இருக்கும் விகிதமாக இருப்பின் மட்டுமே இயலும்.

அதாவது

$$F(T_1, T_3) = \frac{f(T_1)}{f(T_3)}$$

$$F(T_2, T_3) = \frac{f(T_2)}{f(T_3)}$$

இப்பொழுது

$$F(T_1, T_2) = \frac{F(T_1, T_3)}{F(T_2, T_3)}$$

$$= \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \cdot \frac{f(T_3)}{f(T_2)}$$

$$= \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$$

எனவே சமன்பாடு 5-11 லிருந்து

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$$

இந்த புதிய வெப்ப இயக்கவியல் அளவீடில் தீர்மானிக்கப் படாத சார்பலன் f(T) வெப்பநிலையைக் குறிப்பதாகக் கொள்க இதனை θ என்று குறிக்க. எனவே;

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad \text{.......................} (5\text{-}15)$$

இதில் θ_1, θ_2 என்பன வெப்ப இயக்கவியல் அளவீடில் முறையே A, B என்ற வெப்பத் தேக்கிகளின் வெப்பநிலைகள் ஆகும். இவை எந்திரத்தில் செயல்படும் பொருளின் எந்தப் பண்பையும் பொறுத்ததல்ல. இந்த வெப்ப இயக்கவியல் அள வீடு வாயு அளவீடுடன் (gas-scale) ஒத்துள்ளது. இதனை கீழ்க் காண்பன தெளிவாக்குகின்றன.

(i) கார்னோ சுற்றில்

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{.......................} (5\text{-}16)$$

இதில் T_1, T_2 என்பன வாயு அளவீடில் வெப்ப நிலைகள் வெப்ப இயக்கவியல் அளவீடில்

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

எனவே

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

அல்லது

$$\theta = KT \quad \text{.......................} (5\text{- }7)$$

இதில் K என்பது மாறிலி.

நீரின் உறைநிலையும், கொதிநிலையும் வாயு - அளவீடில் முறையே T_f, T_b என்க. இவை வெப்ப இயக்கவியல் அள வீடில் முறையே $\theta f. \theta b$ என்க. இப்பொழுது சமன்பாடு 5-17ன்படி

$$\frac{\theta_b}{\theta_f} = \frac{T_b}{T_f} \quad \text{.......................} (5.18)$$

வெப்ப இயக்க அளவீடில் ஓர் அலகு நீரின் உறைநிலை, கொதிநிலை ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான வெப்பநிலையை 100 சம பாகங்களாகப் பிரிக்கக் கிடைக்கும் அளவு ஆகும். அதாவது இந்த அளவீடில் ஒரு டிகிரி செல்சியஸ் அளவீடில் உள்ள ஒரு டிகிரிக்கு சமம். எனவே

$$\theta_b - \theta_f = T_b - T_f = 100$$

சமன்பாடு 5—18 யைப் பயன்படுத்தின்

$$\frac{T_b}{T_f} . \theta_f - \theta_f = T_b - T_f$$

அல்லது

$$\theta_f \frac{T_b - T_f}{T_f} = T_b - T_f$$

அல்லது

$$\theta_f = T_f$$

அதாவது சமன்பாடு 5-17ல் உள்ள மாறிலி ஒன்று ஆகிறது. எனவே

$$\theta = T$$

இதனுல் வாயு - அளவீடிலும், வெப்ப இயக்க அளவீடிலும் கூறப்படும் வெப்பநிலைகள் ஒன்றுக்கொன்று சமம் ஆகும்.

(2) $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

ஆகையால்

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

அல்லது

$$\eta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2}$$

அதாவது

$\theta_2 = 0$ என்ருல்

$\eta = ;$

இதனுல் வெப்ப இயக்க அளவீடில் சுன்னம் (zero) என்பது வெப்பம் வாங்கியின் எந்த வெப்பநிலையில் ஒரு எந்திரம் வெப்பம் முழுவதையும் செயலாக மாற்றுமோ அந்த வெப்ப நிலையாகும். இதுபோல் கார்னே சுற்றிலும்

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

அதாவது

$T_2 = 0$ என்ருல்

$\eta = 1$

எனவே இரண்டு அளவீடிலும் சுன்னம் (zero) சமம் ஆகும்.

6. வெப்ப எந்திரங்கள்

6.1 அறிமுகம்

பொறியியல் என்பது ஆற்றலை ஒரு வடிவத்தில் இருந்து மற்றொரு வடிவமாக மாற்றுதல் பற்றியதாகும். எடுத்துக்காட்டாக எரி பொருளில் உள்ள வேதி ஆற்றலை எரித்தல் முறையால் வெப்பமாக மாற்றுதல். வெப்ப ஆற்றலை நீராவி எந்திரத்தில் அல்லது உள்ளெரி எந்திரத்தில் மின் ஆற்றலாக மாற்றுதல் ஆகியவற்றைக் குறிக்கலாம். நாம் சென்ற அத்தியாயத்தில் வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி ஆற்றல்—மாற்றம் (Energy Conversion) எந்தப்பக்கம் நிகழும் என்பதைப்பற்றி அறிய துணை செய்கிறது என்பதைக் கண்டோம். இந்த அத்தியாயத்தில் நாம் பேரளவில் ஆற்றல் மாற்றங்களை நிகழச் செய்வதற்காக பயன்படுத்தப்படும் செயலமைப்புக்களையும் அவற்றின் அடிப்படைகளையும்பற்றிக் காணலாம்.

6.2 திறன் சுற்று

இந்த அத்தியாயத்தில் பயன்படுத்தப்படும் திறன் சுற்று (Power Cycle) என்பது திறனைத் தொடர்ந்து உருவாக்கும் சாதனங்களைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படும் செயல்முறையை விவரிக்கிறது. அதாவது ஆற்றலை எந்திர அல்லது மின் ஆற்றலாக மாறினும், மீண்டும் மீண்டும் நிகழும் சுற்றுச் செயல் முறையை விவரிக்கிறது. ஒரு திறன் சுற்றின் பயன் செலவிடப் படும் ஆற்றல், பெறப்படும் செயல் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதத்தைப் பொருத்து அமைகிறது.

6.3 இயக்கு திறம்

பெரும்பாலான திறன் சுற்றுகளுக்கு அடிப்படை கார்னோ சுற்று (Carnot cycle) ஆகும். இதுபற்றி சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இத்தகைய சுற்றின் இயக்குத்திறம் (Efficiency) சுற்றின் தொடக்க இறுதி வெப்பநிலைகளைப் பொருத்து அமைகிறது.

அதாவது

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

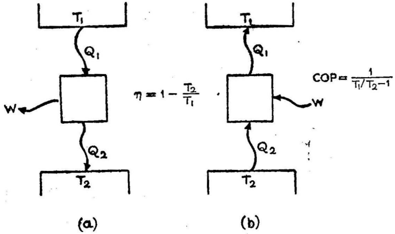
$$= 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.1)$$

இந்த சமன்பாட்டிலிருந்து இரண்டு அடிப்படை உண்மைகள் முகிழ்கின்றன. அவை,

(1) சுற்று முறையில் செயல்படும் அமைப்பால் எதிலிருந்து வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறதோ அதன் (அதாவது வெப்ப மூலத்தின்) வெப்பநிலை மிகமிக இயக்குத்திறம் மிகுகிறது.

(2) சுற்றுமுறையில் செயல்படும் அமைப்பு எதற்கு வெப்பத்தை வழங்குகின்றதோ அதன் (அதாவது வெப்பவாங்கியின்) வெப்பநிலை குறையக் குறைய இயக்குதிறம் மிகுகிறது.

குளிர் பதனேற்ற சுற்று (Refrigeration cycle) என்பது திறன் சுற்றுக்கு எதிர்மாறானது ஆகும். இதில் ஒரு நிகர செயல் (net work) அமைப்பின்மீது செய்யப்படுகிறது. ஒரு நிகர வெப்பம் (net heat) அமைப்பால் வெளியிடப்படுகிறது. கார்னோ திறன் சுற்றுக்கும், கார்னோ குளிர்பதனேற்ற சுற்றுக்கும் இடையேயான வேறுபாட்டினை படம் 6.1 சித்திரிக்கிறது.



படம் 6-1

கார்னோ திறன் சுற்றில் இயக்குதிறம் சமன்பாடு 6.1ஆல் இயம்பப்படுகிறது. குளிர்பதனேற்ற சுற்றினைப் பொருத்த வரை அதன் இயக்குதிறம் செயல் குணகத்தால் (Coefficient of performance) இயம்பப்படுகிறது. இது COP என்று குறிக்கப் படுகிறது.

$$COP = \frac{\text{குளிர்பதனேற்ற விளைவு}}{\text{அமைப்பின் மீது செய்யப்படும் நிகரசெயல்}}$$

மீள்முறையில் நிகழும் ஒரு கார்னோ குளிர்பதனேற்ற சுற்றைப் பொறுத்தவரை

$$COP = \frac{Q_2}{W}$$

$$= \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$= \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$

6.4 வெப்ப எந்திரங்கள் :

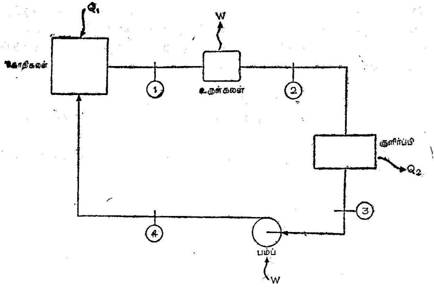
வெப்ப ஆற்றலைத் திறனாக மாற்றும், அமைப்புகள் வெப்ப எந்திரங்கள் (heat engines) எனப்படுகின்றன. இவை பொது வாக இருவகைப்படும். அவை

1. நீராவி எந்திரங்கள்
2. உள்ளெரி எந்திரங்கள்

இந்த எந்திரங்களின் இயக்கத்தில் அமையும் திறன் சுற்றுகள் பற்றி இந்த அத்தியாயத்தில் காண்போம்.

6.5 நீராவி எந்திரங்கள் :

நீரும், நீராவியும் செயல்படும் பொருள்களாக இருக்கும் அமைப்பு நீராவி எந்திரம் (Steam engine) ஆகும். இதில் வெப்பம் கொதிகலனுக்கு (boiler) வழங்கப்படுகிறது.



படம் 6.2

இதனால் கொதிகலனில் உள்ள நீர் கொதித்து ஆவியாகிறது. (படம் 6.2) இந்த ஆவி உருளை கலனில் (Cylinder) வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் விரிவடைந்து உருள் கலனில் உள்ள பிஸ்டனைத் (Piston) தள்ளுகிறது. இதனால் செயல் செய்யப்படு கிறது. உருள் கலனில் இருந்து வெளியேறும் நீராவி அடுத்து குளிர்ப்பானுக்குச் செல்கிறது. இங்கு நீராவியின் வெப்பம் நீக்கப்படுகிறது. இதனால் நீராவி நீராகமாறுகிறது. இந்த நீர் ஒரு பம்பு (Pump)க்கு அனுப்பப்படுகிறது இங்கு நீரின் அழுத்தம் மிகுக்கப்பட்டு, கொதிகலனுக்கு வழங்கப்படுகிறது.

இத்தகைய கார்னோ நீராவி எந்திரத்தின் இயக்கு திறம் அது எந்த வெப்ப நிலைகளுக்கு இடையே செயல்படுகிறதோ அதனைப்பொறுத்தது அல்லவா? எனவே 30°c வெப்பநிலைக் கும் 100°c வெப்பநிலைக்கும் இடையே செயல்படும் நீராவி எந்திரத்தைக் கருதின்

அதன் இயக்கு திறம்

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

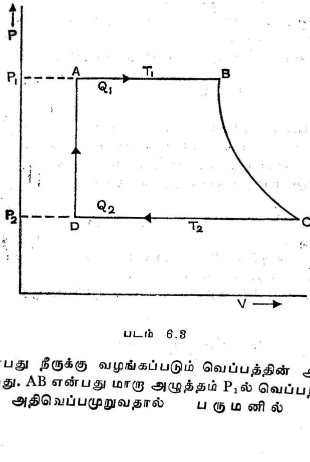
$$= 1 - \frac{303}{373}$$

$= 1 - 0.8121$

$= 0.1879.$

எனவே 18.79% வெப்பம் மட்டுமே செயலாக மாற்றப்படுகிறது. மாருக அதிக அளவு வெப்பத்தை செயலாக மாற்றுவது எப்படி? கொதிகலனில் உள்ள அழுத்தத்தை அதிகரிப்பின் அதன் வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது. இதனுல் அதிலிருந்து அதிவெப்ப நீராவி(Super heated steam) உருவாகிறது. எனவே இந்த நீராவியால் இயக்கு திறம் அதிகரிக்கிறது. இது ரான்கைன் சுற்றிலிருந்து (Rankine Cycle) தெளிவாகிறது. இந்த சுற்றினை அடிப்படையாகக்கொண்டே இன்று பெரும்பாலான நீராவி எந்திரங்கள் செயல்படுகின்றன.

ரான்கைன் சுற்றில் ஏற்படும் மாற்றங்களை P,V வரை படத்தில் குறிக்கலாம் (படம் 6.3 காண்க) இதில் A என்பது கொதிகலனில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு நீரினைக் குறிக்கிறது.



படம் 6.3

Q_1 என்பது நீருக்கு வழங்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவைக் குறிக்கிறது. AB என்பது மாறு அழுத்தம் P_1ல் வெப்பநிலை T_1ல் நீராவி அதிவெப்பமுறுவதால் பருமனில் ஏற்படும்

மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது ; BC அதிவெப்ப நீராவி வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் பெருக்கம் அடைவதைக் குறிக்கிறது

இந்த பெருக்கத்தினுல் உருள்கலனில் உள்ள பிஸ்டன் தள்ளப்படுகிறது. இதில் வெப்பநிலை T_2 ஆகவும், அழுத்தம் P_2 ஆகவும் குறைகின்றன. CD அழுத்தமும், வெப்பநிலையும் மாருத வகையில் நீராவி நீராக மாறுவதைக் குறிக்கிறது. இதில் Q_2 வெளியேற்றப்படும் வெப்பத்தின் அளவைக் குறிக்கிறது. DA என்பது வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் நீரின் அழுத்தம் P_2ல் இருந்து P_1 ஆக மாற்றப்பட்டு, நீர் கொதிகலனிற்கு அனுப்பப்படுவதைக் குறிக்கிறது. பரப்பு ABCD கிடைக்கும் நிகர செயலைக் குறிக்கிறது.

ரான்கைன் சுற்றின் இயக்குத் திறத்தைச் சுற்றின் ஒவ்வொரு படியிலும் இருக்கும் நீர் அல்லது நீராவியின் வெப்ப உள்ளுறை (Heat Content) அளவுகளிலிருந்து ஏறத்தாழ கணக்கிடலாம். A என்ற புள்ளியால் குறிக்கப்படும் நீரின் வெப்ப உள்ளுறை H_A என்க. B என்ற புள்ளியால் குறிக்கப்படும் நீராவியின் வெப்ப உள்ளுறை H_B என்க. இப்போது T_1 வெப்பநிலையில் எந்திரம் பெறும் வெப்பத்தின் அளவு

$$Q_1 = H_B - H_A$$

இதுபோல் C, D என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படும் நீராவி நீர் ஆகியவற்றின் வெப்ப உள்ளுறைகள் முறையே H_C, H_D என்க. இப்போது T_2 என்ற வெப்பநிலையில் எந்திரத்தில் வெளியேற்றப்படும் வெப்பத்தின் அளவு,

$$Q_2 = H_C - H_D$$

நீரின் அழுத்தம் P_2 விலிருந்து P_1 ஆக வெப்பமாற்றீடற்ற முறையில் அதிகரிக்கப்படுகிறது. இதனை DA குறிக்கிறது அல்லவா? நீரின் பருமன் V என்க. இப்போது.

$$H_A - H_D = \int_{P_2}^{P_1} V d_p$$

$$= V(P_1 - P_2)$$

இயக்குதிறம்

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$
$$= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$
$$= \frac{H_B - H_A - H_C - H_D)}{H_B - H_A}$$
$$= \frac{H_B - H_C - (H_A - H_D)}{H_B - H_D - (H_A - H_D)}$$
$$= \frac{H_B - H_C - V(P_1 - P_2)}{H_B - H_D - V(P_1 - P_2)}$$

6.6 உள்ளெரி எந்திரங்கள்

நீராவி எந்திரங்கள் செயல்படுவதற்குத் தேவையான வெப்பம் வெளியிலிருந்து வழங்கப்படுகிறது. ஆனால் உள்ளெரி எந்திரங்களில் இயக்கத்திற்கு தேவையான வெப்பம் எந்திரத்தின் உள்ளேயே உருவாக்கப்படுகிறது. அதாவது எரிபொருளை எரித்துப் பெறப்படுகிறது. உள்ளெரி எந்திரங்கள் பொதுவாக இருவகைப்படும். அவை

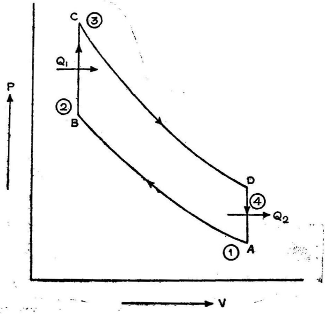
1. ஆட்டோ எந்திரங்கள் (OHO - engines)
2. டீசல் எந்திரங்கள் (Diesel eng nes)

இவற்றில் முன்னதில் மாறா பருமனில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. பின்னதில் மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. ஆனால் இவை இரண்டில் பின்னதுதான் இயக்குதிறம் மிக்கது.

6.7 ஆட்டோ சுற்று

ஆட்டோ சுற்றினை PV வரைபடத்தில் குறிக்கலாம் (படம் 6.4)

ஆட்டோ சுற்று இரண்டு மாறா பருமன் கோடுகள் (Constant volume curves) இரண்டு வெப்ப மாற்றீடற்ற கோடுகள் (adiabatic curves) ஆகியவற்றால் ஆனது. புள்ளி A என்பது M பொருண்மையும் V_1 பருமனும், P_1 அழுத்தமும், T_1 வெப்பநிலையும் உள்ள வாயுவைக் குறிக்கிறது. இந்தச்சுற்றில் உள்ள நான்கு படிகள் பின் வருவனவாகும்.



படம் 6.4

1. முதல்படி

வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் அதன் அழுத்தம் P_2 ஆகவும், வெப்பநிலை T_2 ஆகவும் உயரும் வரை அமுக்கப்படுகிறது.

இதனால் வாயுவின் பருமன் V_2 ஆகக் குறைகிறது. இந்த செயல்முறையில், அதாவது வெப்ப மாற்றீடற்ற அமுக்கத்தில் (adiabatic compression) செயல் அமைப்பின் மீது செய்யப்படுகிறது. இந்தச் செயல்முறையின் இறுதிநிலையை B என்ற புள்ளி குறிக்கிறது.

2. இரண்டாம்படி

இதன் தொடக்க நிலை B என்ற புள்ளியாலும் இறுதி நிலை C என்ற புள்ளியாலும், குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் வாயுவின் பருமன் மாறுவகையில் வாயு வெப்பப்படுத்தப்படுகிறது. இதனால் அழுத்தம் P_3 ஆகவும் வெப்பநிலை T_3 ஆகவும் உயர்கின்றன. இந்தப் படியில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு

$$Q_1 = mC_v (T_3 - T_2)$$

3. மூன்றாம்படி

இதன் தொடக்க, இறுதிநிலைகள் முறையே C, D என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் வாயு வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் விரிவடைகிறது. இதனால் வாயுவின் அழுத்தமும், வெப்பநிலையும் முறையே P_4, T_4 ஆகக் குறைகின்றன.

4. நான்காம்படி

இதன் தொடக்க இறுதி நிலைகள் முறையே D, A என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் பருமன் மாறு வகையில் வாயுவின் அழுத்தமும், வெப்பநிலையும் முறையே P_1, T_1 ஆக மாறும்படி குளிரவைக்கப்படுகின்றன. இதனால் வெளியேற்றப்படும் வெப்பம்

$$Q_2 = mC_v (T_4 - T_1)$$

ஆட்டோ சுற்றில்

$$\text{ஏற்கப்பட்ட வெப்பம்} = Q_1 = mC_v (T_3 - T_2)$$
$$\text{இழக்கப்பட்ட வெப்பம்} = Q_2 = mC_v (T_4 - T_1)$$
$$\text{செயலாக மாற்றப்பட்ட வெப்பம்} = Q_1 - Q_2$$

$$\therefore \text{இயக்குதிறம்} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 - \frac{mC_v (T_4 - T_1)}{mC_v (T_3 - T_2)}$$

$$= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

வெப்ப மாற்றீடற்ற அமுக்கத்தில் (AB)

$$T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}$$

$$\therefore \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1}$$

இதுபோல் வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கத்தில் (CD)

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

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

எனவே

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

அல்லது

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3}$$

அல்லது

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$$

அல்லது

$$\frac{T_3}{T_2} - 1 = \frac{T_4}{T_1} - 1$$

அல்லது

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2} = \frac{T_4 - T_1}{T_1}$$

அல்லது

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

இதனை இயக்குத்திறனுக்கான, பின்வரும் சமன்பாட்டில்

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$\frac{V_1}{V_2}$ என்பது வெப்பமாற்றீடற்ற அழுக்க விகிதம் (adaibatic compression ratio) ஆகும். இது ρ என்று குறிக்கப்படும்.

எனவே

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1}$$

$$= \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma - 1}$$

இதனால்

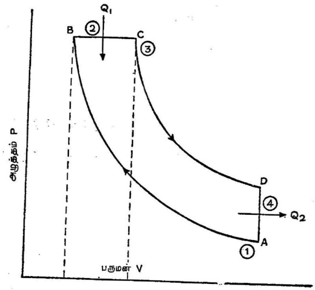
$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma - 1}$$

6.8 டீசல் சுற்று

டீசல் சுற்றினை (diesl cycle) PV வரைபடத்தில் குறிக்கலாம் (படம் 6.5). இது இரண்டு வெப்ப மாற்றீடற்ற கோடுகள் ஒரு மாறா அழுத்தக்கோடு, ஒரு மாறா பருமக்கோடு ஆகியவற்றால் ஆனது. இதில் உள்ள A என்ற புள்ளி m பொருண்மையும், V_1 பருமனும், P_1 அழுத்தமும், T_1 வெப்பநிலையும் உள்ள காற்றைக் குறிக்கிறது. இந்த சுற்றில் உள்ள நான்கு படிகளும் பின்வருவனவாகும்.

1. முதல் படி

வாயு வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் அழுக்கப்படுகிறது. இதனால் வாயுவின் அழுத்தம், வெப்பநிலை, பருமன் ஆகியன முறையே P_2, T_2, V_2 ஆக மாறுகின்றன. இந்தப்படியின் இறுதி நிலை B என்ற புள்ளியால் குறிக்கப்படுகிறது.



படம் 6.5

2. இரண்டாம் படி

இதன் தொடக்க, இறுதிநிலைகள் முறையே B, C என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் அழுத்தம் மாறாத வகையில் காற்று சூடாக்கப்படுகிறது.

இதனால் வெப்பநிலை T_3 ஆக உயர்கிறது. இதில் ஏற்கப் படும் வெப்பத்தின் அளவு

$$Q_1 = mC_p (T_3 - T_2)$$

3. மூன்றும் படி

இதன் தொடக்க, இறுதி நிலைகள் முறையே C, D என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் காற்று வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் விரிவடைகிறது.

4. நான்காம் படி

இதன் தொடக்க இறுதி நிலைகள் முறையே D, A என்ற புள்ளிகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. இதில் பருமன் மாறாத வகையில் காற்று வெப்பத்தை இழக்கிறது. இதனால் அழுத்தம் P_1 ஆகவும் வெப்பநிலை T_1 ஆகவும் குறைகின்றன.

இதில் காற்று இழக்கும் வெப்பம்.

$$Q_2 = mC_v(T_4 - T_1)$$

இந்த டீசல் சுற்றில்

ஏற்கப்பட்ட வெப்பம் $= Q_1 = mC_p\ (T_3 - T_1)$

இழக்கப்பட்ட வெப்பம் $= Q_2 = mC_v\ (T_4 - T_1)$

செயலாக மாற்றப்பட்ட வெப்பம் $= Q_1 - Q_2$

$$\text{இயக்குதிறம்} = \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 - \frac{mC_v\ (T_4 - T_1)}{mC_p\ (T_3 - T_2)}$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad \because \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

நாம் முன்னர் கண்டபடி

$$\frac{V_1}{V_2} = \text{வெப்பமாற்றீடற்ற அமுக்க குணகம்}$$

$$= \rho$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \text{வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கக் குணகம்} = r$$

மேலும்

$$\frac{\rho}{r} = K$$

$$\therefore K = \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{V_4}$$

$$= \frac{V_3}{V_2} \quad \because V_1 = V_4$$

(அ) மாறு அழுத்தக் கோடினைக் (BC) கருதின்

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \quad \text{(சார்லஸ் விதி)}$$

$$\therefore \frac{V_3}{V_2} = K = \frac{T_3}{T_2} \qquad \ldots(i)$$

(ஆ) வெப்ப மாற்றீடற்ற அமுக்கக் கோடினைக் (AB)கருதின்

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$= C^{\gamma-1} \qquad \ldots (ii)$$

(இ) வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கத்தைக் (CD) கருதின்

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$= \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{\gamma-1}$$

இப்போது

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}$$

சமன்பாடுகள் (i), (ii) ஆகியவற்றிலிருந்து பின் வருவன வற்றைப் பெறலாம்.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_3}{T_2} = K$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{\gamma-1} . K\rho^{\gamma-1}$$

$$= \left(\frac{P}{\gamma}\right)^{\gamma-1} \cdot K$$

$$= K^{\gamma-1} . K$$

$$= K^{\gamma}$$

இவற்றை இயக்குத்திறனுக்கான சமன்பாடில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது.

$$\eta = 1-\frac{1}{\gamma}\left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma-1} . \frac{(K^{\gamma}-1)}{K-1}$$

அல்லது

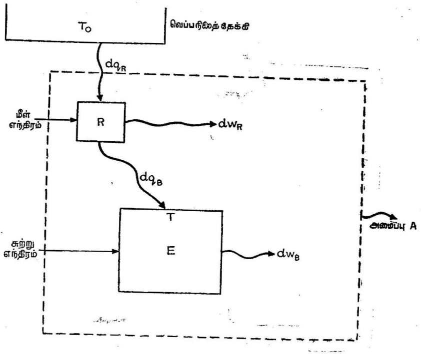
$$\eta = 1-\left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma-1} . \frac{(K^{\gamma}-1)}{\gamma(K-1)}$$

என்ட்ரபி

7.1 அறிமுகம்

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி ஆற்றல் என்ற சார்பலனை (function) வரையறுத்ததைக் கண்டோம். இதுபோல், இரண்டாவது விதி என்ட்ரபி (entropy) என்னும் ஒரு புதிய சார்பலனை வரையறுக்கிறது. இது ஒரு வெப்ப இயக்க சார்பலனாகும். இதுபற்றிய கருத்து உருவானதை அறிய பின்வரும் படிகளைப் பின்பற்றிச் செல்லவேண்டும்.

7.2 கிளாஷியஸின் சமத்துவமின்மை



படம். 7.1

இந்தக் கருத்து, அடிப்படையில் வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதியினைக் குறிக்கும் மற்ருெரு வாசகமாகும். இதனைப் பல வகைகளில் அறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக B என்ற அமைப்பைக் கருதுக (படம்-7.1). இது ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சுற்றுகளை முடித்திருப்பதாகக் கருதுக. இதனுல் ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு DQ_B என்க. இதனுல் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு DW_B என்க. இவை மிகையளவாகவோ (positive quantity) குறையளவாகவோ (negative quantity) இருக்கலாம். மரபுப்படி அமைப்பு B யை பொருத்தவரை இவை மிகையளவு என்று கொள்க. வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியை அமைப்பு Bக்கு பயன்படுத்தின் ஒரு சுற்றுக்கு

$$\oint DQ_B = \oint DW_B \qquad \dots (7.1)$$

இந்த அமைப்பு வெப்பநிலைத் தேக்கியுடன் வெப்பத்தை பரிமாறிக் கொள்வதற்கு ஏதுவான வகையில் மீள் எந்திரம் R_1 ஒன்றை இரண்டுக்கும் இடையில் இடுக. இந்த மீள் எந்திரம் அமைப்பு B ஒரு சுற்றினை முடிக்கும் நேரத்தில், பல சுற்றுகளை முடிப்பதாகக் கொள்க. மேலும், இந்த எந்திரம் DQ_R அளவுள்ள வெப்பத்தைத் தொட்டியிலிருந்து பெறுவதாகவும், DW_R அளவுள்ள செயலைச் செய்வதாகவும், DQ_B அளவுள்ள வெப்பத்தை அமைப்பு B க்கு வழங்குவதாகவும் கொள்க.

DQ_B என்பது மிகையளவு என்று கொண்டு மீள் எந்திரத்திற்கு சமன்பாடு 5-16 ஐ பயன்படுத்தின்,

$$\frac{DQ_R}{T_0} = \frac{DQ_B}{T}$$

அல்லது

$$DQ_R = T_0 \frac{DQ_B}{T} \qquad \dots (7.2)$$

முதல் விதிப்படி, மீள் எந்திரம் R ஐப் பொறுத்தவரை,

$$DQ_R = DW_R + DQ_B$$

அல்லது

$$DW_R = DQ_R - DQ_B \qquad \dots (7.3)$$

சமன்பாடு 7.2 குறிக்கும் DQ_Rன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 7.3 ல் பயன்படுத்தின்,

$$DW_R = T_0 \frac{DQ_B}{T} - DQ_B \qquad \dots (7.4)$$

மீள் எந்திரம் R, அமைப்பு B ஆகிய இரண்டும் சேர்ந்து உருவான அமைப்பு, A என்க.

இப்பொழுது அமைப்பு A ஆல் நிகழ்த்தப்பட்ட மொத்த செயல்

$$\oint DW_A = \oint (DW_B + DW_R)$$

$$= \oint \left(DQ_B + T_0 \frac{DQ_B}{T} - DQ_B\right)$$

$$= T_0 \oint \frac{DQ_B}{T}$$

அமைப்பு A ஒரே ஒரு வெப்ப நிலைத்தேக்கியுடன் தான் வெப்பத்தைப் பரிமாறிக் கொள்ளுகிறது. எனவே இதனால் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவு சுன்னமாகவோ (zero) அல்லது அதற்குக் குறைவாகவோ இருக்கவேண்டும். எனவே

$$\oint DW_A = T_0 \oint \frac{DQ_B}{T} \leqslant 0$$

இதில் T_0 எப்போதும் மிகையளவாகும். ஆகையால்

$$\oint \frac{DQ_B}{T} \leqslant 0$$

இதனை பொதுவாகக் குறிப்பின்,

$$\oint \frac{DQ}{T} \leqslant 0 \qquad \dots (7.5)$$

இது கிளாஷியஸின் சமத்துவமின்மை (inequality of Clausius) எனப்படும். இதனைப் பின்வரும் வாசகமாகக் கூறலாம்.

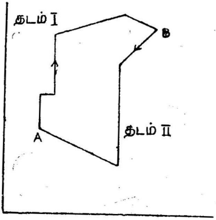
'ஒரு அமைப்பு மீள் முறையில் ஒரு சுற்றினை முடிக்கும் போதெல்லாம், $\frac{DQ}{T}$ இன் மதிப்பு சுன்னத்திற்குச் சமமாகவும்

மீளாமுறையில் சுற்றினை முடிக்கும் போதெல்லாம் $\frac{DQ}{T}$ ன்

மதிப்பு சுன்னத்திற்குக் குறைவாகவும் இருக்கும்.''

7.3 என்ட்ரபி

ஒரு சுற்றுச்செயல் முறையைக் கருதுக. இதில் ஒரு பொருள் A என்ற தொடக்க நிலையிலிருந்து மீள் முறையில் பல தொடர்ந்த படிகளில் தடம் 1-ன் வழியாக B என்ற இறுதி நிலையை அடைவதாகக் கொள்க. மேலும் இப்பொருள் B என்ற நிலையிலிருந்து மீள் முறையில் வேறு பல தொடர்ந்த படிகளில் தடம் II-ன் வழியாக A என்ற நிலையை மீண்டும் அடைவதாகவும் கொள்க.



படம். 7.2

இச்சுற்றுச் செயல்முறையின் ஒவ்வொரு படியும் மீள்முறையில் நிகழ்ந்தன. எனவே ஒரு முழுச் சுற்றுச் செயல்முறையில்

$$\oint \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\text{மீள்}} = 0 \qquad \text{.......[7-6]}$$

இந்த முழுச்சுற்றை வசதிக்காக, தடம் Iன் வழியாக Aயிலிருந்து Bக்கு மாறும் மாற்றத்தை ஒரு பகுதியாகவும், தடம் Iன் வழியாக Bயிலிருந்து Aக்கு மாறும் மாற்றத்தை மற்றொரு பகுதியாகவும் கொள்க. இப்பொழுது சமன்பாடு 7.6 பின்வரும் சமன்பாடு ஆகிறது.

$$\int_{A}^{B} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\substack{\text{மீள்}\\ \text{தடம் I}}} + \int_{B}^{A} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\substack{\text{மீள்}\\ \text{தடம் II}}} = 0$$

மாற்றம் மீள்மாற்றம் ஆதலால்

$$\int_{A}^{B} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\substack{\text{மீள்}\\ \text{தடம் I}}} = \int_{A}^{B} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\substack{\text{மீள்}\\ \text{தடம் II}}} \quad \text{....(7-7)}$$

தடம் I அல்லது தடம் II ஐப் பொருத்தவரை மாற்றங்கள் மீள் முறையில் நிகழ்கின்றன என்று குறித்ததைத் தவிர வேறு எந்த படிநிலைகளையும் குறிக்கவில்லை. எனவே A என்ற நிலையிலிருந்து B என்ற நிலைக்கு ஒரு அமைப்பு மாறும் செயல் எந்த மீள் தடத்தின் வழியாக நிகழினும் அதில்

$$\int_{A}^{B} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\text{மீள்}} = \text{மாறிலி.}$$

இந்த அளவு தொடக்க (A) இறுதிநிலை (B)களை மட்டுமே பொருத்தது. எனவே ஒரு அமைப்பு, A என்ற நிலையிருந்து B என்ற நிலைக்கு மீள் முறையில் மாறும்பொழுது $\int_{A}^{B} \frac{DQ}{T}$ என்ற அளவிற்குச் சமமாக மாறக்கூடிய பண்பு ஒன்றை பெற்றிருக்க வேண்டும். இந்தப் பண்பிற்கு கிளாஷியஸ் என்ட்ரபி என்று பெயரிட்டார். இது S என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. இதனால் ஒரு அமைப்பு மீள்முறையில் A என்ற நிலையிலிருந்து B என்ற நிலைக்கு மாறுகையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A}^{B} \left(\frac{DQ}{T}\right)_{\text{மீள்}} \quad (7\text{-}8)$$

எனவே கழி நுண் அளவு மீள் மாற்றத்திற்கு (infinitesimal reversible change)

$$dS = \frac{q}{T} \text{ மீள்} \quad ...(7\text{-}9)$$

வெப்ப மாற்றங்கள் வேறுபட்ட வெப்ப நிலைகளில் நிகழ்ந்தால்,

$$dS = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_3}{T_3} + \ldots\ldots$$

$$= \Sigma \frac{q}{T}$$

அல்லது

$$\int dS = \int \frac{q}{T}$$

என்ட்ரபி பற்றி இதுவரை கண்டதைப் பின்வருமாறு தொகுக்கலாம்:

(1) என்ட்ரபி என்பது ஒரு வெப்ப இயக்க சார்பலனுகும். இதன் அளவு அமைப்பின்தொடக்க, இறுதி நிலைகளை மட்டுமே பொருத்தது.

(2) என்ட்ரபி மாற்றம், dS என்பது ஒரு நிறை நுண்ணெண் (perfect differential) இதன் மதிப்பு அமைப்பில் நிகழும் மாற்றத்தின் தடத்தைப் பொருத்ததல்ல. மாருக, மாற்றத்தின் தொடக்க இறுதி நிலைகளைப் பொறுத்தது.

(3) என்ட்ரபி மாற்றம் அமைப்பில் மீள்முறையில் ஏற்கப்படும் வெப்ப மாற்றத்தை, வெப்ப நிலையால் (°K) வகுக்கக் கிடைக்கிறது.
அதாவது,

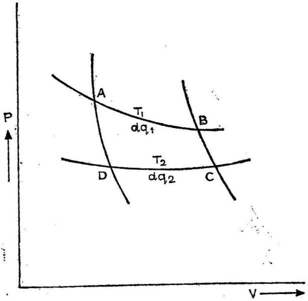
$$dS = \frac{q}{T} \text{ மீள்}$$

(4) என்ட்ரபி என்பது விரிந்த பண்பு (extensive property) இதனல் S என்பது ஒரு மோல் அளவுள்ள பொருளின் என்ட்ரபி எனில் n மோல் அளவுள்ள அப்பொருளின் என்ட்ரபி

$$S = ns$$

7.4 கார்னோ சுற்றில் என்ட்ரபி மாற்றம்

ஒரு கார்னோ சுற்றை கருத்தில் கொள்க (படம் 7-3) இதில் AB, CD என்ற கோடுகள் மாறா வெப்பநிலைக் கோடுகள் (isothermals) ஆகும். இவை முறையே T_1, T_2 என்ற வெப்ப நிலைகளில் நிகழ்ந்த மாற்றங்களைக் குறிக்கின்றன. BC, DA என்ற கோடுகள் வெப்ப மாற்றீடற்ற (adiabatic) மாற்றங்களை குறிக்கின்றன.



படம் 7-3.

அமைப்பு T_1 வெப்ப நிலையில் q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தைப் பெறுவதாகவும், T_2 வெப்பநிலையில் q_2 அளவுள்ள வெப்பத்தை வெளியிடுவதாகவும் கொள்க. மேலும் இந்த கார்னோ சுற்றின் அனைத்துப்படிகளும் மீள் முறைகளாகும். எனவே இந்த கார்னோ சுற்றில்

$$\frac{q_1}{T_2} = \frac{q_2}{T_2}$$

இதில் dq_2 என்பது அமைப்பில் வெளியிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவு எனவே எதிர்க்குறியுடையது.

அதாவது $-\frac{q_2}{T_2}$ ஆகையால்

$$\frac{q_1}{T_1} = -\frac{q_2}{T_2}$$

அல்லது

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

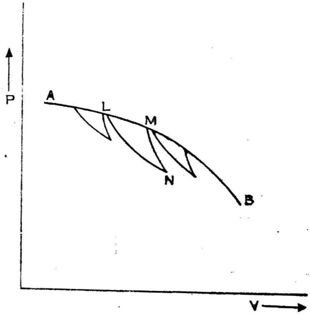
BC, DA என்ற வெப்ப மாற்றீடற்ற படிகளில் வெப்ப மாற்றம் எதுவும் நிகழ்வதில்லை. எனவே ஒரு முழு கார்னோ சுற்றில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றங்களின் மொத்தக் கூடுதல்

$$\oint dS = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

ஆகையால் ஒரு கார்னோ சுற்றில் ஏற்படும் நிகர என்ட்ரபி மாற்றம் (net entropy change) சுன்னமாகும்.

7.5 மீள்சுற்றில் என்ட்ரபி மாற்றம்

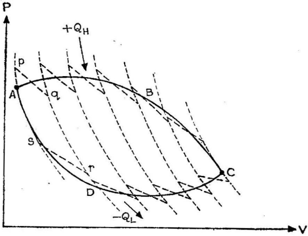
ஒரு அமைப்பு தடம் AB யின் வழியாக ஒரு மீள்மாற்றம் அடைவதாகக் கொள்க. இதனைப் படம் 7-4 குறிக்கிறது. இந்த மாற்றத்தில் LM என்ற கழிநுண் அளவுள்ள மாற்றத்தைக் கருதுக. இந்த மாற்றம் LN என்ற மாறு வெப்பநிலையில்



படம். 7.4

நிகழ்ந்த மாற்றம், NM என்ற வெப்ப மாற்றீடற்ற மாற்றம் ஆகிய இரண்டால் ஆனது எனக் கொள்ளலாம். இவ்வாறே A யிலிருந்து B க்கு நிகழும் மொத்த மாற்றமும் மாறி மாறி அமையும் மாரு வெப்பநிலே, வெப்ப மாற்றீடற்ற மாற்றங்களால் ஆனது எனக் கருதலாம்.

படம் 7-5ல் ABCD என்ற கோட்டால் குறிக்கப்படும் மீள் முறையில் நிகழும் ஒரு செயல் முறையைக் கருதுக. இதில் ABC யும் CDA யும் பெரிய எண்ணிக்கையுள்ள கழிநுண்ணளவு மாரு வெப்பநிலே கோடுகளாலும், வெப்ப மாற்றீடற்ற கோடுகளாலும் ஆனவை என்று கருதலாம். கோடு ABC ல் உள்ள வெப்ப மாற்றீடற்ற கோடுகளுடன் இணைப்பின் சுற்றுச்செயல் முறை பல கார்னே சுற்றுகளால் ஆனது என்பது வெளிப்படும்.



படம். 7.5

இப்படத்திலுள்ள pqrs என்ற ஒரு கார்னே சுற்றைக் கருதுக. இதில் pq, rs ஆகிய இரண்டும் மாரு வெப்பநிலேக் கோடுகள். இவற்றில் pq குறிக்கும் மாற்றம் T_1 வெப்ப நிலேயில் அமைப்பு q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தை ஏற்பதால் நிகழ்வதாகும். rs குறிக்கும் மாற்றம் T_2 வெப்ப நிலேயில் அமைப்பு q_2 அளவுள்ள வெப்பத்தை வெளியிடுவதால் நிகழ்வதாகும். புள்ளிகளால் குறிக்கப்படும் வெப்ப மாற்றீடற்ற கோடுகள் qr, ps ஆகிய இரண்டும் குறிக்கும் மாற்றங்களில் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படுவதில்லே. இப்பொழுது pqrs என்ற கார்னே சுற்றில்

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

இதுபோல் மற்ற கார்னோ சுற்றுகளிலும்

$$\frac{q_3}{T_3} + \frac{q_4}{T_4} = 0$$

$$\frac{q_5}{T_5} + \frac{q_6}{T_6} = 0$$

இது மீள் சுற்றுச்செயல்முறையில்

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_3}{T_3} + \frac{q_4}{T_4} \dots = 0$$

என்பதைக் குறிக்கிறது. எனவே, மீள்முறையில் நிகழும் ஒரு சுற்றுச் செயல் முறையில்

$$\Sigma \frac{q}{T} = 0$$

ஆகையால் மீள்முறையில் நிகழ்ந்த ஒரு சுற்றுச் செயல் முறைக்கு உள்ளான அமைப்பு ஒன்றின் என்ட்ரபியில் ஏற்பட்ட மாற்றம் சுன்னத்திற்குச் சமமாகும்.

$$\therefore \oint dS = 0.$$

7.6 அண்டத்தில் என்ட்ரபி மாற்றம்

ஒரு சுற்றுச் செயல்முறையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றங்கள் பற்றிய கணிப்புகள் அனைத்திலும் இதுவரை நாம் மாற்றத்திற்கு உள்ளான அமைப்பை மட்டுமே கருதினோம். மேலும் வெப்ப மூலம், வெப்ப வாங்கி ஆகியவற்றில் ஏற்பட்ட வெப்ப மாற்றங்களைக் கருதவில்லை. ஆனால் உண்மையில் ஓர் அமைப்பில் வெப்ப மாற்றம் நிகழும் பொழுது அதன் சூழலிலும் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இப்படி அமைப்பிலும் அதன் சூழலிலும் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்களால் இரண்டிலும் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் "அண்டத்தில் என்ட்ரபி மாற்றம்" (entropy change of universe) எனப்படும். இது.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சூழல்}}$$

மீள் சுற்றுச் செயல் முறைகள் அனைத்திலும் ஈடுபடும் அமைப்புகளில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றங்கள் சுன்னத்திற்குச் சமம் என்று கண்டோம். எனவே, இச்செயல் முறைகளில் ஈடுபடும் அமைப்புகளின் சூழல்களிலும் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் சுன்னமாகும். எனவே இத்தகைய மாற்றங்களில் அண்டத்தின் என்ட்ரபி மாற்றம்.

$$\triangle S = 0$$

படம் 7-3 ஆல் குறிக்கப்படும் கார்னோ சுற்றில் இடம் பெறும் வெப்ப மூலமும், வெப்ப வாங்கியும் அமைப்பின் சூழல் களாகும். இதனால்

வெப்ப மூலத்தில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி இழப்பு $= \frac{q_1}{T_1}$

வெப்ப வாங்கியில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி ஏற்றம் $= \frac{q_2}{T_2}$

$\therefore$ சூழலில் ஏற்பட்ட நிகர என்ட்ரபி மாற்றம் =

$$\triangle S \text{ சூழல்} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \qquad ....(7\text{-}11)$$

இதுபோல் ஒரு தனித்த மீள் செயல்முறையைக் கருதுக. இதில் ஈடுபடும் எந்திரம் சூழலிலிருந்து q_1 அளவுள்ள வெப்பத்தை பெறுவதாகக் கொண்டால்

எந்திரத்தில் என்ட்ரபி ஏற்றம் $= \frac{q_1}{T_1}$

மூலத்தில் என்ட்ரபி இழப்பு $= \frac{q_1}{T_1}$

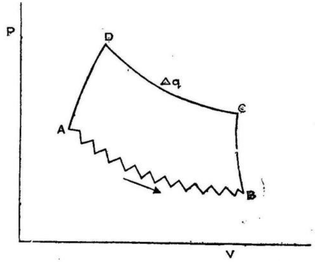
$\therefore$ நிகர என்ட்ரபி மாற்றம் $= 0$

7.7 மீளா செயல்முறைகளில் என்ட்ரபி மாற்றம்

மீள் செயல்முறைகளில் அண்டத்தின் என்ட்ரபி அளவு மாறுவதில்லை என்பதைக் கண்டோம். ஆனால் மீளா செயல் முறைகளைக் கருதின் அண்டத்தின் நிகர என்ட்ரபி அதிகரிப் பதைக் காணலாம். இதனைப் பின்வரும் மீளா செயல்முறை கள் நிலைநாட்டுகின்றன.

(அ) மீளா வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல் முறை :—

ஒரு அமைப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட தொடக்க நிலையில் இருந்து ஒரு இறுதி நிலைக்கு மாரு வெப்பமாற்றீடற்ற மாற்றம் (irreversible adiabatic change) அடைவதாகக் கருதுக. இந்த மாற்றத்தின் தொடக்க இறுதி நிலைகளை முறையே A, B என்று PV படத்தில் குறிக்க.



படம் 7-6.

இங்கு மாற்றத்தில்

$$\Delta S = S_B - S_A$$

அமைப்பு இப்பொழுது மீண்டும் தொடக்க நிலைக்கு (A) மீள்முறையில் மாறுவதாகக் கருதுக. இந்த மாற்றம் தடம் BCDA என்ற புதிய தடத்தில் நிகழ்வதாகவும் கொள்க. இங்கு மாற்றம் மூன்று படிகளில் நிகழ்கிறது.

(i) அமைப்பு முதலில் B யிலிருந்து C என்ற நிலையை வெப்பமாற்றீடற்ற வகையில் மீள்முறையில் எய்துகிறது. இந்த மாற்றத்தில் வெப்பநிலை T ஆக மாறுகிறது. இந்த செயல் முறையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S_{BC} = 0$$

அல்லது

$$S_B = S_C$$

(ii) அமைப்பு அடுத்து Cயிலிருந்து D என்ற வெப்ப நிலையை வெப்பநிலை மாருவகையில் மீள்முறையில் எய்து கிறது. இதில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு q என்க. இந்த மாற்றம் மாரு வெப்பநிலையில் நிகழ்கிறது. எனவே இந்த செயல்முறையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S_{CD} = \frac{q}{T}$$

(iii) அமைப்பு இறுதியில் Dயிலிருந்து A என்ற பழைய தொடக்க நிலையை வெப்பமாற்றீடற்ற வகையில் மீள் முறையில் எய்துகிறது. இந்த செயல்முறையில் என்ட்ரபி மாற்றம்.

$$\Delta S = 0$$

அல்லது

$$S_D = S_A$$

அமைப்பு A என்ற நிலையில் தொடங்கி மீண்டும் A என்ற நிலையை அடைந்துள்ளது. இந்த நிகழ்ச்சியில் ஒரு சுற்று முடிந்துள்ளது. இதில் ABCD என்ற பரப்பு செய்யப்பட்ட செயலின் அளவைக் (W) குறிக்கிறது. இந்தச் சுற்று செயல் முறையில் அமைப்பு D என்ற படியிணைக் கடக்கையில் மட்டுமே வெப்ப மாற்றம் ஏற்படுகிறது. எனவே.

$$W = q$$

இதன்படி அமைப்பு T வெப்பநிலையில் q அளவு வெப்பத்தை ஏற்று அதனை முழுதும் செயலாக மாற்றுகிறது என்றும், வேறு எவ்வகை மாற்றத்தையும் செய்வதில்லை என்றும் முடிவு செய்யவேண்டும். இது உண்மையில் இரண்டாம் விதிக்கு முரணானது. எனவே அமைப்பு Cயிலிருந்து Dக்கு மாறுகையில் q மிகையளவாக [positive] இருக்க முடியாது. இதனால் q சுன்ன மாகவோ அல்லது அதற்குக் குறைவாகவோ இருக்க வேண்டும்.

$$q \leqslant 0$$

மாருக அமைப்பு Dயிலிருந்து Cயை எய்தின்

$$q \geqslant 0$$

இப்பொழுது AB என்ற தடத்தின் வழியாகவும், ADCB என்ற தடத்தின் வழியாகவும் நிகழ்ந்த செயல்முறைகளின் தொடக்க இறுதிநிலைகள் ஒன்ருக இருப்பதால் இரண்டிலும் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி மாற்றங்கள் அளவால் ஒன்றுக்கொன்று சமம்.

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= (S_D - S_A) + (S_C - S_D) + (S_B - S_C) \\ &= 0 + \Delta S_{DC} + 0 \\ &= \Delta S_{DC} \\ &= \frac{q_{DC}}{T} \\ &\geqslant 0 \left[\because q \geqslant 0 \right] \end{aligned}$$

எனவே மீளா வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல்முறையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் சுன்னத்திற்குச் சமமாகவோ அல்லது மிகுதி யாகவோ இருக்கும்.

இந்தச் சுற்றுச் செயல்முறை வெப்பமாற்றீடற்ற வகையில் நிகழ்ந்தமையின் அமைப்பின் சூழலில் வெப்ப மாற்றம் ஏற்படு வதில்லை. இதனல்

$$\Delta S \text{ சூழல்} = 0.$$

$$\therefore \quad \Delta S \text{ அண்டம்} = \Delta S \text{ அமைப்பு} + \Delta S \text{ சூழல்}$$
$$= \Delta S \text{ அமைப்பு}$$

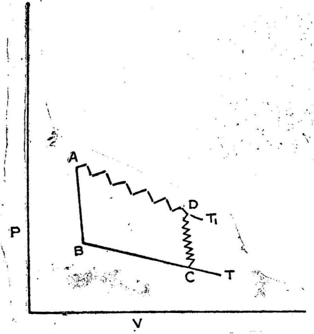
$$\therefore \quad \Delta S \text{ அண்டம்} \geqslant 0 \qquad \text{....(7-12)}$$

எனவே மீளா வெப்பமாற்றீடற்ற செயல்முறையில் என்ட்ரபி எப்பொழுதும் அதிகரிக்கிறது.

(ஆ) மீளாச்சுற்று செயல்முறை:—

கார்னே சுற்றை ஒத்த ஒரு சுற்றுச் செயல்முறையைக் கருதுக. இதில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட படிகளில் மீளா மாற்றங்கள் நிகழ்வதாகக் கொள்க. இந்த சுற்று படம் 7.7ல் ABCD ஆல் குறிக்கப்படுகிறது.

இதில் AB, CD என்பன மாரு வெப்பநிலை மாற்றங்கள் என்க இவை நிகழ்கையில் முறையே q_1 அளவுள்ள வெப் பத்தை T_1 வெப்ப நிலையில் அமைப்பு [வெப்ப மூலத்தி



படம் 7-7.

லிருந்து பெறுவதாகவும், T_2 வெப்பநிலையில் q_2 அளவுள்ள வெப்பத்தை வெப்ப வாங்கிக்கு வெளியிடுவதாகவும் கொள்க. இதனுல்

$$\text{வெப்ப மூலத்தில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி மாற்றம்} = -\frac{q_1}{T_1}$$

$$\text{வெப்ப வாங்கியில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி மாற்றம்} = \frac{q_2}{T_2}$$

$$\text{எனவே சூழலில் ஏற்பட்ட நிகர என்ட்ரபி மாற்றம்} = \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1}$$

சுற்று மீளாதது. எனவே அமைப்பின் இயக்குதிறன் (efficiency) கார்னே சுற்றினுடையதை விடக் குறைவு.

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

அல்லது

$$\frac{T_2}{T_1} - \frac{q_2}{q_1} < 0$$

அதாவது

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} > 0$$

எனவே ΔS சூழல் > 0.

எனவே ஒரு மீளாச் சுற்றுச் செயல்முறையில் ஏற்படும் அண்டத்தின் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S \text{ அண்டம்} = \Delta S \text{ அமைப்பு} + \Delta S \text{ சூழல்}$$

$$\therefore \Delta S \text{ அண்டம்} > 0 \qquad \text{.... (7.13)}$$

7.8 என்ட்ரபியும் இரண்டாம் விதியும்

மீளாச் செயல்முறைகள் ஒவ்வொன்றிலும் அண்டத்தின் என்ட்ரபி அதிகரிக்கிறது என்பதைக் கண்டோம்.

இயற்கையில் நிகழும் தன்னியலார்ந்த செயல்முறைகள் அனைத்தும் மீளா செயல்முறைகள் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக மரத்திலிருந்து கனி விழுதல், மலையிலிருந்து அருவி வீழ்தல், உப்பு நீரில் கரைதல் போன்ற தன்னியலார்ந்த விதிகள். இவை போன்றன நிகழ்கையில் அண்டத்தின் என்ட்ரபி மிகுகிறது. இதிலிருந்து தன்னியலார்ந்த வினைகள் அனைத்தும் அண்டத்தின் என்ட்ரபி அதிகரிக்கும் வகையில் நிகழ்கின்றன என்று கருதலாம். இந்த மாற்றங்கள் அனைத்திலும் ஒருவகை ஆற்றல் மற்றொரு வகையாக மாற்றப்படுகிறது. ஆனால் ஆற்றலில் மொத்த அளவு மாருதுள்ளது. எனவே வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டு விதிகளையும் பின்வருமாறு கூறலாம்.

முதல் விதி

அண்டத்தின் மொத்த ஆற்றல் மாருது இருக்கிறது.

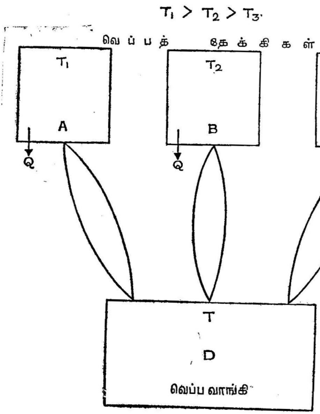
இரண்டாம் விதி

அண்டத்தின் மொத்த என்ட்ரபி மீப்பெரும் (maximum) அளவை நோக்கி மாறும் இயற்சாய்வு உடையது

7.9. என்ட்ரபியும் கிடைக்கக்கூடிய செயலும்

A, B, C, என்ற மூன்று வெப்ப தேக்கிகளையும் D என்ற வெப்ப வாங்கி (sink) யையும் கருதுக (படம் 7.8). இவற்றின் வெப்ப நிலைகள் முறையே T_1, T_2, T_3, T என்க. இந்த வெப்ப நிலைகளில் முதல் மூன்றும் $T_1 > T_2 > T_3$ என்ற வரிசையில் அமைவதாகவும் Tயை விட அதிகம் என்றும் கொள்க.

A என்ற வெப்பத்தேக்கிக்கும் வெப்ப வாங்கிக்கும் இடையில் ஒரு மீள் எந்திரம் செயல்படுவதாகவும் வெப்பத்தேக்கி T_1 வெப்ப நிலையில் Q அளவுள்ள வெப்பத்தை எந்திரத்திற்கு



படம் 7.8.

வழங்குவதாகவும் கொண்டால் எந்திரத்தில் இருந்து கிடைக்கக்கூடிய மீப்பெரும் செயல் (maximum work)

$$W_1 = Q\left(1-\frac{T}{T_1}\right)$$

இப்பொழுது Q அளவுள்ள வெப்பம் A என்ற வெப்பத் தேக்கியில் இருந்து B என்ற வெப்பத் தேக்கிக்கு மீளாமுறையில் வெப்பக் கடத்தல் (heat conduction) அல்லது வெப்பக் கதிர் வீச்சு (heat radiation) அடைவதாகக் கொள்க. இப்பொழுது வெப்பத் தேக்கி (B)க்கும் வெப்ப வாங்கிக்கும் இடையில்

ஒரு மீள் எந்திரம் செயல்படுவதாகவும், B ஆல் பெறப்பட்ட வெப்பம் (Q) எந்திரத்திற்கு வழங்கப்படுவதாகவும் கொண்டால் கிடைக்கக்கூடிய மீப்பெரும் செயல்

$$W_2 = Q\left(1-\frac{T}{T_2}\right)$$

இதுபோல் Q அளவுள்ள வெப்பம் T_3 வெப்ப நிலையில் இருக்கும் C என்ற வெப்பத் தேக்கிக்கு செல்வதாகவும் அங்கிருந்து மீள் எந்திரத்திற்கு கிடைப்பதாகவும் கொண்டால் கிடைக்கக்கூடிய மீப் பெரும் செயல்

$$W_3 = Q\left(1-\frac{T}{T_3}\right)$$

இதிலிருந்து ஒரே அளவுள்ள வெப்பத்திலிருந்து கிடைக்கக்கூடிய செயல் வெவ்வேறானது என்பது தெளிவாகிறது. வெப்பநிலைகள் அளவால் $T_1 > T_2 > T_3$ என்ற வரிசையில் அமைவதால் கிடைக்கக்கூடிய செயல்களும் அளவால் பின் வரும் வரிசையில் அமைகின்றன $W_1 > W_2 > W_3$.

எந்திரம் T_1, T என்ற வெப்ப நிலைகளுக்கிடையே செயல்படுகையில் Q அளவுள்ள வெப்பத்தில் இருந்து கிடைக்கக்கூடிய செயலின் அளவு

$$W_1 = \left(1-\frac{T}{T_1}\right)$$

மாறுக எந்திரம் T_2, T என்ற வெப்ப நிலைகளுக்கிடையே செயல்படுகையில் Q அளவுள்ள வெப்பத்தில் இருந்து கிடைக்கக்கூடிய செயலின் அளவு

$$W_2 = \left(1-\frac{T}{T_2}\right)$$

எனவே Q அளவுள்ள வெப்பம் T_1லிருந்து Tக்கு மீளா வகையில் பாய்வதால் கிடைக்கக்கூடிய செயலின் அளவில் ஏற்படக்கூடிய குறைவு (அதாவது செயலாகக் கிடைக்க முடியாதபடி தடுக்கப்படும் ஆற்றல்)

$$W = W_1 - W_2$$

$$= Q\left[1-\frac{T}{T_1}\right]-Q\left[1-\frac{T}{T_2}\right]$$

$$= Q\left[\frac{T}{T_2}-\frac{T}{T_1}\right]$$

$$= QT\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]$$

Q அளவுள்ள வெப்பம் இவ்வாறு மீளா வகையில் பாய்வதால் என்ட்ரபியில் ஏற்படக்கூடிய அதிகரிப்பு

$$\triangle S = S_B - S_A$$

$$= \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$

$$= Q\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]$$

W, $\triangle S$ க்கான மேற்கண்ட சமன்பாடுகளை ஒப்பிட்டு நோக்கின்

$$W = T\triangle S \qquad (7.14)$$

இது செயலாக கிடைக்க முடியாதபடி செய்யப்படும் ஆற்றலும், என்ட்ரபி அதிகரிப்பும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன என்பதாகக் குறிக்கிறது. இதன்படி என்ட்ரபியின் அளவு மிக மிக கிடைக்கக்கூடிய செயலின் அளவு குறையும். எனவே என்ட்ரபி அதிகரிப்பு கிடைக்க முடியாத செயலின் அளவைக் குறிக்கும் அளவுகோலாகும்.

7.10 என்ட்ரபி என்றால் என்ன?

$$dS = \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T}$$

இந்த சமன்பாடு என்ட்ரபி கணக்கீடுகளில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இருந்தும் வரையறை என்ற அடிப்படையில் இதனைக் கருதுவதில் பொருளில்லை. ஆனால் பின்வரும் இரண்டு பண்புக்கூறுகள் என்ட்ரபியின் முக்கியத்துவத்தை முழுமையாகத் தருகின்றன.

(அ) என்ட்ரபி என்பது ஓர் அமைப்பில் இருக்கும் மூலக் கூறுகளின் ஒழுங்கின்மையின் (disorder) அல்லது முறை கேடான இயக்கத்தின் (randomness) அளவு. குறைந்த அழுத் தத்தில் இருக்கும் ஒரு வாயுவைக் கருதுக. இதில் உள்ள மூலக் கூறுகள் தடையின்றி அனைத்து திசைகளிலும் இயங்குகின்றன. ஆனால் வாயுவின் அழுத்தம் அதிகரிப்பின் வாயுவின் பருமன் குறைகிறது. இதனால் மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் ஓரளவு தடை படுகிறது. எனவே ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுக்குள் ஒரு மூலக் கூறை கண்டறிவதற்கான வாய்ப்பு முற்றிலும் அதிகரிக்கிறது. அதாவது ஒழுங்கின்மையின் அளவு குறைகிறது.

நிலைமாறு வெப்ப நிலைக்கு (critical temperature) குறைந்த வெப்ப நிலையில் ஒரு வாயுவின் அழுத்தம் மிகுதியாக இருப் பின் வாயு நீர்மமாகிறது. இந்த நிகழ்ச்சியில் மூலக்கூறுகள் முன்பிருந்ததை விட அதிக நெருக்கத்தில் வருகின்றன. அதா வது வாயு நிலையில் இருந்ததைவிட நீர்ம நிலையில் ஒழுங் கின்மை குறைவாக உள்ளது.

நீர்மத்தை அதன் உறை நிலைக்குக் கீழ் குளிர வைப்பின் அது திண்மமாகிறது. இந்த மாற்றத்தால் மூலக்கூறுகள், அயனி கள் அல்லது அணுக்கள் குறிப்பிட்ட இடங்களில் நிலைநிறுத் தப்படுகின்றன. இதனால் அவை நகர்வதில்லை. ஆனால் அவை அந்த இடங்களில் இருந்தபடியே அதிர்கின்றன. அல்லது சுழல்கின்றன. இந்த இயக்கமும் வெப்பநிலை குறையக்குறைய குறைகிறது. இதன் விளைவாக 0° Kல் மூலக்கூறுகளின் ஒழுங் கின்மை முழுமையாக மறைகிறது.

தன்னியலார்ந்த செயல்முறைகள் (spantaneous process) அனைத்திலும் அமைப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மை அல்லது முறைகேடான இயக்கம் அதிகரிக்கிறது. இந்தச் செயல்முறைகள் அனைத்திலும் அமைப்பின் என்ட்ரபி அதி கரிக்கின்றது. எனவே என்ட்ரபி என்பது அமைப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மை அல்லது முறைகேடான இயக் கத்தின் அளவு என்று வரையறுக்கலாம்.

(ஆ) என்ட்ரபி வெப்ப இயக்க நிகழ்ச்சித்தகவுடன் (thermodynamic probability) தொடர்புடையது.

ஒரு தன்னியலார்ந்த செயல்முறையில் குறைந்த நிகழ்ச்சித் தகவுடைய நிலையில் இருந்து அதிக நிகழ்ச்சித்தகவுடைய நிலைக்கு மாற்றம் ஏற்படுகிறது என்பதை நாம் அறிவோம்.

மேலும் இத்தகைய செயல்முறையில் அமைப்பின் ஒழுங்கின் மையும் அதிகரிக்கிறது என்பதையும் அறிவோம். இப்படி ஒழுங்கின்மையின் அளவாகிய என்ட்ரபியும் நிலையின் நிகழ்ச் சித்தகவும் தன்னியலார்ந்த வினையில் ஒருங்காக அதிகரிப்ப தால் இரண்டிற்கும் இடையில் ஒரு தொடர்பு உள்ளதை அறி யலாம். இந்தத் தொடர்பைப் போல்ட்ஸ்மன் (Boltzmann) பின் வரும் சமன்பாட்டால் குறித்தார்.

$$S = K \log W + k$$

இதில் K என்பது போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி, S என்பது என்ட்ரபி, W என்பது வெப்ப இயக்க நிகழ்ச்சித்தகவு, k மற் ெறாரு மாறிலி. பிளாங் (Planck) மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் உள்ள $k = 0$ என்பதைக் கண்டு வெளியிட்டார். இதனல் மேற்கண்ட சமன்பாடு பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$S = K \log W$$

இந்தச் சமன்பாடு போல்ட்ஸ்மன்-பிளாங்க் சமன்பாடு (Boltzmann-Planck equation) எனப்படும்.

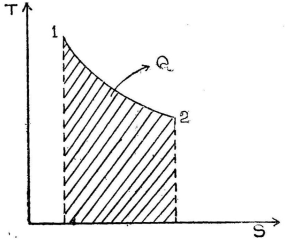
7.11 வெப்பநிலை—என்ட்ரபி வரைபடங்கள்

ஓர் அமைப்பின் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையை வரைபடத்தில் குறிக்க பொதுவாக அழுத்தம் (P), பருமன் (V) என்ற மாறி கள் (variables) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவற்றிற்குப் பதிலாக என்ட்ரபி (S), வெப்ப நிலை (T) என்ற இரண்டு மாறி களையும் பயன்படுத்தலாம். இப்படி பயன்படுத்தி வரையப் படும் வரை படங்கள் வெப்ப நிலை-என்ட்ரபி வரை படங்கள் (temperature-entropy diagrams) எனப்படுகின்றன. இவற்றில் என்ட்ரபிகள் X அச்சிலும் வெப்பநிலைகள் Y அச்சிலும் குறிக் கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மீள் செயல்முறையில் மாற்றமுறும் வெப்பத்தின் அளவு

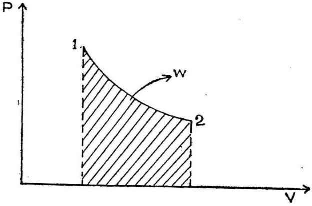
$$Q = \int_1^2 T dS.$$

இந்தத் தொகையின் (integral) மதிப்பு வெப்பநிலை. என்ட்ரபி வரை படத்தில் (படம் 7.9) மீள் தடத்திற்கு கீழுள்ள ரப்பிற்கு சமமாகும். இது P-V வரைபடத்தில் (படம் 7.10) மீள்

தடத்திற்கு கீழ் உள்ள பகுதி செயலின் (work) அளவைக் குறிப்பதற்கு ஒப்பானது ஆகும்.

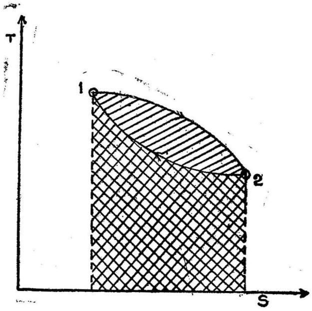


படம் 7-9.



படம் 7-10.

ஒரு மீள்சுற்றுச் செயல்முறை (reversible cyclic process) T-S வரைபடத்தில் படம் 7.11ல் காணும்படி குறிக்கப்படுகிறது. இதில் 1→2 என்ற மீள் செயல்முறையில் அமைப்பால் ஏற்கப் படும் வெப்பத்தின் அளவு $\int_1^2$ TdSக்குச் சமம். அதாவது குறுக்குக் கோடிட்ட பகுதியால் குறிக்கப்படும அளவிற்குச் சமம். எனவே மீள்சுற்றுச் செயல்முறையில் ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு 1→2→1 என்ற சுற்றுக்குள் அடங்கிய பரப்பால் குறிக்கப்படும் அளவிற்குச் சமம்.



படம் 7-11.

முதல் விதிப்படி

$$\oint Dq = \oint dE + \oint \mathbf{DW}$$

இதில்

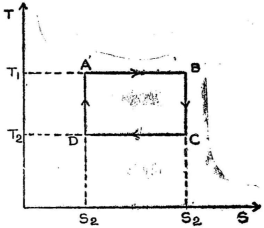
$$\oint dE = 0$$

எனவே

$$\oint Dq = \oint DW$$

எனவே $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ என்ற சுற்றுக்குள் அடங்கிய பரப்பு சுற்றுச் செயல்முறையில் செய்யப்பட்ட செயலின் அளவுக்குச் சமமாகும்.

T-dS வரைபடங்களின் மாரு வெப்பநிலை செயல்முறைகள் (isothermal processes) X அச்சுக்கு இணையாக அமையும் படுக்கைக் கோடுகளாலும் (AB, CD) வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல் முறைகள் (adiabatic processes) Y அச்சுக்கு இணையாக அமையும் செங்குத்துக் கோடுகளாலும் (AD, BC) குறிக்கப் படுகின்றன.



படம் 7-12.

வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல்முறையில் அமைப்பு வெப்பத்தை ஏற்பதோ அல்லது இழப்பதோ இல்லை. அதாவது

$$q=0.$$

இதனால் இச் செயல் முறைகளில் என்ட்ரபி மாற்றம் சிறிதும் ஏற்படுவது இல்லை. எனவே வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல் முறைகள் (reversible adiabatic processes) என்பன என்ட்ரபி மாறா செயல்முறைகள் (iso entropy processes) ஆகும். இதனால் படம் 7-12ல் BC, DA என்ற செங்குத்துக் கோடுகள் வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல் முறைகளைக் குறிக்கின்றன. இங்கு வரைபடத்தில் உள்ள நான்கு கோடுகளும் முறையே பின்வரும் செயல்முறைகளைக் குறிக்கின்றன.

(i) A—→B வெப்பநிலை மாறா மீள் செயல்முறை.

(ii) B—→C வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல்முறை.

(iii) C—→D வெப்பநிலை மாறா மீள் செயல்முறை.

(iv) D—→A வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல்முறை.

இந்த நான்கு செயல்முறைகளும் சேர்ந்து கார்னோ சுற்றைக் குறிக்கின்றன.

7.12 என்ட்ரபி மாற்றங்கள்

என்ட்ரபி ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையுடன் தொடர்புடையது. எனவே ஏதேனும் ஒரு நிலையின் என்ட்ரபியின் அளவு சுன்னம்

(0) என்று கொண்டு மற்ருெரு நிலையின் என்ட்ரபியின் அளவை அளக்கலாம். இப்படி எந்த நிலையில் என்ட்ரபியின் அளவு சுன்னம் என்று வைத்துக் கொள்ளப்படுகிறதோ அந்த நிலை படிந்தர நிலை (standard state) எனப்படும். இந்தநிலையில் என்ட்ரபியின் உண்மை மதிப்பு சுன்னமல்ல. மாருக சுன்னம் என்பது வைத்துக் கொள்ளப்படும் மதிப்பு ஆகும். எனவே உண்மையில் நாம் என்ட்ரபி மாற்றத்தைத்தான் என்ட்ரபி என்று வைத்துக் கொள்கிருேம். எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் செயல்முறைகளில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றங்களைக் குறிக்கலாம்.

(அ) ஒரு திண்மம் உருகுதல்

வெப்ப நிலை Tல் ஒரு திண்மமும், நீர்மமும் சம நிலையில் இருக்கும் ஓர் அமைப்பைக் கருதுக. மாரு அழுத்தத்தில் ஒரு மோல் திண்மம் உருகுவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவு (உருகுதலின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பம்) L_f என்க. இப்பொழுது

$$\triangle S = \begin{Bmatrix}\text{T வெப்பநிலையில் 1 மோல்} \\ \text{நீர்மத்தின் என்ட்ரபி}\end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix}\text{T வெப்பநிலையில் 1 மோல்} \\ \text{திண்மத்தின் என்ட்ரபி}\end{Bmatrix}$$

$$= \frac{L_f}{T} \qquad \text{.... (7.15)}$$

எடுத்துக்காட்டாக பனிக்கட்டி உருகுதலின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பம் 273.15° Kல் 1435.7 கலோரி. எனவே உருகுதலின் மோலார் என்ட்ரபி

$$\triangle S = \frac{L_f}{T}$$

$$= \frac{1435.7}{273.15} \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

மாதிரிக் கணக்கு :

பொட்டாசியம் உருகுதலின் வெப்பம் 0.57 கி.கலோரி கிராம் அணு எடை$^{-1}$ என்ருல் 10 கிராம் பொட்டாசியம் அதன் உருகு நிலையில் (336.6° K) உருகுவதால் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தை கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$$\Delta S = \frac{L_f}{T}$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta S = n \frac{L_f}{T}$$

இதில் n = மோல்களின் எண்ணிக்கை $= \frac{10}{39.1}$

$L_f = 0.57$ கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$

$T = 336.6° K.$

எனவே

$$\Delta S = \frac{10 \times 0.57 \times 1000}{39.1 \times 336.6}$$

$= 0.4331$ என்ட்ரபி அலகு.

ஆ) ஒரு நீர்மம் ஆவியாதல் :

மாருத அழுத்தத்தில் ஒரு மோல் அளவுள்ள நீர்மத்தை ஆவியாக்கத் தேவைப்படும் வெப்பம் (Le) ஆவியாதலின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பம் (Molar latent heat of evaporation) எனப்படும். எனவே ஒரு மோல் அளவுள்ள நீர்மம் ஆவியாகையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S = \left\{ \begin{matrix} \text{T வெப்ப நிலையில் 1 மோல்} \\ \text{ஆவியின் என்ட்ரபி} \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \text{வெப்ப நிலையில் 1 மோல்} \\ \text{நீர்மத்தின் என்ட்ரபி} \end{matrix} \right\}$$

$$= \frac{Le}{T} \quad \ldots \quad (7.16)$$

மாதிரிக் கணக்கு :

100° C வெப்பநிலை 1 வளி அழுத்தம் ஆகியவற்றில் நீரின் ஆவியாதல் வெப்பம் 9710 கலோரி மோல்$^{-1}$ என்ருல் 100° C வெப்ப நிலை 1 வளி அழுத்தம் ஆகியவற்றில் உள்ள நீரை அதே வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் உள்ள நீராவியாக மாற்றுகையில் என்ட்ரபியில் ஏற்படும் மாற்றம் எவ்வளவு ?

தீர்வு :

நீரின் ஆவியாதல் வெப்பம் $= Le = +9710$ கலோரிமோல்$^{-1}$

வெப்ப நிலை $= 100°C = 100 + 273 = 373°K$

$$\therefore \text{என்ட்ரபி மாற்றம்} = \Delta S = \frac{Le}{T}$$

$$= +\frac{9710}{373}$$

$$= +26.0 \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

(இ) புற வேற்றுமை வடிவ மாற்றங்கள்

T வெப்ப நிலையில் சாய்சதுர கந்தகம் (rhombic sulphur) ஊசி கந்தகமாக மாறும்போது குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வெப்பம் ஏற்கப்படுகிறது. இப்படி மாற்றம் அடைகையில் ஒருமோல் அளவுள்ள கந்தகத்தால் ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு Lp என்று வைத்துக்கொண்டால், இந்த மாற்றத்தில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் பின்வரும் சமன்பாட்டால் பெறப்படும்

$$\Delta S = \frac{Lp}{T} \qquad \ldots (7.17)$$

மாதிரிக் கணக்கு :

ஒரு வளி அழுத்தம், 146.5°C வெப்ப நிலை ஆகியவற்றில் நிகழும்

$$AgI(\alpha) \rightleftharpoons AgI(\beta)$$

என்ற மீள் மாற்றத்தின் வெப்பம் 1530 கலோரிமோல்$^{-1}$ என்றால் 2 மோல் அளவுள்ள β வடிவம் α வடிவமாக மாறும்போது ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் எவ்வளவு ?

தீர்வு :

$$\Delta S = -\frac{Lp}{T} \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல}^{-1}$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta S = -n\frac{Lp}{T} \text{என்ட்ரபி அலகு}$$

$$= -\frac{2 \times 1530}{419.5}$$

$$= -7.295 \text{ என்ட்ரபி அ ப த}$$

(ஈ) ஒரு பொருளின் வெப்பநிலை உயர்தல் :

பருமன் மாறுது வைத்துக் காக்கப்படும் ஓர் அமைப்பினைக் கருதுக. இதில் உள்ள ஒரு மோல் பொருளின் வெப்பநிலை T யிலிருந்து $T+dT$ அளவினதாக, அதாவது, T_2 ஆக உயர்த்தப்படுவதாகக் கொள்க. இந்த செயல் முறையில் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு $C_v dT$ ஆகும்.

எனவே அமைப்பின் வெப்பநிலை உயர்கையில் ஏற்படும் என்ட்ரபியின் மாற்றம் பின்வரும் சமன்பாட்டால் பெறப்படும்.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cv}{T} dT$$

இதில் Cv என்பது மாரு பருமனில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் ஆகும். இந்த வெப்பநிலைகளுக்கு (T_1, T_2) இடையே Cv மதிப்பு வெப்ப நிலையைப் பொருத்து மாருது இருப்பதாகக் கொண்டு சமன்பாடு 7.18யை தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{.... (7.19)}$$

மாருக Cv மதிப்பு வெப்ப நிலையைப் பொருத்து மாறுவதாகக் கருதின் அத்தியாயம் 3ல் விவரிக்கப்பட்ட பின்வரும் வடிவமுடைய சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

$$C_v = \alpha + \beta T + \gamma T_2 + \dots\dots$$

$$\text{எனவே} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(\alpha+\beta T+\gamma T_2+\dots\dots)\, dT}{T}$$

$$= \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \beta(T_2-T_1) + \frac{\gamma}{2}(T_2^2-T_1^2) \quad \text{...(7.20)}$$

அமைப்பின் அழுத்தம் மாருது வைத்துக் காக்கப்படுகிறது என்று வைத்துக் கொண்டால் சமன்பாடு 7.19 கீழ்க் காண்பதாக மாறுகிறது.

$$\Delta S = Cp \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{... (7.21)}$$

C_p மதிப்பு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுகிறது. எனவே சமன்பாடு 3.25 (a)ன்படி

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots\ldots$$

இதனால்
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + CT + \ldots\ldots \right) dT$$

$$= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{C}{2} (T_2^2 - T_1^2) \quad \ldots\ldots (7.2)$$

மாதிரிக் கணக்கு :

மாருத அழுத்தத்தில் நைட்ரஜனின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் பின்வரும் சமன்பாட்டால் இயம்பப்படுகிறது

$$C\rho = 6.85 + 0.28 \times 10^{-3} T + 0.22 \times 10^{-6} T^2$$

கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

ஒரு மோல் N_2 ஐ 0°C யிலிருந்து 120°C க்கு சூடாக்குகையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$$\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{C}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \ldots)$$

இதில்

$$a = 6.85$$
$$b = 0.28 \times 10^{-3}$$
$$c = 0.22 \times 10^{-6}$$
$$T_1 = 273°K$$
$$T_2 = 393°K$$

எனவே

$$\Delta S = 6.85 \times 2.303 \log \frac{393}{273} + 0.28 \times 10^{-3} (393 - 273)$$

$$+ \left[\frac{0.22 \times 10^{-6}}{2} (393^2 - 273^2) \right]$$

$$= [6.85 \times 2.303 \times 0.1582] + [0.28 \times 10^{-3} \times 120] + \frac{[0\text{-}22 \times 10^{-6} \times 666 \times 120]}{2}$$

$$= 2.496 + 0.03361 + 0.008792$$

$$= 2.538402 \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல்}^{-1}$$

7.13 நல்லியல் வாயுவின் என்ட்ரபியில் மாற்றம்

அழுத்த-பரும செயல் மட்டுமே நிகழக்கூடிய நல்லியல் வாயு ஈடுபடும் ஒரு மீள் செயல்முறையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தை வெளியிட பின்வரும் மாறிகள் (variables) பயன் படுத்தப்படுகின்றன.

1. வெப்பநிலையும் பருமனும்.
2. வெப்பநிலையும் அழுத்தமும்.

இதற்குக் காரணம் ஒரு வாயு அமைப்பின் மொத்த ஆற்றல் அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை ஆகிய மாறிகளில் ஏதேனும் இரண்டைப் பொருத்து மாறுவதே ஆகும். நாம் அறிந்தபடி

$$dS = \frac{q}{T} \text{ மீள்}$$

அல்லது

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} \quad \ldots (7.23)$$

ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவிற்கு

$$PV = RT$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

சமன்பாடு 7.23ல் $P = \frac{RT}{V}$ என்ற மதிப்பை பிரதியிட்டால்

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{RdV}{V}$$

அல்லது

$$dS = \frac{C_v.dT}{T} + \frac{RdV}{V}$$

இந்த சமன்பாட்டைத் தொகுப்பின்

$$\int dS = \int C_v \frac{dT}{T} + \int R \frac{dV}{V}$$

அல்லது

$$\Delta S = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dV}{V}$$

இதில் 1, 2 என்பன முறையே தொடக்க இறுதி நிலைகளைக் குறிக்கின்றன.

நல்லியல் வாயுவின் C_v வெப்பநிலையைப் பொருத்ததல்ல என்று கொண்டால்

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots (7.24)$$

மாதிரி கணக்கு

50°C வெப்பநிலையில் இருக்கும் 100 லிட்டர் பருமனுள்ள 2 மோல்கள் நல்லியல் வாயு ஒன்றை 150°C வெப்ப நிலைக்குச் சூடாக்கியதால் அதன் பருமன் 150 லிட்டராக மாறியது. வாயுவின் C_v மதிப்பு 7.88 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ என்றால் மேற்கண்ட மாற்றத்தில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல்}^{-1}$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta S = n \left[C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

இதில் $n = 2$ மோல்கள்

$C_v = 7.88$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$R = 1.987$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$T_1 = 50°C = 323°K$

$T_2 = 150°C = 423°K$

$$V_1 = 100 \text{ லிட்டர்}$$
$$V_2 = 150 \text{ லிட்டர்}$$

எனவே

$$\left[\Delta S = 2\left[7.88 \times 2.303 \log\left(\frac{423}{323}\right) + 1.987 \times 2.303 \log\left(\frac{150}{100}\right)\right]\right.$$

$$= 2[(7.88 \times 2.303 \times 0.1171) + (1.987 \times 2.303 \times 0.1761)]$$
$$= 2[2.125 + 0.8057]$$
$$= 2 \times 2.9307$$
$$= 5.8614 \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

தொடக்க, இறுதி நிலைகளில்

$$P_1V_1 = RT_1$$
$$P_2V_2 = RT_2$$

அல்லது

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2P_1}{T_1P_2} \qquad \ldots (7.25)$$

சமன்பாடு 7.24ல் V_2/V_1ன் மதிப்பை பிரதியிட்டால்

$$\Delta S = C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{T_2}{T^1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

நாம் முன்பு கண்டது போல்

$$C_p - C_v = R$$
$$\therefore C_v = (C_p - R)$$

எனவே

$$\Delta S = (C_p - R)\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$= C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad \ldots\ldots(7.26)$$

சமன்பாடு 7.26 ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது.

மாதிரிக் கணக்கு :

50° C வெப்ப நிலையில் இருக்கும் 5 வளி அழுத்த முள்ள 2 மோல்கள் அளவுள்ள வாயுவை 100°C வெப்ப நிலைக்கு சூடாக்கியதால் வாயுவின் அழுத்தம் 10 வளி அழுத்த மாக உயர்ந்தது. வாயுவின் C_p = 9.88 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ என்றால் மேற்கண்ட மாற்றத்தில் ஏற்பட்ட என்ட்ரபி மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு :

$$\triangle S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல்}^{-1}$$

$$= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல்}^{-1}$$

n மோல்களுக்கு

$$\triangle S = n \left[C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \right] \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

இதில்

n = 2 மோல்கள்

C_p = 9.88 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

R = 1.987 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

T_1 = 50°C = 323°K.

T_2 = 100°C = 373°K.

P_1 = 5 வளி அழுத்தம்

P_2 = 10 வளி அழுத்தம்

எனவே $\triangle S = 2 \left[9.88 \times 2.303 \log \left(\frac{373}{323}\right) + 1.987 \times 2.303 \log \left(\frac{5}{10}\right) \right]$

$= 2[(9.88 \times 2.303 \times 0.0625) + 1.987 \times 2.303 \times (-0.3010)]$

$= 2 [1.422 - 1.377]$

$= 0.045 \times 2$

$= 0.09$ என்ட்ரபி அலகு

மாரு பருமனில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கருதின் சமன்பாடு 7.24 கீழ்க் காண்பதாகக் குறைகிறது.

$$\Delta S = C_v \ln\frac{T_2}{T_1}$$

மாரு அழுத்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கருதின் சமன்பாடு 7.26 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$\Delta S = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$$

மாரு வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கருதின் சமன்பாடுகள் 7.24, 7.26 ஆகிய இரண்டும் முறையே கீழ்க் காண்பதாகக் குறைகின்றன.

$$\Delta S = R \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = -R\ln\frac{P_2}{P_1} = R\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad \ldots (7.26\text{ a})$$

7.14 என்ட்ரபியும் வெப்ப நிலையும் :

ஒரு பொருளின் என்ட்ரபி வெப்பநிலையைப் பொருத்து வேறுபடுகிறது. இப்படி வேறுபடுதலை மாரு அழுத்தத்திலும், மாரு பருமனிலும் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

(அ) மாரு அழுத்தத்தில்

$$dS = \frac{q_p}{T}$$

மாரு அழுத்தத்தில்

$$q_p = dH$$

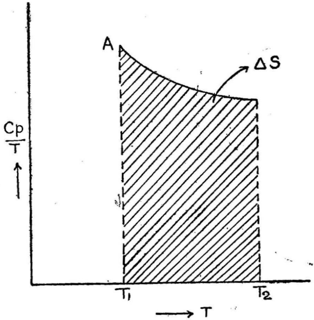
$$\therefore\ dS = \frac{dH}{T} = \frac{CpdT}{T} \qquad \ldots (7.27)$$

இந்த சமன்பாட்டை T_1, T_2 என்ற வெப்பநிலைகளை எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின்,

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} Cp\,\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} Cp \frac{dT}{T} \qquad \text{.... (7.28)}$$

தொகையின் (integral) மதிப்பினை படம் 7.10ல் **காண்பது போன்ற** வரைபடத்தினை வரைந்தும் கணக்கிடலாம். **இதற்**காக Cp/T, T ஆகிய இரண்டையும் முறையே Y-அச்சிலும் X-அச்சிலும் கொண்டு குறிக்க வேண்டும். T_1, T_2 ஆகிய இரண்டிற்கும் தொடர்புடைய AB என்ற வரைகோடு கிடைக்கும். இந்தக்கோட்டிற்கு அடியில் உள்ள பரப்பு ΔS ன் மதிப்பினைக் குறிக்கும் அளவாகும்.



படம் 7.13.

மாதிரிக் கணக்கு :

25°C வெப்ப நிலையில் இருக்கும் ஒரு கிராம் ஹீலியத்தை மாரு அழுத்தத்தில் 125°C வெப்ப நிலைக்குச் சூடாக்கியின் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் என்ன ?

தீர்வு :

$$\Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} Cp \frac{dT}{T}$$

$$= Cp \ln\frac{T_2}{T_1} \text{ என்ட்ரபி அலகு மோல்}^{-1}$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta Sp = nCp \ln\frac{T_2}{T_1} \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

இதில்

$$n = \text{மோல்களின் எண்ணிக்கை} = \frac{1}{4.003}$$

$$Cp = \frac{5}{2} R = 2.5 \times 1.987 \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$T_1 = 25°C = 298°K$$

$$T_2 = 125°C = 398°K$$

எனவே

$$\Delta Sp = \frac{1}{4.003} \times 2.5 \times 1.987 \times 2.303 \log\frac{398}{298}$$

$$= \frac{2.5 \times 1.987 \times 2.303 \times 0.1257}{4.003}$$

$$= 0.3595 \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

(ஆ) மாறு பருமனில்:

ஆற்றல் (E) என்பது என்ட்ரபி (S) பருமன் (V) ஆகிய இரண்டின் சார்பலன்.
ஆகையால்

$$E = f(S,V)$$

அல்லது

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad \ldots (7.29)$$

சமன்பாடு 7.23ன் படி

$$dE = TdS - PdV \quad \ldots. (7.30)$$

சமன்பாடுகள் 7.29, 7.30 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v = T \qquad \ldots (7.31)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p \qquad \ldots (7.32)$$

சமன்பாடு 7.31ஐப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v = \frac{1}{T}$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_v = \frac{1}{T} \qquad \ldots (7.33)$$

சமன்பாடு 3.12ன் படி.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = C_v$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_v = \frac{1}{C_v}$$

எனவே சமன்பாடு 7.33 பின்வருவதாக மாறுகிறது.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{C_v} = \frac{1}{T}$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \qquad \ldots (7.33a)$$

அல்லது

$$dS = C_v \cdot \frac{dT}{T} \qquad \ldots (7.34)$$

இரண்டு வெப்பநிலைகளை (T_1, T_2) எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின் கிடைப்பது.

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} \qquad \ldots (7.35)$$

இந்த சமன்பாடு மாறா பருமனில் வெப்பநிலையைப் பொருத்து அமைப்பின் என்ட்ரபி வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது.

மாதிரிக் கணக்கு :

25°C வெப்பநிலையில் இருக்கும் ஒரு கிராம் ஹீலியத்தை மாறா பருமனில் 125°C வெப்பநிலைக்கு சூடாக்கின் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு :

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$$

$$= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ என்ட்ரபி அலகுமோல்}^{-1}$$

n மோல்களுக்கு

$$\Delta S_V = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

இதில்

$$n = \frac{1}{4.003} \text{ மோல்கள்}$$

$$C_v = \frac{3}{2} R = 1.5 \times 1.987 \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$T_1 = 25°C = 298°K$$

$$T_2 = 125°C = 398°K$$

எனவே

$$\Delta S_V = \frac{1}{4.003} \times 1.5 \times 1.987 \times 2.303 \log \frac{398}{298}$$

$$= \frac{1.5 \times 1.987 \times 2.303 \times 0.1257}{4.003}$$

$$= 0.2156 \text{ என்ட்ரபி அலகு}$$

7.15 என்ட்ரபியும் பருமனும்

சமன்பாடு 7.23ன் படி

$$pdV = TdS - dE$$

மாரு வெப்பநிலையில் இச் சமன்பாடு பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

இந்தச் சமன்பாட்டை மாரு பருமனில் வெப்பநிலையைப் பொருத்து வகையீடு செய்யின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)$$

$$= T\frac{\partial^2 S}{\partial T . \partial V} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial T . \partial V} \quad \ldots (7.36)$$

சமன்பாடு 7.33 ன் படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T}$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \frac{1}{T} \qquad \left[\because C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]$$

இந்தச் சமன்பாட்டைப், பருமனைப் பொருத்து வகையீடு செய்யின் கிடைப்பது

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T . \partial V} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial T . \partial V} \quad \ldots (7.37)$$

சமன்பாடுகள் 7.36, 7.37 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \ldots (7.38)$$

நல்லியல் வாயுவிற்கு

$$P = \frac{RT}{V}$$

அல்லது

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

எனவே சமன்பாடு 7.38ன் படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \ldots (7.39)$$

இது மாரு வெப்பநிலையில் பருமனைப் பொருத்து என்ட்ரபி வேறுபடுவதைக் குறிக்கிறது.

7.16 என்ட்ரபியும் அழுத்தமும்

என்தால்பி அல்லது வெப்ப உள்ளுறை

$$H = E + P_v$$

இதனை வகையீடு செய்யின் கிடைப்பது

$$dH = dE + Pd_v + Vd_p \qquad \ldots (7.40)$$

இந்தச் சமன்பாட்டைச் சமன்பாடு 7.23 யுடன் இணைப்பின் கிடைப்பது

$$dH = TdS + Vd_p \qquad \ldots (7.41)$$

எனவே மாரு வெப்பநிலையில்

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad \ldots (7.42)$$

இந்தச் சமன்பாட்டை மாரு அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையைப் பொருத்து வகையீடு செய்தால் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P . \partial T} - T\frac{\partial^2 S}{\partial P . \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad \ldots (7.42)$$

சமன்பாடு 7.28 லிருந்து கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Cp}{T} \qquad \ldots (7.42a)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots (7.43)$$

இந்தச் சமன்பாட்டை அழுத்தத்தைப் பொருத்து வகையீடு செய்யின் கிடைப்பது.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T} \quad \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \qquad \ldots (7.44)$$

சமன்பாடுகள் 7.42, 7.44. ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின் கிடைப்பது.

$$\left(\frac{\partial S}{dP}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots (7.45)$$

எனவே அழுத்தத்தைப் பொருத்து என்ட்ரபியில் ஏற்படும் மாற்றத்தை $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ன் மதிப்பினை தீர்மானித்து கணக்கிடலாம். இந்த $\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_P$ மதிப்பை P-V-T. அளவுகளிலிருந்து பெறலாம். மேலும் என்ட்ரபியில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் பின் வருமாறும் கணக்கிடலாம்.

சமன்பாடு 7.45ன் படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{dV}{\partial T}\right)_P$$

அல்லது

$$\partial S = -\left(\frac{\partial V}{dT}\right)_P \partial P$$

P_1, P_2 என்பவற்றை எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின்

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \partial P \qquad \ldots (7.46)$$

எனவே சமன்பாடு 7.46ன் தொகை மதிப்பு தெரிந்தால் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். இத்தொகை மதிப்பை வரைபட முறையில் பெறலாம். இதற்காக வெவ்வேறு அழுத்தங்களில் $\left(\frac{\partial V}{dT}\right)_P$ மதிப்புகளை அழுத்தத்திற்கு எதிராகக்கொண்டு குறித்து வரைபடம் வரைய வேண்டும். இதில் P_1, P_2 என்ற இரண்டு அழுத்தங்களுக்கும் தொடர்பான புள்ளிகளை இணைக்கும் கோட்டிற்கு அடியில் உள்ள பரப்பு

$$\int_{P_1}^{P_2} -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \partial P$$

என்ற தொகையின் மதிப்பைத் தருகிறது.

7.17 வெப்பநிலை மாறக் கலவையாக்கலில் என்ட்ரபி அதிகரிப்பு

மாரு வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு நல்லியல் வாயுவின் அழுத்தம் அதிகரிப்பதன் விளைவாக ஏற்படும் என்ட்ரபி

அதிகரிப்பைச் சமன்பாடு7.26a தருகிறது. அதன்படி வாயுவின் ஒரு மோல் அளவிற்கு

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

வாயுவின் n மோல்களுக்கு,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

அல்லது

$$S_2 = S_1 + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

அல்லது

$$S_2 = S_1 + nR \ln P_1 - nR \ln P_2.$$

பொதுவாக

$$S = n\,[S^\circ - R \ln P] \qquad \text{.... (7.47)}$$

இதில் S° என்பது தரநிலையில் (standard state) வாயுவின் மோலார் என்ட்ரபி ஆகும். இது தரநிலையில் வாயுவின் தன்மை வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றின் சார்பலன் ஆகும்.

ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரியும் திறனில்லாத A, B என்ற இரண்டு வாயுக்களைக் கருதுக. இவை தனித்தனியே வைக்கப் பட்டிருப்பதாகவும், இவற்றின் வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியன சமம் என்றும் கொள்க. இவை ஒவ்வொன்றின் என்ட்ரபியும் முறையே பின் வருவதாகும்.

$$S_A = n_A\,[S^\circ_A - R \ln P] \qquad \text{.... (7.48)}$$

$$S_B = n_B\,[S^\circ_B - R \ln P] \qquad \text{.... (7.49)}$$

இப்பொழுது இரண்டு வாயுக்களும் மாரு வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கப்படுவதாகக் கருதுக. இப்பொழுது கிடைக்கும் கலவையின் மொத்த என்ட்ரபி $[S_T]$

$$S_T = S_A + S_B$$

$$= n_A\,[S^\circ_A - R \ln P_A] + n_B\,[S^\circ_B - R \ln P_B] \qquad \text{...(7.50)}$$

இதில் P_A, P_B என்பன முறையே கலவையில் உள்ள A, B என்ற வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் (partial pressures) ஆகும்.

பகுதி அழுத்தங்களை மொத்த அழுத்தம் Pயுடன் டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதியைப் பயன்படுத்தி பின் வருமாறு தொடர்பு படுத்தலாம்.

$$P_A = \left[\frac{n_A}{n_A+n_B}\right] P = X_A P.$$

$$\therefore X_A = \frac{P_A}{P} \qquad \dots (7.51)$$

$$P_B = \left[\frac{n_B}{n_A+n_B}\right] P = X_B P.$$

$$X_B = \frac{P_B}{P} \qquad \dots (7.52)$$

இவற்றில் X_A, X_B என்பன முறையே A, B ஆகிய இரண்டின் மோல் பின்னங்கள் (mole fractions) ஆகும். சமன்பாடுகள் 7.48, 7.49, 7.50, 7.51, 7.52 ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி என்ட்ரபி யில் ஏற்பட்ட மொத்த மாற்றத்தைப் ($\triangle S$) பின்வருமாறு கணக் கிடலாம்.

$$\triangle S = S_T - \left[S_A + S_B\right]$$

$$n_A\,(S^\circ_A - R\ln P_A) + n_B\,(S^\circ_B - R\ln P_B)$$

$$-\{\, n_A\,[S^\circ_A - R\ln P] + n_B\,(S^\circ_B - R\ln P)\,\}$$

$$= -\; n_A\; R\,\ln\frac{P_A}{P} - n_B\,R\ln\frac{P_B}{P}$$

$$= \; -\,R\,(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \qquad \dots (7.53)$$

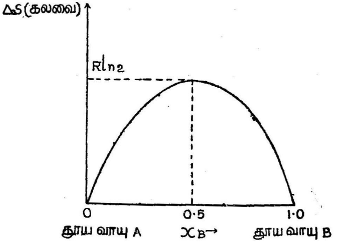
இதில் $\triangle S$ என்பது 1 மோல் அளவுள்ள ஒரு கலவை உருவாகும்போது $\triangle S$ மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் ஆகும். எனவே பொதுவாக

$$\triangle S_m = -R\,\Sigma_m X_m \ln X_m \qquad \dots (7.54)$$

இதில் $\triangle S_m$ என்பது நல்லியல் வாயுக்களைக் கலவையாக்கு கையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி அதிகரிப்பு ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டாக இரண்டு—பகுதிப் பொருள்கள் உள்ள அமைப்பைக் (two—component system) கருதுக. அதாவது A, B என்ற நல்லியல் வாயுக்கள் கலப்பதைக் கருதுக. இந் நிகழ்ச்சியில் பல்வேறு அளவுள்ள வாயுக்கள் கலக்கையில் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தை ($\triangle S_m$) சமன்பாடு 7.54ஐப் பயன்படுத்தி கணக்கிடுவதாகவும் கொள்க. இந்த அளவுகளை

ஆய்ந்தால் வாயுக்கள் சமவிகிதத்தில் (equal proportions) கலக்கையில் $\triangle S_m$ மீப்பெரும் அளவாக இருப்பது தெளிவாகிறது (படம் 7.14).



படம். 7.14

மாதிரிக் கணக்கு :

NTPயில் இருக்கும் 10 லிட்டர் ஹீலியத்தை 20 லிட்டர் ஹைட்டிரஜனுடன் கலப்பின் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம் எவ்வளவு?

ஹீலியத்தின் மோல் எண்ணிக்கை $= n$

$$= \frac{10}{22.4}$$

$= 0.4463$ மோல்கள்

ஹைட்டிரஜன் மோல் எண்ணிக்கை $= n$

$$= \frac{20}{22.4}$$

$= 0.8925$ மோல்கள்.

கலவையின் மொத்த பருமன் $= 20 + 10 = 30$ லிட்டர்

∴ ஹீலியத்தில் மோல் பின்னம் $= X_{He} = \frac{10}{30} = \frac{1}{3}$

ஹைட்டிரஜனின் மோல் பின்னம் $= X_{H_2} = \frac{20}{30} = \frac{2}{3}$

கலக்கப்பட்டதால் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றம்

$$\Delta S = -R\,[n_2 \ln X_{H_2} + n_1 \ln X_{He}]$$

$$i = -4.576\,[\,0.8925 \log \tfrac{2}{3} + 0.4463 \log \tfrac{1}{3}\,]$$

$$= +4.576\,[\,0.8925 \log \tfrac{3}{2} + 0.4463 \log \tfrac{3}{1}$$

$$= +4.576\,[\,0.8925 \times 0.1761 + 0.4463 \times 0.4771]$$

$$= +4.576\,[\,0.1571 + 0{\cdot}2129\,]$$

$$= +4.576 \times 0.37$$

= 1.693 என்ட்ரபி அலகு

8. விடுபடும் ஆற்றலும், வெளியேற்று ஆற்றலும்

8-1 அறிமுகம்

வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதியின் விளைவாக என்ட்ரபி என்னும் வெப்ப இயக்கச் சார்பலன் வரையறுக்கப் படுவதைக் கண்டோம். இதுபோல் இந்த விதியின் விளைவாக வேறு இரண்டு சார்பலன்களும் வரையறுக்கப்படுகின்றன. அவை

(i) விடுபடும் ஆற்றல் (free energy).

(ii) வெளியேற்று ஆற்றல் (work function).

இந்தச் சார்பலன்கள் வெப்ப இயக்கப் பண்புகள் ஆகும் இவை அக ஆற்றல், வெப்ப உள்ளுறை, என்ட்ரபி போன்றன. இவை அமைப்பின் நிலையை (state) மட்டுமே பொருத்தன.

8-2 விடுபடும் ஆற்றலும், வெளியேற்று ஆற்றலும்

ஆற்றலை செயலாக மாற்றும் செயல்முறையைக் கருதுக. இதில் ஆற்றல் முழுதும் செயலாக மாறுவதாகக் கருத முடியாது. எனவே ஓர் அமைப்பின் மொத்த ஆற்றலில் பயனுள்ள செயலாக மாற்றப்படக்கூடிய ஆற்றல் 'கிடைக்கும் ஆற்றல்' (available energy) என்றும், அமைப்பில் எஞ்சும் செயலாக மாற்றப்பட முடியாத ஆற்றல் கிடைக்கா ஆற்றல் (unavailable energy) என்றும், அழைக்கப்படும். எனவே,

அமைப்பின் மொத்த ஆற்றல் = கிடைக்கும் ஆற்றல்
+ கிடைக்கா ஆற்றல்.

வெப்பநிலை மாரு செயல்முறையைக் கருதுக. இதில் செயலாக மாறக்கூடிய ஆற்றலின், அதாவது கிடைக்கும் ஆற்றலின்

அளவு செயல்முறை நிகழும் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றல் (free energy) எனப்படும். இது கிப்பின் சார்பலன் (Gibb's function) அல்லது கிப்பின் விடுபடும் ஆற்றல் அல்லது விடுபடும் வெப்ப உள்ளுறை என்றும் அழைக்கப்படும். இது G என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும்.

இத்தகைய, மாரு வெப்ப நிலைகளில் நிகழும் செயல் முறைகளில் அமைப்பின் அக ஆற்றலில் ஒரு பகுதியும் பயனுள்ள செயலாக மாற்றப்படும் என்பதை முன்பு கண்டோம். இப்படி வெப்பநிலை மாரு செயல்முறையில் பயனுள்ள செயலாக மாற்றப்படும் அக ஆற்றலின் பகுதி அமைப்பில் வெளியேற்று ஆற்றல் (work function) எனப்படும். இது மீப்பெரும் செயல் சார்பலன் என்றும், ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் விடுபடும் ஆற்றல் (Helmholtz free energy) என்றும் அழைக்கப்படும். இது செயல் (work) என்று பொருள்படும் ஆர்பைட் (Arbeit) என்ற ஜெர்மன் சொல்லின் முதல் எழுத்தாகிய A என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். விடுபடும் ஆற்றல், வெளியேற்று ஆற்றல் ஆகிய இரண்டின் தன்மையை பின்வருமாறு தெளிவுபடுத்தலாம்.

விடுபடும் ஆற்றல் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$G = E - TS + PV \qquad \dots (8.1)$$

இதில்

P—அமைப்பின் அழுத்தம்

V—அமைப்பின் பருமன்

T--அமைப்பின் வெப்பநிலை

E—அமைப்பின் அகஆற்றல்

S—அமைப்பின் என்ட்ரபி

இவற்றில் E, T, S ஆகியன அமைப்பின் வெப்ப இயக்க நிலையை (state) மட்டுமே பொருத்தன அல்லவா? எனவே அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலும் அமைப்பின் நிலையை மட்டுமே பொருத்தது ஆகும். இதனால் பின்வரும் முடிவுகள் முகிழ்கின்றன.

(i) G என்பது ஒரு மதிப்புடைச் சார்பு (single valued function) ஆகும். இது அமைப்பின் நிலைக்கானது.

(ii) dG என்பது ஒரு முழு நுண்ணெண் (complete differential) ஆகும்.

(iii) E, S ஆகியன அமைப்பின் விரிந்த பண்புகள் (extensive properties) அல்லவா? எனவே விடுபடும் ஆற்றலும் (G) விரிந்த பண்பு ஆகும். இதன் மதிப்பு அமைப்பில் உள்ள பொருளின் அளவைப் பொருத்தது.

சமன்பாடு 8-1ன் படி

$$G = E - TS + PV$$

$$= E + PV - TS$$

இதில் $E + PV = H$ இதனை பிரதியிட்டால்

$$G = H - TS \qquad \dots (8.2)$$

அமைப்பின் வெளியேற்று ஆற்றல் (A) பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$A = E - TS \qquad \dots (8.3)$$

இதில்

E—அமைப்பின் அகஆற்றல்.

T—அமைப்பின் வெப்பநிலை.

S— அமைப்பின் என்ட்ரபி.

விடுபடும் ஆற்றலைப் போன்று வெளியேற்று ஆற்றலும் (A) அமைப்பின் நிலைக்கான ஒரு மதிப்புடைச் சார்பு ஆகும். ஆகையால் dA என்பது ஒரு முழு நுண்ணெண் ஆகும். E, S போன்றே Aயும் ஒரு விரிந்த பண்பு ஆகும்.

8.3 வெளியேற்று ஆற்றலின் சிறப்பு

வெளியேற்று ஆற்றலின் உண்மைப் பொருளை அறிய வெப்பநிலை மாரு செயல்முறை ஒன்றைக் கருதுக. இச்செயல் முறையின் தொடக்க இறுதி நிலைகள் முறையே 1, 2 என்க. இந்த நிலைகளுக்குத் தொடர்பான சமன்பாடு 8.3 பின்வருவனவாகும்.

$$A_1 = E_1 - T_1S_1$$

$$A_2 = E_2 - T_2S_2$$

செயல்முறை வெப்பநிலை மாரு செயல்முறை, அதாவது செயல் முறையில் வெப்பநிலை மாருதுள்ளது. எனவே $T_1 = T_2$. இதனுல் மேற்கண்ட சமன்பாடுகள் முறையே பின்வருவனவாகின்றன.

$$A_1 = E_1 - TS_1 \qquad \text{.... (8.4)}$$

$$A_2 = E_2 - TS_2 \qquad \text{... (8.5)}$$

சமன்பாடு 8.5 லிருந்து சமன்பாடு 8.4ஐ கழிப்பின்

$$A_2 - A_1 = (E_2 - TS_2) - (E_1 - TS_1)$$

$$= (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\therefore \Delta A = \Delta E - T\Delta S \qquad \text{.... (8.6)}$$

இதில்

ΔA —அமைப்பின் வெளியேற்று ஆற்றலில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு.

ΔE —அமைப்பின் அகஆற்றலில் ஏற்படும்அதிகரிப்பு

ΔS —அமைப்பின் என்ட்ரபியில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு

செயல்முறை மாரு வெப்பநிலையில் (T) மீள்முறையில் நிகழ்வதாகக்கொள்க. இப்பொழுது அமைப்பால் ஏற்கப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு $Q_{மீள்}$ என்க. எனவே செயல் முறையால் என்ட்ரபியில் ஏற்பட்ட மாற்றம்

$$\Delta S = \frac{Q_{மீள்}}{T}$$

இதனை சமன்பாடு 8-6ல் பிரதியிட்டால்

$$\Delta A = \Delta E - Q_{மீள்} \qquad \text{.... (8.7)}$$

ஆனால் முதல் விதிப்படி

$$\Delta E = Q_{மீள்} - W$$

அல்லது

$$-W = \Delta E - Q_{மீள்} \qquad \text{... (8.8)}$$

சமன்பாடுகள் 8.7, 8-8 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின்

$$-W = \Delta A \qquad \text{... (8.8a)}$$

அல்லது

$$W = -\Delta A \qquad \text{... (8.8b)}$$

செயல்முறை மீள்முறையில் நிகழ்த்தப்பட்டது. எனவே W என்பது மீப்பெரும் செயலாகும் (maximum work), இதனால் சமன்பாடு 8-8ன்படி வெளியேற்று ஆற்றலில் ஏற்படும் குறைவு

$(-\Delta A)$ என்பது மாரு வெப்பநிலையில் அமைப்பிலிருந்து கிடைக்கக்கூடிய செயலின் மீப்பெரும் அளவைத் தருகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு:

27°C வெப்பநிலையிலும் 2 வளி அழுத்தத்திலும் உள்ள ஒரு மோல் ஆக்சிஜன் வாயுவின் அழுத்தத்தை மாரு வெப்பநிலையில் ஒரு வளி அழுத்தமாக குறைத்தலில் ΔA மதிப்பைக் காண்க. ஆக்சிஜன் ஒரு நல்லியல் வாயு என்று கொள்க.

தீர்வு

O_2 (g, 27°,2 வளி அழுத்தம்) ⟶ O_2 (g, 27°, 1 வளி அழுத்தம்)

இந்த மாற்றம் வெப்ப நிலை மாரு மாற்றம். எனவே

$$-\Delta A = W \text{ மீப்பெரும்.}$$

$$W_{\text{மீப்பெரும்}} = n\,RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 1 \times 1.987 \times 300 \ln \frac{2}{1}$$

$$= 1 \times 1.987 \times 300 \times 2.363 \log \frac{2}{1}$$

$$= 414 \text{ கலோரி}$$

எனவே

$$\Delta A = -414 \text{ கலோரி.}$$

8.4 விடுபடும் ஆற்றலின் சிறப்பு

ஒரு வெப்பநிலை (T) மாரு செயல்முறையைக் கருதுக. இச் செயல்முறையின் தொடக்க, இறுதிநிலைகள் முறையே 1, 2 என்க. இந்நிலைகளுக்குத் தொடர்பான விடுபடும் ஆற்றல்கள் சமன்பாடு 8.2ன்படி முறையே

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \text{... (8.9)}$$

$$G_2 = H_2 - TS_2 \quad \text{... (8.10)}$$

சமன்பாடு 8.10 லிருந்து சமன்பாடு 8.9 ஐ கழிப்பின்

$$G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

$$= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

அல்லது

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{... (8.11)}$$

இதில்

ΔG — விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்.

ΔH — வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.

மாரு அழுத்தத்தில்

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

இந்த மதிப்பை 8.11ல் பிரதியிட்டால்

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad \text{... (8.12)}$$

சமன்பாடுகள் 8.6, 8.12 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின்

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

சமன்பாடு 8.8aன் படி $\Delta A = -W$ எனவே

$$\Delta G = -W + P\Delta V$$

அல்லது

$$-\Delta G = W - P\Delta V \quad \text{... (8·13)}$$

இதில் $P\Delta V$ என்பது வெளி அழுத்தத்திற்கு (P) எதிராக ஒரு வாயு விரிவடைகையில் செய்யப்படும் செயலின் அளவாகும். எனவே $-\Delta G$ என்பது மாரு வெப்பநிலையிலும், மாரு அழுத்தத்திலும் பருமப் பெருக்கத்தால் பெறப்படும் செயல் நீங்கலாக ஒரு அமைப்பிலிருந்து பெறக்கூடிய ஏனைய செயலின் மீப்பெரும் அளவாகும். பருமப் பெருக்கத்தால் நிகழும் செயல் நீங்கலாக உள்ள ஏனைய செயலின் அளவு நிகர செயல் (net work) எனப்படும்.

எனவே

$$\text{நிகர செயல்} = W - P\Delta V$$

இதனை சமன்பாடு 8-13 உடன் ஒப்பிடின்

$$-\Delta G = \text{நிகர செயல்.}$$

இவ்வாறு $-\Delta G$ என்பது நிகரசெயலின் அளவாகும். இதனை வேறுவிதமாகக் குறிப்பிடின் விடுபடும் ஆற்றல் குறைவு என்பது $(-\Delta G)$ மாரு வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் உள்ள ஓர் அமைப்பிலிருந்து பெறப்படக்கூடிய மீப்பெரும் நிகர செயலின் (maximum net work) அளவாகும்.

மாதிரிக் கணக்கு :

27°C வெப்பநிலையிலும் 2 வளி அழுத்தத்திலும் உள்ள ஒரு மோல் ஆக்சிஜன் வாயுவின் அழுத்தத்தை மாரு

வெப்பநிலையில் ஒரு வளி அழுத்தமாகக் குறைத்தலில் ΔG மதிப்பைக் காண்க. ஆக்சிஜன் ஒரு நல்லியல் வாயு என்று கொள்க.

தீர்வு

O_2 (g, 27°C, 2 வளி அழுத்தம்) $\longrightarrow$ O_2 (g, 27°C, 1 வளி அழுத்தம்)

இந்த மாற்றம் வெப்பநிலை மாரு மாற்றம், எனவே

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

இதில்

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 1.99 \times 2.303 \log \frac{2}{1}$$

$= 1.38$ என்ட்ரபி அலகு.

எனவே

$$\Delta G = 0-(300)\ (1.38)$$

$= -414$ கலோரி.

8-5 விடுபடும் ஆற்றலும் அழுத்தமும்

சமன்பாடு 8-1ன்படி

$$G = E + PV - TS$$

இதனை வகையிட்டால்

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad ....(8.14)$$

முதல் விதிப்படி

$$dE = dQ - dW.$$

நிகழும் செயல் பெருக்கத்தின் விளைவானது மட்டும் என்ருல்

$$dW = PdV$$

எனவே

$$dE = dQ - dW$$

$$= dQ - PdV$$

அல்லது

$$dQ = dE + PdV$$

நாம் அறிந்தபடி

$$dS = \frac{dQ_{மீள்}}{T}$$

அல்லது

$$TdS = dQ_{மீள்}$$
$$= dE + PdV \qquad \ldots (8.15)$$

சமன்பாடுகள் 8-14, 8-15 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின்

$$dG = VdP - SdT \qquad \ldots (8\ 16)$$

மாறு வெப்பநிலையில் $dT = 0$ எனவே

$$dG_T = VdP$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \ldots (8\text{-}17)$$

சமன்பாடு 8–17 அழுத்தத்தைப் பொருத்து விடுபடும் ஆற்றல் வேறுபடுவதைக் குறிக்கிறது. இதில் $(\partial G/\partial P)_T$ என்பது மாறு வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு பொருளுடைய விடுபடும் ஆற்றலின் அழுத்தக் குணகம் (pressure coefficient) ஆகும். இது சமன்பாடு 8-17ன்படி பொருளின் பருமனைப் பொருத்தது

9-6 நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றலும், அழுத்தமும்

வெப்பநிலை மாறு மாற்றத்தில் $dT = 0$. எனவே சமன்பாடு 8-16 பின் வருவதாகக் குறைகிறது.

$$dG = VdP$$

இதனை G_1, G_2 என்ற விடுபடும் ஆற்றல்களையும், P_1, P_2 என்ற அழுத்தங்களையும் எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின்

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவில் $V = \frac{RT}{P}$.

எனவே

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} . dP$$

அல்லது

$$G_2 - G_1 = \triangle G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

n மோல்கள் நல்லியல் வாயுவிற்கு

$$\triangle G = n\,RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad .... (8\text{-}18)$$

இந்தச் சமன்பாடு மாறு வெப்பநிலையில் நல்லியல் வாயு வில் நிகழும் மாற்றம், மீள் அல்லது மீளாத மாற்றமாக இருப்பினும் பொருந்துகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு :

27°C வெப்பநிலையில் இருக்கும் 7 கிராம் அளவுள்ள நைட்ரஜனின் அழுத்தத்தை மட்டும் 0.5 வளி அழுத்தத்திலிருந்து 3 வளி அழுத்தமாக மாற்றுகையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைக் ($\triangle G$) கணக்கிடுக. நைட்ரஜன் ஒரு நல்லியல் வாயு என்று கொள்க.

தீர்வு

$$\triangle G = n\,RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

இதில்

$n = \frac{7}{28}$ மோல்கள்

$R = 1.987$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$T = 27°C = 300°K$

$P_2 = 3$ வளி அழுத்தம்.

$P_1 = 0.5$ வளி அழுத்தம்

எனவே

$$\triangle G = \frac{7}{28} \times 1.987 \times 300 \times 2.303 \log \frac{3}{0.5}$$

$$= 0.25 \times 1.987 \times 300 \times 2.303 \times 0.7782$$

$= 267$ கலோரி

8-7 வேதிவினையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்

ஒரு வேதிவினை நிகழ்கையில் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றம் மிகவும் பயனுள்ள செய்திகளைத் தருகிறது. இந்த மாற்றத்தை விடுபடும் ஆற்றலின் அழுத்தக் குணகத்திற்கான சமன்பாடு 8.17 லிருந்து எளிதாக வருவிக்கலாம். இதற்காக கீழ்க்காணும் வேதிவினையைக் கருதுக.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

இதில் ஈடுபடும், வினையும் ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் தொடர்புடைய சமன்பாடு 8.17 பின் வருவனவாகும்.

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial P}\right)_T = V_A$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial P}\right)_T = V_B$$

$$\left(\frac{\partial G_C}{\partial P}\right)_T = V_C$$

$$\left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T = V_D$$

வினைபடு பொருள்களுடைய அழுத்தக் குணகங்களின் கூடுதல் வினைவிளை பொருள்களுடைய அழுத்தக் குணகங்களின் கூடுதலில் இருந்து கழிப்பின்

$$\left(\frac{\partial G_C}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_A}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G_B}{\partial P}\right)_T$$
$$= V_C + V_D - V_A - V_B$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad .... (8.19)$$

இது ஒரு வேதிவினை நிகழ்கையில் விடுபடும் ஆற்றலின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் அளவு அழுத்தத்தைப் பொருத்து வேறுபடுவதைக் குறிக்கிறது.

8.8 விடுபடும் ஆற்றலும் வெப்பநிலையும்

சமன்பாடு 8.16ன் படி

$$dG = VdP - SdT$$

மாறு அழுத்தத்தில் $dP = 0$ எனவே

$$dG_p = -SdT$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{.... (8.20)}$$

இந்தச் சமன்பாடு வெப்பநிலையைப் பொருத்து விடுபடும் ஆற்றல் வேறுபடுவதைக் குறிக்கிறது. இதில் $(\partial G/\partial T)P$ என்பது விடுபடும் ஆற்றலின் வெப்பநிலைக் குணகம் (temperature coefficient of free energy) எனப்படும்.

8.9 வெளியேற்று ஆற்றலும் வெப்பநிலையும்

சமன்பாடு **8.15**ன் படி

$$TdS = dE + PdV$$

சமன்பாடு 8.3ன் படி

$$A = E - TS$$

இதனை வகையிட்டால்

$$dA = dE - TdS - SdT \quad \text{... (8.21)}$$

சமன்பாடு 8.15, 8.21 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின்

$$dA = -PdV - SdT \quad \text{... (8.22)}$$

மாறு பருமனில் $dV = 0$ எனவே

$$dA = -SdT$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{... (8.23)}$$

இந்தச் சமன்பாடு வெப்பநிலையைப் பொருத்து வெளியேற்று ஆற்றல் வேறுபடுவதைக் குறிக்கிறது. இதில் $(\partial A/\partial T)_v$ என்பது வெளியேற்று ஆற்றலின் வெப்பநிலைக் குணகம் (temperature coefficient of work function) எனப்படும்.

8.10 வெளியேற்று ஆற்றலும் பருமனும்

மாரு வெப்பநிலையில் $dT = 0$. எனவே சமன்பாடு 8.22 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$dA = -PdV \quad \ldots (8.24)$$

எனவே

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \ldots (8.25)$$

இது பருமனைப் பொருத்து வெளியேற்று ஆற்றலில் ஏற்படும் வேறுபாட்டைக் குறிக்கிறது. இதில் $(\partial A/\partial V)_T$ என்பது வெளியேற்று ஆற்றலின் பருமக் குணகம் (volume coefficient of work function) எனப்படும்.

8-11 நல்லியல் வாயுவின் வெளியேற்று ஆற்றலும் பருமனும்

சமன்பாடு 8-24

$$dA = -PdV$$

இதனை A_1, A_2 என்ற வெளியேற்று ஆற்றல்களையும், V_1, V_2, என்ற பருமன்களையும் எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின்

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவின் $P = \frac{RT}{V}$ எனவே

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\, dV$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} RT.\frac{dV}{V}$$

அல்லது

$$A_2 - A_1 = \Delta A = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

n மோல்கள் நல்லியல் வாயுவிற்கு

$$\triangle A = n\,RT \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad ....(8\text{-}26)$$

இந்தச் சமன்பாடு மாரு வெப்பநிலையில் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் பரும மாற்றத்தைப் பொருத்து அதன் வெளியேற்று ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது.

8.12. கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு

விடுபடும் ஆற்றலையும், வெளியேற்று ஆற்றலையும் முறையே வெப்ப உள்ளுறையுடனும், அக ஆற்றலுடனும் தொடர்பு படுத்தும் சமன்பாடுகள் பொதுவாக கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகள் (Gibbs Helmholtz equations) எனப்படும். இந்தச் சமன்பாடுகளைப் பின்வருமாறு பலவகைகளில் வருவிக்கலாம்.

(i) சமன்பாடு 8.20ன் படி

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

ஆனல் சமன்பாடு 8.2ன் படி

$$G = H - TS$$

எனவே

$$\frac{G - H}{T} = -S$$

இதனையும் சமன்பாடு 8.20 ஐயும் ஒப்பிடின்

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$$

அல்லது

$$G - H = T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

எனவே

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad .... (8.27)$$

சமன்பாடு 8.23ன் படி

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

ஆனல் சமன்பாடு 8.3-ன் படி

$$H = E - TS$$

எனவே

$$\frac{A - E}{T} = -S$$

இதனையும் சமன்பாடு 8.23ஐயும் ஒப்பிடின்

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{A - E}{T}$$

அல்லது

$$A - E = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

எனவே

$$A = E + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots (8.28)$$

சமன்பாடுகள் 8.27, 8.28 ஆகிய இரண்டும் கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகள் எனப்படும்.

(ii) ஓர் அமைப்பு அதன் அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகிய இரண்டும் மாருத வகையில் ஒரு பௌதிக அல்லது வேதி மாற்றத்திற்கு உள்ளாவதாகக் கொள்க. இந்த மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்க.

தொடக்க நிலை ⟶ இறுதிநிலை
(P,T) (P, T)

இந்த மாற்றத்திற்கு சமன்பாடு 8-20ஐப் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial G_{\text{தொ.}}}{\partial T}\right)_P = -S_{\text{தொ.}}$$

$$\left(\frac{\partial G_{\text{இ}}}{\partial T}\right)_P = -S_{\text{இ}}$$

இதில் தொ, இ என்பன முறையே தொடக்க, இறுதி நிலை களைக் குறிக்கின்றன. எனவே.

$$\left(\frac{\partial G_{\text{இ}}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_{\text{தொ}}}{\partial T}\right)_P = -(S_{\text{இ}} - S_{\text{தொ}})$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \Delta S \qquad \ldots (8\text{-}29)$$

சமன்பாடு 8-11ன்படி

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

இதனை சமன்பாடு 8-29ல் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

அல்லது

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

எனவே

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \text{.... (8-30)}$$

அமைப்பு அதன் பருமன், வெப்பநிலை ஆகிய இரண்டும் மாருத வகையில் ஒரு பௌதிக அல்லது வேதிமாற்றத்திற்கு உள்ளாவதாகக் கொள்க. இந்த மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்க.

தொடக்கநிலை ⟶ இறுதிநிலை

(V, T) (V, T)

இந்த மாற்றத்திற்கு சமன்பாடு 8–23ஐப் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial A_{\text{தொ}}}{\partial T}\right)_V = -S_{\text{தொ}}$$

$$\left(\frac{\partial A_{\text{இ}}}{\partial T}\right)_V = -S_{\text{இ}}$$

எனவே

$$\left(\frac{\partial A_{\text{இ}}}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial A_{\text{தொ}}}{\partial T}\right)_V = -(S_{\text{இ}} - S_{\text{தொ}})$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial (\Delta A)}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad \text{... (8.31)}$$

சமன்பாடு 8.6ன் படி

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

அல்லது

$$\frac{\Delta A - \Delta E}{T} = -\Delta S$$

இதனை சமன்பாடு 8:31ல் பயன்படுத்தின்

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta A - \Delta E}{T}$$

அல்லது

$$\Delta A - \Delta E = T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V$$

எனவே

$$\Delta A = \Delta E + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V \qquad .... (8.32)$$

சமன்பாடுகள் 8.30, 8.32 ஆகிய இரண்டும் கூட கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகள் எனப்படும்.

(iii) சமன்பாடு 8.27ன் படி

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

இதனை T^2 ஆல் வகுப்பின்

$$\frac{G}{T^2} = \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad ... (8.33)$$

இதில் G/Tஐ மாருத அழுத்தத்தில் (P) T யைப் பொருத்து வகையீடு செய்தால்

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G\left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2}$$

எனவே

$$\frac{G}{T_2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P \qquad ...(8.34)$$

சமன்பாடுகள் 8.33, 8.34 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$\frac{H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$$

எனவே

$$\frac{H}{T^2} = -\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$$

அல்லது

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{... (8.35)}$$

இதுபோல் சமன்பாடு 8.30ஐ T^2 ஆல் வகுப்பின்

$$\frac{\Delta G}{T^2} = \frac{\Delta H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{.... (8.36)}$$

$\frac{\Delta G}{T}$ ஐ மாறுத அழுத்தத்தில் Tஐப் பொருத்து வகையீடு செய்தால்

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta G}{T^2}$$

எனவே

$$\frac{\Delta G}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \left[\frac{\partial \frac{(\Delta T)}{T}}{\partial T}\right]_P \qquad \text{... (8.37)}$$

சமன்பாடுகள் 8-37, 8.36 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \left[\frac{\partial \frac{(\Delta G)}{T}}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

அல்லது

$$-\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\Delta T}\right]_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

அல்லது

$$\left[\frac{\partial\,\frac{(\Delta G)}{T}}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad \ldots (8.38)$$

சமன்பாடுகள் 8-35, 8-38 ஆகியனவும் கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகள் எனப்படும். இவைபோல் பின் வரும் கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகளையும் வருவிக் கலாம்.

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{E}{T^2} \qquad \ldots (8\text{-}39)$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta E}{T^2} \qquad \ldots (8\text{-}40)$$

கிப்ஸ் - ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடுகள் மிகுந்த பய னுள்ள சமன்பாடுகள் ஆகும். இவை குறிப்பாக வேதி மாற்றங் களுக்குப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இச்சமன்பாடுகளின் பயன்கள் பற்றி பின்வரும் அத்தியாயங்களில் விரிவாகக் காண லாம்.

8-13 ஹெல்ம்-ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டைத் தொகுத்தல்

சமன்பாடு 8-38ன்படி

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

எனவே

$$\int \partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\int \frac{\Delta H}{T^2}\,dT \qquad \ldots (8\text{-}41)$$

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை வீச்சில் ΔH குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு மாறுவதில்லை என்று கொண்டு சமன்பாடு 8-41ஐ தொகுப்பின்

$$\frac{\triangle G}{T} \simeq \frac{\triangle H}{T} + C$$

இதில் C என்பது தொகுப்பு மாறிலி (integration constant) எனவே

$$\triangle G \simeq \triangle H + CT \qquad .... (8\text{-}42)$$

எனவே ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் △Gயின் மதிப்பு தெரியவந்தால் Cன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதிலிருந்து வேறு ஏதேனும் தேவையான வெப்பநிலையில் △Gன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இந்த சமன்பாடு (8.42) ஏறத்தாழ சரியான சமன்பாடாகும். இதில் பயன்படுத்தப் படும் வெப்பநிலைகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடு மிகச் சிறிதாக இருக்கவேண்டும். மேலும் அந்த வெப்பநிலை வீச்சில் △Hன் மதிப்பு குறிப்பிடும் அளவிற்கு மாருதிருக்க வேண்டும். மாருக △Hன் மதிப்பு குறிப்பிடும் அளவிற்கு மாறக்கூடியதா யின் பின்வரும் வகையில் தீர்வு காணவேண்டும்.

வெப்பநிலையைப் பொருத்து △ Hன் மதிப்பு வேறுபடுவதை வினைபடு பொருள்கள், வினைவிளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களைப் பயன்படுத்தி இயம்ப வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினையைக் கருதுக.

$$n_1A + n_2B \longrightarrow n_3C + n_4D$$

சமன்பாடு 3.24 ன் படி

$$\left[\frac{\partial(\triangle H)}{\partial T}\right]_P = \triangle C_P$$

எனவே இந்த வினைக்கான

$$\left[\frac{\partial(\triangle H)}{\partial T}\right]_P = n_3C_{pC} + n_4C_{pD} - n_1C_{pA} - n_2C_{pB}$$

பல்வேறுபட்ட C_pக்களின் மதிப்புகள் வெப்பநிலையைப் பொருத்து மாறுவதை சமன்பாடு 3.25 aஐப் பயன்படுத்திக் குறிக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக

$$C_{pA} = a + bT + cT^2 + \dots\dots$$

இதனுல்

$$\left[\frac{\partial(\triangle H)}{\partial T}\right]_P = \Sigma a + \Sigma bT + \Sigma cT^2 \ldots \ldots$$

ஆகையால்

$$\triangle H = \Sigma aT + \frac{\Sigma b}{2}T^2 + \frac{\Sigma c}{3}T^3 \ldots\ldots + C' \ldots\ldots \quad \ldots (8.43)$$

(C' — தொகுப்பு மாறிலி)

இதனை சமன்பாடு 8.41ல் பயன்படுத்தின்

$$\int d\left(\frac{\triangle G}{T}\right)_P = -\int \frac{\Sigma aT + \frac{\Sigma b}{2}T^2 + \frac{\Sigma c}{3}T^3 \ldots + C'}{T^2} dT$$

அல்லது

$$\frac{\triangle G}{T} = -\Sigma a \ln T - \frac{\Sigma b}{2}T - \frac{\Sigma c}{6}T^2 \ldots\ldots + \frac{C'}{T} + C$$

எனவே

$$\triangle G = -\Sigma a T \ln T - \frac{\Sigma b}{2}T^2 - \frac{\Sigma c}{6}T^3 \ldots\ldots + C' + CT \quad \ldots (8.44)$$

இந்த சமன்பாட்டில் C', C என்ற இரண்டு தொகுப்பு மாறிலிகள் இடம் பெறுகின்றன. இவற்றில் முன்னது (C') சமன்பாடு 8–43ல் இடம் பெறுகிறது; பின்னது (C') இறுதிப்படியில் தோன்றுகிறது. ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் $\triangle$Hன் மதிப்பு தெரிந்தால் C'-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதுபோல் ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் $\triangle$Gன் மதிப்பு தெரிந்தால் C-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இந்த அளவுகளைப் பயன்படுத்தி பிரிதொரு வெப்பநிலையில் $\triangle$Gன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O(g)$$

என்ற வினையின் $\triangle$H மதிப்பு 288°K-ல் —57,780 கலோரிகள். இந்த வினையின் $\triangle$G மதிப்பு 298°K-ல் —54,590 கலோரிகள்.

288 —1,000°K வெப்பநிலை வீச்சில் H_2, O_2, $H_2O(g)$ ஆகியவற்றின் C_p மதிப்புகள் பின்வரும் சமன்பாடுகளால் வரையறுக்கப்படுகின்றன என்று கொண்டு 1000°Kல் △Gன் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

$$H_2,\ C_p = 6.50 + 0.0009\ T \text{ கலோரி. மோல்}^{-1}$$

$$O_2,\ C_p = 6.50 + 0.0010\ T \text{ கலோரி மோல்}^{-1}$$

$$H_2O\ (g),\ C_p = 8.81 - 0.0019\ T + 0.00000222\ T^2 \text{ கலோரி மோல்}^{-1}$$

தீர்வு

$$\triangle H = \Sigma\, a\, T + \frac{\Sigma b}{2} T^2 + \frac{\Sigma c}{3} T^3 \ldots\ldots + C'$$

இதில் $\Sigma\, a = 8.81 - \left(6.50 + \frac{6.5}{2}\right) = -0.94$

$$\frac{\Sigma b}{2} = \frac{-0.0019 - \left(0.0009 + \frac{0.0010}{2}\right)}{2}$$

$$= \frac{-0.0033}{2} = -0.00165$$

$$\frac{\Sigma c}{3} = \frac{0.00000222}{3} = 0.00000074$$

எனவே

$$\triangle H = -0.94\ T - 0.00165\ T^2 + 0.00000074\ T^3 + C'$$

288°K வெப்பநிலையில்(T) $\triangle H = -57780$ கலோரி.

எனவே

$$-57780 = -0.94 \times 288 - 0.00165 \times (288)^2 + 0.00000074 \times (288)^3 + C'$$

எனவே

$$C' = -57780 - [-0.94(288) - 0.00165(288)^2 + 0.00000074(288)^3]$$

$$= -57393 \text{ கலோரி}$$

எனவே இந்த வெப்பநிலை வீச்சில் ΔH வேறுபடுதலைக் குறிக்கும் பொதுச் சமன்பாடு

$$\Delta H = -0.94\,T - 0.00165T^2 - 0.00000074T^3 - 57{,}393$$

நாம் அறிந்தபடி

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\int \frac{\Delta H}{T^2}\,dT$$

இதில் ΔHக்கான மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பிரதியிட்டால்

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = \int \left\{\frac{0.94}{T} + 0.00165 - 0.00000074T + \frac{57{,}393}{T^2}\right\} dT$$

அதாவது

$$\frac{\Delta G}{T} = 0.94\ln T + 0.00165\,T - 0.00000037\,T^2 - \frac{57{,}393}{T} + C$$

அல்லது

$$\Delta G = 0.94\,T\ln T + 0.00165\,T^2 - 0.00000037\,T^3 - 57393 + CT$$

298°Kல் $\Delta G = -54{,}590$, எனவே

$$-54{,}590 = 0.94 \times 298 \times \ln 298 + 0.00165\,(298)^2 - 0.00000037\,(298)^3 - 57393 + C\,(298)$$

எனவே

$$C = 3.6$$

இதனால் ΔGக்கான பொது சமன்பாடு

$$\Delta G = 0.94\,T\ln T + 0.00165\,T^2 - 0.00000037T^3 - 57393 + 3.6\,T$$

ஆகையால் 1,000°K வெப்பநிலையில் (T)

$$\Delta G = 0.94 \times 1{,}000 \times \ln 1000$$
$$+ 0.00165\,(1000)^2$$
$$- 0.000000\,37\,(1000)^3$$
$$- 57393$$
$$+ 3.6\,(1{,}000)$$
$$\simeq -46{,}017 \text{ கலோரி}$$

8-14 நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றல்

சமன்பாடு 8-18ன்படி

$$\Delta G = G_2 - G_1 = n\,RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

இதனை பின்வருமாறும் எழுதலாம்

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{.... (8.45)}$$

இதில் G° என்பது படித்தர நிலையில் (standard state) அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். P° என்பது படித்தர நிலையில் அழுத்தம் ஆகும். நல்லியல் வாயுவைப் பொருத்த வரை படித்தர நிலை என்பது ஒரு வளி அழுத்தமும், கருத்தில் கொள்ளப்படும் வெப்பநிலையும் உடைய தூய வாயுவின் நிலை ஆகும்.

8-15 ஒரு வாயுக் கலவையிலுள்ள நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றல்

கிப்ஸ் - டால்டன் விதி (Gibbs-Dalton Law) யின்படி நல்லியல் வாயுக்களின் கலவையில் இருக்கும் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் நடக்கை (behaviour) அந்த வெப்பநிலையில் அந்தக் கலவையின் பருமன் முழுதும் அந்த வாயுவே நிறைந்திருப்பின் தோன்றும் நடக்கையை ஒத்திருக்கும். எனவே ஒரு கலவையில் இருக்கும், பகுதி அழுத்தம் (partial pressure) P_A உடைய A என்ற வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றலின் (G)மதிப்பு கலவையின் வெப்ப நிலையில் இருக்கும், P_A அளவு அழுத்தமுடைய தூய A வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றலின் (G) மதிப்புக்குச் சமமாக இருக்கும்.

இதனால்

$$G_A = G^\circ_A + n_A RT \ln \frac{P_A}{P^\circ_A} \quad \text{... (8.46)}$$

இதில் G°_A, P°_A ஆகியன முறையே படித்தர நிலையில் இருக்கும் வாயு A-யின் விடுபடும் ஆற்றலும், அழுத்தமும் ஆகும். கலவையில் இருக்கும் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் படித்தர நிலை என்பது முன்புபோல் ஒரு வளி அழுத்தமும், கருத்தில் கொள்ளப்படும் வெப்பநிலையும் உடைய தூய வாயுவின் நிலை ஆகும்.

டால்டனின் விதிப்படி ஒரு கலவையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் = வாயுவின் மோல்பின்னம்

× கலவையின் மொத்த அழுத்தம்.

எனவே

$$P_A = X_A P \qquad \text{... (8.47)}$$

இதில்

X_A — வாயு Aயின் மோல் பின்னம்.

P — கலவையின் மொத்த அழுத்தம்.

சமன்பாடு 8.47 குறிக்கும் P_Aயின் மதிப்பைப் பயன்படுத்திச் சமன்பாடு 8-46யை கீழ்க்காணும்படி எழுதலாம்.

$$G_A = G_A^\circ + n_A RT \ln \frac{X_A P}{P^\circ_A} \qquad \text{.... (8.48)}$$

அல்லது

$$G_A = G^\circ_A + n_A RT \ln \frac{P}{P^\circ_A} + n_A RT \ln X_A \qquad \text{.... (8.49)}$$

கிப்ஸ்-டால்டன் விதிப்படி நல்லியல் வாயுக்கலவை ஒன்றின் விடுபடும் ஆற்றல்

$$G_{\text{கலவை}} = \Sigma_A G_A = \Sigma_A G_A g_A \qquad \text{.... (8.50)}$$

இதுபோல் வெளியேற்று ஆற்றல்

$$A_{\text{கலவை}} = \Sigma_A A_A = \Sigma_A n_A a_A \qquad \text{... (8.51)}$$

8.16 படித்தர நிலை

ஒரு பொருளின் படித்தர நிலை என்பது ஒரு வளி அழுத்தம் கருத்திலுள்ள வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் இருக்கும். அப்பொருளின் நிலைத்த நிலைமை (stable phase) யின் நிலை ஆகும். இந்த வரையறை வாயுக்கள், நீர்மங்கள், திண்மங்கள் ஆகியவற்றிற்குப் பொருந்துகிறது.

ஒரு மோல் அளவுள்ள படித்தர நிலையில் இருக்கும் ஒரு சேர்மம் படித்தர நிலையில் இருக்கும் அதன் தனிமங்களில் இருந்து உருவாகும் வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் அந்த சேர்மம் உருவாதலின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் (standard free energy of formation) எனப்படும். வழக்கில் படித்தர நிலையில் இருக்கும் தனிமங்களின் விடுபடும் ஆற்றலின் மதிப்பு சுன்னம் என்று கொள்ளப்படுகிறது. (இது போன்றே உருவாதலின் வெப்ப உள்ளுறையும் வரையறுக்கப் படுகிறது.)

8.17 சமநிலைக்கான அளவைக் கட்டளைகள்

ஒரு மீளாச் செயல்முறையில் $\frac{q}{T}$ மதிப்புகளின் கூடுதல் மதிப்பு உண்மையில் பெறப்பட்ட என்ட்ரபியின் அளவை விடக் குறைவு. எனவே ஒரு தன்னியலார்ந்த செயல்முறையின் (spontaneous process) கழிநுண்ணளவிற்கு (infinitesimal stage).

$$dS > \frac{q}{T}$$

அமைப்பில் செய்யப்படும் செயல் பரும மாற்றத்தால் மட்டும் ஏற்படுவது என்று கொண்டால் அமைப்பால் ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு, அதாவது

$$q = dE + W$$
$$= dE + PdV$$

எனவே ஒரு தன்னியலார்ந்த செயல்முறையில்

$$dS > \frac{dE + PdV}{T} \qquad \text{... (i)}$$

மாறுக ஒரு மீள் செயல்முறையில்

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} \qquad \text{... (ii)}$$

எனவே (i), (ii) ஆகிய இரண்டையும் ஒட்டுமொத்தமாக குறிப்பிடின்

$$dS \geqslant \frac{dE + PdV}{T} \qquad \text{... (iii)}$$

இதில் $>$ குறியீடு தன்னியலார்ந்த மீளா செயல்முறையையும் $=$ குறியீடு மீள் செயல்முறையையும் குறிக்கின்றன. E, V ஆகியன மாறுவதில்லை என்று கொண்டால் dE, dV ஆகியன சுன்னம் (zero) ஆகின்றன. இதனுல்

$$dS \geqslant 0 \qquad \ldots \text{(iv)}$$

எனவே சமநிலையில் அமைப்பின் என்ட்ரபி மதிப்பு மீப்பெரும் அளவாக இருக்கும் என்பதும், சமநிலையை நோக்கி நிகழும் தன்னியலார்ந்த செயல்முறையில் (மாரு E, V) என்ட்ரபி அதிகரிக்கும் என்பதும் தெளிவாகிறது.

சமன்பாடு (iii) யை மாற்றியமைப்பின்

$$TdS \geqslant dE + PdV$$

எனவே

$$-TdS \leqslant dE + PdV$$

சமன்பாடு 8-3ன் படி

$$A = E - TS$$

எனவே

$$dA = dE - TdS - SdT$$

ஆகையால்

$$dA \leqslant -SdT - PdV$$

இதனுல் மாரு வெப்பநிலையிலும், பருமனிலும்

$$dA_{T,P} \leqslant 0 \qquad \ldots (8.52)$$

இதில் $<$ குறியீடு தன்னியலார்ந்த செயல்முறையையும் $=$ குறியீடு சமநிலையையும் குறிக்கின்றன.

சமன்பாடு 8-14ன் படி

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

எனவே

$$dG \leqslant -SdT + VdP$$

ஆகையால் மாருத வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும்

$$dG_{T,P} \leqslant 0 \qquad \ldots (8.53)$$

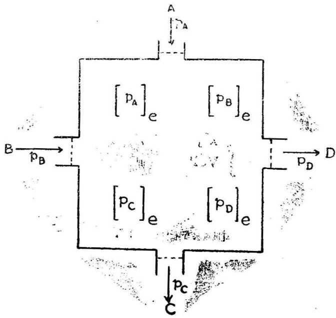
இதிலிருந்து மாரு வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் நிகழும் தன்னியலார்ந்த செயல் முறையில் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றல் குறைவதும், சமநிலை எய்தப்பட்டதும் அமைப்

பின் விடுபடும் ஆற்றல் மீச்சிறு அளவினதாக (minimum) இருப்பதும் தெளிவாகிறது. எனவே தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகள் அனைத்தும் விடுபடும் ஆற்றல் குறையும் பக்கம் நோக்கி நிகழுகின்றன. இதனால் ஒரு குறிப்பிட்ட செயல் முறையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் குறைவு நிகழ்வதற் கான அந்த வினையின் இயற்சாய்வைக் (tendency) குறிக்கும் அளவாகக் கொள்ளலாம்.

8.18 விடுபடும் ஆற்றலும் சமநிலை மாறிலியும்

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

என்ற வினையைக் கருதுக. இதில் இடம்பெறும் வினைபடு பொருள்கள், வினைவிளை பொருள்கள் அனைத்தும் நல்லியல் வாயுக்கள் என்றும், இந்த வினை ஒரு சமநிலைப் பெட்டியில் (equilibrium box) நிகழ்கிறது என்றும் கொள்க. இந்த சமநிலைப் பெட்டியில் (படம் 8.1 காண்க). நான்கு வால்வுகள் உள்ளன என்றும், இவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு வாயுவை மட்டும் அனு மதிக்கும் திறன் உடையன என்றும் கொள்க.



படம் 8.1

A, B இரண்டு வாயுக்களும் சமநிலைப் பெட்டியினுள் அனுப்பப்படுவதாகவும், அதன் தொடக்க அழுத்தங்கள் முறையே P_A, P_B என்றும் கொள்க. இவை பெட்டியினுள்

வினைபுரிந்து, C, D என்ற இரண்டு வாயுக்களை உருவாக்கு கின்றன. இவை வெளியே வருகையில் இவற்றின் இறுதி அழுத்தங்கள் முறையே P_C, P_D என்க. சமநிலைப் பெட்டியி னுள் நான்கு வாயுக்களும் சம நிலையில் இருப்பதாகவும், அவற்றின் மோல் அளவுகள் மிகமிக அதிகம் என்றும், அவற் றின் சமநிலைப் பகுதி அழுத்தங்கள் (equilibrium partial pressures) முறையே $[P_A]_e$; $[P_B]_e$, $[P_C]_e$, $[P_D]_e$ என்றும் கொள்க. சமநிலைப் பெட்டியில் இந்த வினை நிகழ்கையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

1. A என்ற வாயுவின் தொடக்க அழுத்தம் P_A; சமநிலைப் பகுதி அழுத்தம் $[P_A]_e$. எனவே A என்ற வாயுவின் அழுத்தம் P_Aயிலிருந்து $[P_A]_e$ ஆக மாறுகிறது. இந்த மாற்றம் வெப்பநிலை மாறு வகையில் மீள்முறையில் நிகழ்வதாகக் கொள்க. இந்தச் செயல்முறையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தை (ΔG_1) பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

சமன்பாடு 8.16ன் படி

$$dG = VdP - SdT$$

இந்தச் செயல்முறையில் வெப்பநிலை மாறுவதில்லை. எனவே

$$SdT = 0$$

$$\therefore \ dG = VdP.$$

எனவே

$$\int dG_1 = \int_{P_A}^{[P_A]_e} VdP$$

$$= \int_{P_A}^{[P_A]_e} \frac{RT}{P} \cdot dP \quad \left(\because V = \frac{RT}{P}\right)$$

$$\Delta G_1 = RT \ln \frac{[P_A]e}{P_A} \qquad \ldots(i)$$

2. B என்ற வாயுவின் தொடக்க அழுத்தம் P_B, சமநிலைப் பகுதி அழுத்தம் $[P_B]_e$, எனவே B என்ற வாயுவின் அழுத்தம் P_Bயிலிருந்து $[P_B]_e$ ஆக மாறுகிறது. இந்த மாற்றம் வெப்பநிலை மாறு வகையில், மீள்முறையில் நிகழ்வதாகக் கொண்டால் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்

$$\int dG_2 = \int_{P_B}^{[P_B]_e} VdP$$

$$= \int_{P_B}^{[P_B]_e} \frac{RT}{P} \,.\, dP$$

$$\triangle G_2 = RT \ln \frac{[P_B]_e}{P_B} \quad \ldots \text{(ii)}$$

சமநிலைப் பகுதி அழுத்தமுள்ள A, B என்ற இரண்டு வாயுக்களும் இப்பொழுது வால்வுகள் வழியாக சமநிலைப் பெட்டியினுள் செலுத்தப்படுகின்றன. இப்படி செலுத்தும்போது அழுத்தம் மாறுவதில்லை. எனவே விடுபடும் ஆற்றல் சிறிதும் மாறுவதில்லை. இப்பொழுது சமநிலைப் பெட்டியினுள் A, B ஆகிய இரண்டும் வினைபுரிந்து ஒவ்வொரு மோல் அளவுள்ள C, D என்ற வாயுக்களை உருவாக்குகின்றன. இப்படி உருவாகும் C, D ஆகிய இரண்டின் பகுதி அழுத்தங்கள் முறையே $[P_C]_e$, $[P_D]_e$.

வினையில் உருவான C, D ஆகிய இரண்டும் அவற்றின் பகுதி அழுத்தங்களில், அதாவது $[P_C]_e$, $[P_D]_e$யில் அவற்றிற்கான வால்வுகள் வழியாக வெளியே நீக்கப்படுகின்றன. இப்படி நீக்குகையில் வாயுக்களின் அழுத்தம் மாறுவதில்லை. எனவே விடுபடும் ஆற்றல் சிறிதும் மாறுவதில்லை.

3. C என்ற வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் $[P_C]_e$, இறுதி அழுத்தம் P_C. எனவே C என்ற வாயுவின் அழுத்தம் $[P_C]_e$-யிலிருந்து P_C ஆக மாறுகிறது. இந்த மாற்றம் வெப்பநிலை மாறாவகையில், மீள்முறையில் நிகழ்வதாகக் கொண்டால் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்

$$\int dG_3 = \int_{[P_C]_e}^{P_C} VdP$$

$$= \int_{[P_C]_e}^{P_C} \frac{RT}{P} .dP$$

$$\triangle G_3 = RT \ln \frac{P_C}{[P_C]_e}$$

$$= - RT \ln \frac{[P_C]_e}{P_C} \qquad \text{... (iii)}$$

4. D என்ற வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் $[P_D]_e$, இறுதி அழுத்தம் P_D எனவே D என்ற வாயுவின் அழுத்தம் $[P_D]_e$ யிலிருந்து P_D ஆக மாறுகிறது. இந்த மாற்றம் வெப்பநிலை மாரு வகையில், மீள்முறையில் நிகழ்வதாகக் கொண்டால் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்

$$\int dG_4 = \int_{[P_D]_e}^{P_D} VdP$$

$$= \int_{[P_D]_e}^{P_D} \frac{RT}{P} \cdot dP$$

$$\triangle G_4 = RT \ln \frac{P_D}{[P_D]_e}$$

$$= -RT \ln \frac{[P_D]_e}{P_D} \qquad \text{...(vi)}$$

எனவே ஒவ்வொன்றும் ஒரு மோல் அளவுள்ள A, B என்ற இரண்டு வாயுக்களையும் ஒவ்வொரு மோல் அளவுள்ள C, D என்ற வாயுக்களாக, அவற்றின் அழுத்தங்களில் மாற்றும் வினையில் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் நிகர மாற்றம் மேலே கணக்கிடப்பட்ட விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களின் கூடுதல் ஆகும். அதாவது

$$\triangle G_{\text{வினை}} = \triangle G_1 + \triangle G_2 + \triangle G_3 + \triangle G_4$$

$$= RT \ln \frac{[P_A]_e}{P_A} + RT \ln \frac{[P_B]e}{P_B}$$

$$- R \ln \frac{[P_C]_e}{P_C} \quad - RT \ln \frac{[P_D]_e}{P_D}$$

$$= \quad RT \ln \quad \frac{[P_A]_e \times [P_B]_e}{]P_C]_e \times [P_D]_e} + RT \ln \left[\frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}\right]$$

$$= -\ RT \ln \frac{[P_C]_e \times [P_D]_e}{[P_A]_e \times [P_B]_e} + RT \ln \left[\frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B}\right] \quad .... (v)$$

விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் செயல்முறையில் தொடக்க, இறுதி நிலைகளை மட்டுமே பொருத்தது. இடைநிலைகளைப் பொருத்ததல்ல. எனவே இந்த வினை நிகழ்கையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் ($\triangle G$) சமநிலைப் பெட்டியில் நிலவும் பகுதி அழுத்தங்களின் மதிப்புகளால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இதனால் சமன்பாடு (v)ன் வலது பக்கத்தில் இடம் பெற்றுள்ள முதல் உறுப்பு அந்த வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலி ஆகும். அதாவது

$$RT \ln \frac{[P_{C_e}] \times [P_D]_e}{[P_A]_e \times [P_B]_e} = RT \ln K_p \quad ... (vi)$$

இதில் K_p என்பது சமநிலை மாறிலி. இப்பொழுது சமன்பாடு (v) பின்வரும் வடிவத்தைப் பெறுகிறது.

$$\triangle G = -RT \ln K_p + RT \ln \left[\frac{P_C.\ P_D}{P_A.\ P_B}\right] \quad ... (vii)$$

வினையில் ஈடுபடும் A,B ஆகிய வாயுக்களின் அழுத்தங்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு வளி அழுத்தம் என்றும், கிடைக்கும் வினை வினைபொருள்கள் C, D ஆகிய வாயுக்களின் அழுத்தங்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு வளி அழுத்தம் என்றும் கொள்க. இப்பொழுது வாயுக்கள் அனைத்தும் அவற்றின் படித்தர நிலைகளில் (standard states) உள்ளன. எனவே இந்த வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் ($\triangle G$) படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் (standard free energy change) எனப்படும். இது $\triangle G^\circ$ என்று குறிக்கப்படும். எனவே இந்த நிலையில் சமன்பாடு (vii) பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$\triangle G^\circ = -RT \ln K_p \quad .... (8.54)$$

எனவே ஒரு வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்

$$\triangle G \text{ வினை} = \triangle G^\circ + RT \ln \left[\frac{P_C\ .\ P_D}{P_A\ .\ P_B}\right] \quad .... (8.55)$$

சமன்பாடு 8-55, அதாவது

$$\Delta G = - RT \ln K_p + RT \ln \left[\frac{P_C \ . \ P_D}{P_A \ . \ P_B} \right]$$

என்பது வாண்ட் ஹாபின் வினை ஐசோதேர்ம் (vant' Hoff's reaction isotherm) எனப்படும். இது ஏதேனும் ஒரு பகுதி அழுத்தத்தில் இருக்கும் வினைபடுபொருள்களை ஏதேனும் ஒரு பகுதி அழுத்தத்தில் இருக்கும் வினை விளை பொருள்களாக மாற்றுகையில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தருகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு :

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

என்ற வினையின் K_p மதிப்பு 35°C வெப்பநிலையில் 0.318 என்று கொண்டால் இதே வெப்பநிலையில் ஒரு மோல் அளவுள்ள N_2O_4 சிதைகையில் ஏற்படும் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \text{ கலோரி}$$

இதில்

$$R = 1.987 \text{ கலோரி, டிகிரி}^{-1}.\text{ மோல்}^{-1}$$

$$T = 35^\circ C = 273 + 35 = 308^\circ K$$

$$K_p = 0.318$$

எனவே

$$\Delta G^\circ = -2.303 \times 1.987 \times 308 \log 0.318$$

$$= -2.303 \times 1.987 \times 308 \ (\bar{1}.5024)$$

$$= 701.5 \text{ கலோரி}$$

$$= 0.7015 \text{ கி. கலோரி}$$

மாதிரிக் கணக்கு:

333°K வெப்பநிலையில் N_2O_4, 50% பிரிகை அடைகிறது. இந்த வெப்பநிலையில் ஒரு வளி அழுத்தத்திற்கு படித்தர விடுபடும் ஆற்றலைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

N_2O_4, 50% அளவே பிரிகை அடைகிறது. எனவே N_2O_4, NO_2 ஆகிய இரண்டின் மோல் பின்னங்கள் (x) பின்வருவன வாகும்.

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-0.5}{1+0.5}$$

$$x_{NO_2} = \frac{2\times 0.5}{1+0.5}$$

மொத்த அழுத்தம் ஒரு வளி அழுத்தம். எனவே N_2O_4, NO_2 ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள்

$$pN_2O_4 = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

$$pNO_2 = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

எனவே சமநிலை மாறிலி

$$K_p = \frac{(pNO_2)^2}{pN_2O_4}$$

$$= \frac{1.5}{(1.5)^2\,(0.5)}$$

$$= 1.33 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

எனவே

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_p$$

$$= -2.303\,RT\log K_p$$

$$= -2.303 \times 1.987 \times 333 \log 1.33$$

$$= -2.303 \times 1.987 \times 333 \times 0.1233$$

$$= -189.9 \text{ கலோரி}$$

8.19 வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடு

சமன்பாடு 8.30ன் படி

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_P \qquad \dots (i)$$

எனவே

$$\triangle H = \triangle G - T \left[\frac{\partial \triangle G}{\partial T} \right]_P \qquad \text{... (ii)}$$

சமன்பாடு (ii) ஐ T^2 ஆல் வகுப்பின்

$$\frac{\triangle H}{T^2} = \frac{\triangle G}{T^2} - \frac{1}{T} \left[\frac{\partial \triangle G}{\partial T} \right]_P \qquad \text{... (iii)}$$

$\frac{\triangle G}{T}$ என்பதை T-ஐப் பொருத்து வகையீடு செய்தால்

$$\frac{d \left(\frac{\triangle G}{T} \right)}{dT} = \frac{1}{T} \left[\frac{d}{dT} (\triangle G) \right] - \frac{\triangle G}{T^2} \qquad \text{.... (iv)}$$

சமன்பாடுகள் (iii), (iv) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$-\frac{d}{dT} \left(\frac{\triangle G}{T} \right)_P = \frac{\triangle H}{T^2} \qquad \text{.... (v)}$$

மாருத அழுத்தம் என்று கொண்டால்

$$-\frac{d}{dT} \left(\frac{\triangle G}{T} \right)_P = -\frac{1}{T} \left[\frac{d}{dT} (\triangle G) \right] + \frac{\triangle G}{T^2}$$

$$= \frac{\triangle H}{T^2} \qquad \text{... (vi)}$$

சமநிலையில் உள்ள வாயுக்கள் ஒவ்வொன்றின் அழுத்தமும் ஒரு வளி அழுத்தம் என்று கொண்டால் $\triangle G$ என்பதற்குப் பதில் $\triangle G^\circ$ஐப் பிரதியிட வேண்டும். எனவே

$$-\left[\frac{d}{dT} (\triangle G^\circ / T) \right]_P = \frac{\triangle H}{T_2} \qquad \text{... (vii)}$$

வாண்ட் ஹாப் ஐசோதர்ம்

$$\triangle G^\circ = -RT \ln K_p$$

எனவே

$$-\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\triangle G^\circ}{T} \right) \right]_P = -\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{-RT \ln K_p}{T} \right) \right]_P$$

$$= \frac{\triangle H}{T^2} \qquad \text{... (ix)}$$

விடுபடும் ஆற்றலும், வெளியேற்று ஆற்றலும்

எனவே

$$\left[\frac{d}{dT}(R \ln K_p)\right]_P = \frac{\triangle H}{T_2} \quad \text{...... (8.56)}$$

அல்லது

$$R\left[\frac{d}{dT}(R\ln K_p)\right]_P = \frac{\triangle H}{T^2} \quad \text{.... (8.57)}$$

அல்லது

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\triangle H}{RT^2} \quad \text{.... (8.58)}$$

சமன்பாடு (8.58) மாரு அழுத்தத்தில் சமநிலை மாறிலி (K_p) வெப்பநிலையைப் பொருத்து மாறுவதைக் குறிக்கிறது. இந்த சமன்பாடு வாண்ட் ஹாப் என்பவரால் முதன் முதல் மாருத பருமனுள்ள அமைப்பிற்காக வருவிக்கப்பட்டதால் சமபருமன் என்று பொருள்படும் ஐசோகோர் (isochore) என்ற கிரேக்க சொல்லை பயன்படுத்தி வாண்ட் ஹாப் ஐசோகோர் (vant Hoff isochore) எனப்படுகிறது. ஆனுல் DH° என்பது மாரு அழுத்தத்தில்ஏற்படும் விணைவெப்பம் ஆகும். இதனுல் ஐசோகோர் என்பது பிழையான பொருளைத் தருகிறது. எனவே இது வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடு (vant Hoff equation) என்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

சமன்பாடு 8.58 என்பது ஒரு வகைகெழு சமன்பாடு (differential equation) ஆகும். ஒரு வெப்பநிலை வீச்சில் $\triangle H$ என்பது மாறுவதில்லை என்று கொண்டு இந்த சமன்பாட்டைத் தொகுக்கலாம்.

$$\int d\ln K_p = \int \frac{\triangle H}{RT^2}\, dT \quad \text{.... (x)}$$

$$\ln K_p = -\frac{\triangle H}{RT} + C \quad \text{.... (xi)}$$

இதில் C என்பது தொகுப்பு மாறிலி

T_1 வெப்பநிலையில் சமநிலை மாறிலி K_1 என்றும், T_2 வெப்பநிலையில் சமநிலை மாறிலி K_2 என்றும் கொண்டால் சமன்பாடு (xi) பின்வருவதாகிறது.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad \text{.... (xii)}$$

அல்லது

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad \text{.... (xiii)}$$

எனவே

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303\ R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{.... (8-59)}$$

சமன்பாடுகள் (xii), (xiii), (8-59) ஆகியன தொகுக்கப் பட்ட வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடுகள் ஆகும்.

8-20 வாண்ட் ஷாப் சமன்பாடின் பயன்கள்

(i) வினை வெப்பம் (ΔH) காண பயன்படுகிறது. ஒரு வினையின் வினை வெப்பத்தை வாண்ட் ஹாப் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி இரு வழிகளில் கணக்கிடலாம். அவை.

(அ) $\log K_p$ன் மதிப்புகளை $\frac{1}{T}$ மதிப்புகளுக்கு எதிராகக் கொண்டு வரைபடத்தில் குறிப்பிடின் ஏறத்தாழ ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கும். இதன் சாய்வு $-\Delta H/2.303R$ மதிப் பிற்குச் சமம். எனவே அளக்கப்பட்ட சாய்வின் மதிப்பி லிருந்து ΔH-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

(ஆ) இரண்டு வெப்பநிலைகளில் சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்புகளைச் சமன்பாடு 8-59ல் பிரதியிட்டு ΔHன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரி கணக்கு:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3,$$

என்ற வினையின் சமநிலை மாறிலி 528°Cல் 98.0, 680°Cல் 10.5 என்றால் வினைவெப்பம் எவ்வளவு?

தீர்வு

தொகுக்கப்பட்ட வாண்ட் ஹாப் சமன்பாடு

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303\ R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

இதில்

$$T_1 = 528°C = 528 + 273 = 801°K$$

$$K_1 = 801°K\text{-ல் சமநிலை மாறிலி} = 98.0$$

$$T_2 = 680°C = 680 + 273 = 953°K$$

$$K_2 = 953°K\text{ல் சமநிலை மாறிலி} = 10.5$$

எனவே

$$\log \frac{10.5}{98.0} = \frac{\Delta H}{2.303 \times 1.987}\left[\frac{1}{801} - \frac{1}{953}\right]$$

அதாவது

$$\log 10.5 - \log 98.0 = \frac{\Delta H}{2.303 \times 1.987}\left[\frac{1}{801} - \frac{1}{953}\right]$$

எனவே

$$\Delta H = 2.303 \times 1.987\ (\log 10.5 - \log 98.0)\ \frac{953 \times 801}{958 - 801}$$

$$= -2{,}303 \times 1.987 \times 0.97 \times \frac{953 \times 801}{152}$$

$$= -22{,}290 \text{ கலோரிகள்.}$$

8-21 லீ சாட்லியர் தத்துவம்

தொகுக்கப்பட்ட வாண்ட்ஹாப் சமன் பாடு

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

அல்லது

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

இந்தச் சமன்பாடை நோக்கின் ΔH என்பது குறை மதிப்பு (negative) உடையதாயின், அதாவது வினை, வெப்பம் உமிழ் வினையாயின் T அதிகரிக்க அதிகரிக்க K_p குறையும். இது போல் ΔH மிகைமதிப்பு (positive) உடையதாயின், அதாவது வினை, வெப்பம் கொள் வினையாயின் T அதிகரிக்க அதிகரிக்க K_p மதிப்பு அதிகரிக்கும். இந்தக் கட்டியங்கள் (predictions) "ஒரு வேதி அமைப்பு இயங்கு சமநிலையில் இருந்து, அதன் சமநிலைக்கான காரணக் கூறுகளில் ஒன்று மாற்றப்படின் மாற்றத்தின் விளைவைக் குறைக்கும் அல்லது நீக்கும் வகையில்

அந்தச் சமநிலை மாறும்'' என்று கூறும் லீ சாட்லியர் தத்துவத்தை (Le Chatelier's Principle) ஒத்துள்ளன. எனவே ஒரு வெப்பம் உமிழ் வினையில் வெப்பநிலை அதிகரிப்பு முன்னேக்கு வினையைவிட பின்னேக்கு வினைக்குச் சாதகமாக இருக்கிறது. இதனால் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்கிறது.

வான்ட் ஹாப் சமன்பாடைத் தொகுக்கையில் நாம் முன்னர் கண்டதுபோல் ΔH என்பது வெப்பநிலையைப் பொருத்து மாறுவதில்லை என்று கொள்கிறோம். இது சிறிய வெப்பநிலை வீச்சில் சரியானதாகும். மாறாக வெப்பநிலை வீச்சு அதிகமாயின் வெப்பநிலையைப் பொருத்து ΔH மாறுவதற்குச் கிர்சாப் சமன்பாடைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

8-22 விடுபடும் ஆற்றலும் பயனுள்ள செயலும்

H_2, Cl_2 என்ற வாயுக்களிலிருந்து ஒரு மோல் HCl-ன் நீர்க் கரைசல் உருவாதலைக் கருதுக.

$$\frac{1}{2} H_2 (g) + \frac{1}{2} Cl_2 (g) \longrightarrow HCl \ (aq)$$

வாயுக் கலவையின் மீது ஒளிபடச் செய்தால் வினை தன்னியலார்ந்த முறையில் நிகழ்கிறது. இப்பொழுது அமைப்பின் மீதான அழுத்தம் மாறாத வளி அழுத்தம் ஆகும். இப்பொழுது வெப்பநிலையையும் மாறாது காக்க முடியும். எனவே இப்பொழுது

$$dG_{T,P} < 0$$

இதில் பயனுள்ள செயல் சிறிதும் கிடைப்பதில்லை. எனவே

$$W_{\text{நிகர்}} = 0$$

மாறாக இந்த வினையைப் ஒரு மின்கலனைப் பயன்படுத்தி மீள்முறையில் நிகழச் செய்யலாம். அதாவது இதில் மின்னழுத்தமானியால் (potentiometer) ஏற்படுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்தை $H_2 - Cl_2$ மின்கலத்தின் மின்னழுத்தத்திற்குக் கழிநுண்ணளவு குறைவாக இருக்கும்படி வைத்து வினையை நிகழச் செய்யலாம். எனவே இப்பொழுது அமைப்பு முழுவதையும் கருதின், வெப்பநிலை, அழுத்தம் மாறாதிருப்பதால்

$$dG_{\text{மின்கலன்}} + {}_{\text{மின்னழுத்தமானி}} = 0$$

இல்லாவிடில் $H_2—Cl_2$ மின்கலனின் விடுபடும் ஆற்றல் குறைய வேண்டும். மீள்முறையில் மின்னிறக்கம் ஏற்படும் இந்த

செயல் முறையில் வளி அழுத்தத்திற்கு எதிராக விரிவடைந்தன போக ஓரளவு பயனுள்ள மின்செயல் பெறப்படுகிறது. இது மின்னழுத்தமானி — மின்கலத்திற்கு (potentiometer-cell) மின் ஏற்றமூட்ட பயன்படுகிறது. இப்படி பெறப்படும் மின் செயலை நாம் W நிகர, மீள் என்று குறிக்கலாம். எனவே

$$W_{\text{கூடுதல்}} = W_{\text{நிகர, மீள்}} + PdV \quad \ldots\ldots(i)$$

செயல்முறை மாறா அழுத்தம், வெப்பநிலைகளில் நிகழ்கிறது. எனவே

$$dG = dH - TdS$$
$$= dE + PdV - TdS \quad \ldots\ldots(ii)$$

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதிப்படி

$$dE = Dq - DW \quad \ldots\ldots(iii)$$

சமன்பாடு (i) யைக் கருத்தில் கொண்டால்

$$dE = DQ - W_{\text{நிகர மீள்}} - PdV \quad \ldots (iv)$$

சமன்பாடு (iv) ஐ (ii) ல் பிரதியிட்டால்

$$dG = DQ - W_{\text{நிகர மீள்}} - TdS \quad \ldots (v)$$

இந்த செயல்முறை மீள்முறையில் நிகழ்ந்தது, எனவே

$$DQ = TdS$$

ஆகையால்

$$(dG)_{P,T} = -W_{\text{நிகர மீள்}} \quad \ldots (vi)$$

8.23 வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தீர்மானித்தல்

ஒரு வினையில் வினைபடுபொருள்களும், வினைவிளைபொருள்களும் படித்தரநிலையில் இருப்பின், அந்த வினை நிகழும்போது விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் (standard free energy change) எனப்படும். இது $\triangle G^\circ$ என்று குறிக்கப்படும். இது வினையின் சமநிலை மாறிலியுடன் தொடர்புடையது. இதனை கீழ்க்காணும் சமன்பாடு (8.54) குறிக்கிறது.

$$\triangle G^\circ = -RT \ln K_p$$

இந்த சமன்பாட்டையும், பின்வரும் சமன்பாட்டையும் (சமன்பாடு 8.55)

$$\triangle G = \triangle G^\circ + RT\ln\left[\frac{P_C . P_D}{P_A . P_B}\right]$$

அல்லது

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \Sigma \nu \ln P$$

பயன்படுத்தி படித்தரநிலையில் இல்லாத வினைபடுபொருள்களும், வினைவிளைபொருள்களும் ஈடுபடும் வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தீர்மானிக்கலாம்.

படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தின் குறி (sign) படித்தர நிலையில் ஒரு வினை நிகழுமா அல்லது நிகழாதா என்பதைக் குறிக்கிறது. ΔG°ன் மதிப்பு குறை மதிப்பாக (negative) இருப்பின் வினை நிகழும். மாறாக ΔG°ன் மதிப்பு மிகை மதிப்பாக (positive) இருப்பின் வினை நிகழாது. படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களை வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்களைப் போன்றே கூட்டவும் கழிக்கவும் செய்யலாம். எனவே படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களின் மதிப்புகள் தெரிந்த பொருத்தமான வினைகளை இணைத்து எந்த வினைகளின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல்களை ஆய்வால் தீர்மானிக்க முடியவில்லையோ அந்த வினைகளின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களைத் தீர்மானிக்க பலமுறைகள் உள்ளன. அவை பின்வருவனவாகும்.

(1) சில வினைகளின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பை ஆய்வுகளால் தீர்மானிக்க முடியும். இந்த மதிப்புகளில் இருந்து இந்த வினைகளின் ΔG° மதிப்புகளை பின்வரும் சமன்பாடைப் பயன்படுத்தி கணக்கிடலாம்.

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_P$$

எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினை

$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2\ NO_2\ (g)$$

இதன் சமநிலை மாறிலி

$$K_P = \frac{4\ \alpha^2 P}{(1-\alpha)\ (1+\alpha)}$$

இதில் α என்பது பிரிகை எந்த அளவிற்கு நிகழ்கிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இதனை அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் அளவுகளிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். இந்த சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பிலிருந்து இந்த வினையின் ΔG° மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்,

மாதிரிக் கணக்கு :

$$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2NO_2 (g)$$

என்ற வினையின் K_P மதிப்பு 35°Cல் 0.318 என்றால் ஒரு மோல் N_2O_4 35°C-ல் சிதைகையில் ஏற்படும் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

இந்த வினையில்

R = வாயு மாறிலி = 1.987 கலோரி, டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

T = வெப்பநிலை = 35°C = 308°K.

K_P = சமநிலை மாறிலி = 0.318

எனவே

$$\Delta G^\circ = -1.987 \times 308 \times \log 0.318$$
$$= -2.303 \times 1.987 \times 308 \times \log 0.318$$
$$= -4.576 \times 308 \ (\bar{1}.5024)$$
$$= 4.576 \times 308 \times 0.4976 \text{ கலோரி}$$
$$= 701.5 \text{ கலோரி.}$$

(2) சில வினைகள் முழுமையுறும் வகையில் நிகழ்கின்றன. இந்த வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகளைத் தீர்மானித்தல் இயலாது. இதனால் இவற்றின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கணக்கிடலும் இயலாது. எடுத்துக்காட்டாகப் பின் வரும் வினைகள்.

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$
$$H_2 (g) + \tfrac{1}{2} O_2 (g) \longrightarrow H_2O (l)$$

இத்தகைய வினைகளின் ΔG° மதிப்புகளை இவற்றின் ΔS°, ΔH° மதிப்புகளிலிருந்து பின்வரும் சமன்பாடைப் பயன்படுத்தி கணக்கிடலாம்.

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

ஒரு வினையின் படித்தர என்ட்ரபி மாற்றத்தை அதில் ஈடுபடும் தனிமங்கள், சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் சார்பிலா என்ட்ரபி (asbolute entropy) மதிப்புகளிலிருந்து கணக்கிடலாம். சார்

பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளை வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதியிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

மாதிரி கணக்கு :

$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

என்ற வினையின் $\Delta G°$ மதிப்பினை பின்வரும் S°, $\Delta H°_f$ மதிப்புகளைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடுக.

	$S°298°K$	$\Delta H°_f\ 293°K$
$CH_4(g)$	44.5 eu	— 17865 கலோரி மோல்$^{-1}$
O_2 (g)	49 eu	—
CO_2 (g)	51.1 eu	— 94051.8 "
H^2O (g)	45.2 eu	— 57799.9 "

தீர்வு :

$$\Delta H°_{298°K} = (-\ 2 \times 57797.9) + (-\ 94051.8) - (-17865)$$

$$= -\ 115595.8 - 94051.8 + 17865 \text{ கலோரி.}$$

$$= -\ 191782.6 \text{ கலோரி}$$

$$\Delta S°_{298°K} = (2 \times 45.2) + 51.1 - 44.5 - (2 \times 49)$$

$$= -1 \text{ eu}$$

$$\Delta G°_{298°K} = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$= -191782.6 - 298(-1)$$

$$= -191484.6 \text{ கலோரி.}$$

(8) ஒரு வினையின் $\Delta G°$ மதிப்பினைச் சில பொருத்தமான, $\Delta G°$ மதிப்புகள் தெரிந்த இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வினைகளைக் கூட்டியும் அறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

என்ற வினைகளின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்கள் முறையே $\Delta G°_1$, $\Delta G°_2$ என்றால்

$$2CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + O_2(g)$$

என்ற வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் ($\Delta G°_3$)

$$\Delta G°_3 = \Delta G°_1 + 2\Delta G°_2$$

(4) ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் (எடுத்துக்காட்டாக வாயு நிலையில்) இருக்கும் ஒரு பொருள் ஈடுபடும் வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மதிப்பு தெரிந்தால் மற்றொரு நிலையில் (எடுத்துக்காட்டாக நீர்ம நிலையில்) இருக்கும் அப்பொருள் ஈடுபடும் வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow \underset{1 \text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(g)} \qquad \Delta G = \Delta G^\circ_1$$

$$\underset{1\text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(g)} \longrightarrow \underset{P_C \text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(g)} \qquad \Delta G = RT\ln\frac{P_C}{1}$$

$$\underset{P_C\text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(g)} \longrightarrow \underset{1 \text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(l)} \qquad \Delta G^\circ = 0$$

எனவே

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow \underset{1 \text{ வளி அழுத்தம்}}{H_2O(l)}$$

என்ற வினையின்

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + RT\ln\frac{P_C}{1}$$

(5) மின்பகுனிகள் ஈடுபடும் வினைகளின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களை மின்முறை (electrical method) ஐப் பயன்படுத்தி தீர்மானிக்கலாம். இப்படி தீர்மானிக்க வினையை ஒரு மின்கலனில் (Cell) மீள்முறையில் நிகழச் செய்யவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினைகள்

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3H_2O + 3I_2$$

$$Zn(s) + Cu^{++} \longrightarrow Cu(s) + Zn^{++}$$

$$2Fe_3^+ + Fe \longrightarrow 3Fe_2^+$$

இத்தகைய வினையின் படித்தர மின் இயக்கு விசை (standard electro motive force) E° என்றும், வினை நிகழ்வதற்காக செலுத்தப்படவேண்டிய மின்சாரத்தின் அளவு nF கூலம் (coulombs) என்றும் கொண்டால் செய்யப்படும் மின் செயல் $-nE^\circ F$ ஆகும். இது பரும மாற்றத்தால் நிகழும் செயல் நீங்கலாக, மீள்முறையில் நிகழும் செயல் முழுவதையும் குறிக்கிறது. எனவே இதனை மின்கலனில் வினை நிகழ்கையில் ஏற்படும் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்கு சமமாக கொள்ளலாம். அதாவது

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F \text{ ஜுல்கள்.}$$

$$= \frac{-nE^\circ F}{4.184} \text{ கலோரி}$$

எனவே ஒரு வினையில் மின் இயக்கு விசையை ஒரு வளி அழுத்தத்தில் அளப்பின் அந்த அளவிலிருந்து ΔG° ன் மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு :

$Zn(s) \mid ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu(s)$ என்ற மின்கலத்தின் படித்தர மின் இயக்கு விசை 25°C ல் 1·101V. 2 F மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தின் மின்கரத்தில் நிகழும் வினை

$$\underset{}{Zn(s)} + \underset{(a=1)}{Cu^{++}} = Cu(s)\ \underset{(a=\ )}{Zn^{++}}$$

வினையில் சமநிலை மாறிலியையும், ΔG° மதிப்பையும் கணக்கிடுக.

தீர்வு :

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F = -RT\ln K$$

$$\therefore E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K$$

இதில்

$E^\circ = 1.101$ V

$R = 1.987 \times 4.184$ ஜுல் டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$T = 25°C = 298°K$

$n = 2$

$F = 96{,}500$ கூலம்.

எனவே

$$1.101 = \frac{(1.987 \times 4.184)}{2 \times 96{,}500} \times 298 \times 2.303 \times \log K$$

$$\therefore \log K = \frac{1.101 \times 2 \times 96500}{1.987 \times 4.184 \times 298 \times 2.303}$$

$$= 37.23$$

$$K = 1.698 \times 10^{37}$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

எனவே

$$\Delta G^\circ = -1.987 \times 298 \times 2.303 \times \log K$$

$$= -1.987 \times 298 \times 2.303 \times 37.23$$

$$= -50760 \text{ கலோரி.}$$

9. வெப்ப இயக்கவியல் தொடர்புகள்

9.1 அறிமுகம்

அழுத்தம் (P), பருமன் (V), வெப்பநிலை (T), அக ஆற்ற (E), வெப்ப உள்ளுறை (H), என்ட்ரபி (S), விடுபடும் ஆற்றல் (G), வெளியேற்று ஆற்றல் (A) ஆகியன சமநிலையில் இருக்கும் ஒரு மூடிய அமைப்பை (closed system) விவரிக்கப் பயன்படும் வெப்ப இயக்க சார்பலன்கள் (thermodynamic functions) ஆகும். இவற்றை முந்தைய பகுதிகளில் கண்டோம். இவற்றில் P,V,T, ஆகிய மூன்றை மட்டுமே எளிதாகவும், நேரடியாகவும் அள விட முடியும். மற்றவற்றை இந்த P,V,T, மதிப்புகளிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். இப்படித் தீர்மானிக்கத் துணை செய்யும் தொடர்புகளை வெப்ப இயக்கவியல் தொடர்புகளில் இருந்து வகை கணிதத்தைப் பயன்படுத்தி பெறலாம். இப்படிப் பெறப் படும் தொடர்புகளை இந்த அத்தியாயத்தில் காணலாம்.

9.2. மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள்

(அ) ஈலரின் தேற்றம் (Euler's Theorm)

y, x என்ற மாறிகளைப் பொருத்து அமையும் X, M, N என்ற சார்பலன்களைத் தொடர்புபடுத்தும் பின்வரும் சமன் பாட்டைக் கருதுக.

$$dX = Mdy + Ndz \qquad \text{.... (i)}$$

இதில் x என்பது y, z என்ற மாறிகளின் ஒரு மதிப்புடைச் சார்பு (single valued function) ஆகும். இதில் y என்பது மாறிலி ஆயின் dy = 0 ஆகும். இதனால்

$$\left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_y = N \qquad \text{....(ii)}$$

மாருக z என்பது மாறிலி ஆயின் dz = 0 ஆகும். இதனல்

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_z = M \qquad \text{.... (iii)}$$

சமன்பாடு (ii) ஐ y ஐப் பொருத்து zஐ மாருது காத்து வகையிட்டால்

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_y \right\}_z = \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_z \qquad \text{.... (iv)}$$

இதுபோல் சமன்பாடு (iii)ஐ z- ஐப் பொருத்து y- ஐ மாருது காத்து வகையிட்டால்

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_z \right\}_y = \left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_y \qquad \text{.... (v)}$$

சமன்பாடுகள் (iv), (v) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்

$$\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_y \qquad \text{... (vi)}$$

இந்த சமன்பாடு (vi) ஈலரின் தேற்றம் எனப்படும். இது திருத்தமான நுண்ணெண்ணிற்கான (exact differential) படிநிலையைக் குறிப்பிடுகிறது.

(ஆ) மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் (Maxwell's equations)

E, H, A, G ஆகியவை வெப்ப இயக்க சார்பலன்கள் அல்லவா? இவைகளின் திருத்தமான நுண்ணெண்கள் முறையே dE, dH, dA, dG, இவற்றிற்கான சமன்பாடுகள் முறையே பின்வருவனவாகும்.

$$dE = TdS - PdV \ldots\ldots (7.30)$$

$$dH = TdS + VdP \ldots\ldots (7.41)$$

$$dA = -SdT - PdV \ldots\ldots (8.22)$$

$$dG = -SdT + VdP \ldots\ldots (8.16)$$

இவற்றிலிருந்து பின்வரும் தொடர்புகள் பிறக்கின்றன.

சமன்பாடு 7-30லிருந்து,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \qquad \text{...(vii)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \qquad \text{....(viii)}$$

சமன்பாடு 7.41லிருந்து

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad \text{....(ix)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad \text{...(x)}$$

சமன்பாடு 8.22லிருந்து

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \qquad \text{...(xi)}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \text{...(xii)}$$

சமன்பாடு 8.16லிருந்து

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{...(xii)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \text{...(xiv)}$$

இந்த தொடர்புகளுக்கு சமன்பாடு (vi) குறிப்பிடும் ஈலரின் தேற்றத்தைப் பயன்படுத்தின் நான்கு மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் பின்வருமாறு பிறக்கின்றன.

சமன்பாடு (vii) ஐ மாறு என்ட்ரபியில் (S) பருமனைப் (V) பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V}{\partial V}\right\}_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S\,.\,\partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad \text{.... (1)}$$

சமன்பாடு (viii) ஐ மாறு பருமனில் (V) என்ட்ரபியைப் பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}{\partial S}\right\}_V = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{.... (2)}$$

சமன்பாடுகள் (1), (2) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{.... ((9.1a)}$$

சமன்பாடு (ix) ஐ மாரு என்ட்ரபியில் (S) அழுத்தத்தைப் (P) பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}{\partial P}\right\}_S = \frac{\partial^2 H}{\partial S.\partial P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad \text{... (3)}$$

சமன்பாடு (x) ஐ மாரு அழுத்தத்தில் (P) என்ட்ரபியைப் பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}{\partial S}\right\}_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P.\partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad \text{... (4)}$$

சமன்பாடுகள் (3), (4) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின் ;

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad \text{... (9.2)}$$

சமன்பாடு (xi)ஐ மாரு பருமனில் (V) வெப்பநிலையைப் (T) பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T}{\partial T}\right\}_V = \frac{\partial^2 A}{\partial T.\partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{...(5)}$$

சமன்பாடு (xii)யை மாரு வெப்பநிலையில் (T) பருமனைப் (V) பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{\frac{\partial(\partial A/\partial T)_V}{\partial V}\right\} = \frac{\partial^2 A}{\partial V.\partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{... (6)}$$

சமன்பாடுகள் (5), (6) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{... (9.3)}$$

சமன்பாடு (xiii) ஐ மாரு அழுத்தத்தில் (P) வெப்பநிலையை (T) பொருத்து வகையிட்டால்,

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}{\partial T}\right\}_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T.\partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{... (7)}$$

சமன்பாடு (xiv) ஐ மாரு வெப்பநிலையில் (T) அழுத்தத்தைப் பொருத்து வகையிட்டால்

$$\left\{ \frac{\partial (\partial G/\partial T)_P}{\partial P} \right\}_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P . \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \ldots (8)$$

சமன்பாடுகள் (7), (8) ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \ldots (9.4)$$

மேலே கண்டவாறு பெறப்பட்ட பின்வரும் சமன்பாடுகளை தனித்து எழுதின்,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \ldots (9.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \ldots (9.2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \ldots (9.3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \ldots (9.4)$$

இந்த நான்கு சமன்பாடுகளும் (9.1, 9.2, 9.3, 9.4) முதன் முதல் மேக்ஸ்வெல் என்பவரால் வருவிக்கப்பட்டன. எனவே இவை மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் அல்லது மேக்ஸ்வெல் தொடர்புகள் (Maxwell's relations) எனப்படுகின்றன.

9.3 TdS சமன்பாடுகள்

மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகளிலிருந்து வெப்ப மாற்றங்கள் பற்றிய மற்ரொரு வகை சமன்பாடுகளை வருவிக்கலாம். இந்த சமன்பாடுகள் TdS சமன்பாடுகள் (TdS equations) எனப்படும். இவை ஆய்வினுல் அளக்கப்படக் கூடிய அளவுகளால் ஆனவை. எனவே இவை மிகவும் பயனுள்ள சமன்பாடுகள் ஆகும்.

பகுதி 1.14 ல் வரையறுத்தபடி

$$\text{பெருக்கக் குணகம்} = \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{அழுக்கக் குணகம்} = \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

சமன்பாடு 3.30ன் படி

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

ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \qquad \ldots (9.5)$$

(அ) முதல் TdS சமன்பாடு

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

ஆகையால்

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

சமன்பாடு 7.33a ன் படி

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_v$$

ஆகையால்

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின்படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

எனவே

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= C_V dT + T\,\alpha/\beta.\ dV \qquad \ldots. (9.6)$$

(ஆ) இரண்டாம் TdS சமன்பாடு:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

ஆகையால்

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

சமன்பாடு 7.42a ன்படி

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$$

எனவே

$$TdS = C_p\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின் படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ஆகையால்

$$TdS = Cp\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$= CpdT - \alpha VTdP \qquad \ldots (9.7$$

(இ) மூன்றும் TdS சமன்பாடு

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV$$

ஆகையால்

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) dV$$

$$= Cv\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + Cp\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

$$= Cv\,\frac{\beta}{\alpha}\,dP + Cp\,\frac{1}{\alpha V}\,dV \qquad \ldots (9.8)$$

9.4 நிலையின் வெப்ப இயக்க சமன்பாடு

பகுதி 1.14 ல் நல்லியல் வாயு சமன்பாடு, வான்டர் வால்ஸின் சமன்பாடு ஆகியன பற்றிக் கண்டோம். இவை P, V, T ஆகியவற்றிற்கு இடையேயான தொடர்புகளைத் தருகின்றன. இந்தத் தொடர்புகள் வாயுக்களின் நடப்பு பற்றிய அனுபவக் குறிப்புகளிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. இதுபோல் நீர்மம் அல்லது திண்மத்திற்கான நிலையின் சமன்பாடு ஆய்வால்

தீர்மானிக்கப்பட்ட பெருக்கக் குணகம், அழுக்கக் குணகம் ஆகிய இரண்டையும் பயன்படுத்தி இயம்பப்படுகின்றன. இந்தத் தொடர்புகள் அனைத்தும் சம நிலையில் இருக்கும் அமைப்புகளுக்கு மட்டுமே பொருந்துகின்றன. எனவே அனைத்துப் பொருள்களுக்கும் பொருந்தும் நிலையில் சமன்பாடினைப் பெறுதல் பயனுள்ளதாகும். இத்தகைய சமன்பாடினை மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகளிலிருந்து பின்வருமாறு பெறலாம்.

சமன்பாடு 7.30ன் படி

$$dE = TdS - PdV$$

இதிலிருந்து

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

ஆனால் மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின் படி

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

எனவே

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

ஆகையால்

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad \ldots (9.9)$$

மேலும் $PV = nRT$ என்ற சமன்பாட்டிற்கு கட்டுப்படும் ஒரு பொருளுக்கு

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

சமன்பாடு (9.9) ல் இதனைப் பிரதியிட்டால்

$$P = P - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

அதாவது

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \ldots (9.10)$$

சமன்பாடு 7.41ன் படி

$$dH = TdS + VdP$$

இதிலிருந்து

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

ஆனால் மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின் படி

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

எனவே

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

ஆகையால்

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{.... (9.11)}$$

PV = nRT என்ற சமன்பாட்டிற்கு கட்டப்படும் ஒரு பொருளுக்கு

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T}$$

இதனை சமன்பாடு 9.11 ல் பிரதியிட்டால்

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T + V$$

அதாவது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{.... (9.12)}$$

PV = nRT என்ற சமன்பாடிற்கு கட்டுப்படும் ஒரு பொருளுக்கு

$$E = H - nRT$$

எனவே சமன்பாடு 9.10 லிருந்து

$$\left(\frac{\partial (H - nRT)}{\partial V}\right)_T = 0$$

அதாவது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{.... (9.13)}$$

PV = nRT என்ற சமன்பாடிற்கு கட்டுப்படும் பொருளுக்கு

$$H = E + nRT$$

எனவே சமன்பாடு 8.12 லிருந்து

$$\left(\frac{\partial (E + nRT)}{\partial P}\right)_T = 0$$

அதாவது

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{....(9.14)}$$

PV = n RT என்பது ஒரு வாயு, நல்லியல் வாயுவா என் பதை அறியப் பயன்படும் ஒரு அளவைக் கட்டளை ஆகும். இப் பொழுது கண்டபடி இந்தச் சமன்பாட்டிற்குக் கட்டுப்படும் ஒரு பொருளுக்கு வெப்ப இயக்க அளவைக் கட்டளைகள் பின் வருவனவாகும்.

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{....(9.15)}$$

சமன்பாடுகள் 9.9, 9.11 ஆகிய இரண்டும் அனைத்துப் பொருள்களுக்கும் பொருந்தும் நிலையின் வெப்ப இயக்கச்சமன் பாடு (thermodynamic equation of state) ஆகும்.

9.5 C_p, C_v இரண்டிற்கும் இடையேயான வேறுபாடு

சமன்பாடு 3.13ன்படி

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{.... (i)}$$

சமன்பாடு 7.30ன்படி

$$dE = TdS - PdV \quad \text{....(ii)}$$

இதிலிருந்து

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad \text{... (iii)}$$

சமன்பாடு (iii)ஐச் சமன்பாடு (i)ல் பிரதியிட்டால்

$$C_P - C_V = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{... (iv)}$$

ஆனால் மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின் படி

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

எனவே சமன்பாடு (iv)

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{... (v)}$$

A என்பது B, C என்பனவற்றின் சார்பலன் எனில்,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

இந்த தேற்றத்தின்படி ஒரு வாயுவின் அழுத்தம் (P(என்பது அந்த வாயுவின் பருமன் (V), வெப்பநிலை (T) ஆகிய இரண்டின் சார்பலன் ஆதலால்,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

எனவே

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{... (vi)}$$

இதனை சமன்பாடு (v)ல் பிரதியிட்டால்

$$C_P - C_V = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad \text{... (9.16)}$$

ஒரு பொருளின் $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ஆகிய இரண்டு அளவுகளையும் நேரடியாக அளக்கலாம். எனவே $(C_P - C_V)$ யின் மதிப்பினை எளிதாகக் கணக்கிடலாம்.

சமன்பாடு 9-16 மிகுந்த பயனுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக நீர்மங்கள், திண்மங்கள் ஆகியவற்றின் C_v மதிப்புகளை எளிதில் தீர்மானித்தல் இயல்வதில்லை. ஆனால் இந்த அளவு திண்மநிலை இயற்பியல் விதிகளை (solid state physics theories) சரிபார்க்க பெரிதும் தேவைப்படுகிறது. இதனால் இந்த அளவு (C_v) சமன்பாடு 9.16லிருந்து கணக்கிடப்படுகிறது. இப்படிக் கணக்கிடத் தேவையான C_p மதிப்புகளை நீர்மங்கள், திண்மங்களைப் பொருத்தவரை எளிதாகத் தீர்மானிக்கலாம்.

பொதுவாக சமன்பாடு 9.16 பெருக்கக் குணகம் (α) அமுக்கக்குணகம் (β) ஆகியவற்றைக் கொண்டு இயம்பப்படுகிறது. பகுதி 1.14ல் வரையப்பட்டபடி

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

எனவே சமன்பாடு 9.16

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad \text{.... (9.17)}$$

மாதிரிக் கணக்கு :

மாருத அழுத்தத்தில் 25°C வெப்பநிலையில் பென்சீனின் வெப்ப எண் (specific heat) 0.425 கலோரி கிராம்$^{-1}$ பென்சீனின் மோல் பருமன் 88.8 மிலி. மோல்$^{-1}$. பென்சீனுக்கு $\alpha = 0.00124$ டிகிரி$^{-1}$, $\beta = 0.0000{:}8$ வளி அழுத்தம்$^{-1}$. ஒரு மோல் பென்சீனின் C_p, C_v மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

இந்த கணக்கில்

$$T = 25°C = 298°K$$

$\therefore V = 88.8$ மிலி மோல் டிகிரி$^{-1}$

$\alpha = 0.00124$ டிகிரி$^{-1}$

$\beta = 0.000098$ வளி அழுத்தம்

எனவே

$$C_P - C_V = \frac{298 \times 88.8 \times 0.00124 \times 0.00124}{0.000098} \text{ மிலி.}$$

வளி அழுத்தம் மோல்$^{-1}$ டிகிரி$^{-1}$

$= 415\ 2$ மிலி. வளி அழுத்தம் மோல்$^{-1}$ டிகிரி$^{-1}$

$= \frac{415.2}{41.29}$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$C_P - C_V = 10.06$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$C_P =$ வெப்ப எண் $\times$ மூலக்கூறு எடை

$= 0.425 \times 78 = 33.21$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$\therefore C_V = C_P - (C_P - C_V)$

$= 33.21 - 10.06$

$= 23.15$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

9.6 C_P, C_V இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதம்

TdS சமன்பாடுகள் பின்வரும் இரண்டைக் கருதுக.

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{.... (9.6)}$$

$$TdS = C_P\, dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad \text{...(9.7)}$$

மாரு என்ட்ரபியில் (S)

$$TdS = 0$$

எனவே சமன்பாடுகள் 9.6, 9.7 ஆகியன முறையே பின்வருவனவாகக் குறைகின்றன.

$$C_v dT = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dP$$

$$C_p dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

ஆகையால்

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p . dT}{C_v . dT}$$

$$= -\left[\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

சுற்று விதிபடி (cyclic rule) சதுர அடைப்பிற்குள் இருப்பன $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ க்கு சமம்.

$$\gamma = \frac{Cp}{Cv} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \qquad .... (9\text{-}18)$$

முதல், இரண்டாவது TdS சமன்பாடுகளை T ஆல் வகுப்பின் கிடைப்பன முறையே

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad ... (9.19)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad .... (9.20)$$

என்ட்ரபி என்பது அமைப்பின் சார்பலன் அல்லவா? எனவே சமன்பாடு 9.1 இதற்குப் பொருந்துகிறது. ஆகையால் சமன்பாடு 9.19ல் உள்ள $Cv/T = M$ என்றும்

$(\partial P/\partial T)_V = N$ என்றும் கொண்டால்

$$\left(\frac{\partial Cv}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \qquad .... (9.21)$$

இதுபோல் சமன்பாடு 9.20லிருந்து கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial Cp}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad ... (9.22)$$

முன்பு கண்டதுபோல்

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

இவற்றை சமன்பாடுகள் 9.21, 9.22 ஆகியவற்றில் பயன் படுத்தின் கிடைப்பன முறையே

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial \alpha\beta}{\partial T}\right)_V \quad \text{... (9.23)}$$

$$\left(\frac{\partial Cp}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial (V\alpha)}{\partial T}\right) \quad \text{.... (9.24)}$$

9.7 ஜூல் - தாம்சன் விளைவு

வெப்ப உள்ளுறை மாறு வகையில் (iso enthalpic conditions) இயல்பு வாயுக்களை நுண் துளைகள் வழியாக விரிவடையச் செய்தால் ஜூல் - தாம்சன் விளைவு ஏற்படுகிறது. அதாவது வாயுவின் வெப்பநிலை தாழ்கிறது. இதனைப் பகுதி 3.8ல் கண்டோம். இப்படிக் குளிர்தல் குறைந்த வெப்பநிலையில் நிகழ்கிறது. ஆனால் உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் குளிர்வதற்குப் பதில் வாயு சூடாகிறது. அதாவது ஜூல் - தாம்சன் விளைவு குறையளவு (negative) ஆகிறது. எனவே முதலில் ஜூல் - தாம்சன் விளைவிற்கான ஒரு சமன்பாடினைப் பெறுதல் நன்று. நாம் அறிந்தபடி

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$= \frac{Cp}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடின் படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

எனவே

$$dS = \frac{Cp}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \partial P$$

நாம் அறிந்தபடி

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$= TdS + VdP$$

இந்த சமன்பாடில் dS-க்கான சமன்பாடினைப் பிரதியிட்டால்

$$dH = T\left[\frac{Cp}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP\right] + VdP$$

மாரு வெப்ப உள்ளுறையில் dH = 0. எனவே

$$CpdT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - VdP$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$$

ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \quad .... (9.25)$$

வான்டர் வால் வாயு ஒன்றினைக் கருதின்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - a/V^2}$$

$$= \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^2}}$$

$$= \frac{R}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^2}}$$

$$= \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2}}$$

எனவே

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{RT}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2}} - V$$

$$= \frac{V-b}{1 - \frac{2a\,(V-b)}{RTV^2}} - V$$

$$\simeq (V-b)\left[1 + \frac{2a\,(V-b)}{RTV^2}\right] - V$$

$$= \frac{2a\,(V-b)^2}{RTV^2} - b$$

$$\simeq \frac{2a}{RT} - b \quad .. (9.26)$$

சமன்பாடு 9.26 ஐ சமன்பாடு 9.25 ல் பிரதியிட்டால்

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]$$

இதில் ஜூல்-தாம்சன் விளைவு $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ என்பது μ_{JT} என்று குறிக்கப்படுகிறது. ஆகையால்

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right]$$

எனவே ஒரு வாயுவின் வெப்ப ஏற்புத்திறனும் வான்டர் வால் மாறிலிகளின் மதிப்பும் தெரிந்தால் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் அந்த வாயு நுண்துளை வழியாக விரிவடைகை யில் ஏற்படும் ஜூல்- தாம்சன் விளைவைக் (μ_{JT}) கணக்கிடலாம். உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில்

$$\frac{2a}{RT} < b$$

எனவே μ குறையளவு (negative) குறைந்த வெப்ப நிலைகளில்

$$\frac{2a}{RT} > b$$

எனவே μ_{JT} மிகையளவு (positive) ஹைட்ரஜன் வாயுவைப் பொருத்தவரை மாறிலி a ன் மதிப்பு குறைவு. எனவே சாதாரண வெப்பநிலைகளிலும் $\frac{2a}{RT}$ ன் மதிப்பு மாறிலி b ன் மதிப்பை விடக் குறைவாக உள்ளது.

$$\frac{2a}{RT} < b$$

எனவே ஹைட்ரஜன் விரிவடைகையில் வெப்பநிலை உயர்கிறது.

ஒரு வாயுவைப் பொருத்தவரை அதன் μ மதிப்பு குறைந்த வெப்பநிலைகளில் மிகை மதிப்பாக (positive) உள்ளது உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் குறை மதிப்பாக (negative) உள்ளது. எனவே ஒரு வாயுவின் வெப்பநிலை உயர உயர, அது விரிவடைகையில் ஏற்படக்கூடிய ஜூல்-தாம்சன் விளைவு தொடர்ந்து குறைந்து, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் சுன்ன

மாகி, மேலும் குறைந்து குறை மதிப்பாக (negative) மாறுகிறது. இப்படி μ-ன் மதிப்பு சுன்னமாக எந்த வெப்பநிலையில் உள்ளதோ அந்த வெப்பநிலை அந்த வாயுவின் திருப்பு வெப்பநிலை (inversion temperature) எனப்படும். ஒவ்வொரு வாயுவிற்கும் ஒரு திருப்பு வெப்பநிலை உள்ளது. ஒரு வாயு அதன் திருப்பு வெப்பநிலையில் நுண்துளை வழியாக விரிவடையின் அதன் வெப்பநிலை குறைவதுமில்லை, மிகுவதுமில்லை. திருப்பு வெப்பநிலை Ti என்று குறிக்கப்படும். திருப்பு வெப்பநிலையில் $\mu_{JT} = 0$.

எனவே

$$\frac{2a}{RTi} - b = 0.$$

ஆகையால்

$$Ti = \frac{2a}{Rb} \qquad \dots (9.27)$$

திருப்பு வெப்பநிலையில் உள்ள படிநிலைகளை நிறைவு செய்யும் சமன்பாடுகளைப் பின்வருமாறு பெறலாம்.

வான்டர் வால் சமன்பாடு

$$(P + a/V^2)(V-b) = RT$$

அல்லது

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

இதனை வகையீடு செய்தால்

$$\left[P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - a/V^2 + \frac{2ab}{V^3}}$$

எனவே

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{RT}{P - a/V^2 + \frac{2ab}{V^3}} - V$$

$$= \frac{RT - PV + a/V - \dfrac{2ab}{V^2}}{P + a/V^2 + \dfrac{2ab}{V^3}}$$

$$= \frac{PV + a/V - Pb - \dfrac{ab}{V^2} - PV + a/V - \dfrac{2ab}{V^2}}{P + a/V^2 + \dfrac{2ab}{V^3}}$$

$$= \frac{-Pb + 2a/V - 3ab/V^2}{P - a/V^2 + \dfrac{2ab}{V^3}}$$

இதனை சமன்பாடு 9.25-ல் பிரதியிட்டால்

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H = \mu_{JT} = \frac{1}{C_p}\left\{\frac{-bP + P\dfrac{2a}{V} - \dfrac{3ab}{V^3}}{P - a/V^2 + \dfrac{2ab}{V^3}}\right\}$$

திருப்பு வெப்பநிலையில் $\mu = 0$. எனவே

$$-bP + \frac{2a}{V} - \frac{3ab}{V^2} = 0 \qquad \text{.... (9. 28)}$$

அல்லது

$$\frac{2a}{V} - \frac{3ab}{V^2} = bP$$

எனவே

$$P = \frac{1}{b}\left[\frac{2a}{V} - \frac{3ab}{V^2}\right]$$

$$= a/b\left[2/V - \frac{3b}{V^2}\right] \qquad \text{.... (9.29)}$$

சமன்பாடு 9.28யை $-\dfrac{PV^2}{b}$ ஆல் பெருக்கின்

$$P^2V^2 - \frac{2a}{b}PV + 3aP = 0$$

திருப்பு வெப்பநிலையில் $PV = RTi$. எனவே

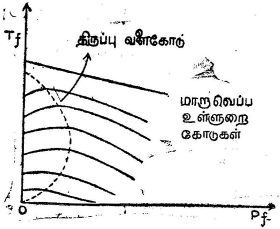
$$R^2 Ti^2 - \frac{2a}{b} RTi + 3a P = 0$$

அல்லது

$$T_i^2 - \frac{2a}{Rb} T_i + \frac{3aP}{R^2} = 0 \qquad ...(9.30)$$

சமன்பாடுகள் 9.29, 9.30 ஆகிய இரண்டையும் கருதின் திருப்பு வெப்பநிலைகள் பற்றிய பின்வரும் சில முக்கியமான முடிவுகள் முகிழ்கின்றன.

(1) சமன்பாடு 9.30 ஒரு நான்மடிச் சமன்பாடு (quadriatic equation). எனவே எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்புள்ள அழுத்தத்திற்கும் இரண்டு திருப்பு வெப்பநிலைகள் (Ti) இருக்கும். திருப்பு வெப்பநிலையை(Ti) அழுத்தத்திற்கு எதிராகக் கொண்டு வரைபடத்தில் குறிப்பின் ஒரு அதிபரவளை (parabolic curve) கிடைக்கும் (படம் 9.1). இந்த வளைவிற்கு (curve) உள்ளே இருக்கும். எந்த புள்ளியிலும் $\mu_{J.T}$ மிகையளவாகவும், வெளியே இருக்கும் எந்த புள்ளியிலும் $\mu_{J.T}$ குறைவு மதிப்பாகவும் இருக்கும்.

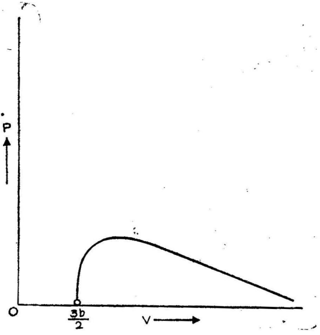


படம் 9-1.

(2) சமன்பாடு 9.29-ன் படி ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில் (P) உள்ள பருமனுக்கு (V) இரண்டு வேறுபட்ட மதிப்புகள் இருக்கவேண்டும். இவையே ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில் இரண்டு திருப்பு வெப்ப நிலைகளுக்குக் காரணம் ஆகும்.

வாயுவின் தொடக்க அழுத்தத்தின் (P) மதிப்பு சுன்னம் முதல் முடிவிலி (infinity) வரை எதுவாக வேண்டுமானாலும் இருக்கலாம். சமன்பாடு 9.29 குறிக்கும் அழுத்தத்தைப் பரும

னுக்கு எதிராக வரைபடத்தில் குறிப்பின் படம் 9.2 ல் உள்ள வரைகோடு கிடைக்கிறது.



படம். 9.2

எனவே சமன்பாடு 9.30 ன் படி P என்பது $V = \alpha$ $V = 3b/a^2$ என்ற எல்லைகளுக்கு இடையே மட்டுமே மிகை மதிப்பாக இருக்கும். இச்சமன்பாடினை வான்டர் வால் சமன்பாடில் அழுத்தத்திற்குப் பதிலாக பிரதியிட்டால்,

$$\left[\frac{a}{b}\left(\frac{2}{V} - \frac{3b}{V^2}\right)\right](V - b) = RTi$$

அல்லது

$$RTi = \frac{2a}{b}\left[1 - \frac{b}{V}\right]^2 \quad \text{.... (9.31)}$$

இச்சமன்பாடில் V க்கான மதிப்புகளைப் பிரதியிட்டால் Ti ன் எல்லை மதிப்புகளை (limiting values) பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

(1) $V = \alpha$ என்றால்

$$RTi = \frac{2a}{b}\left[1 - \frac{b}{\alpha}\right]^2$$

$$= \frac{2a}{b}$$

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

(2) $V = \frac{3b}{2}$ என்றால்

$$RTi = \frac{2a}{b}\left[1 - \frac{2b}{3b}\right]^2$$

$$= \frac{2a}{b}\left[1 - \frac{2}{3}\right]^2$$

$$= \frac{2a}{9b}$$

எனவே

$$Ti = \frac{2a}{9Rb}$$

அழுத்தம் (P) = 0 ஆக இருக்கும்போது Ti மதிப்புகளின் எல்லை மதிப்புகள் 2a/Rb, 2a/9Rb ஆகும். மற்ற அழுத்தங்களிலும் இரண்டு திருப்பு வெப்பநிலைகள் இருக்கும். குறைந்த திருப்பு வெப்பநிலையில் ஜூல்-தாம்சனின் விளைவு சூடாதலில் இருந்து குளிர்தலுக்கு மாறும். ஆனால் உயர்ந்த திருப்பு வெப்பநிலைகளில் இந்த விளைவு குளிர்தலில் இருந்து சூடாதலுக்கு மாறும்.

சமன்பாடு 9.29ன் படி.

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{a}{b}\left[\frac{6b}{V^3} - \frac{2}{V^2}\right]$$

இதில் $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ என்று கொண்டால, எந்த மீப்பெரு

அழுத்தத்தில் (maximum pressure) திருப்பம் (inversion) நிகழுமோ அந்த அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

இப்படிக் கிடைப்பது

$$V = 3b$$

இதனை சமன்பாடு 9.29-ல் பிரதியிட்டால்

$$P = \frac{a}{3b^2}$$

இந்த அழுத்தத்திற்குக் (P) குறைந்த அழுத்தங்களில் குளிர்ச்சி விளைவு ஏற்படும். மிகுந்த அழுத்தங்களில் சூடாதல் விளைவு ஏற்படும்.

9.8. கிளேபிரான் சமன்பாடு

உறைதல், ஆவியாதல் போன்ற பொருள்களின் நிலைமை (phase) மாற்றங்களைப் பற்றிய ஆய்வுகளிலும் வெப்ப இயக்க வியல் தொடர்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக ஒரு நீர்மம் ஆவியாகும்போது அதன் அழுத்தம் வெப்பநிலையைப் பொருத்து வேறுபடுதலைக் கருதுக. ஆவியாகும் நிகழ்ச்சியில் எந்த வெப்பநிலையிலும், எந்த அழுத்தத்திலும் நீர்மம், ஆவி ஆகியன இரண்டும் சமநிலையில் உள்ளன. எனவே சமநிலையைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$\text{நீர்மநிலை} \rightleftharpoons \text{ஆவிநிலை}$$

இதனைப் பொதுவாக பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$\text{நிலை } 1 \rightleftharpoons \text{நிலை } 2$$

அமைப்பு சமநிலையில் இருப்பதால்

$$\Delta G_{P,T} = G_2 - G_1 = 0$$

இப்போது வெப்பநிலை dT அளவிற்கு மாறுவதாகக் கொள்க. எனவே அமைப்பு சமநிலையில் அழுத்தம் dP அளவிற்கு மாற்றப்பட வேண்டும். இப்போதைய புதிய வெப்ப நிலை, அதாவது $T + dT = T^1$ என்க. இந்த வெப்பநிலையில்

$$\Delta G'_{P,T'} = G'_2 - G'_1 = 0$$

ஆகையால்

$$d(\Delta G) = d(G_2 - G_1) = 0$$

அதாவது

$$dG_2 = dG_1 \qquad \ldots (9.32)$$

சமன்பாடு 8.16ன்படி

$$dG = Vdp - SdT$$

எனவே

$$dG_1 = V_1dP - S_1dT$$

$$dG_2 = V_2dP - S_2dT$$

இதனுல் சமநிலையில் சமன்பாடு 9.32

$$V_2dP - S_2\,dT = V_1dP - S_1dT$$

அல்லது

$$V_2dP - V_1dP = S_2dT - S_1dT$$

$$\therefore\ (V_2 - V_1)\,dP = (S_2 - S_1)dT$$

$$\therefore\ \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

$$= \Delta S \big/ \Delta V \qquad \ldots(9.33)$$

மாரு அழுத்தத்தில் நிகழும் ஒரு செயல் முறையில் நிலவும் சமநிலையில்

$$\Delta S = \int \frac{qP}{T}$$

$$= \frac{1}{T}\int qP$$

$$= \frac{\Delta H}{T}$$

எனவே இதனைச் சமன்பாடு 9.33 ல் பிரதியிட்டால்

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\Delta V)} \qquad \ldots\ (9.34)$$

இது பொதுவாக கிளேபிரான் சமன்பாடு எனப்படும். இது நிலைமைச் சமநிலையின் வெப்பநிலை அழுத்தம் ஆகியவற்றில் ஏற்படும் மாற்றல்களுக்கு இடையயோன தொடர்பினைத் தரு கிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி, ஏதேனும் ஒரு வெப்பநிலையில் நிகழ்த்தப்படும் ஆய்விலிருந்து dP/dT மதிப்பு தெரிந்தால் அந்த வெப்பநிலையில் ஏற்படும் ஆவியாதல் வெப்பத்தைக் (heat of vapourisation) கணக்கிடலாம். மாருக ஆவியாதலின்

உள்ளுறை வெப்பம் தெரிந்தால் dP/dT மதிப்பை, அதாவது அந்த வெப்பநிலையில் வெப்பநிலையைப் பொருத்து ஆவி அழுத்தம் வேறுபடுதலைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு :

$$\underset{\text{எண்முகம்}}{S} \longrightarrow \underset{\text{ஊசி}}{S}$$

என்ற மாற்றத்தின் வெப்பம் மாற்றம் நிகழும் 95.5°C வெப்பநிலையில் 88 கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$ எடை ஆகும். அழுத்தம் 26.4 வளி அழுத்தம் அளவு உயர்ந்தபோது மாற்றத்தின் வெப்பநிலை 1°C அளவு உயர்ந்தது. 3.2 கிராம் அளவுள்ள எண்முக கந்தகம் ஊசி கந்தகமாக மாறுகையில் பருமனில் ஏற்படும் மாற்றம் எவ்வளவு?

தீர்வு :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\triangle H}{T\,(V_2 - V_1)}$$

இதில்

$\triangle H$ = வெப்ப மாற்றம் = 88 கலோரி = 88 × 41.29 மிலி—வளி அழுத்தம். கிராம் அணு எடை$^{-1}$

T = மாற்றத்தின் வெப்பநிலை = 95.5°C = 368.5°K

dP = அழுத்த மாற்றம் = 26.1 வளி அழுத்தம்

dT = வெப்பநிலை மாற்றம் = 1°K

எனவே

$$\frac{26.1}{1} = \frac{88 \times 41.29}{368.5\,(V_2 - V_1)}$$

$$\therefore (V_2 - V_1) = \frac{88 \times 41.29}{26.1 \times 368.5}$$

$$= 0.3735 \text{ மிலி. கிராம் அணுஎடை}^{-1}$$

3.2 கி. கந்தகம் = 0.1 கிராம் அணு எடை

$\therefore$ 0.1 கிராம் அணுஎடை மாறுகையில் $(V_2 - V_1)$ = 0.03735 மிலி.

9.9. கிளாசியஸ் - கிளேபிரான் சமன்பாடு

கிளேபிரான் சமன்பாடு நிலைமை மாற்றம் அனைத்திற்கும் பொருந்துகிறது. இதனை நீர்மம், ஆவி ஆகிய இரண்டிற்கும்

இடையேயான சமநிலைக்குப் பயன்படுத்தி குறைப்பித்து ஒரு எளிய, வசதியான சமன்பாடினைப் பெறலாம். எடுத்துக் காட்டாக பின்வரும் சமநிலை

நீர்மம் ⇌ ஆவி

இதனை பின்வருமாறு குறிப்போம்.

நிலை 1 ⇌ நிலை 2

பொதுவாக ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள வாயுவின் பருமன் அதே எடையுள்ள நீர்மத்தின் பருமனைவிட மிக மிக அதிகம். இதனால் நீர்மத்தின் பருமன் தள்ளத் தக்கது ஆகும். எனவே கிளேபிரான் சமன்பாடு பின் வருவதாகிறது.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\triangle H}{TV_2} \quad \text{.... (9.35)}$$

நிலைமாறு வெப்பநிலையைவிட மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலைகளின் ஒரு நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தம் குறைவாகும். எனவே ஆவி நல்லியல் வாயு போன்று செயல்படுவதாகக் கொள்ளலாம். இதனால்

$$PV = RT$$

$$V = RT/P$$

இதனை சமன்பாடு 9.35-ல் பிரதியிட்டால்

$$dp/dT = \frac{(\triangle H)P}{T.\ RT}$$

$$= \frac{(\triangle H)P}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} \times \frac{1}{P} = \frac{\triangle H}{RT^2}$$

அல்லது

$$\frac{dP}{P} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{\triangle H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\triangle H}{RT^2} \quad \text{... (9.36)}$$

பல பொருள்களின் ஆவியாதல் வெப்பம் குறுகிய வெப்பநிலை வீச்சில் மாறுது உள்ளன. எனவே சமன்பாடு 9.36 ஐ பின் வருமாறு தொகுக்கலாம்.

$$d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$= -\frac{\Delta H}{R} . d\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{... (9.37)}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad \text{.... (9.38)}$$

அல்லது

$$\log P = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{மாறிலி} \quad \text{.... (9.39)}$$

சமன்பாடுகள் 9.36, 9.37, 9.38, 9.39 ஆகியன ஒவ்வொன்றும் கிளாசியஸ்-கிளேபிரான் சமன்பாடு (Clausius - Clapeyron equation) என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

கிளாசியஸ் - கிளேபிரான் சமன்பாடு dP/dT மதிப்பு தெரிந்தால் ΔH மதிப்பினைக் கணக்கிடவும், ΔH மதிப்பு தெரிந்தால் dP/dT மதிப்பினைக் கணக்கிடவும் பயன்படுகிறது. மேலும் இது ஆவியாதலின் வெப்பமும், ஒரு ஆவி அழுத்தமும் தெரிந்தால் மற்றொரு வெப்பநிலையில் நீர்மத்தின் ஆவி அழுத்தத்தைக் கணக்கிடவும் பயன்படுகிறது.

மாதிரிக் கணக்குகள் :

(1) 95°C, 100°C ஆகிய வெப்பநிலைகளில் நீரின் ஆவி அழுத்தங்கள் முறையே 634மிமீ, 760மிமீ எனின், இந்த வெப்ப நிலைகளுக்கு இடையே ஒரு கிராம் நீர் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் எவ்வளவு?

தீர்வு

கிளாசியஸ்-கிளேபிரான் சமன்பாடு

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$= \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\therefore 2.303 \log P_2/P_1 = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

இதில் P_1, P_2 என்பன T_1, T_2 வெப்பநிலைகளில் ஆவி அழுத்தங்கள். நீர் ஆவியாகும் நிகழ்ச்சியில் $\Delta H = L_e$ அதாவது நீர் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பத்திற்கு சமம். எனவே

$$P_1 = 634 \text{ மிமீ Hg}$$

$$P_2 = 760 \text{ மிமீ Hg}$$

$$T_1 = 95 + 273 = 368°K$$

$$T_2 = 100 + 273 = 373°K$$

$$\therefore 2.303 \log \frac{760}{634} = \frac{L_e}{1.987}\left[\frac{373-368}{368 \times 373}\right]$$

$$\therefore L_e = 9886 \text{ கலோரி மோல்}^{-1}$$

$$= \frac{9886}{18} \text{ கலோரி கிராம்}^{-1}$$

$$= 549.2 \text{ கலோரி கிராம்}^{-1}$$

(2) நீர் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் 536 கலோரி. கிராம்$^{-1}$ எனின் நீர் 99°C வெப்பநிலையில் கொதிக்கும்போது அதன் ஆவி அழுத்தம் எவ்வளவாக இருக்கும்?

தீர்வு :

கிளாசியஸ் - கிளேபிரான் சமன்பாடு

$$\ln (P_2/P_1) = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

இதில்

P_2 = 99°Cல் நீரின் ஆவி அழுத்தம் = ?

P_1 = 100°Cல் நீரின் ஆவி அழுத்தம்

= 760மிமீ

$$T_2 = 99°C = 99 + 273 = 372°K$$

$$T_1 = 100°C = 100 + 273 = 373°K$$

$$\Delta H = Le = 536 \text{ கலோரி கிராம்}^{-1}.$$

$$= 536 \times 18 \text{ கலோரி. மோல்}^{-1},$$

$$\therefore \quad 2.303 \log \frac{P_2}{760} = \frac{536 \times 18}{1.987} \left[\frac{372-373}{373 \times 372} \right]$$

$$= - \frac{536 \times 18 \times 1}{1.987 \times 372 \times 373}$$

$$\therefore \quad \log P_2 - \log 760 = - \frac{536 \times 18 \times 1}{1.987 \times 372 \times 373 \times 2.303}$$

$$\therefore \quad \log P_2 = \log 760 - \frac{536 \times 18 \times 1}{1.987 \times 372 \times 373 \times 2.303}$$

$$= 2.8808 - 0.0159$$

$$= 1.8659.$$

$\therefore$ 1.8659 ன் எதிர் மடக்கை = 734.3

$\therefore \quad P_2 = 734.3$ மிமீ

10. வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி

10-1 அறிமுகம்

படித்தர நிலையில் உள்ள முறையே a மோல், b மோல் அளவுள்ள A, B ஆகிய வினைபடு பொருள்கள் ஈடுபடும் ஒரு வினையைக் கருதுக. இந்த வினையில் படித்தர நிலையிலுள்ள முறையே c மோல், d மோல் அளவுள்ள C, D ஆகிய வினைவிளை பொருள்கள் உருவாவதாகவும், வினை மாறு வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் நிகழ்வதாகவும் கொள்க.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

இந்த வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் (standard free energy change) ΔG° என்க. இது வினையின் சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant) K-யுடன் பின்வரும் வகையில் தொடர்புடையது.

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K$$

எனவே வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றலைக் கணக்கிடின் வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடலாம் என்பது தெளிவாகும்.

வினைபடு பொருள்களும், வினை விளைபொருள்களும் படித்தர நிலையில் இல்லாது ஏதேனும் வேறு வேறு நிலைகளில் இருப்பின் வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைப் பின்வரும் சமன்பாடிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

இதில் [A], [B], [C], [D] என்பன முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் மோலார் செறிவுகள் (molar concentrations) அல்லது

பகுதி அழுத்தங்கள் (partial pressures) ஆகும். இந்த சமன்பாடினையும், இதற்கு முந்திய சமன்பாடினையும் இணைப்பின்

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

இதனால் ஏதேனும் வேறு வேறு நிலைகளில் இருக்கும் வினைபடு பொருள்களும், வினைவினை பொருள்களும் இடம்பெறும் ஒரு வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தை (ΔG) அளக்க முடிந்தால், அதிலிருந்து அந்த வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தையும் (ΔG°), சமநிலை மாறிலியையும் (K) கணக்கிடல் கூடும். இதுபோல் ஒரு வினையின் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல், சமநிலை மாறிலி ஆகியவற்றின் மதிப்புகளிலிருந்து வேண்டும் எந்த நிலையிலும் வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடல் கூடும்.

ஒரு வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் அவ்வினையின் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், என்ட்ரபி மாற்றம் ஆகியவற்றுடன் பின்வரும் வகைகளில் தொடர்புடையது.

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

எனவே மாறு வெப்பநிலையில் நிகழும் ஒரு வினையின் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், என்ட்ரபி மாற்றம் ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை அளப்பின் அல்லது கணக்கிடின் அவற்றிலிருந்து விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடல் கூடும். இவற்றில் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தை ஆய்வின் வழியாகத் தீர்மானிக்கலாம். இதுபற்றி முதல்விதி பற்றிய அத்தியாயத்தில் கண்டுள்ளோம். மற்றொரு அளவினதாகிய என்ட்ரபி மாற்றத்தை நேரடியாக தீர்மானிக்க முடிவதில்லை. இதனைத் தீர்மானிப்பதற்கான வழிமுறையை இரண்டாம் விதி தருவதில்லை. இக் குறைபாடினை வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி களைகிறது. இவ்விதி எளிதில் அளந்து தீர்மானிக்கப்படக் கூடிய வெப்ப அளவுகளில் இருந்து என்ட்ரபி மாற்றத்தை (ΔS) கணக்கிடுவதற்கான வழிமுறையைத் தருகிறது.

10.2 மூன்றும் விதியின் தோற்றம்

(அ) ரிச்சர்ட்ஸ் ஆய்வுகள்:

1902-ஆம் ஆண்டு ரிச்சர்ட்ஸ் (Richards) என்பவர் மின் வேதியியல் ஆய்வுகள் சிலவற்றை நிகழ்த்தினார். அவற்றின் மூலம் மின் பகுப்புக் கலன்களில் (electro-chemical cells) நிகழும்

வேதி மாற்றங்கள் பற்றி ஆராய்ந்தார். அப்போது ஒரு வினையின் வெப்பநிலை குறையக் குறைய அவ்வினையின் ΔG, ΔH மதிப்புகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடு விரைந்து குறைவதையும் வெப்பநிலை சார்பிலா சுன்னமாகக் (absolute zero) குறைகையில் அவை ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருப்பதையும் கண்டு வெளியிட்டார். அவரின் முடிவினை கணித வடிவில் குறிப்பிடின்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \Delta G = \Delta H \qquad \dots (10.1)$$

ஆனால் சமன்பாடு 8.30 ன் படி

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

எனவே

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad \dots (10.2)$$

அதாவது சார்பிலா சுன்ன வெப்பநிலையில் $(T = 0^\circ K)$ $\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ ன் மதிப்பு சுன்னமாக இருப்பினும் அல்லது ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்புள்ளதாக இருப்பினும்

$$T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0$$

(ஆ) நர்ன்ஸ்டின் வெப்பத் தேற்றம் :

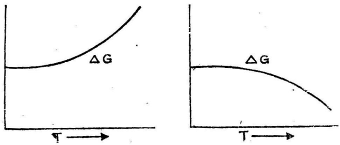
1906-ஆம் ஆண்டு நர்ன்ஸ்ட் (Nernst) என்பவர் தனது ஆராய்ச்சிகளின் முடிவாக ஒரு தேற்றத்தை வெளியிட்டார். அது அவர் பெயராலேயே நர்ன்ஸ்டின் வெப்பத் தேற்றம் (Nernst heat theorm) என்று அழைக்கப்படுகிறது. அதன்படி ஒரு நெருங்கிய அமைப்பில் (condensed system), சார்பிலா சுன்ன வெப்பநிலைக்குப் பக்கத்திலுள்ள வெப்பநிலைகளில் நிகழும் ஒரு செயல்முறையைக் கருதின் அதற்கான

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$$

அதாவது

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0 \qquad \dots (10.3)$$

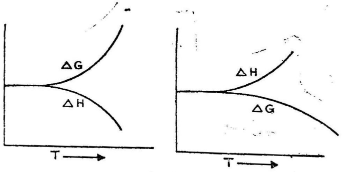
வெப்பநிலையைப் பொறுத்து ஒரு வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தின் மதிப்பு வேறுபடுதலை வரைபடத்தில் குறிப்பின் படம் 10.1ல் காணப்படுவது போன்ற வரைகோடுகள் கிடைக்கும். இவை ஒரு வினையின் வெப்பநிலை குறையக் குறைய அதன் ΔG மதிப்பு மிகும் அல்லது குறையும் என்பதையும், மிகமிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் ΔGன் மதிப்பு ஒரு மாறாத அளவினதாக மாறும் என்பதையும் குறிக்கின்றன.



படம் 10.1.

ரிச்சர்ட்ஸ் வெளியிட்ட முடிவில் நர்ன்ஸ்ட் மேலும் ஒரு திருத்தம் செய்தார். இதன்படி சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் மட்டும் ஒரு வினையில் ΔG, ΔH மதிப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருப்பதில்லை. மாறுகச் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலைக்கு அண்மையில் உள்ள வெப்பநிலைகளிலும் அவை சமமாக இருக்கும்.

வெப்பநிலையைப் பொறுத்து ஒரு வினையின் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம், வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் வேறுபடுதலை வரைபடத்தில் குறிப்பின் படம் 10.2ல் காணப்படுவது போன்ற வரைகோடுகள் கிடைக்கும்.



படம் 10.2.

இவற்றிலிருந்து பின்வரும் முடிவு முகிழும்.

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0 \qquad \text{....(10.4)}$$

இவற்றிலிருந்து மேலும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து ஒரு வினையின் ΔG மதிப்புக் குறைந்தால் ΔH மதிப்பு மிகும் என்பதும், ΔG மதிப்பு மிகுந்தால் அதன் ΔH மதிப்புக் குறையும் என்பதும் தெளிவாகின்றன.

நர்ன்ஸ்டின் இரண்டு முடிவுகளையும் தொகுத்து எழுதின்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$$

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0$$

இவை இரண்டும் நர்ன்ஸ்டின் வெப்பத் தேற்றத்தின் கணித வடிவங்கள் ஆகும். இவற்றினால் ஏற்படும் விளைவுகள் ஏராளம். அவற்றைக் கீழே காணலாம்.

(1) கிர்ச்சாப் சமன்பாட்டின்படி

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = C_2 - C_1$$

இவற்றில் C_1, C_2 என்பன முறையே தொடக்க, இறுதி நிலைகளில் அமைப்பின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் (heat capacities) ஆகும். இதனைச் சமன்பாடு 10.4உடன் ஒப்பிடின்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \Delta C_p = 0$$

ஆகையால்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad C_2 = C_1$$

இதிலிருந்து சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலைக்கு அருகில் நிகழும் மாற்றங்கள் அனைத்திலும் வெப்ப ஏற்புத்திறன் மாறாது இருக்கும் என்பது தெளிவாகிறது.

மாறா அழுத்தத்தில் வெப்ப ஏற்புத்திறனை வெப்ப நிலையைப் பயன்படுத்திச் சமன்பாடு 3.25a தருவதைக் கண்டோம். அச் சமன்பாட்டின்படி

$$C_1 = a_1 + b_1T + c_1T^2 + d_1T^3 + \dots\dots$$

$$C_2 = a_2 + b_2T + c_2T^2 + d_2T^3 + \dots\dots$$

எனவே

$$\Delta C_p = C_2 - C_1$$
$$= \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \dots$$

இதனால் வெப்பநிலை சார்பிலாச் சுன்னமாக இருக்கும்போது $\Delta C_p = 0$ எனவே

$$\Delta C_p = \alpha + 0 + 0 + 0 + \dots \dots$$
$$= 0$$

ஆகையால்

$$\alpha = 0$$

இதனால்

$$\Delta C_p = \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \dots \quad \dots (10.5)$$

இதில் இடம் பெறும் β, γ, δ போன்ற மாறிலிகளின் மதிப்பைப் பல்வேறு வெப்பநிலைகளில் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களை வெப்ப அளவீடுகளிலிருந்து கணக்கிட்டுத் தீர்மானித்து, அவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

சமன்பாடு 3.24ன்படி

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = \Delta C_p$$

இதில் சமன்பாடு 10.5 குறிக்கும் ΔC_pன் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \dots$$

அல்லது

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T (\beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots) dT$$

இதில் ΔH_0 என்பது சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் ஆகும். ஆகையால்

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \frac{\delta}{4} T^4 + \dots \quad (10.6)$$

இதனால் ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நிகழும் வினையின் $\triangle H$ மதிப்புத் தெரிந்தால் சமன்பாடு 10.5ஐப் பயன் படுத்தி அவ் வினையின் $\triangle H_0$ மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

(2) சமன்பாடு 8.16ன்படி

$$\triangle G = Vdp - SdT$$

மாறுத அழுத்தத்தில்

$$\frac{\partial(\triangle G)}{\partial T} = -\triangle S \qquad \ldots(10.7)$$

ஆனால் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலைக்கு அருகிலுள்ள வெப்பநிலைகளில்

$$\frac{\partial(\triangle G)}{\partial T} = 0 \qquad \ldots.(10.8)$$

எனவே

$$\lim_{T \to 0} \triangle S = 0$$

அதாவது

$$S_2 - S_1 = 0$$

எனவே

$$S_1 = S_2$$

இதனைச் சொற்களில் குறிப்பிடின் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்ப நிலைக்கு அருகிலுள்ள வெப்பநிலைகளில் நிகழும் செயல்முறை கள் அனைத்திலும் என்ட்ரபி மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை.

(3) சமன்பாடு 3.24-ன்படி

$$\left[\frac{\partial \triangle H}{\partial T}\right]_p = \triangle C_p$$

எனவே

$$\frac{\partial \triangle S}{\partial T} = \frac{\triangle C_p}{T}$$

அல்லது

$$\triangle S = \int \frac{\triangle C_p}{T}\, dT + \text{மாறிலி}$$

எல்லை $T \longrightarrow 0$ல்

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta C_p = 0$$

மேலும்

$$\frac{\Delta C_p}{T} = 0$$

ஆகையால்

மாறிலி $= 0$

எனவே

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad .... (10.9)$$

சமன்பாடு 10.5 ஐ இச் சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்

$$\Delta S = \int \left(\frac{\beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + ...}{T} \right) dT$$

$$= \beta T + \frac{\gamma T^2}{2} + \frac{\delta T^3}{3} + ... \quad ... (10.10)$$

சமன்பாடுகள் 8.30, 10.7, 10.9 ஆகியவற்றிலிருந்து கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின் பின்வரும் வடிவங்களைப் பெறலாம்.

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad ... (10.11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad .... (10.12)$$

சமன்பாடு 10.11ல் சமன்பாடு 10.10 குறிக்கும் ΔSன் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்

$$\Delta G = \Delta H - T \left[\beta T + \frac{\gamma T^2}{2} + \frac{\delta T^3}{3} + ... \right]$$

$$= \left[\Delta H_0 + \frac{\beta T^2}{2} + \frac{\gamma T^3}{3} + \frac{\delta T^4}{4} + ... \right]$$

$$- \left[\beta T^2 + \frac{\gamma T^3}{2} + \frac{\delta T^4}{3} + ... \right]$$

அல்லது

$$\Delta G = \Delta H_o - \frac{\beta T^2}{2} - \frac{\gamma T^3}{6} - \frac{\delta T^4}{12} \quad \ldots (10.13)$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தித் திண்மங்கள் ஈடுபடும் செயல்முறைகளில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றங்களை வெப்ப அளவீடுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

(இ) பிளாங்கின் விதி

நர்ன்ஸ்ட் வெப்பத் தேற்றத்தின்படி

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \Delta C_p = 0$$

அதாவது சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் பொருள்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும்.

குவாண்டம் கொள்கையின்படி மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் ஒரு பொருளின் C_p மதிப்பு வெப்பநிலை குறையக் குறையக் குறைந்து இறுதியில் மறையும். அதாவது

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad C_p = 0$$

இது ஆய்வின் முடிவுகளையும் ஒத்துள்ளது. எனவே மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் C_p/T மதிப்புச் சுன்னமாக அல்லது மிகை மதிப்புடையதாக இருக்கும்.

வெப்பநிலை குறைவதைப் பொறுத்து என்ட்ரபி மாற்றமும் வேறுபடுகிறது. இதனைப் பின்வரும் சமன்பாடு தருகிறது.

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

அல்லது

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

அதாவது

$$S - S_o = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad \ldots (10.13a)$$

இதில் C_p/T ஏதேனும் மதிப்புடையது ஆதலின் $S-S_o$ என்பது மிகை மதிப்பு உடையதாக இருக்க வேண்டும் எனலாம்.

அதாவது

$$S > S_0.$$

இதனை வேறுவிதமாகக் குறிப்பிடின் ஒரு பொருளின் என்ட்ரபி மதிப்பு எந்த வெப்பநிலையிலும் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் இருப்பதைவிட அதிகமாக இருக்கும். இந்த அடிப்படையில் 1912ஆம் ஆண்டு பிளாங் தனது முடிவினை ஒரு விதியாக வெளியிட்டார். அது பின்வருமாறு:

'சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் ஒரு திண்மம் அல்லது நீர்மத்தின் என்ட்ரபி மதிப்புச் சுன்னம்.'

(ஈ) லூயிஸ்-ரண்டால் கூற்று

லூயிஸ் (Lewis), கிப்சன் (Gibson) ஆகிய இருவருங்கூடக் கரைசல்களின் என்ட்ரபி மதிப்புச்சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையிலும் மிகைமதிப்பாக இருப்பதைச் சுட்டிக் காட்டினர். மேலும் இவர்கள் கண்ணாடி போன்ற அதிமிகையாகக் குளிர்ந்த நீர்மங்கள் ஒரே தனிமத்தால் ஆனவை ஆயினும் அவற்றின் என்ட்ரபி மதிப்புச் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையிலும் மிகை மதிப்பாக இருப்பதை அறிந்து வெளியிட்டனர். இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டு லூயிஸ் (Lewis), ரண்டால் (Randall) ஆகிய இருவரும் ஒரு விதியினை வெளியிட்டனர். இது வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதி எனப்படுகிறது. அது பின்வருமாறு:

"ஏதேனும் படிக வடிவங்களில் இருக்கும் தனிமங்கள் ஒவ்வொன்றின் என்ட்ரபி மதிப்பும் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் சுன்னம் என்று கொண்டால் ஒவ்வொரு பொருளின் என்ட்ரபியும் மிகை மதிப்பு (finite positive) உடையதாக இருக்கும். ஆனால் அது சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலைகளில் சுன்னமாகக் குறையலாம். உண்மையில் தூய படிக வடிவுடைய பொருள்களின் என்ட்ரபி சுன்னமாக இருக்கும்.

10.3 மூன்றும் விதியின் விளைவுகள்

நர்ன்ஸ்ட் வெப்பத் தேற்றத்தில் இருந்த வருவிக்க முடியாத பல பொதுவான முடிவுகளை நாம் மூன்றும் விதியிலிருந்து வருவிக்கலாம். அவற்றில் சிலவற்றைக் காண்போம்.

(அ) G, H ஆகியவற்றின் சமானம் :

விடுபடும் ஆற்றலுக்கான வரையறை

$$G = H - TS$$

மூன்றும் விதியைப் பயன்படுத்தின் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில்

$$G_0^o = H_0^o - TS_0^o$$

அல்லது

$$G_0^o = H_0^o$$

இதுபோல் வெளியேற்று ஆற்றலுக்கான வரையறை

$$A = E - TS$$

மூன்றும் விதியைப் பயன்படுத்தின் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில்

$$A_0^o = E_0^o - TS_0^o$$

அல்லது

$$A_0^o = E_0^o$$

(ஆ) வேதி மாற்றத்தின் $\triangle C_p$ மதிப்பு

சமன்பாடு 8.30 ன் படி

$$\triangle G = \triangle H + T\left(\frac{\partial \triangle G}{\partial T}\right)_p$$

சமன்பாடு 10.2 ன் படி

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad T\left(\frac{\partial \triangle G}{\partial T}\right)_p = 0$$

இதனைச் சமன்பாடு 8.30 ல் பிரதியிட்டுக் கருதின்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \left(\frac{\partial \triangle G}{\partial T}\right)_p = \underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\triangle G - \triangle H}{T} = 0 \qquad \dots (10.14)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் இடம்பெறும் $\triangle G$, $\triangle H$, T ஆகியன சுன்னத்தை அணுகுவதால்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\triangle G - \triangle H}{T}$$

என்பது ஒரு தீர்மானிக்க முடியாத வடிவம் (indeterminate form) என்பது தெளிவாகிறது. இதற்குத் தீர்வுகாண மாறிலி T யைப் பொறுத்து முறையே பகுதி, தொகுதி ஆகியவற்றை வகையீட்டிட வேண்டும். இப்படிச் செய்தால் சமன்பாடு 10.14லிருந்து பின்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கும்.

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p}{1} = 0 \quad \dots (10.15)$$

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$$

$$= \underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \Delta C_p \quad \dots (10.16)$$

சமன்பாடு 10.2ஐப் பயன்படுத்தின்

$$\underset{T \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \Delta C_p = 0$$

பல்வேறு ஆராய்ச்சியாளர்கள் வெப்பநிலை சார்பிலாச் சுன்னத்தை அணுகும்போது ΔC_p மதிப்பு சுன்னத்தை அணுகுவதைக் காட்டியுள்ளனர்.

(இ) C_p, C_v ஆகியவற்றின் எல்லை மதிப்புகள் :

மாரு அழுத்தத்தில்

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

தொகுப்பின்

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + S_0$$

இதில் S_0 என்பது மாறிலி.

மூன்றும் விதி Sன் மதிப்பு அனைத்து வெப்பநிலைகளிலும் மிகைமதிப்பு (finite) என்று குறிப்பிடுகிறது. இதன் பொருள் என்ன? சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் ($T = 0$) C_p மதிப்புச் சுன்னமாக இருக்க வேண்டும் என்பதாகும். இப்படி இல்லாவிட்டால் 0°K வெப்ப நிலையில் Sன் மதிப்பு மிகை மதிப்பு (finite) ஆக இருக்க முடியாது.

ஆகையால்

$$\lim_{T \to 0} C_p = 0$$

இதுபோல் மாருப் பருமனில்

$$\lim_{T \to 0} C_v = 0$$

(ஈ) அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் வெப்பக் குணகங்கள்:

சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலைக்கு அருகிலுள்ள வெப்பநிலைகளில் ஓர் அமைப்பின் அழுத்தத்தில் ஏற்படும் சிறிதளவு மாற்றத்திஞல் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைப் பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$\triangle S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

ஆஞல் 0°K வெப்பநிலையில் $\triangle S = 0$. ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0$$

மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டின்படி

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

ஆகையால்

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

இதுபோல் அமைப்பின் பருமனில் ஏற்படும் சிறிதளவு மாற்றத்திஞல் ஏற்படும் என்ட்ரபி மாற்றத்தைப் பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.

$$\triangle S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

எனவே 0°Kல்

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

மாக்ஸ்வெல் சமன்பாட்டின்படி

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

ஆகையால்

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

எனவே சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் அழுத்தக் குணகம் (pressure coefficient), பருமக் குணகம் (volume coefficient) ஆகிய இரண்டின் மதிப்பும் சுன்னம் ஆகும்.

10.4. சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்புகளைத் தீர்மானித்தல்

சமன்பாடு 10.13aன்படி மாரு அழுத்தத்தில்

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT$$

மூன்றும் விதிப்படி, தூய, ஒழுங்கான, படிகப்பொருளின் என்ட்ரபி மதிப்பு சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் சுன்னம். அதாவது $S_0 = 0$. எனவே

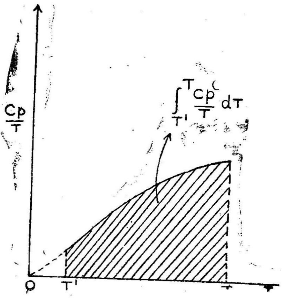
$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT \quad \dots (10.17)$$

இதனுல் ஓர் அமைப்பின் வெப்ப ஏற்புத்திறனைப் பல்வேறு வெப்பநிலைகளிலும், இயன்ற அளவிற்கு மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலும் (T′) ஆய்வின் மூலம் அளந்து, அந்த அளவுகளை வரைபடத்தில் குறித்துப் படம் 10.3 குறிக்கும் வரைபடத்தைப் பெறுதல் கூடும். இதனுல் சமன்பாடு 10.17ப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$S = \int_0^{T'} \frac{C_p}{T}\, dT + \int_{T'}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT \quad \dots (10.18)$$

இதில் உள்ள இரண்டாவது தொகுப்பின் மதிப்பினை வரை படத் தொகுப்பிலிருந்து (graphical integral) தீர்மானிக்கலாம். அதாவது வரைபடம் 10-3ல் உள்ள நிழலிட்ட பகுதியை அளந்து அறியலாம். இது நிழலிட்ட பகுதிக்குச் சமம். முதல்

தொகுப்பின் மதிப்பினை டிபை சமன்பாட்டினைப் (Debye's equation) பயன்படுத்தி அறியலாம்.



படம் 10.3.

$$C_p = aT^3$$

ஆகையால்

$$\int_0^{T'} \frac{C_p}{T}\, dT = \int_0^{T'} aT^2 dT = \left[\frac{a}{3} T^3\right]_0^T$$

$$= \frac{aT^3}{3} = \frac{C_p}{3} \qquad \text{.... (10.19)}$$

அதாவது T' வெப்பநிலைக்குக் கீழ் என்ட்ரபியின் மதிப்பு T' வெப்ப நிலையில் அமைப்பின் வெப்ப ஏற்புத் திறனின் மதிப்பில் 1/3 அளவிற்குச் சமம். எனவே சமன்பாடு 10.18 ஐப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$S = 1/3\, C_p\, (T') + \int_{T'}^{T} C_p d\, (\ln T) \qquad \text{... (10.20)}$$

இதுவரை கண்ட எடுத்துக்காட்டில் 0°K, T°K ஆகிய வெப்பநிலைகளுக்கு இடையில் நிலைமை மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை. எனினும் இதுபோன்றே நிலைமை மாற்றம் ஏற்படினும் என்ட்ரபி மதிப்பினைப் பெறுவதற்கான முறையினைப் பெறலாம்.

$$S = \int_0^{T'} C_p^{\text{திண்மம்}}\, d(\ln T) + \int_{T'}^{T} C_p^{\text{திண்மம்}}\, d(\ln T)$$

$$+ \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_p^{\text{நீர்மம்}}\, d(\ln T)$$

$$+ \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^{T} C_p^{\text{வாயு}}\, d(\ln T) \quad \ldots (10.21)$$

இதில்

T_f என்பது திண்மத்தின் உருகுநிலை.

T_b என்பது நீர்மத்தின் கொதிநிலை.

T' என்பது வெப்ப ஏற்புத்திறன் அளந்து காணக் கூடிய மிகக்குறைந்த வெப்பநிலை.

C_pதிண்மம் என்பது திண்மநிலையில் பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்

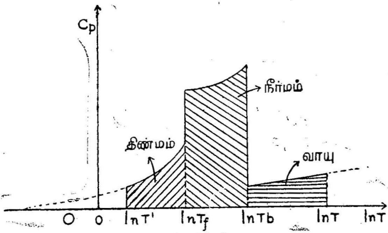
C_pநீர்மம் என்பது நீர்மநிலையில் பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்.

C_pவாயு என்பது வாயுநிலையில் பொருளின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்.

ΔH_f என்பது உருகுதலில் ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.

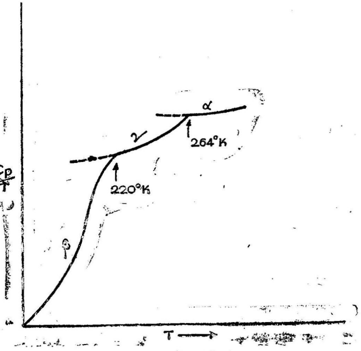
ΔH_v என்பது கொதித்தலில் ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.

சமன்பாடு 10.21ல் இடம்பெற்றுள்ள தொகுப்புகளை (integrals) C_p மதிப்புகளை ln T மதிப்புகளுக்கு எதிராக வரைபடத்தில் குறித்துப் பெறப்படும் வரைபடத்தில் (படம் 10.4) ஒவ்வொன்றிற்கும் ஆன பரப்பினை அளந்து அறியலாம்.



படம் 10-4.

எடுத்துக்காட்டாக 25°C வெப்பநிலையில் மெத்தில் அம்மோனியம் குளோரைடு (methyl ammonium chloride) திண்மத்தின் மோலார் என்ட்ரபியைத் தீர்மானிப்பதைக் கருதலாம். மெத்தில் அம்மோனியம் குளோரைடு 0°K, 298°K (25°C) வெப்பநிலைகளுக்கு இடையில் மூன்று வேறுபட்ட படிக



படம் 10-5.

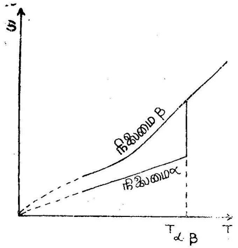
வடிவங்களில் நிலவுகிறது. அவை முறையே α, β, γ வடிவங்கள் எனலாம் (படம் 10.5).

	$\triangle S$
0°K – 12°K (டிபை கொள்கைப்படி)	0.067
12°K – 220°K (β வடிவம், வரைபடத்திலிருந்து)	22.326
நிலைமை மாற்றம் ($\beta \to \gamma$) 220°Kல்	1.929
220°K – 264°K (γ வடிவம், வரைபடத்திலிருந்து)	3.690
நிலைமை மாற்றம் ($\gamma \to \alpha$) 264°Kல்	2.547
264°K – 298°K (α வடிவம், வரைபடத்திலிருந்து)	2.555
மோலார் என்ட்ரபி (25°C-ல்)	33.114 கலோரி/டிகிரி.

இன்றைய கருவிகளைப் பயன்படுத்தி 1°K வெப்பநிலைவரை பொருள்களின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களைத் தீர்மானிக்கலாம்.

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நிலைமைகளில் நிலவும் பொருள்களின் மோலார் என்ட்ரபிகளின் மதிப்பு ஏதேனும் விரும்பும் வெப்ப நிலைகளில் தீர்மானிக்க முடிவதுபோல் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட புறவேற்றுமை வடிவங்களில் நிலவும் பொருள்களின் மோலார் என்ட்ரபிகளை விரும்பும் வெப்ப நிலைகளில் தீர்மானிக்கலாம். சான்றாக α, β என்னும் படிக வடிவங்களில் நிலவும் ஒரு பொருளைக் கருதலாம். α, β ஆகிய இரண்டும் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறும் வெப்பநிலை $T_{\alpha b}$ என்க. இந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ் β வடிவம் உறுதியற்ற சமநிலை (meta stable) உடையது. எனவே அதிக என்ட்ரபி உடையது. இதனைப் படம் 10.5ல் காணலாம். எனவே β வடிவத்தை விரைவாக $T_{\alpha b}$க்குக் கீழ் குளிரவைத்து உறுதியற்ற சமநிலையில் இருக்கும் β வடிவத்தைப் பெறலாம்.

மூன்றும் விதிக்கு ஏற்ப, இரண்டு வடிவங்களின் என்ட்ரபிகளும் சார்பிலாச் சுன்னத்தில் சுன்னமாக இருப்பின் $T_{\alpha\beta}$ வெப்பநிலைக்குச் சமமான அல்லது அதிக வெப்பநிலைகளில் β வடிவத்தின் என்ட்ரபி மதிப்பு α வடிவத்தைக் கருதி கணக்கிடப்பட்ட அல்லது βவடிவத்தைக் கருதி கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பிற்குச் சமமாக இருக்கும். α வடிவம் β வடிவமாக மாறும் மாற்றத்தின் மோலார் வெப்ப உள்ளுறையையும் (molar enthalpy) பல்வேறு வெப்பநிலைகளில் α, β வடிவங்களின் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களையும் அளந்து என்ட்ரபியைக் கண்டறியலாம். வரைபடத்திலுள்ள கோடுகளை நீட்டித்து



படம் 10-6

(படம் 10.5ல் புள்ளிக்கோடுகள்) அல்லது கணக்கிட்டு இயன்ற அளவிற்குக் குறைந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ் 0°K வரை உள்ள வெப்பநிலைகளில் என்ட்ரபிகளைக் கண்டறியலாம்.

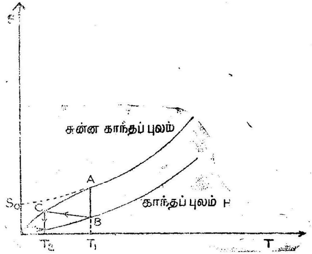
10.5 சார்பிலாச் சுன்னத்தை அடைய முடியாமை பற்றிய தத்துவம்

வெப்ப இயக்கவியலின் மூன்றும் விதியை வேறுவிதமாகப் பின்வருமாறு கூறலாம்:

'ஏதேனும் ஓர் அமைப்பின் வெப்பநிலையை ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள செயல்முறைகளால் சார்பிலாச் சுன்னமாகக் குறைக்க முடியாது.'

குறைந்த வெப்பநிலைகளைப் பெற ஜுல்-கெல்வின் விளைவு பயன்படுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக ஏறத்தாழ 5°K வெப்பநிலையில் இருக்கும் நீர்ம ஹீலியம் (liquid helium). இதனை ஜுல்-கெல்வின் விளைவைப் பயன்படுத்திப் பெறலாம். அடுத்து விரைந்து வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் ஆவியாக்கலின் (adiabatic evaporation) மூலம் 1°K வரை குளிர வைக்கலாம். வெப்ப மாற்றீடற்ற காந்த நீக்கம் (adiabatic demagnetisation) மூலம் இன்னும் குறைந்த வெப்பநிலையைப் பெறலாம்.

ஒரு பாராகாந்த உப்பின் (paramagnetic salt) என்ட்ரபி சுன்ன காந்தப்புலத்திலும் (zeromagnetic field), காந்தப்புலம் H-லும் எவ்வாறு வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது என்பதை படம் 10.7 குறிக்கிறது. சுன்ன காந்தப் புலத்தின் (H = 0) காந்த ஒழுங்கு (maganetic ordering) சிறிதும் இல்லை. எனவே சுன்ன காந்தப் புலத்திற்கான வரைகோடு காந்தப் புலம் Hக்கான வரைகோட்டிற்கு மேல் அமைய வேண்டும். காந்தப் புலத்தில் காந்த இரு முனைகள் ஒரே திசையில் அமைகின்றன. இதனுல் சுன்ன காந்தப் புலத்தில் இருப்பதைவிட மிகுந்த ஒழுங்கு நிலவுகிறது. அமைப்பு மிகக் குறைந்து என்ட்ரபி மதிப்பு உடையதாக உள்ளது.



படம் 10.7

மூன்றும் விதிப்படி இரண்டு கோடுகளும் தோற்றத்தின் (origin) வழியாகச் செல்ல வேண்டும். மூன்றும் விதி தவருக இருப்பதாகக் கொண்டால் சுன்ன காந்தப் புலத்தில் உப்பின் என்ட்ரபி மதிப்பு எவ்வளவு இருக்குமோ அவற்றைப் புள்ளிக் கோடு குறிக்கும். இப்பொழுது இரண்டு கோடுகளும் 0°Kல் சந்திக்காது. ஆனுல் உண்மையில் மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் இரு முனையிகள் (dipoles) ஒழுங்குபடுதல் என்பது ஒரு தன்னியலார்ந்த முறையாகும். எனவே இரண்டு கோடுகளும் 0°Kல் சந்திக்க வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கலாம்.

உப்பின வெப்பநிலை மாரு வகையில் காந்தமாக்கின் பொருளின் காந்த இரு முனையிகள் (magnetic dipoles) ஒரு

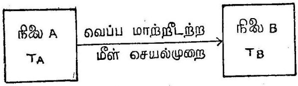
திசைப்படுகின்றன. இதனைப் படத்தில் (10.7) AB குறிக்கிறது. இப்பொழுது வெப்ப மாற்றீடற்ற வகையில் உப்பினைக் காந்த நீக்கத்திற்கு உள்ளாக்கின் உப்பின் வெப்பநிலை குறைகிறது. இதனைப் படத்தில் (BC) குறிக்கிறது.

மூன்றும் விதி தவறுனதாயின், அதாவது சார்பிலா சுன்னத்தில் காந்தமற்ற உப்பின் என்ட்ரபி, S_0, காந்தமுற்ற உப்பின் என்ட்ரபியிலிருந்து வேறுபட்டதாயின் T_1 வெப்ப நிலையிலிருந்து ஒரே செயல்முறையில் சார்பிலா சுன்னத்தை அடைதல் இயலும். மூன்றும் விதியின் பிரிதொரு வடிவத்தைக் கருதின், அதாவது சார்பிலா சுன்னத்தை அடைய முடியாது என்பதைக் கருதின் T_2 வெப்பநிலையை அடைதல் வேண்டும். மேலும் வெப்பநிலை மாருவகையில் காந்தமாக்கல், வெப்ப மாற்றீடற்ற முறையில் காந்தம் நீக்கல் ஆகியவற்றை நிகழ்த்தின் வெப்பநிலை T_2க்குக் கீழ் குறையும். இப்படிக் குறையும் அளவு சிறிது சிறிதாகக் குறையும். இதனுல் இரண்டு கோடுகளும் சந்திக்கும். இப்படி சந்தித்தல் மூன்றும் விதியின் இருவேறு கூற்றுகளும் சமானமானவை என்பதைக் குறிக்கும். இதிலிருந்து சார்பிலா சுன்னத்திற்கு ஒரு பொருளின் வெப்ப நிலையைக் குறைக்க எண்ணிறந்த செயல்முறைகள் நிகழ்த்தப் படவேண்டும்.

10.6 மூன்றும் விதியை சரிபார்த்தல்

ஓர் அமைப்பு A என்ற நிலையிலிருந்து B என்ற நிலைக்கு மீள்முறையில் வெப்ப மாற்றீடற்ற மாற்றம் அடைவதாகக் கொள்க. இந்த மாற்றம் ஒரு என்ட்ரபி மாருசெயல்முறை (iso entropic process) ஆகும். எனவே

$$S_A = S_B$$



படம் 10.8

சமன்பாடு 10.13a ஐப் பயன்படுத்தின்

$$S_{A_0} + \int_0^{T_A} \frac{C_A}{T} dT = S_{B_0} + \int_0^{T_B} \frac{C_B}{T} dT \quad \dots (10.22)$$

இந்தச் செயல்முறையால் சார்பிலா சுன்னம் எய்தப்படுமாயின் $T_B = 0$. எனவே சமன்பாடு 10.22 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$\int_0^{T_A} \frac{C_A}{T} dT = S_{B_0} - S_{A_0}$$

தொகுப்பு (integral) குறைமதிப்பாக (negative) இருக்கமுடியாது. எனவே $S_{B_0} > S_{A_0}$ ஆக இருந்தால் தான் இந்த சமன்பாடு சரியாக இருக்கும். ஆனால் 0°K ஐ அடையமுடியாது என்பதை முன்னர் கண்டோம். எனவே $S_{B_0} > S_{A_0}$ என்பது தவறும். ஆகையால்

$$S_{B_0} < S_{A_0}$$

இந்தச் செயல்முறை ஒரு மீள் செயல்முறை ஆகும். எனவே நாம் வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் முறையைக் கருதலாம். அதாவது B என்ற நிலையிலிருந்து A என்ற நிலைக்கு ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கருதலாம். இதில் சற்று முன்பு செய்ததுபோல் $S_{A_0} < S_{B_0}$ என்பதைக் காட்டலாம். எனவே இரண்டு சமமின்மைகளும் நீங்க நாம் S_{A_0}, S_{B_0} ஆகிய இரண்டும் சமம் எனக் கொள்ளவேண்டும்.

$$S_{A_0} = S_{B_0}$$

இது உண்மையில் மூன்றும் விதியாகும்.

10.7. மூன்றும் விதிக்கு விலக்குகள்

வெப்ப அளவுகளில் இருந்து ஒரு விணையின் சார்பிலா என்ட்ரபி மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இம் மதிப்பையும் மூன்றும் விதியையும் பயன்படுத்தி அந்த விணையின் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். மாறாக விணையின் சமநிலை மாறிலியை தீர்மானித்து ΔG_0 மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இம் மதிப்பையும், ஆய்வின் மூலம் தீர்மானிக்கப்படும் ΔH_0 மதிப்பையும்

பயன்படுத்தியும் வினையின் என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். இப்படி இருவழிகளில் பெறப்படும் என்ட்ரபி மாற்றங்கள் பல இடங்களில் ஒத்திருப்பதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினையைக் கருதுக.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad ...(10.23)$$

இரு முறைகளில் தீர்மானிக்கப்பட்ட இந்த வினையின் என்ட்ரபி மாற்றங்கள் பின்வருவன ஆகும்.

வெப்ப அளவுகளிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட ΔS = — 36.7 கலோரி. மோல்$^{-1}$ டிகிரி$^{-1}$

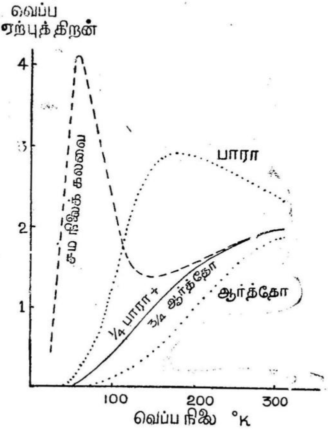
சமநிலை அளவுகளிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட ΔS = —39.1 கலோரி. மோல்$^{-1}$ டிகிரி$^{-1}$

இதுபோல் பல இடங்களில் தீர்மானிக்கப்படும் இரண்டு என்ட்ரபி மதிப்புகளுக்கும் இடையில் வேறுபாடு காணப்படுகிறது.

இவ்வாறு காணப்படும் வேறுபாடினைத் தகுந்த முறையில் தொடக்கத்தில் விளக்க முடியவில்லை. ஆனால் பின்னர் உருவாக்கப்பட்ட புள்ளி வெப்ப இயக்கவியல் (statistical thermodynamics) இதனை வெற்றிகரமாக விளக்கிற்று. எடுத்துக்காட்டாக மேலே கண்ட வினைக்கான இருவேறு முறைகளில் கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபி மதிப்புகளுக்கு இடையான வேறுபாட்டின் பெரும்பகுதிக்குக் காரணம் ஹைட்ரஜன் ஆர்த்தோ (ortho), பாரா (para) என்ற இரண்டு வகையாக நிலவுவதைக் கருத்தில்கொண்டு உண்மையான சமநிலையைக் கண்டறியாமை ஆகும். இந்த இரண்டும் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் உட்கரு சுழற்சிகளில் (nuclear spins) பெரிதும் வேறுபடுகின்றன (படம் 10.9). அவ்வப்போது உண்மையான சமநிலைகள் உருவாக்கப்பட்டால் வெப்பநிலை குறையக் குறைய அதிக பாரா-ஹைட்ரஜன் உருவாக வேண்டும். இதனால் 0°Kல் அனைத்து நைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளும் பாரா ஹைட்ரஜனாக இருக்கும், என்ட்ரபி சுன்னமாக இருக்கும்.

3 : 1 என்ற விகிதத்தில் ஆர்த்தோ, பாரா ஹைட்ரஜன்கள் கலந்துள்ள கலவையைப் பயன்படுத்தி உண்மையில் என்ட்ரபி மதிப்புகள் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன. இதிலிருந்து இக் கலவை 0°Kல் மிகை மதிப்புள்ள (positive) என்ட்ரபி உடையது என்பது தெரிகிறது. ஆர்த்தோ-பாரா மாற்றத்தைத் தூண்டும் வினைவேக மாற்றியுடன் ஹைட்ரஜன் தொடர்பில் இருப்பின்

ஒரு சமநிலைக் கலவை உருவாகும். இப்பொழுது படம் 10.9 ல் உள்ள சமநிலை விளைவிற்கு (equilibrium curve) கீழுள்ள பரப்பினைத் தரும் தொகுப்பில் இருந்து என்ட்ரபியைக் கணக்கிடலாம்.



படம் 10.9

ஹைட்ரஜன் போன்றே பல பொருள்களைப் பொறுத்த வரை வெப்ப அளவுகளிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபி மதிப்பும், நிறமாலை அளவீடுகளில் (spectroscopic data) இருந்து கணக்கிடப்பட்ட என்ட்ரபி மதிப்பும் வேறுபடுகின்றன. இத்தகைய எடுத்துக்காட்டுகள் சில அட்டவணை 10.1ல் தரப் பட்டுள்ளன. சார்பிலா சுன்னத்திற்கு அருகில் அனைத்து மூலக்கூறுகளும் ஒரே நிலையில் இருப்பதில்லை என்றும், உண்மையான சமநிலை உருவாவதில்லை என்றும் கொண்டு அட்டவணை 10.1ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள என்ட்ரபி வேறுபாடுகளை விளக்கலாம்.

அட்டவணை 10.1

பொருள்	வெப்பநிலை °K	என்ட்ரபி		வேறுபாடு
		நிறமாலை அளவீடிலிருந்து	கலோரிமானி முறையிலிருந்து	
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

11. பகுதி மோலால் அளவுகள்

11.1. அறிமுகம்

அக ஆற்றல், என்ட்ரபி, விடுபடும் ஆற்றல் போன்ற வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகள் பொதுவாக அமைப்பின் மூன்று துணை அலகுகளைப் பொறுத்தன. அவை அழுத்தம் பருமன் வெப்பநிலை. எனவே வெப்ப இயக்கப் பண்புகள் இந்தத் துணை அலகுகளைக் கொண்டே வரையறுக்கப்படு கின்றன. இந்த மூன்று துணை அலகுகளும் சில நிலையின் சமன் பாடுகளால் (equation of state) தொடர்புபடுத்தப்படுகின்றன. எனவே இவற்றில் ஏதேனும் இரண்டை நாம் சாராமாறிகள் (independent variables) என்று கருதலாம். இதனால் அமைப்பின் ஏதேனும் ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் பண்பை X என்று குறிப் பின்

$$X = f(P, T)$$
$$X = f(V, T)$$

என்பன போன்று எழுதலாம். ஆனால் இது மூடிய அமைப்பு களைப் பொறுத்தவரை மட்டுமே உண்மை. ஆனால் திறந்த அமைப்புகளைப் பொறுத்தவரை உண்மை அல்ல. திறந்த அமைப்புகளின் பொருண்மைகள் வேறுபடுகின்றன. எனவே பொருண்மையைப் பொறுத்து அமையும் அகஆற்றல், என்ட்ரபி

போன்ற விரிந்த வெப்ப இயக்கப் பண்புகள் அமைப்பில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் அளவுகளைப் பொறுத்து அமைகின்றன. எனவே அமைப்பின் ஏதேனும் ஒரு விரிந்த வெப்ப இயக்கப் பண்பினை X என்று குறிப்பின், அதனைப் பின் வருமாறு எழுதலாம்.

$$X = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \ldots)$$

இதில் n_1, n_2, n_3 .. என்பன அமைப்பில் உள்ள பல்வேறுபட்ட பகுதிப் பொருள்களின் அளவுகள் ஆகும். இவை **கிராம் – மோல்கள்** என்ற அலகில் குறிக்கப்படும்.

11.2 பகுதி மோலால் அளவுகள்

ஒரு திறந்த அமைப்பின் அனைத்து மாறிகளிலும் (variables) ஏற்படும் சிறிதளவு மாற்றங்களைக் கருதுவோம். இதனால் அமைப்பின் X என்னும் வெப்ப இயக்கப்பண்பில் ஏற்படும் நிகர மாற்றத்தை (net change) பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2 \ldots} dT$$

$$+ \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_2, n_3 \ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{P, T, n_1, n_3 \ldots} dn_2$$

$$+ \left(\frac{\partial X}{\partial n_3}\right)_{P, T, n_1, n_2} dn_3 + \ldots \qquad \ldots (11.1)$$

இதில் உள்ள $\left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3 \ldots}$ என்ற கூறு முதல் பகுதிப் பொருளின் (component) பகுதி மோலால் பண்பு (partial molal property) எனப்படும். இது உண்மையில் மற்ற மாறிகள் அனைத்தும் மாறுதிருக்கையில் ஒரு மோல் அளவுள்ள முதல் பகுதிப் பொருளை அமைப்பில் சேர்ப்பதால் Xன் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதத்தை (rate of change) குறிக்கிறது. இது வழக்கில் $\bar{X}$ என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது போல் மற்ற பகுதிப் பொருள்களின் பகுதி மோலால் பண்புகள் பின்வருவனவாகும்.

$$\bar{X}_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3}, \qquad \ldots (11.2)$$

$$\bar{X}_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3} \qquad \ldots (11.3)$$

$$\bar{X}_3 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_3}\right)_{P,T,n_1,n_2} \qquad \ldots (11.4)$$

மாரு அழுத்தம் வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் அமைப்பில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் பொருண்மைகள் மட்டும் மாற்றம் அடைந்தால் Xன் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தை (dX) பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$dX_{P,T} = \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{P,T,n_2,n_3,\ldots} dn_1 + \left(\frac{dX}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3,} dn_2$$

$$+\left(\frac{\partial X}{\partial n_3}\right)_{P,T,n_1,n_2....} dn_3 + ...$$

$$= \overline{X}_1\, dn_1 + \overline{X}_2\, dn_2 + \overline{X}_3\, dn_3 + \quad ... (11.5)$$

எனவே மாரு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் அமைப்பின் பருமன் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தையும் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$dV_{P,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3\,...} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3} dn_2 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_3}\right)_{P,T,n_1,n_3} dn_2$$

$$= \overline{V}_1 dn_1 + \overline{V}_2 dn_2 + \overline{V}_3 dn_3 + ...$$

அதாவது முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதிமோலால் பருமன் (partial molal volume) $\overline{V_1}$ என்பது பின்வருவதாகும்.

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_1,n_2,n_3,...}$$

இதுபோல் i பகுதிப் பொருளின் பகுதிமோலால் பருமனை $\overline{V}_i$ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2,n_3....}$$

இதுபோல் மாரு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் அமைப்பின் என்ட்ரபி மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$dS_{P,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_1,n_3\,..} dn_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3....} dn_2 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_3}\right)_{P,T,n_1,n_2...} dn_3 +$$

$$= \overline{S}_1\, dn_1 + \overline{S}_2 dn_2 + \overline{S}_3 dn_3 + ...$$

அதாவது

முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதிமோலால் என்ட்ரபி $\Big\} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3,} = \overline{S}_1$

இதுபோல்

i பகுதிப் பொருளின் பகுதிமோலால் என்ட்ரபி $\Big\} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2....} = \overline{S}_i$

இதுபோல் அமைப்பில் உள்ள முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் அகஆற்றல் $\left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3} \ldots$

$$= \overline{E_1}$$

முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் வெப்ப உள்ளுறை $= \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3} \ldots$

$$= \overline{H_1}$$

11.3 வேதி ஆற்றல் அளவு

மாறு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் அமைப்பில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் பொருண்மைகள் மட்டும் மாற்றம் அடைவதால் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தையும் மேற்கண்ட முறையில் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$dG_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{P,T,n_1,n_2,\ldots} dn_3$$

$$= \overline{G}_1\, dn_1 + \overline{G}_2\, dn_2 + \overline{G}_3\, dn_3 + \quad \ldots(11.6)$$

இதில் $\overline{G}_1$ என்பது முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும்.

இதுபோல் $\overline{G}_2$ என்பது இரண்டாவது பகுதிப் பொருளின் மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். $\overline{G}_i$ என்பது i பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். இவை ஒவ்வொன்றும் 'வேதி ஆற்றல் அளவு (chemical potential) என்று அழைக்கப்படுகின்றன. இவற்றைக் குறிக்க வில்லார்டு கிப்ஸ் (Willard Gibbs) என்பவர் μ என்ற குறியீடுகளை பயன்படுத்தினர்.

இதனால்

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3} = \overline{G}_1 = \mu_1 =$$ முதலாவது பகுதிப்பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_3} = \overline{G}_2 = \mu_2 =$$ இரண்டாவது பகுதிப்பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2} = \bar{G}_i = \mu_i = i \text{ ஆவது}$$

பகுதிப்பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு

எனவே விடுபடும் ஆற்றலின் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$dG_{P,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \ldots \quad \ldots (11.7)$$

இதில் μ_1 என்பது மாரு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில் மற்ற பகுதிப்பொருள்கள் மாருதிருக்கையில் முதலாவது பகுதிப்பொருளின் ஒரு மோல் அளவினை அமைப்புடன் சேர்ப்பதால் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலின் அளவில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு ஆகும். இது வேதிச் செயல்முறை பற்றிய ஆய்வில் சிறப்பான இடத்தைப் பெறுகிறது.

சமன்பாடுகள் 11.6, 11.7 ஆகிய இரண்டையும் நோக்கின் ஒரு பகுதிப்பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு பகுதிப்பொருள்களின் நிகரப் பொருண்மையை (net mass) சாராதது என்பது தெளிவாகிறது. எனவே சமன்பாடு 11.7ஐத் தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \ldots \quad \ldots (11.8)$$

இதில் G என்பது ஒவ்வொன்றும் $n_1, n_2, n_3 \ldots$ கிராம் மோல்கள் அளவுள்ள பகுதிப்பொருள்களைக் கொண்ட அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். இப்பொழுது சமன்பாடு 11.8ஐ வகையின் கிடைப்பது

$$dG = (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \ldots) + (n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \ldots) \quad \ldots (11.9)$$

இந்த சமன்பாட்டிலிருந்து (11.9) சமன்பாடு 11.7ஐ கழிப்பின் கிடைப்பது.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \ldots = 0 \quad \ldots (11.10)$$

எனவே இதுவரை கண்ட வேதி ஆற்றல் அளவிற்கான 11.8, 11.9, 11.10 ஆகிய மூன்று சமன்பாடுகளும் மிகவும் பயனுள்ள சமன்பாடுகள் ஆகும். இவைகளைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \ldots = \Sigma \mu n \quad \ldots (11.11)$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \ldots = \Sigma \mu dn \quad \ldots (11.12)$$

$$O = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \ldots = \Sigma n d\mu \quad \ldots (11.13)$$

இந்தச் சமன்பாடுகள் மூன்றும் (11.11, 11.12, 11.13) பொதுவான கிப்ஸ் டியூகம் சமன்பாடுகள் (Gibbs - Duhem equations) எனப்படும்.

11.4 வேதி ஆற்றல் அளவுப் பற்றிய பொதுக் கருத்து

இதுவரை நாம் வேதி ஆற்றல் அளவு (chemical potential) μ என்பதைப் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் அளவாகக் கண்டோம். இருப்பினும் இதனை மற்ற வெப்ப இயக்கவியல் சார்பலன்களைப் பயன்படுத்தியும் இயம்பலாம்.

நாம் முன்னர் கண்டபடி

$$dG = dE + PdV + VdP - SdT - TdS$$

மாரு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில்

$$dG_{P,T} = dE + PdV - TdS \quad \text{.... (11.14)}$$

நாம் முன்னர் கண்டது போல்

$$dA = dE - TdS - SdT$$

மாரு அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றில்

$$dG_{P,T} = dA + PdV + SdT \quad \text{... (11.15)}$$

மூடிய அமைப்பைப் பொறுத்தவரை

$$dA = -PdV - SdT \quad \text{(i)}$$

இதனால் மாரு பருமனில்

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{... (ii)}$$

இதுபோல் மாரு வெப்பநிலையில்

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \text{.... (iii)}$$

வெளியேற்று ஆற்றல் (work function) A என்பது அமைப்பின் வெப்பநிலை, பருமன், இயைபு (composition) ஆகியவற்றைப் பொறுத்து அமையும் சார்பலன் என்று கருதலாம். எனவே

$$A = f(T, V, n_1, n_2 \dots)$$

அல்லது

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_1,n_2} dV +$$

$$+ \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{V,T,n_2 n_3....} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{V,T,n_1,n_3 ....} dn_2$$

அல்லது

$$dA = -SdT - PdV + \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{V,T,n_2,n_3} dn_1$$

$$+ \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{V,T,n_1,n_2...} dn_2 \; ... +$$

இதனைச் சமன்பாடு 11-15ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$dG_{P,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{V,T,n_2,n_3...} dn_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{V,T,n_2,n_3,....} dn_2 + ...$$

இதனை சமன்பாடு *11.6* உடன் ஒப்பிடின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)_{V,T,n_2,} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2} \quad \mu_1$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)_{V,T,n_1...} \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1...} = \mu_2$$

முதலியன ஆகும்.

இதிலிருந்து வேதி ஆற்றல் அளவு (chemical potential) என்பது மாறு பருமன், வெப்ப நிலை ஆகியவற்றில் ஒரு மோலின் வெளியேற்று ஆற்றலில் (wrok function) ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதம் என்பது தெளிவாகிறது.

இதுபோல் வேதி ஆற்றல் அளவினை வெப்ப உள்ளுறை யைப் பயன்படுத்தியும் இயம்பலாம்.

நாம் அறிந்தபடி

$$dG = dE - TdS + PdV$$
$$dH = dE + VdP + PdV$$

அல்லது

$$dG_{P,T} = dH - TdS + VdP \qquad .... \text{(iv)}$$

மேலும் மூடிய அமைப்பிற்கு

$$dH = TdS + VdP$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad .... \text{(v)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) = V \qquad \text{.... (vi)}$$

வெப்ப உள்ளுறை H என்பது அமைப்பின் அழுத்தம், என்ட்ரபி, இயைபு ஆகியவற்றின் சார்பலன் என்று கருதலாம். எனவே

$$H = f(P, S, n_1, n_2 \ldots)$$

அல்லது

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_1,n_2} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_1,n_2} dS$$

$$+ \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{S,P,n_2\ldots} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{S,P,n_1\ldots} dn_2 + \ldots$$

$$= VdP + TdS + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,S,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,S,n_1\ldots} dn_2 + \ldots$$

இதனைச்சமன்பாடு (iv) ல் பிரதியிட்டால்

$$dG_{P,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,S,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,S,n_1\ldots} dn_2 + \ldots$$

இதனைச்சமன்பாடு 11.7 உடன் ஒப்பிடின்

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,S,n_2}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_j}$$

இதுபோல் வேதி ஆற்றல் அளவினை அக ஆற்றல், என்ட்ரபி ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தி முறையே பின்வரும் வடிவங்களில் இயம்பலாம்.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_1}$$

$$\mu_i = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E,V,n_1}$$

11.5 வெப்பநிலையும் வேதி ஆற்றல் அளவும்

வரையறைப்படி i பகுதிப்பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு (chemical potential)

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

இதனை வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = \frac{d^2G}{dn_i\, dT}$$

மேலும் தரப்பட்டுள்ள அழுத்தத்தில்

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

அதாவது

$$\left(\frac{-\partial S}{\partial n_i}\right)_P = \frac{d^2G}{dT\, dn_i}$$

ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_P = -S_i \qquad \dots (11.16)$$

அதாவது வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து அமைப்பின் ஒரு பகுதிப் பொருளுடைய வேதி ஆற்றல் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதம் அந்தப் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் என்ட்ரபிக்குச் (partial molal entropy) சமம்.

வேதி ஆற்றல் அளவில் வெப்பநிலையால் ஏற்படும் விளைவினை கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின் வடிவிலும் இயம்பலாம். நாம் அறிந்தபடி

$$G = H - TS$$

இந்தச் சமன்பாட்டினை T,P ஆகியவற்றையும் i பகுதிப் பொருள் நீங்கலாக உள்ள ஏனைய பகுதிப் பொருள்களின் அளவுகளையும் மாறுது வைத்து, n_i ஐப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2},$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைப் பகுதி மோலால் அளவுகளைப் பயன் படுத்தி பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$\mu_i = \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \qquad \dots (11.17)$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைச் சமன்பாடு 11.16 உடன் இணைப்பின் கிடைப்பது

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} \quad \text{... (11.18)}$$

இதனை T^2 ஆல் வகுத்து மாற்றி அமைப்பின் கிடைப்பது

$$\left[\frac{\partial \ (\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P, n_1, n_2, \ldots} = \frac{\bar{H}i}{T^2}$$

11.6 அழுத்தமும் வேதி ஆற்றல் அளவும்

வரையறைப்படி i பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு

$$\mu i = \frac{dG}{dn_i}$$

இதனை அழுத்தத்தைப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial \mu i}{\partial P}\right)_T = \frac{d^2G}{dP.d\ n_i}$$

ஆனால் தரப்பட்டுள்ள வெப்பநிலையில்

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_T = \frac{d^2G}{dP.dn_i}$$

ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_T = \bar{V}_i \quad \text{... (11.18)}$$

அதாவது அழுத்தத்தைப் பொறுத்து அமைப்பின் ஒரு பகுதிப் பொருளுடைய வேதி ஆற்றல் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதம் அந்த பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் பருமனுக்குச் (partial molal volume) சமம்.

ஒரு நல்லியல் வாயுக் கலவையைப் பொறுத்தவரை

$$P_i V_i = n_i RT$$

அல்லது

$$V_i = \frac{n_i RT}{P_i} \quad \text{... (11.20)}$$

இதில் V_i என்பது $_i$ பகுதிப்பொருளைக் கொண்ட வாயுக் கலவையின் மொத்தப் பருமன்.

பருமனை (V) T, P ஆகியவற்றையும், மற்ற பகுதிப் பொருள்களின் மோலால் அளவுகளையும் (n) மாறாது வைத்து n_i ஐப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2} = \bar{V}_i = \frac{RT}{P_i} \quad \text{... (11.21)}$$

இந்தச்சமன்பாட்டினை 11.19 உடன் ஒப்பிடின்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = \frac{RT}{Pi}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2}$$

$$= \bar{V}_i$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைத் தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\mu i = RT\ln P_i + \mu_i^\circ \quad \text{... (11.22)}$$

இதில்

μi = தொகுப்பு மாறிலி

இந்தச் சமன்பாட்டில் (11.22) உள்ள பகுதிப்பொருள் $_i$ ன் பகுதி அழுத்தம் P_i க்குப் பதில் X_iP ஐப் பிரதியிடலாம். இதில் P என்பது மொத்த அழுத்தம், X_i என்பது பகுதிப்பொருள் i ன் மோல் பின்னம் (mole fraction) இப்படிப் பிரதியிட்டபின் கிடைப்பது

$$\mu_i = \mu^{\circ\prime}{}_i + RT\ln X_i \quad \text{.... (11.23)}$$

இதுபோலவே நீர்க் கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln X_2 \quad \text{... (11.24)}$$

இதில்

μ_2 = கரைசலில் இருக்கும் கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு

μ_2° = மாறிலி. இது கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகிய வற்றின் தன்மையையும், T ஆகியவற்றையும் பொறுத்தது.

X_2 = கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் மோல் பின்னம்.

ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒவ்வொரு பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவும் பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படின் அக் கரைசல் நல்லியல் கரைசல் எனப்படும்.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \qquad \text{.... (11.25)}$$

இதில்

X_i = பகுதிப் பொருள் iன் மோல் பின்னம்

μ^*i = படிநிலையில் தூய பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல். இது T, P ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது.

11.7 தோற்ற மோலால் அளவு

n_2 மோல்கள் அளவுள்ள கரைபொருள் ஒன்று n_1 மோல்கள் அளவுள்ள கரைப்பானில் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருதுக. கரைசலின் ஏதேனும் ஒரு பண்பின் அளவை X என்றும், ஒரு கிராம் மோல் அளவுள்ள கரைப்பானுள்ள கரைசலின் அப் பண்பின் அளவு X_1 என்றும் கொள்க. இப்பொழுது கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் தோற்ற மோலால் அளவை (apparent molal property) பின் வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

$$\phi X_2 = \frac{X - n_1 X_1}{n_2} \qquad \text{.... (11.26)}$$

இதில் ϕX_2 என்பது கரைபொருளின் தோற்ற மோலால் அளவு. இது அவ்வளவு வெப்ப இயக்கவியல் முக்கியத்துவம் உடையதல்ல. இருந்தும் இது பகுதிப் பொருள்களின் பகுதி மோலால் அளவுகளை வருவிப்பதில் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

பல பகுதிப் பொருள்கள் உள்ள அமைப்புகளின் பகுதி மோலால் அளவுகளையும் இதுபோல் இயம்பலாம். ஒரு கரைசலில் $n_1, n_2, n_3 \ldots n_i$ மோல்கள் அளவுள்ள பல பகுதிப் பொருள்கள் இருப்பதாகவும், அதன் ஒரு பண்பின் மதிப்பு [X] என்றும் கொள்க. அக் கரைசலில் இருந்து n_i மோல்கள் அளவுள்ள i பகுதிப்பொருளை நீக்கப்பட்ட பின் அப்பண்பின் மதிப்பு $[X^1]n_i = 0$. இப்பொழுது i பகுதிப்பொருளின் தோற்ற மோலால் பண்பு

$$\phi n_i = \frac{[X] - [X'] n_i = 0}{n_i}$$

$$= \frac{\Delta X}{n_i}$$

எனவே ஒரு கரைசலில் இருக்கும் ஒரு கரைபொருளின் தோற்ற மோலால் பருமனையும், தோற்ற மோலால் விடுபடு ஆற்றலையும் முறையே பின்வருமாறு இயம்பலாம்.

$$\phi V_2 = \frac{V - n_1 V_1}{n_2}$$

$$\phi G_2 = \frac{G - n_1 G_1}{n_2}$$

இதில் V_1, G_1 என்பன முறையே தூய கரைப்பானின் மோலால் பருமன், விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். V, G என்பன கரைசலின் பருமன் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும்.

11.8. வேதி ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி நிலைமை விதியை வருவித்தல்

ஈர்ப்பு விசை, மின்விசை, காந்த விசை போன்றவற்றால் பாதிக்கப்படாத, சமநிலையில் இருக்கும் பல்படித்தான அமைப்புகளின் நடப்பினை வில்லார்டு கிப்ஸ் (Willard Gibbs) என்பவரால் வெளியிடப்பட்ட நிலைமை விதியைப் பயன்படுத்தி ஆய்ந்து அறியலாம். இந்த நிலைமை விதி ஓர் அமைப்பில் உள்ள

1. நிலைமைகளின் எண்ணிக்கை (P)
2. பகுதிப் பொருள்களின் எண்ணிக்கை (C)
3. கட்டின்மை எண் (F)

ஆகியவற்றிற்கு இடையேயான தொடர்பினைப் பின்வரும் சமன்பாடின் வடிவில் இயம்புகிறது.

$$F = C - P + 2$$

இந்த விதியை பகுதிப் பொருள்களின் வேதி ஆற்றல்களைப் பயன்படுத்தி பின்வருமாறு வருவிக்கலாம்.

ஒரு பல்படித்தான அமைப்பினைக் கருதுக. இதில் மொத்த P நிலைமைகள் இருப்பதாகவும், C எண்ணிக்கையுடைய பகுதிப்

பொருள்கள் சமநிலையில் இருப்பதாகவும் கொள்க. இந்த அமைப்பு ஒரு மூடிய அமைப்பு என்றும், இதில் எந்திர, வெப்பச் சமநிலைகள் நிலவுவதாகவும் கொள்க. இதனால் அனைத்து நிலைமைகளும் ஒரே வெப்ப நிலை T, ஒரே அழுத்தத்தில் (P) இருப்பது தெளிவாகிறது. இந்த அமைப்பில் உள்ள பொருள்களுக்கு இடையில் வேதி வினை எதுவும் நிகழவில்லை என்றும் கொள்க.

அமைப்பில் உள்ள P நிலைமைகளையும் முறையே a, b, c....P என்றும், C பகுதிப் பொருள்களையும் முறையே 1, 2, 3....C என்றும் குறிக்க. இப்போது P நிலைமைகளில் உள்ள வெவ்வேறு பகுதிப் பொருள்களின் வேதி ஆற்றல்களை (μ) பின் வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$\mu_1(^a), \mu_2(^a), \mu_3(^a) \ldots\ldots \mu_c(^a);$$
$$\mu_1(^b), \mu_2(^b), \mu_3(^b) \ldots\ldots \mu_c(^b);$$
$$\mu_1(^c), \mu_2(^c), \mu_3(^c) \ldots\ldots \mu_c(^c),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\mu_1(^P), \mu_2(^P), \mu_3(^P) \ldots\ldots \mu_c(^P).$$

இப்போது கழிநுண் அளவுள்ள (dn மோல்கள்) பகுதிப் பொருள்கள் ஒரு நிலைமையிலிருந்து மற்றொரு நிலைமைக்கு மாற்றப்படுவதாகக் கொள்க. இதனால்

$$\left.\begin{aligned} dn_1(^a) + dn_1(^b) + dn_1(^c) + \ldots\ldots + dn_1(^P) &= 0 \\ dn_2(^a) + dn_2(^b) + dn_2(^c) + \ldots\ldots + dn_2(^P) &= 0 \\ dn_3(^a) + dn_3(^b) + dn_3(^c) + \ldots\ldots + dn_3(^P) &= 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ dn_c(^a) + dn_c(^b) + dn_c(^c) + \ldots\ldots + dn_c(^P) &= 0 \end{aligned}\right\} \ldots\ 11.27$$

சமநிலையில், கிப்ஸ்-டூயூகம் சமன்பாட்டின்படி

$$dG = \Sigma \mu\, dn = 0$$

ஆகையால்

$$\begin{aligned} &\mu_1(^a)\, dn_1(^a) + \mu_1(^b)\, dn_1(^b) + \ldots\ldots \mu_1(^P)\, dn_1(^P) + \\ &\mu_2(^a)\, dn_2(^a) + \mu_2(^b)\, dn_2(^b) + \ldots\ldots + \mu_2(^P)\, dn_2(^P) + \\ &\mu_3(^a)\, dn_3(^a) + \mu_3(^b)\, dn_3(^b) + \ldots\ldots + \mu_3(^P)\, dn_3(^P) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+\mu_c(^a)\, dn_c(^a) + \mu_c(^b)\, dn_c(^b) + \ldots\ldots + \mu_c(^P)\, dn_c(^P) \\ &= 0 \ \ldots\ (11.28) \end{aligned}$$

சமன்பாடு 11.27 ஐ பல்வேறு காரணிகள் (λ) பெருக்கின் கிடைப்பது

$$\left.\begin{array}{l}
\lambda_1 dn_1(^a) + \lambda_1 dn_1(^b) + \lambda_1 dn_1(^c) + \ldots\ldots + \lambda_1 dn_1(^p) = 0 \\
\lambda_2 dn_2(^a) + \lambda_2 dn_2(^b) + \lambda_2 dn_2(^c) + \ldots\ldots + \lambda_2 dn_2(^p) = 0 \\
\lambda_3 dn_3(^a) + \lambda_3 dn_3(^b) + \lambda_3 dn_3(^c) + \ldots\ldots + \lambda_3 dn_3(^p) = 0 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\lambda_c dn_c(^a) + \lambda_c dn_c(^b) + \lambda_c dn_c(^c) + \ldots\ldots + \lambda_c dn_c(^p) = 0
\end{array}\right\} \quad (11.29)$$

சமன்பாடுகள் 11.28, 11.29 ஆகிய இரண்டையும் கூட்டின். நாம் ஒவ்வொரு dn கூறின் குணகங்களை பிரித்தெடுத்து சுன்னத்திற்கு சமமானதாக ஆக்கலாம். இதனால் பின்வரும் முடிவுகள் முகிழ்கின்றன.

$$\begin{array}{l}
-\lambda_1 = \mu_1(^a) \\
-\lambda_1 = \mu_1(^b) \\
-\lambda_1 = \mu_1(^c) \\
\ldots\ldots\ldots\ldots \\
-\lambda_1 = \mu_1(^p) \\
-\lambda_2 = \mu_2(^a) \\
-\lambda_2 = \mu_2(^b) \\
-\lambda_2 = \mu_2(^c) \\
\ldots\ldots\ldots\ldots \\
-\lambda_2 = \mu_2(^p) \\
\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\ldots\ldots\ldots\ldots \\
-X_c = \mu c(^a) \\
-X_c = \mu c(^b) \\
-X_c = \mu c(^c) \\
\ldots\ldots\ldots\ldots \\
-X_c = \mu c(^p)
\end{array}$$

அதாவது

$$\left.\begin{array}{l}
\mu_1(^a) = \mu_1(^b) = \ldots\ldots = \mu_1(^p) \\
\mu_2(^a) = \mu_2(^b) = \ldots\ldots = \mu_2(^p) \\
\mu_3(^a) = \mu_3(^b) = \ldots\ldots = \mu_3(^p) \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\mu c(^a) + \mu c(^b) = \mu c(^p)
\end{array}\right\} \quad \ldots (11.30)$$

இவை நிலைமை சமநிலைகளுக்கான சமன்பாடுகள். இவை சமநிலையில் உள்ள அனைத்து நிலைமைகளிலும் இருக்கும் ஒரு பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல்கள் ஒரே அளவின என்பதைக் குறிக்கின்றன. ஆனால் வெவ்வேறு பகுதிப் பொருள்கள் வெவ்வேறு வேதி ஆற்றல்கள் உடையன.

இப்போது ஓர் அமைப்பில் உள்ள மாறிலிகளின் மொத்த எண்ணிக்கையைத் தீர்மானிக்கலாம். ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் C பகுதிப் பொருள்கள் இருக்கலாம். எனவே ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் C எண்ணிக்கையுள்ள வெவ்வேறு செறிவுகள் இருக்கலாம். ஆனால் ஒரு மூடிய அமைப்பில் உள்ள C பகுதிப் பொருள்களில் (C—1) பகுதிப் பொருள்களின் செறிவுகளைக் குறிப்பிட்டாலேயே மற்றொரு பகுதிப் பொருளின் செறிவு அறியப்படும். எனவே ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் மொத்தம் (C—1) இயைபு மாறிகள் (composition variables) உள்ளன. இதனால் மொத்தமுள்ள P நிலைமைகளில் உள்ள இயைபு மாறிகள் P(C—1) ஆகும். இது தவிர வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டு மாறிகளும் உள்ளன. எனவே மொத்த மாறிகள் $= P(C-1) + 2$ .... (11.31)

இந்த மாறிகளில் எத்தனை முன்பே நிலைநிறுத்தப்பட்டன; மாற்றப்பட முடியாதன? சமன்பாடு 16.4ன் படி ஒரு நிலைமையில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல் குறிப்பிடப்பட்டால் மற்ற நிலைமைகளில் (P—1) இருக்கும் அந்தப் பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றலை குறிக்க வேண்டிய தில்லை; அவை மாறுவதில்லை. வேதி ஆற்றல் செறிவுடன் தொடர்புடையது. எனவே ஒரு நிலைமையில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் செறிவு ஏதேனும் ஒரு அளவினதாக குறிப்பிடப்பட்டால் மற்ற நிலைமைகளில் (P—1) உள்ள அந்தப் பகுதிப் பொருளின் செறிவுகள் அறியப்படும். அதாவது இந்த பகுதிப் பொருளுக்கு (P—1) இயைபு மாறிகள் நிலை நிறுத்தப்படும். எனவே C பகுதிப் பொருள்களுக்கான மொத்த, இயைபு மாறிகள் C (P—1). இந்த எண்ணிக்கையை மொத்த மாறிகளின் எண்ணிக்கையிலிருந்து கழிப்பின் ஒரு அமைப்பினை வரையறுக்கத் தேவையான கட்டின்மை எண் மதிப்பு (F) கிடைக்கும்.

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1)$$
$$= C - P + 2 \quad .... (11.32)$$

இது நிலைமை விதியாகும்.

11.8. பகுதி மோலால் அளவுகளைத் தீர்மானித்தல்

(அ) நேரடிப் பகுமுறை

கரைசலின் ஒரு பண்பு சிலபோது இயைபின் இயற்கணிதச் சார்பலனாக (algebraic function of composition) இயம்பப்படும். எடுத்துக்காட்டாக கரைபொருள் ஒன்று கரைப்பான் ஒன்றில் கரைந்து உண்டான கரைசலின் X என்னும் ஏதேனும் ஒரு பண்பைக் கருதுக. இதனை இயைபின் இயற்கணிதச் சார் பலனாக பின்வருமாறு எழுதப்படும்.

$$X = f(m) = a + bm + cm^2$$

இதில் m என்பது கரைபொருளின் மோலாலிட்டி. நாம் அறிந்த படி கரைபொருளின் பகுதி மோலால் பண்பு

$$\overline{X}_2 = \left[\frac{\partial X}{\partial n_2}\right]_{P,\,T} = \left[\frac{\partial X}{\partial m}\right]_{P,\,T}$$

எனவே இந்த தொடர்புகளை வகையீடிட்டு நாம் பகுதி மோலால் பண்பின் மதிப்பினைப் பெறலாம். இதற்கு விளக்கமாக சோடியம் குளோரைடின் பகுதி மோலால் பருமனைத் தீர்மானித்தலை விவரிக்கலாம்.

ஓரளவு செறிவுள்ள NaCl கரைசலின் பருமனை 25°C ல் பின்வருமாறு இயம்பலாம்.

$$V = 1003 + 16.4n_2 + 2.5n_2^2 - 1.2n_2^2 \text{ (c.c.)}$$

தூய நீரின் மோலால் பருமன் $V_1 = 18.07$. இவற்றிலிருந்து 0.6 மோலால் சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் மோலால் பருமனைப் பின்வருமாறு கணிக்கலாம். இப்பொழுது

$$\frac{dV}{dn_2} = 16.4 + 5n_2 - 3.6n_2^2$$

அதாவது

$$\overline{V}_2 = 16.4 + 5 \times 0.6 - 3.6 \times (0.6)^2$$
$$= 18.1 \text{ c. c.}$$

எனவே தோற்றப் பகுதி மோலால் பருமன்

$$\phi V = \frac{V - n_1 V_1}{n_2}$$

$$= \frac{V - \frac{100}{18} \times 18.07}{0.6}$$

$$= \frac{V - 55.51 \times 18.07}{0.6}$$

M 15.7 c.c.

(ஆ) வரைபட முறை

நாம் அறிந்தபடி தோற்ற மோலால் பண்பு

$$\phi X_2 = \frac{X - n_1 \overline{X}_1}{n_2}$$

அல்லது

$$X = n_1 \overline{X}_1 + n_2 \phi X_2$$

இதில் X என்பது கரைசலின் ஒரு விரிந்த பண்பு, $\overline{X}_1$ என்பது கரைப்பானின் பகுதி மோலால் பண்பு.

கரைப்பானின் அளவு n_1 ஐ மாருது வைத்து n_2 ன் மதிப்பை மாற்றின் நமக்கு ϕX க்கு பல மதிப்புகள் கிடைக்கும். n_1 யை மாருது வைத்து X யை n_2 ஐப் பொறுத்து வகையீடு செய்தால்

$$\frac{dX}{dn_2} = \phi X_2 + n_2 \frac{d(\phi n_2)}{dn_2}$$

$$= \phi X_2 + \frac{d(\phi x_2)}{d \ln n_2}$$

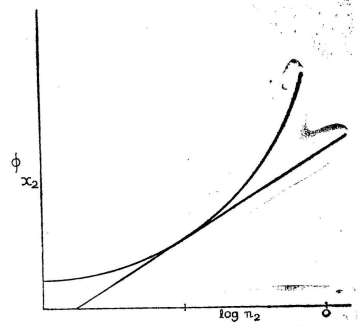
அல்லது

$$\overline{X}_2 = \phi X_2 + \frac{1}{2.303} \frac{d(\phi X_2)}{d \log n_2} \quad \ldots (11.33)$$

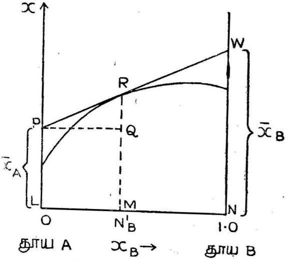
நாம் இப்பொழுது தோற்ற மோலால் பண்பை (ϕX_2) $\log n_2$ க்கு எதிராகக்கொண்டு வரைபடத்தில் குறித்து புள்ளிகளை இணைப்பின் படம் 11.1 ல் காணப்படும் வரைகோடு கிடைக்கிறது. இக் கோட்டின் சாய்வு (slope) எந்தப் புள்ளியிலும் அப்புள்ளிக்குத் தொடர்பான $\log n_2$ மதிப்பை 2.303 ஆல் வகுக்கக் கிடைக்கும் ஈவு ஆகும். இந்த சாய்வின் மதிப்பைத் தோற்ற மோலால் பண்புடன் கூட்டின் பகுதி மோலால் பண்பின் மதிப்பு கிடைக்கிறது.

(இ) வெட்டுத்துண்டு முறை

இந்த முறை இரண்டு பகுதிப் பொருள்களுள்ள கரைசல்களுக்குப் பயன்படுகிறது.



படம். 11.1



படம். 11.2

மோலால் பண்பினை $x = X(n_A + n_B)$ மோல் பின்னத்திற்கு (mole fraction) வரைபடத்தில் குறித்து புள்ளிகளை இணைப்பின் படம் 11.2 ல் காணப்படும் வரைகோடு கிடைக்கிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட இயைபிற்குத் தொடர்பான புள்ளிக்கு ஒரு தொடுகோடு (tangent) வரையின் அது $n_A = 1, n_B = 1$ என்ற புள்ளிகளில் வெட்டுகிறது. இதனால் கிடைக்கும் வெட்டுத் துண்டங்கள் (inetercepts) முறையே $\overline{X}_A$, $\overline{X}_B$ ஆகியவற்றிற்குச் சமமாக உள்ளன.

A, B ஆகிய இரண்டின் கரைசலில் ஏற்படும் வெப்பநிலை மாறு, சம அழுத்த மாற்றத்திற்கான சமன்பாடு 11.5 ஐ கீழ்க் காணுமாறு எழுதலாம்.

$$dX = \overline{X_A}\, dn_A + \overline{X_B}\, dn_B$$

சமன்பாட்டின் இருபுறத்தையும் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கையால் $(n_A + n_B)$ வகுப்பின் கிடைப்பது

$$dX = \overline{X}_A\, d\, n_A + \overline{X}_B\, dn_B$$

இரு பகுதிப் பொருள்களுள்ள கரைசலுக்கு

$$n_A + n_B = 1$$

எனவே

$$dn_A + dn_B = 0$$

ஆகையால்

$$dX = \overline{X}_A\,(-dn_B) + \overline{X}_B\, dn_B$$

அதாவது

$$\frac{dX}{dn_B} = \overline{X}_B - \overline{X}_A$$

முழுவதையும் n_B ஆல் வகுப்பின்,

$$n_B \frac{dX}{dn_B} = n_B\,\overline{X}_B - n_B\,\overline{X}_A$$

அல்லது

$$n_B \frac{dX}{dn_B} = n_B\,\overline{X}_B + n_A\,\overline{X}_A - \overline{X}_A \qquad \ldots (11.34)$$

இருப்பினும்

$$X = \sum_i n_i \overline{X}_i$$

என்ற சமன்பாடு முழுவதையும் $n_A + n_B$ ஆல் வகுத்தால் கிடைப்பது

$$X = n_A \overline{X}_A + n_B \overline{X}_B$$

இதனைச் சமன்பாடு 10.28ல் பிரதியிட்டு மாற்றி அமைப்பின் கிடைப்பது

$$\overline{X}_A = X - n_B \frac{dX}{dn_B}$$

படம் 11.2 லிருந்து

$$\overline{X}_A = RM - LM \frac{RQ}{PQ}$$

$$= RM - RQ$$

ஆகையால்

$$\overline{X}_A = PL$$

இதுபோல்

$$\overline{X}_B = WN$$

12. நிலையின்மை

12.1 அறிமுகம்

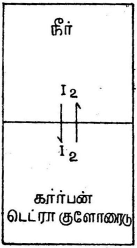
இயல்பு வாயுக்களின் (real gases) நடக்கையைக் குறிப்பதற்காக G. N. லூயிஸ் (G. N. Lewis) 1901ஆம் ஆண்டு விடுபடும் ஆற்றல் சார்பலனைப் பயன்படுத்தி நிலையின்மை (fugacity) என்னும் ஒரு புதிய வெப்ப இயக்க சார்பலனை அறிமுகப்படுத்தினர். இது தூய வாயுக்கள், வாயுக் கலவைகள் ஆகியன பற்றிய விளக்கங்களில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

12.2 விடுபடும் இயற்சாய்வு

ஓர் அமைப்பையும் அதன் சூழலையும் கருதுக. அமைப்பின் வெப்பநிலை சூழலின் வெப்பநிலையை விட அதிகமாக இருப்பின் வெப்பம் அமைப்பிலிருந்து சூழலினுள் பாய்கிறது. மாறாக அமைப்பின் வெப்ப நிலையைவிட சூழலின் வெப்பநிலை அதிகமாக இருப்பின் வெப்பம் சூழலிலிருந்து அமைப்பினுள் பாய்கிறது. இது வெப்பநிலை என்பது வெப்பத்தின் விடுபடும் இயற்சாய்வின் (escaping tendency) அளவு என்பதற்கு சான்றாக நிற்கிறது. அமைப்பும் சூழலும் வெப்பத்தை இழந்தோ அல்லது ஏற்றோ வெப்பச்-சமநிலை எய்தபின், அதாவது ஒத்த வெப்பநிலை எய்தப்பட்டபின் வெப்பத்தின் விடுபடும் இயற்சாய்வு சமமாக இருக்கிறது.

இதுபோல் முறையே நீர், கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு (carbon tetra chloride) ஆகியவற்றில் அயோடின் கரைந்து உண்டான இரண்டு கரைசல்களைக் கருதுக. இவை இரண்டினையும் ஒரு கலத்தில் இட்டால் அவை தனித்தனி பானங்களாக (layers) பிரிகின்றன. இரண்டில் எதன் செறிவு மிகுதியோ அதிலிருந்து செறிவு குறைந்த கரைசலுக்கு அயோடின் செல்கிறது. அதாவது நீர்க்கரைசலில் அயோடின் செறிவு மற்றதில் அயோடினின் செறிவை விட அதிகமாக

இருப்பின் அயோடின் செறிவு குறைந்த கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு பாளத்திற்கு நீர்ப் பாளத்திலிருந்து செல்கிறது. இப்படிச் செல்லுதல் இரண்டு பாளங்களுக்கும் இடையில் ஒரு சம நிலை ஏற்படும் வரையில் நிகழ்கிறது (படம் 12.1). எனவே செறிவு மிகமிக ஒரு பொருள் அதன் கரைசலில் இருந்து விடுபட்டு மற்றொரு கரைசலுக்குச் செல்லும். இயற்சாய்வின் அளவு அதிகரிக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது.



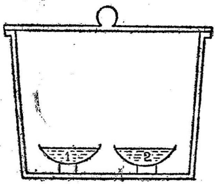
படம் 12.1.

இதுபோல் வெவ்வேறு செறிவுள்ள நீரில் குளுகோஸ் கரைந்து உண்டான இரண்டு கரைசல்களைக் (1 & 2) கருதுக இவை இரண்டும் மாறு வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு மூடிய கலனுக்குள் இருப்பதாகவும் கொள்க (படம் 12.2). இப்பொழுது மிகவும் நீர்த்த கரைசலில் இருந்து நீர் ஆவியாகிறது. ஆவியாக உள்ள அதிகப்படியான நீர் செறிவு மிக்க கரைசலினுள் கரைகிறது. இதனால் நீர்த்த கரைசலின் செறிவு மிகுகிறது. செறிவு மிக்க கரைசல் நீர்க்கிறது. இப்படி நீர் இடம் பெயர்த்தல் இரண்டு கரைசல்களுக்கும் இடையில் ஒரு சம நிலை எய்தப்படும் வரை நிகழ்கிறது. இது கரைசலின் செறிவு குறையக் குறைய கரைசலிலிருந்து கரைப்பானின் விடுபடும் இயற்சாய்வு மிகுகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது.

இப்படி ஒரு நிலைமையில் (phase) நிலவும் ஒவ்வொரு பொருளும் அந்த நிலைமையில் இருந்து விடுபட்டுச் செல்லும் இயற்சாய்வு உடையன. எனவே ஒரு நிலைமையுடன் சேர்ந்து நிலவும் பிறிதொரு நிலைமையின் விடுபடும் இயற்சாய்வு மிக

மிகக் குறைவாயின் முன்னது சிறிது சிறிதாக மறையும். மாருக இரண்டின் இயற்சாய்வும் சமமாஞல் சமநிலை எய்தப்படும். இதனுல் வெப்ப இயக்கச் சமநிலையில் இருக்கும் பல்வேறு நிலைமைகளின் விடுபடும் இயற்சாய்வுகள் ஒன்றுக்கொன்று சமம் என்பது தெளிவாகும். மேலும் இதுபோல் பல்வேறுபட்ட நிலைமைகளில் உள்ள ஒரே பொருளின் விடுபடும் இயற்சாய்வுகளை ஒப்பிட முடியுமேயன்றி பல்வேறு பொருள்களின் விடுபடும் இயற்சாய்வுகளை ஒப்பிடல் இயலாது.

வெப்பநிலை வெப்பத்தின் விடுபடும் இயற்சாய்வின் அளவாக உள்ளது அல்லவா? இதுபோல் ஒரு நிலைமையிலிருந்து ஒரு பொருளின் விடுபடுதற்கான இயற்சாய்வின் அளவினைக் காண்பதற்கான ஒரு சார்பலனைக் (function) கண்டறிதல் பயனுள்ளதாகும்.



படம் 12.2

12.3 விடுபடும் இயற்சாய்வும் மோலால் விடுபடும் ஆற்றலும்

T வெப்பநிலை சமநிலையில் இருக்கும் நீர் நீரின் ஆவி (water-vapour) ஆகிய இரண்டும் உள்ள ஓர் அமைப்பினைக் கருதுக. இபொழுது மீச்சிறு அளவுள்ள நீர் ஆவியாவதாகக் கொள்க. இதனுல் விடுபடும் ஆற்றல் (free energy) அளவில் ஏற்படும் மாற்றம்.

$$\triangle G = 0$$

அல்லது

$$G_{\text{நீர்}} = G_{\text{நீராவி}}$$

அதாவது சமநிலையில் நீர், நீரின் ஆவி ஆகிய இரண்டின் விடுபடும் ஆற்றல் அளவுகள் சமம். எனவே சமநிலைக்கான படிநிலைகளில் (conditions) நீர்ம நிலையிலும் ஆவி நிலையிலும் மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் அளவுகள் ஒன்றுக்கொன்று சமம் என்பது வெளிப்படை.

இப்போது வெப்பநிலையைக் குறைத்தால் ஆவியாதல் என்பது நிகழாது. எனவே

$$\triangle G > O$$

அதாவது

$$G_{\text{நீர்}} < G_{\text{ஆவி}}$$

ஓர் அமைப்பின் ஒவ்வொரு பகுதியிலும் ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் ஒரு பொருளின் மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் அளவு G ஒரே அளவினதாக இருந்தால்தான் அந்த அமைப்பு சமநிலையில் இருப்பதாகக் கருதப்படும். மேலும் ஓர் அமைப்பில் ஒரு கலவை அல்லது கரைசல் இருப்பின் அதிலுள்ள ஒவ்வொரு பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் அளவுகள் $(\overline{G})$ ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் சம அளவினதாக இருக்கும். மாருக ஒரு நிலைமையில் பொருளின் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் அளவு மற்றொரு நிலைமையில் இருப்பதை விட அதிகமாக இருப்பின் முன் நிலைமையிலிருந்து விடுபட்டு பின் நிலைமையை அடையும்.

கிப்ஸ் - டூயூகம் சமன்பாட்டில் (Gibbs-Duhem equation) இருந்தும் இதனை அறியலாம். சான்ருக சமநிலையில் இருக்கும் ஓர் அமைப்பில் ஒரு பகுதிப் பொருள் 1, 2 என்ற இரண்டு நிலைமைகளில் இருப்பதாகக் கொள்க. இந்த இரண்டு நிலைமைகளிலும் அந்தப் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல்கள் முறையே $\overline{G}_1$, $\overline{G}_2$ என்க. இப்பொழுது சிறிதளவு பொருள் ($\triangle n$ கிராம் மோல்கள்) நிலைமை 1-லிருந்து நிலைமை 2-க்கு செல்வதாகக் கொள்க. இதனால் கிப்ஸ்-டூயூகம் சமன்பாட்டின்படி (சமன்பாடு 11.13)

$$\mu_1(-\triangle n) + \mu_2(\triangle n) = \triangle G_{\text{சமநிலை}} = 0$$

அல்லது

$$\mu_1 = \mu_2$$

அல்லது

$$\overline{G_1} = \overline{G_2}$$

அதாவது சமநிலைக்கான படிநிலைகளில் ஒரு பொருளின் வேதி ஆற்றல் அளவு (chemical potential) அல்லது பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் ஒரே அளவினதாக இருக்கும்.

இவற்றிலிருந்து மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் ஒரு பொருளின் விடுபடும் இயற்சாய்வின் அளவாக இருப்பதை அறிகிறோம். உண்மையிலும் பல பொருள்களின் விடுபடும் இயற்சாய்வுகளைத் தீர்மானிப்பதில் மோலால் விடுபடும் ஆற்றல் நிறைவு தரும் வகையில் பயன்படுகிறது. இருந்தும் சில இடர்பாடுகள் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக நல்லியல் வாயுக்களின் விடுபடும் ஆற்றலின் மதிப்பு மிக மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில் குறையளவு முடிவிலியை (minus infinity) அணுகுகிறது. எனவே பகுதி மோலால் விடுபடும் ஆற்றலை விடுபடும் இயற்சாய்வினைத் தீர்மானிக்க எப்போதும் பயன்படுத்த முடிவதில்லை. எனவே விடுபடும் இயற்சாய்வுகளைத் தீர்மானிக்க பிறிதொரு சார்பலன் (function) தேவை. இதற்கென உருவாக்கப்பட்ட சார்பலனே நிலையின்மை (fugacity) ஆகும்.

12.4 நிலையின்மை

வெப்பநிலை மாரு வகையில் நிகழும் மீச்சிறு மாற்றத்தில்

$$dG = VdP \quad \ldots (12.0)$$

ஒரு மோல் அளவுள்ள நல்லியல் வாயுவைக் கருதின்

$$V = \frac{RT}{P}$$

இதனை முந்தைய சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்

$$dG = RT\frac{dP}{P}$$

அல்லது

$$dG = RT\, d \ln P \quad \ldots (12.1)$$

நல்லியல் வாயுபோன்று நடக்கையற்ற வாயுவைக் கருதின் சமன்பாடு 12.1 சரியானதல்ல. எனவே நிலையின்மை (fugacity) என்னும் புதிய சார்பலன் அறிமுகப்படுத்தப்படுகிறது. இது f என்று குறிக்கப்படுகிறது. இதனை பயன்படுத்தின் சமன்பாடு 12.1 பின்வருவதாகிறது.

$$dG = RT\, d \ln f \quad \ldots (12.2)$$

இந்த வாயு நல்லியல் வாயுவாக இருப்பினும் அல்லது இயல்பு வாயுவாக இருப்பினும் பொருந்துகிறது. இந்தச் சமன்பாட்டினை மாறாத வெப்பநிலையில் தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$G = RT \ln f + C \qquad .... (12.3)$$

இதில் G என்பது வாயுவின் மோலார் விடும் ஆற்றல், f என்பது வாயுவின் நிலையின்மை (fugacity), C என்பது தொகுப்பு மாறிலி. இது வெப்பநிலையையும் வாயுவின் தன்மையையும் பொறுத்தது.

உண்மையில் சமன்பாடு 12.3 இரண்டு வேறுபட்ட அழுத்தங்களில் நிலையின்மைகளுக்கு (fugacities) இடையேயான விகிதத்தை வரையறுக்கிறது. அதாவது தரப்படும் வெப்ப நிலையில் ஒப்பு நிலையின்மையை (relative fugacity) வரையறுக்கிறது. இதனைச் சமன்பாடு 12.2ன் வரையறுத்த தொகையீட்டினைக் (definite integral) கருதின் அறியலாம்.

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad .... (12.4)$$

இதில் G_1, G_2 என்பன இரண்டு நிலைகளில் இருக்கும் வாயுவின் மோலார் விடுபடும் ஆற்றல்கள்; அதாவது அந்த வெப்பநிலையில் அவற்றின் அழுத்தங்கள் ஆகும்; f_1, f_2 என்பன தொடர்பான நிலையின்மைகள் (fugacities) ஆகும். இவற்றில் விடுபடும் ஆற்றல்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடு (G_2-G_1) ஆய்வின்மூலம் தீர்மானிக்கப்படக் கூடியது. இது, சமன்பாடு 12.4ன் படி இரண்டு நிலையின்மைகளுக்கும் இடையேயான விகிதத்தின் அதாவது f_2/f_1 ன் மதிப்பைத் தருகிறது. எனவே ஏதேனும் ஒரு நிலையில் நிலையின்மையை இயம்ப ஒரு குறிப்பிட்ட பார்வை நிலையில் (reference state) அதற்கு ஒரு நியம அளவினைத் (specific value) தரவேண்டும்.

ஒரே வெப்பநிலையில் இருவேறு நிலைகளில் இருக்கும் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் விடுபடும் ஆற்றல்களுக்கு இடையேயான வேறுபாட்டினைப் பின்வரும் சமன்பாடு தருகிறது.

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

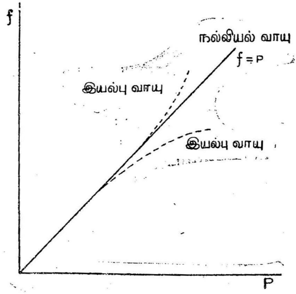
இவற்றில் P_1, P_2 என்பன இரண்டு நிலைகளிலும் வாயுவின் அழுத்தங்கள் ஆகும். இந்தச் சமன்பாட்டினைச் சமன்பாடு

12.4உடன் ஒப்பிட்டு நோக்கின் ஒரு நல்லியல் வாயுவின் நிலையின்மையும் அதன் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன என்பது தெளிவாகிறது. எனவே ஒரு நல்லியல் வாயுவைப் பொறுத்தவரை

$$\frac{f}{P} = 1$$

அதாவது ஒரு நல்லியல் வாயுவின் நிலையின்மை எப்போதும் அதன் அழுத்தத்திற்குச் சமம்.

இயல்பு வாயுவைப் (real gas) பொறுத்தவரை அதன் நிலையின்மையும், அழுத்தமும் பொதுவாக ஒரு நிலையான விகிதத்தில் அமைவதில்லை. அதாவது f/P என்பது மாறிலி அல்ல. ஆனால் வாயுவின் அழுத்தம் குறையக் குறைய இயல்பு வாயுவின் நடக்கை நல்லியல் வாயுவின் நடக்கை போன்று மாறுகிறது (படம் 12.3 காண்க). எனவே மிகக் குறைந்த



படம் 12.3

அழுத்தத்தில் இருக்கும் வாயுவை பார்வை நிலையாகத் (reference state) தேர்ந்தெடுத்து, நிலையின்மை, அழுத்தம் ஆகிய வற்றிற்கு இடையேயான விகிதம் (f/P) ஒன்று (unity) என்று கொள்ளப்படுகிறது. ஆகையால்

$$\lim_{P \to 0} f/P = 1$$

இந்தப் புனைவு, அதாவது இயல்பு வாயுவின் நிலையின்மை மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில் அதன் அழுத்தத்திற்குச் சமம் என்ற கருத்து பல்வேறு அழுத்தங்களில் இருக்கும் ஒரு வாயுவின் நிலையின்மையின் உண்மை மதிப்புகளைக் கணக்கிடல் பெரிதும் பயன்படுகிறது. வாயுவின் அழுத்தம் வளி அழுத்தம் (atmosphere) என்ற அலகில் இயம்பப்படுவதால் நிலையின்மையும் (fugacity) அதே அலகில் இயம்பப்படுகிறது. (படம் 12.3).

12.5 நிலையின்மையும் அழுத்தமும்

T வெப்பநிலையில் இருக்கும் ஒரு வாயுவின் மோலால் பருமன் V என்றால்

$$dG = Vdp$$

சமன்பாடு 12.2ன் படி

$$dG = RT\,d\ln f$$

எனவே

$$RTd\ln f = Vdp$$

அல்லது

$$\left[\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right]_T = \frac{V}{RT} \qquad \text{.... (12.5)}$$

அல்லது

$$\ln\frac{f_2}{f_1} = \int_{P_1}^{P_2}\frac{V}{RT}\,.dp \qquad \text{... (12.6)}$$

அல்லது

$$RT\ln\frac{f_2}{f_1} = \int_{P_1}^{P_2} Vdp \qquad \text{... (12.7)}$$

அழுத்தத்தைப் பொறுத்து நிலையின்மை வேறுபடுதலைக் குறிக்கும் இந்தத் தொடர்பு நிலையின்மைகளைக் கணக்கிடுவதில் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

மாதிரிக்கணக்கு

100°C, 1 வளி அழுத்தங்களில் Hg(l)ன் நிலையின்மை 0.272மிமீ; அடர்த்தி 13.35 கி.மிலி$^{-1}$. Hg(l)ன் மூலக்கூற்று

எடை 200.6கி.மோல்$^{-1}$. Hg(l)ன் நிலையின்மையை அதே வெப்பநிலையில் 100 வளி அழுத்தத்தில் கண்டறிக.

தீர்வு

பாதரசத்தின் (l) மோலார் பருமன் $= \frac{200\ 6}{13\ 35}$

$= 15.02$மிலி. மோல்$^{-1}$

$$\left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

$$\therefore \left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T = \frac{150.2}{82.06 \times 373.2}$$

($\because$ T = 100°C)

$= 0.000490$ வளி அழுத்தம்$^{-1}$

1 வளி அழுத்தத்தில் நிலையின்மை f_1 என்றும் 100 வளி அழுத்தத்தில் நிலையின்மை f_2 என்றும் கொள்க. இப்போது

$$\frac{d \ln f}{dP} = \frac{V}{RT}$$

என்ற சமன்பாட்டினை மாற்றியமைத்து தொகுப்பின்

$$2.303 \log f_2/f_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{RT}\, dp$$

$$\log f_2/f_1 = \frac{0.000490\ (100-1)}{2.303}$$

$$= 0.2106$$

$$\therefore f_2/f_1 = 1.624$$

1 வளி அழுத்தத்தில் நிலையின்மை $(f_1) = 0.272$ மிமீ. எனவே

$$\frac{f_2}{0.272} = 1.624$$

$$\therefore f_2 = 1.624 \times 0.272$$

$$= 0\ 442 \text{ மிமீ.}$$

100 வளி அழுத்தத்தில் Hg (l)$^-$ன் நிலையின்மை$=0.442$ மிமீ.

12.6 நிலையின்மையும் வெப்பநிலையும்

சமன்பாடு 12.4ன் படி

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

இரண்டு நிலைகளில் மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் இருக்கும் நிலையைப் பார்வை நிலையாகக் கொண்டால் அதன் நிலையின்மை f_0, விடுபடும் ஆற்றல் G_0 ஆகும். எனவே இப்பொழுது

$$G - G_0 = RT \ln f/f_0$$

அல்லது

$$R \ln f - R \ln f_0 = \frac{G}{T} - \frac{G_0}{T}$$

இந்தச் சமன்பாட்டினை மாருத அழுத்தத்தில் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$R\left[\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right]_p - R\left[\frac{\partial \ln f_0}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p - \left[\frac{\partial\left(\frac{G_0}{T}\right)}{\partial T}\right]_p$$

மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் நிலையின்மையும் (f_0) அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று சமம். மேலும் மாருத அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை. எனவே

$$\underset{P \to 0}{\text{எல்லை}} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln P_0}{\partial T}\right)_p = 0$$

ஆகையால்

$$R\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\left(\frac{G_0}{T}\right)}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_p + \frac{G_0}{T^2}$$

$$= -\frac{1}{T^2}\left[TS + G\right] + \frac{1}{T^2}\left[TS_0 + G_0\right]$$

$$= -\frac{H}{T^2} + \frac{H_0}{T^2}$$

$$= \frac{H_0 - H}{T^2}$$

இதில் H, H_0 என்பன முறையே தரப்பட்ட நிலையிலும் நல்லியல் நிலையிலும் ஆவியின் வெப்ப உள்ளுறை ஆகும். ஒரு நீர்ம நிலையைக் கருதின் $H^0 - H$ என்பது ஆவியாதலின் வெப்பம் (heat of vapourisation) ஆகும். எனவே

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{H_0 - H}{RT^2} \qquad \ldots (12.8)$$

இந்தச் சமன்பாடு வெப்பநிலையைப் பொறுத்து நிலையின்மை வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

298°K, 200 வளி அழுத்தம் ஆகிய படிநிலைகளுக்கு அருகில் O_2 (g)ன் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரிஅளவிற்கு உயர்த்துவதால் அதன் நிலையின்மை எத்தனை விழுக்காடு (percent) உயரும் என்பதைக் கணக்கிடுக. இப்படி வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி ஏற்றுவதால் வெப்ப உள்ளுறையில் ஏற்படும் மாற்றம் 347 கலோரி மோல்$^{-1}$

தீர்வு

$$\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{H_0 - H}{RT^2}$$

வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் $= H_0 - H = 347$ கலோரி மோல்$^{-1}$

$$\therefore \left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{347}{1.987 \times (298)^2}$$

ஆகையால்

$$\ln \frac{f_{T+1}}{f_T} = \int_T^{T+1} \frac{H_0 - H}{RT^2}\, dT$$

$$= \frac{347}{1.987 \times 298^2} (299-298)$$

$$\therefore \log \frac{f_{T+1}}{f_T} = \frac{347}{1.987 \times 2.303 \times 298^2}$$

$$\therefore \frac{f_{T+1}}{f_T} = 1.002$$

எனவே வெப்பநிலை 1° உயர்வதால் $O_2(g)$ன் நிலையின்மை 0.2% உயர்கிறது.

12.7 நிலையின்மையைத் தீர்மானித்தல்

நிலையின்மையைத் தீர்மானிக்க பலமுறைகள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. அவற்றில் சில முறைகள் குறிப்பிடத் தக்கன. அவற்றை விரிவாகக் காணலாம்.

(அ) நிலையின் சமன்பாட்டிலிருந்து தீர்மானித்தல் :

ஒரு கிராம் மோல் அளவுள்ள வாயுவிற்குச் சமன்பாடு 12.5ன் படி

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dP$$

இந்தச் சமன்பாட்டினை P,P′ என்ற அழுத்தங்களில் நிலையின்மையின் மதிப்புகள் முறையே f, f′ என்று கொண்டு மாறு வெப்ப நிலையில் இரண்டு அழுத்தங்களையும் எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\ln \frac{f}{f'} = \frac{1}{RT} \int_{P'}^{P} V dP$$

இதில் அழுத்தம் P′ மிக மிகக் குறைவானது என்றும், P_0க்கு சமமானது என்றும் கொள்க. இந்த அழுத்தத்தில் வாயு பெரிதும் நல்லியல் வாயு போன்று செயல்படுகிறது. எனவே

$$\ln \frac{f}{f_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^{P} V dP$$

$$= \frac{1}{RT} \left(PV - P_0V_0 - \int_{V_0}^{V} P dV \right)$$

இதில் V_0 என்பது மிகக் குறைந்த அழுத்தமாகிய P_0-ல் வாயுவின் மோலார் பருமன். இதன் மதிப்பு மிக மிக அதிகம்.

$$\ln f = \ln f_0 + \frac{1}{RT}\left(PV - P_0V_0 - \int_{V_0}^{V} PdV\right)$$

மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில் $P_0 V_0 = RT$. மேலும் $f_0 = P_0$ எனவே

$$\ln f = \ln P_0 + \frac{1}{RT}\left[PV - RT - \int_{V_0}^{V} PdV\right] \quad ...(12.9)$$

இதில் இடம் பெற்றுள்ள $\int_{V_0}^{V} PdV$ என்னும் தொகுப்பை நிலையின் சமன்பாட்டிலிருந்து பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக வாயு ஒரு வான்டர் வால் வாயு என்றால்

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

அல்லது

$$\int_{V_0}^{V} PdV = \int_{V_0}^{V} \frac{RT}{V-b}dV - \int_{V_0}^{V} \frac{a}{V^2}dV$$

$$= RT \ln \frac{V-b}{V_0-b} + \frac{a}{V} - \frac{a}{V_0}$$

V_0 என்பதன் மதிப்பு மிகமிக அதிகம். எனவே

$$\int_{V_0}^{V} PdV = RT\ln \frac{V-b}{V_0} + \frac{a}{V}$$

இதனைச் சமன்பாடு 12.9ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$\ln f = \ln P_0 + \frac{1}{RT}\left[PV - RT - RT\ln \frac{V-b}{V_0} - \frac{a}{V}\right]$$

வான்டர் வாலின் சமன்பாட்டின்படி

$$PV-RT = b\left(P+\frac{a}{V^2}\right)-\frac{a}{b}$$

$$= b\,\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V}$$

எனவே

$$\ln f = \ln P_0 + \frac{1}{RT}\left[\frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V} - RT\ln\frac{V-b}{V_0} - \frac{a}{V}\right]$$

எனவே

$$\ln f = \ln P_0 + \frac{b}{V-b} - \ln\frac{V-b}{V_0} - \frac{2a}{RTV}$$

$$= \ln\frac{P_0V_0}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

$$= \ln\frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \qquad \text{.... (12.10)}$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தி ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை, அழுத்தங்களில் வாயுவின் பருமனும், வான்டர்வால் மாறிலிகளின் மதிப்பும் தெரிந்தால் நிலையின்மையின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

(ஆ) வரைபட முறையில் தீர்மானித்தல் :

ஒரு நல்லியல் வாயுவைப் பொறுத்தவரை அனைத்து அழுத்தங்களிலும் நிலையின்மை அழுத்தத்திற்குச் சமம். ஆனால் இயல்பு வாயுக்களைப் பொறுத்தவரை மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில்தான் இது உண்மையாகும். எனவே ஒரு வாயுவின் நிலையின்மையை ஏதேனும் ஒரு அழுத்தத்தில் தீர்மானிக்க, பின்வரும் செயல் முறை பின்பற்றப்படுகிறது.

சமன்பாடு 12.0

$$dG = VdP$$

சமன்பாடு 12.2

$$dG = RT\, d\ln f$$

இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளும் எந்த வாயுவிற்கும் பயன் படக் கூடியன. இவை இரண்டையும் இணைப்பின் மாறு வெப்பநிலையில்

$$RT\, d \ln f = VdP \quad \ldots (12.11)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad \ldots (12.12)$$

இதில் V என்பது T வெப்பநிலையிலும் P அழுத்தத்திலும் வாயுவின் உண்மை மோலார் பருமன் ஆகும். ஒரு மோல் நல்லியல் வாயுவின் பருமன் $\frac{RT}{P}$ ஆகும். ஒரு மோல் இயல்பு வாயுவின் பருமன்

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha$$

இதில்

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V$$

எனவே சமன்பாடு 12.11லிருந்து

$$RT\, d \ln f = RT \frac{dP}{P} - \alpha\, dP$$

இருபுறத்தையும் RTஆல் வகுப்பின்

$$d \ln f = d \ln P - \frac{\alpha}{RT} dP$$

எனவே

$$d \ln \frac{f}{P} = -\frac{\alpha}{RT} dP$$

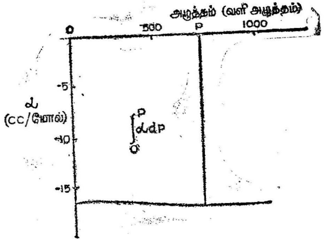
இந்தச் சமன்பாட்டினை மிக மிகக் குறைந்த அழுத்தம்; அதாவது சுன்ன அழுத்தம், தரப்பட்டுள்ள அழுத்தம் ஆகிய இரண்டையும் எல்லைகளாகக் கொண்டு மாறு வெப்பநிலையில் தொகுப்பின்

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{1}{RT}\int_0^P \alpha\, dP$$

அல்லது

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_0^P \alpha \, dP \qquad \text{.... (12.13)}$$

முன்பு புனைந்துரைத்ததுபோல் f/P ஒன்றுக்குச் சமமாகிறது. இதனால் ln f/P சுன்ன அழுத்தத்தில் சுன்னமாகக் குறைகிறது. எனவே நிலையின்மையைக் கணக்கிட பல்வேறு அழுத்தங்களில் ஆய்வால் தீர்மானிக்கப்பட்ட வாயுவின் மோலார் பருமன்களிலிருந்து வருவிக்கப்பட்ட α மதிப்புகளை அழுத்தத்திற்கு எதிராக வரைபடத்தில் குறிக்கவேண்டும். இதனால் கிடைக்கும் வரை கோடில் சுன்ன அழுத்தத்திற்கும், P அழுத்தத்திற்கும் இடையேயான கோட்டிற்குக் கீழேயுள்ள பரப்பு சமன்பாடு 12.13ல் உள்ள தொகுப்பின் மதிப்பைத் தருகிறது. (படம் 12.4 காண்க). இந்த மதிப்பைப் பயன்படுத்தி சமன்பாடு 12.13 லிருந்து fின் மதிப்பை எளிதாகக் கணக்கிடலாம்.



படம் 12.4

12.8 கலவை அல்லது கரைசலில் உள்ள சேர்மங்களின் நிலையின்மைகள்

கலவை அல்லது கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் நிலையின்மை விடுபடும் ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி வரையறுக்கப்படுகிறது. எனவே ஒரு கலவையில் இருக்கும் 'i'வது பகுதிப் பொருளிற்குச் சமன்பாடு 12.3ன் படி.

$$\overline{G_i} = RT \ln f_i + C_i \qquad \text{... (12,14)}$$

அல்லது

$$\mu_i = RT \ln f_i + C_i \quad \dots (12.15)$$

வகையீடிட்டால்

$$dG_i = RT\, d \ln f_i \quad \dots (12.16)$$

அல்லது

$$d\mu_i = RT\, d \ln f_i \quad \dots (12.17)$$

அழுத்தம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றைப் பொறுத்து பகுதிப் பொருளின் நிலையின்மை பகுதி **12.5, 12.6** ஆகியவற்றில் கண்டவாறு வேறுபடுகிறது. ஆனால் இவற்றில் பகுதி மோலால் அளவுகள் ஈடுபடுகின்றன. எனவே

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\overline{V}_i}{RT} \quad \dots (12.17a)$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{P,N} = \frac{\overline{H}^*_i - \overline{H}_i}{RT^2} \quad (12.17b)$$

இவற்றில் $\overline{V}_i$ என்பது 'i'-வது பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் பருமன்; $\overline{H}_i^*$ என்பது தூய நிலையில் அதன் மோலால் வெப்ப உள்ளுறை, $\overline{H}_i$ என்பது கலவையில் உள்ள பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் வெப்ப உள்ளுறை ஆகும்.

12.9 நல்லியல் கரைசல்கள்

பென்சீன், டொலுவின் ஆகிய இரண்டும் கலந்த கலவையைக் கருதுக. இக்கரைசலின் மொத்தப் பருமன் உண்மையில் இதில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் பருமன்களின் கூடுதலுக்குச் சமம். இதுபோல் இக்கரைசலின் விடுபடும் ஆற்றல், வெப்ப ஏற்புத்திறன் ஆகியனவும் முறையே இக் கரைசலில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் விடுபடும் ஆற்றல் களின் கூடுதல், வெப்ப ஏற்புத்திறன்களின் கூடுதல் ஆகிய வற்றிற்குச் சமம். நீரும், ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையைக் கருதுக. இதன் மொத்தப் பருமன் இதில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் பருமன்களின் கூடுதலுக்குச் சமமாக இருப்ப தில்லை. இதுபோல் இக்கரைசலின் விடுபடும் ஆற்றல், வெப்ப ஏற்புத்திறன் ஆகியனவும் முறையே இக்கரைசலில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களின் விடுபடும் ஆற்றல்களின் கூடுதல், வெப்ப ஏற்புத்திறன்களின் கூடுதல் ஆகியவற்றிற்குச் சமமாக இருப்பதில்லை.

கரைசல்களில் பென்சீன், டொலுவின் கரைசல் போன்று கூடுதல் பண்புகள் (additive properties) உடைய கரைசல்கள் நல்லியல் கரைசல்கள் (ideal solutions) எனப்படுகின்றன. பொதுவாக இணைப்பில்லாத (non polar), ஒத்த வேதி இயைபு உடைய பொருள்கள் இத்தகைய நல்லியல் கரைசல்களை உருவாக்குகின்றன.

நல்லியல் கரைசல் என்பதை நிலையின்மையைப் பயன்படுத்தியும் வரையறுக்கலாம். ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒவ்வொரு பகுதிப் பொருளின் நிலையின்மையும், அனைத்து வெப்ப நிலைகளிலும், அழுத்தங்களிலும், செறிவுகளிலும் அதன் மோல் பின்னத்துடன் நேர் விகிதத்தில் இருப்பின் அக்கரைசல் நல்லியல் கரைசல் ஆகும்.

நல்லியல் கரைசலுக்கான மேற்கண்ட வரையறையை விளக்க n_1 கிராம்-மோல் அளவுள்ள A, n_2 கிராம்-மோல் அளவுள்ள B ஆகிய இரண்டும் கலந்து உண்டான நல்லியல் கலவையைக் கருதுக. இக்கலவையில்

$$\text{A ன் மோல் பின்னம்} = \frac{n_1}{n_1+n_2} = x_1$$

$$\text{B ன் மோல் பின்னம்} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = x_2$$

வரையறைப்படி

$$\text{A ன் நிலையின்மை} = f_1 = f_1^* x_1.$$

$$\text{B ன் நிலையின்மை} = f_2 = f_2^* x_2.$$

இதுபோல் கரைசலில் பல பகுதிப் பொருள்கள் இருப்பின் அதிலுள்ள 'i' வது பகுதிப் பொருளின் நிலையின்மை பின் காண்பதாகும்.

$$f_1 = f_i^* x_1 \qquad \text{....(2.18)}$$

இந்த தொடர்பு எந்த செறிவுள்ள கரைசலுக்கும் பொருந்துகிறது. ஆகையால் $x_i = 1$ ஆக இருக்கும் கரைசலுக்கும் அதாவது தூய பகுதிப் பொருளுக்கும் பொருந்துகிறது. எனவே

$$f_i = f_i^* x_i = f_i^* \qquad \left[\because x_i = 1 \right]$$

இதனால் f_i^* என்பது கரைசலில் பகுதிப் பொருள் எந்த நிலையில் (வாயு, நீர்மம், அல்லது திண்மம்), எந்த வெப்பநிலையில், எந்த அழுத்தத்தில் நிலவுகிறதோ அதே நிலையில், வெப்ப நிலையில்,

அழுத்தத்தில் நிலவும் தூய பகுதிப் பொருளின் நிலையின்மை (fugacity) ஆகும்.

நல்லியல் கரைசலின் மற்ற உரிப்பண்புகளையும், இப்பொழுது கருதலாம். சமன்பாடுகள் 12.14, 12.15, 12.16, 12.17 ஆகியவற்றின்படி ஒரு நல்லியல் கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளிற்கு

$$\mu_i \; \overline{G}_i = RT \ln f_i + C_i.$$
$$= RT \ln f_i^* x_i + C_i.$$

மேலும்

$$d\mu_i = d\overline{G}_i = RT d\ln x_i \qquad \text{.... (12.19)}$$

இதனால்

$$d \ln f_i = d \ln x_i \qquad \text{.... (12.20)}$$

மேலும்

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right) = \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial x_i}\right) = \frac{RT}{x_i} \qquad \text{.... (12.21)}$$

இரண்டு வேறுபட்ட கரைசல்களைக் கருதுக. இரண்டிலும் i என்னும் பகுதிப் பொருள் இருப்பதாகக் கொள்க. இதன் செறிவு இரண்டு கரைசல்களிலும் முறையே x_i, x_i' என்க. இப்பொழுது

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i' = RT \ln \frac{f_i}{f_i'}$$

$$= RT \ln \frac{x_i}{x_i'}$$

இரண்டு கரைசல்களில் ஒன்றின் $x_i' = 1$ எனின் $\overline{G}_i' = \overline{G}^*_i$. ஆகையால்

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^* = RT \ln \frac{x_i}{1}$$

$$= RT \ln x_i \qquad \text{.... (12.22)}$$

இதன்படி தூயநிலையில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் மோலால் விடுபடும் ஆற்றலைவிட கரைசலில் உள்ள அந்த பகுதிப் பொருளின் மோலால் விடுபடும் ஆற்றலின் அதிக அளவ அப் பொருளின் மோல் பின்னத்தின் மடக்கை

(logarithm) மதிப்பிற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். இது நல்லியல் கரைசலின் மிக முக்கியமான தன்மையைக் குறிக்கிறது.

சமன்பாடு 12.22ஐ வகையீடிட்டால்

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \overline{G}_i^*}{\partial P}\right)_T = 0$$

அல்லது

$$\overline{V}_i - \overline{V}_i^* = 0$$

அல்லது

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i^*$$

இது நல்லியல் கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் மோலால் பகுதிப் பருமன் தூயநிலையில் இருக்கும் அப் பொருளின் மோலால் பருமனுக்குச் சமம் என்பதைக் குறிக்கிறது. இதன்படி ஒரு நல்லியல் கரைசலை உருவாக்கப் பகுதிப் பொருள்களைக் கலக்கும்போது அவற்றின் பருமன்கள் மாறுவதில்லை. மேலும் சமன்பாடு 12.22ஐ மாற்றியமைப்பின்

$$\frac{\overline{G}_i - \overline{G}_i^*}{T} = R \ln x_i.$$

அல்லது

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_i}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_i}{T}\right) = 0$$

அல்லது

$$-\frac{\overline{H}_i}{T^2} + \frac{\overline{H}_i^*}{T_2} = 0$$

அல்லது

$$\overline{H}_i = \overline{H}_i^*$$

எனவே நல்லியல் கரைசலை உருவாக்க பகுதிப் பொருள்களைக் கலக்கும்போது அவற்றின் வெப்ப உள்ளுறை (enthalpy) மாறுவதில்லை. அதாவது நல்லியல் கரைசலைப் பொறுத்தவரை கரைசல் வெப்பம் அல்லது கலவையாக்கல் வெப்பம் சுன்னம் ஆகும். மேலும்

$$G = H - TS$$

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = \left[\bar{H}_i - T\bar{S}_i\right] - \left[\bar{H}_i^* - T\bar{S}_i^*\right]$$

இதில் மேலே கண்டபடி $\bar{H}_i = \bar{H}_i^*$. எனவே

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = -T\left[\bar{S}_i - \bar{S}_i^*\right]$$

சமன்பாடு 12.22ஐ பயன்படுத்தின்

$$RT \ln x_i = -T\left(\bar{S}_i - \bar{S}_i^*\right)$$

அல்லது

$$\bar{S}_i - \bar{S}_i^* = -R \ln x_i.$$

இதன்படி நல்லியல் கரைசலை உருவாக்க பகுதிப் பொருள்களைக் கலக்கையில் அவை ஒவ்வொன்றின் என்ட்ரபி மதிப்பிலும் ஏற்படும் ஏற்றம் அவை ஒன்றின் மோல் பின்னத்திற்கும் நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது.

12.10 டுயூகம்-மார்கியூல்ஸ் சமன்பாடு

சமன்பாடு 11.3 குறிக்கும் கிப்ஸ்-டுயூகம் சமன்பாடு

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \ldots\ldots = 0$$

இந்தச் சமன்பாட்டை n_1 கிராம் மோல்கள் **A**யும், n_2 கிராம் மோல்கள் Bயும் கலந்த ஒரு கரைசலுக்குப் பயன்படுத்தின் கிடைப்பது

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0$$

அல்லது

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad \ldots (12.23)$$

இதில் x_1, x_2 என்பன முறையே கரைசலில் A, B ஆகியவற்றின் மோல் பின்னங்கள் (mole fractions) ஆகும்.
இதனால்

$$x_1 + x_2 = 1$$

சமன்பாடு 12.17ஐப் பயன்படுத்தின்

$$x_1 RT\, d \ln f_1 + x_2 RT\, d \ln f_2 = 0$$

அல்லது

$$X_1\, d \ln f_1 + x_2\, d \ln f_2 = 0$$

அல்லது

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_1} = 0$$

அல்லது

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} - x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_2} = 0 \quad (\because dx_1 = -dx_2)$$

அல்லது

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} \quad \text{.... (12.24)}$$

இந்த தொடர்பு அதிக எண்ணிக்கையுள்ள பகுதிப் பொருள்கள் இருக்கும் கரைசலுக்கும் பொருந்துகிறது. சான்றாக பல்வேறு பகுதிப் பொருள்கள் உள்ள ஒரு கரைசலைக் கருதுக. பகுதிப் பொருள்களின் மோல் பின்னங்கள் முறையே $x_1, x_2, x_3 ....$ என்க. இதனால்

$$x_1 + x_2 + x_3 .... = 1.$$

எனவே

$$dx_1 + dx_2 + dx_3 + ... = 0$$

அல்லது

$$x_1 \frac{dx_1}{x_1} + x_2 \frac{dx_2}{x_2} + x_3 \frac{dx_3}{x_3} + ... = 0$$

அல்லது

$$x_1\, d \ln x_1 + x_2\, d \ln x_2 + x_3\, d \ln x_3 + ... = 0$$

அல்லது

$$\lambda[x_1\, d \ln x_1 + x_2\, d \ln x_2 + x_3\, d \ln x_3 + ...] = 0 ... \quad (12.25)$$

கிப்ஸ்-டுயூகம் தொடர்பின்படி

$$x_1\, d\mu_1 + x_2\, d\mu_2 + x_3\, d\mu_3 + ... = 0$$

அல்லது

$$x_1\, d \ln f_1 + x_2\, d \ln f_2 + x_3\, d \ln f_3 + ... = 0 \quad .... (12.26)$$

சமன்பாடுகள் 12.25, 12.26 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின் கிடைப்பது

$$d \ln f_1 = \lambda \, d \ln x_1$$
$$d \ln f_2 = \lambda \, d \ln x_2$$
$$d \ln f_3 = \lambda \, d \ln x_3$$

....

அல்லது

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln f_3}{d \ln x_3} = \ldots\ldots = \frac{d \ln f_i}{d \ln x_i} = \lambda \ldots\ldots \quad \ldots(12.27)$$

இந்த தொடர்பு டியூகம்-மார்கியூல்ஸ் சமன்பாடு எனப் படும். இது ஒரு நீர்மக் கரைசல் அல்லது ஆவி நல்லியல் தன்மை உடையதாக இருப்பினும் அல்லது இல்லாவிட்டாலும் அதற்குப் பொருந்துகிறது. நல்லியல் கரைசல்களைப் பொறுத்த வரை சமன்பாடு 12.20ன் படி.

$$\frac{d \ln f_i}{d \ln x_i} = 1$$

எனவே அனைத்து விகிதங்களும் (ratios) ஒன்றுக்குச் சமமாக மாறுகின்றன. மேலும் ஆவி நல்லியல் தன்மை யுடையதாக இருப்பின் அதன்

$$f_i = P_i$$

எனவே

$$\frac{d \ln P_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln P_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln P_3}{d \ln x_3} \quad \ldots (12.28)$$

இதில் P_1, P_2, P_3 என்பன ஆவியின் பகுதி அழுத்தங்கள். இந்த சமன்பாடு கரைசலின் அல்லது கலவையின் இயைபை ஆவி அழுத்தங்களுடன் தொடர்புபடுத்துகிறது. இந்தச் சமன் பாட்டின் முக்கியத்துவம் கரைசல் பற்றிய அத்தியாயத்தில் விளக்கப்படுகிறது.

13. நீர்த்த கரைசல்கள்

13.1 அறிமுகம்

நல்லியல் கரைசல்கள் பற்றி முந்திய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். சில கரைசல்கள் பொதுவாக நல்லியல் கரைசலுக்கே உரித்தான நடப்புகளிலிருந்து குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு விலக்கம் அடைகின்றன. இவை இயல்புக் கரைசல்கள் எனப்படுகின்றன. இயல்புக் கரைசல் ஒன்றில் உள்ள கரைபொருளின் செறிவு மிக மிகக் குறைவாக இருப்பின் அக் கரைசல் நல்லியல் கரைசல் போன்று செயல்படுகிறது. இத்தகைய கரைசல்கள் பொதுவாக நீர்த்த கரைசல்கள் (dilute solutions) எனப்படுகின்றன. இவற்றைப் பொறுத்த ஏதேனும் ஓர் ஆய்வு அளவு கிடைப்பின் வெப்ப இயக்க கொள்கைகளைப் பயன்படுத்தி மற்ற பண்பின் அளவுகளை நாம் கணக்கிடலாம்.

13.2 ஹென்றி விதி

"தரப்படும் ஒரு வெப்பநிலையில் இருக்கும் ஒரு நீர்த்த கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் (solute) ஆவி அழுத்தம் அக்கரைப் பொருளின் செறிவுக்கு (concentration) நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது." இது ஹென்றி விதியாகும். எனவே ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒரு கரைபொருளின் செறிவு C_2 என்றும், ஆவி அழுத்தம் P_2 என்றும் கொண்டால்

$$P_2 \propto C_2$$

அல்லது

$$P_2 = ZC_2 \qquad \ldots (13.1)$$

இதில் Z என்பது விகித மாறிலி.

நல்லியல் நிலையில் (idealised state) ஆவி அழுத்தம் நிலையின்மைக்கு (fugacity) சமமாகிறது என்பதை முன்பு

கண்டோம். மேலும் நீர்த்த கரைசலில் கரைபொருளின் செறிவு அதன் மோல்-பின்னத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது என்று அறிவோம். இதனுல்

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

இதில் x_2 என்பது கரைபொருளின் மோல் பின்னம், n_1, n_2 என்பன முறையே கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றின் மோல்கள் எண்ணிக்கை. மிகவும் நீர்த்த கரைசலைப் பொறுத் தவரை கரைப்பானின் மோல்கள் எண்ணிக்கை மிகமிக அதிகம்; கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை மிகமிகக் குறைவு. அதாவது

$$n_1 \gg n_2$$

எனவே முன்னதுடன் ஒப்பிடின் பின்னது தள்ளத்தக்கது ஆகும். எனவே

$$x_2 \simeq \frac{n_2}{n_1}$$

அல்லது

$$x_2 = Z_1 C_2$$

எனவே

$$C_2 = \frac{x_2}{Z_1} \qquad \text{... (13.2)}$$

சமன்பாடு 13.1ன் படி

$$P_2 = ZC_2$$

இதில் சமன்பாடு 13.2 குறிக்கும் C_2ன் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால்

$$P_2 = \frac{Z}{Z_1} x_2$$

நல்லியல் நிலையில் அதாவது மிகவும் நீர்த்த கரைசலில் ஆவி அழுத்தமும், நிலையின்மையும் ஒன்றுக்கொன்று சமம் அல்லவா? எனவே

$$f_2 = \frac{Z}{Z_1} x_2$$

அல்லது

$$f_2 = K_2 x_2 \qquad \text{.... (13·3)}$$

இதில் K_2 என்பது மாறிலி. ஆனால் இதன் மதிப்பு கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றின் இயல்புகளைப் பொறுத்தது, எனவே இதன் மதிப்பு கரைசலுக்குக் கரைசல் வேறுபடுகிறது.

இந்தச் சமன்பாட்டின் படி ஒரு நீர்த்த, இயல்புக் கரைசலில் உள்ள ஒரு கரைபொருளின் நிலையின்மை (fugacity) அதன் மோல் பின்னத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது என்பது தெளிவாகிறது. இந்த உண்மை உண்மையில் நீர்த்த கரைசலுக்கு வரையறையாகவும் அமைகிறது. எனவே நீர்த்த கரைசலைப் பின்வருமாறும் வரையறுக்கலாம்.

"ஒரு கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் நிலையின்மையும் அதன் மோல் பின்னமும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் இருப்பின் அக் கரைசல் நீர்த்த கரைசல் ஆகும்."

நீர்த்த கரைசலுக்கான இந்த வரையறையைப் பயன்படுத்தி நீர்த்த கரைசல் பற்றிய மற்ற விதிகளையும் வருவிக்கலாம். சான்றாக நாம் மின் பகாப்பொருள் (non-electrolyte) கரைபொருளாக உள்ள கரைசல்களைக் கருதலாம்.

13.3 ரவுல்ட் விதி

மிகவும் நீர்த்த கரைசல் ஒன்றைக் கருதுக. இதில் கரைப்பானின் மோல் பின்னம் x_1 என்றும், கரைபொருளின் மோல் பின்னம் x_2 என்றும் கொள்க. மேலும் கரைப்பானின் நிலையின்மை f_1 என்றும், கரைபொருளின் நிலையின்மை f_2 என்றும் கொள்க. இப்பொழுது சமன்பாடு 13.3ன் படி

$$f_2 = K_2 x_2$$

அல்லது

$$d \ln f_2 = d \ln x_2$$

அதாவது

$$\frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = 1 \qquad \text{.... (13.4)}$$

சமன்பாடு 12.27 குறிக்கும் டூகம்-மார்க்கியூல்ஸ் சமன்பாட்டின் படி

$$\frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} \qquad \text{.... (13.5)}$$

சமன்பாடுகள் 13.4, 13.5 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின் கிடைப்பது

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = 1$$

அல்லது

$$d \ln f_1 = d \ln x_1$$

அதாவது

$$f_1 = K_1 x_1 \qquad \ldots (13.6)$$

இதில் K_1 என்பது மாறிலி. இந்தச் சமன்பாட்டின்படி நீர்த்த, இயல்புக் கரைசல்களில் கரைப்பானின் நிலையின்மை அதன் மோல்-பின்னத்துடன் நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது என்பது தெளிவாகிறது. இது ரவுல்ட் விதியின் அடிப்படையாகும். இப்படி ஆய்வால் அறியப்படக்கூடிய ஹென்றி விதியிலிருந்து வெப்ப இயக்கவியல் முறையில் ரவுல்ட் விதியை வருவிக்க முடிகிறது. ரவுல்ட் விதியை குறிக்கும் இச் சமன்பாடு (சமன்பாடு 13.6) கரைசலில் எந்த இயைபு வீச்சில் (range of composition) ஹென்றி விதி சரியாக இருக்கிறதோ அந்த இயைபுகளுக்குப் பொருந்துகிறது. அதாவது கரைசல் மிக மிக நீர்த்ததாக இருப்பின் ($x_1 \to 1$) ரவுல்ட் விதி அதற்குப் பொருந்துகிறது.

நல்லியல் கரைசலில் இருக்கும் கரைப்பானின் நிலையின்மை சமன்பாடு 12.8-ன் படி

$$f1 = f_1^* x_1 \qquad \ldots (13.7)$$

இது $x_1 = 1$ முதல் $x_1 = 0$ வரை அனைத்து இயைபுள்ள கரைசல்களுக்கும் பொருந்துகிறது. இது மேலும் சமன்பாடு 13.6 குறிக்கும் முடிவிலா அளவிற்கு நீர்த்த கரைசல்களுக்கான தொடர்பைக் குறிக்கிறது.

எனவே

$$K_1 = f_1^*$$

கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் கரைப்பானின் ஆவி (vapour) நல்லியல் தன்மை உடையது என்று கொண்டால் நிலையின்மைக்குப் பதில் அழுத்தத்தைப் பிரதியிடலாம். இதனால் சமன்பாடு 13.7 பின்வருவதாக மாறுகிறது.

$$P_1 = P_1^* x_1$$

இதில் $P_1{}^*$ என்பது தூய கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம். P_1 என்பது கரைசலின் மீதுள்ள கரைப்பான் ஆவியின் பகுதி அழுத்தம். ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் $P_1{}^*$ என்பது மாறிலி ஆகும். எனவே ரவுல்ட் விதியைப் பின்வருமாறு கூறலாம்.

"ஒரு கரைசலின் மீதுள்ள கரைப்பான் ஆவியில் ஆவி அழுத்தமும், நீர்மக் கரைசலில் உள்ள அதன் மோல்-பின்னமும் நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன."

கரைபொருள் எளிதில் ஆவியாகாததாயின் அல்லது கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாயின் கரைபொருளின் பகுதி ஆவி அழுத்தம் தள்ளத் தக்கதாகும். எனவே ரவுல்ட் விதியை பின் வருமாறு கூறலாம்.

"கரைசலின் ஆவி அழுத்தமும் நீர்ம நிலைமையில் இருக்கும் கரைப்பானின் மோல்-பின்னமும் நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன."

கரைசல்களில் கரைப்பானின் மோல் பின்னம் (x_1) என்பது ஒன்றுக்குக் குறைவாகும். எனவே, எப்பொழுதும் P_1 என்பது $P_1{}^*$-ஐ விடக் குறைவு. அதாவது ஒரு கரைப்பானில் ஒரு கரை பொருள் கரைந்திருப்பின், கரைப்பானின் ஆவி அழுத்தம் குறைகிறது. நாம் அறிந்தபடி

$$P_1 = x_1 P_1{}^*$$

அல்லது $$= (1-x_2)\, P_1{}^*$$

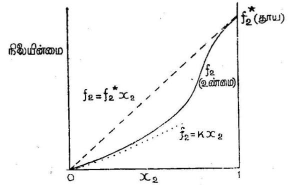
$$\frac{P_1{}^* - P_1}{P_1{}^*} = x_2 \qquad \dots (13.8)$$

இதன்படி ஒரு கரைசலின் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு (relative lowering of vapour pressure) கரைபொருளின் மோல்-பின்னத்திற்குச் சமமாகும். இது ரவுல்ட் விதியின் பொதுவான வடிவம் ஆகும்.

ஹென்றி விதிக்கும், ரவுல்ட் விதிக்கும் இடையேயான வேறுபாடு முதலில் விளங்குவதில்லை. இதற்குக் காரணம் இரண்டும் கரைபொருளின் நிலையின்மை, மோல் பின்னம் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதத்தைக் குறிப்பதாகும். ஆனால் உண்மையில் வேறுபாடு விகித மாறிலியின் (proportionality constant) இயல்பை அடிப்படையாகக் கொண்டே எழுகிறது. ரவுல்ட் விதியில் $f_2{}^*$ என்பது தூய கரை பொருளின் நிலையின்மை. ஆனால் ஹென்றி விதியில் பொதுவாக

$$K_2 \neq f_2{}^*$$

இரண்டு விதிகளுக்கும் இடையேயான வேறுபாடை வரை படத்திலிருந்து தெளிவாக அறியலாம் (படம் 13.1). வரை படத்தில் நிலையின்மை-மோல் பின்ன வளைகோடு தொடர் கோட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. கரைப்பானில் கரைபொருள் கரைந்து நல்லியல் கரைசலை உருவாக்கின் கரைபொருளின் நிலையின்மையை படம் 13.1ல் உள்ள துண்டுக் கோடு (broken line) குறிக்கிறது. இப் படத்திலிருந்து கரைபொருளின் மோல் பின்னம் 1-க்கு சமமாக மாறுகையில் மட்டுமே கரைபொருளின் நடக்கை ரவுல்ட் விதி குறிக்கும் நடக்கையை ஒத்து அமைகிறது என்பது தெளிவாகிறது. கரைபொருளின் அளவு மிக மிகக் குறைவாக இருப்பின் அதன் நிலையின்மை ரவுல்ட் விதியி லிருந்து பெரிதும் வேறுபடுகிறது. எனினும் x_2 ன் மதிப்பு சுன்னத்தை நெருங்க நெருங்க நிலையின்மை ஹென்றி விதி குறிக்கும் தொடர்பினை நெருங்குகிறது. ஹென்றி விதி குறிக்கும் இந்த ஒருபடிச் சார்பு படம் 13.1ல் புள்ளிக் கோட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.



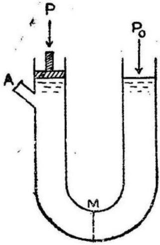
படம் 13.1.

13.4 சவ்வூடு பரவல் விதிகள்

ஒரு U வடிவக் குழாயின் படம் (13.2) ஒரு புயத்தில் தூய கரைப்பானும், மறுபுயத்தில் அதே தூய கரைப்பானும் இருக்கும்படியும், இரண்டுக்கும் இடையில் கரைப்பான் மட்டும் ஊடுருவிச் செல்லக்கூடிய ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு (semi-permeable membrane) இருப்பதாகவும் கொள்க. இப்பொழுது இரு புயத்திலும் நீர்ம மட்டம் சமமாக இருக்கிறது. இதனால் இரு மருங்கிலும் நீர்மங்களின் அழுத்தங்கள் முறையே P, P_0

ஒன்றுக்கொன்று சமம். இப்பொழுது அமைப்பு சமநிலையில் (equilibrium) உள்ளது. எனவே

$$f_1^* \text{ (இடம்)} = f_1^* \text{ (வலம்)} \quad \text{.... (13.9)}$$



படம் 13.2.

இப்பொழுது சிறிதளவு கரைபொருள் பக்கக் குழாய் A வழியாக இடப்படுவதாகவும், இக்கரைப் பொருளை சவ்வு ஊடுருவ விடாது என்றும் கொள்க. கரைப்பொருள் இடது புயத்தில் உள்ள கரைப்பானில் சீராகக் கரைகிறது. ஆனால் வலது புயத்தில் உள்ள கரைப்பான் அப்படியே தூயதாக இருக்கிறது. இதனால் இப்பொழுது கரைப்பான் வலது புயத்தி லிருந்து இடது புயத்திற்கு நகர்கிறது. இப்பொழுது

$$f_1 \text{ (இடம்)} < f_1^* \text{ (வலம்)} \quad \text{.... (13.10)}$$

இப்படி நகர்வதை அழுத்தம் Pஐ P_0ஐ விட போதிய அளவு அதிகமாக இருக்கும்படி மாற்றின் தடுக்கலாம். இதனால் சமநிலை எய்தப்படும். இப்படி போதிய அளவிற்கு அழுத் தத்தை ஈடு செய்தபின்

$$f_1 \text{ (இடம்)} = f_1^* \text{ (வலம்)} \quad \text{... (13.11)}$$

இந்நிலையில் f_1ன் அளவு அழுத்தத்தையும், இடப் பட்டுள்ள கரைபொருளின் அளவையும் பொறுத்து அமை கிறது . ... வே

$$d \ln f_1 = \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial P}\right)_{T, x_2} dP + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} dx_2 \quad \text{... (13.12)}$$

சமநிலை காக்கப்படின் f_1ன் மதிப்பு நிகர மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை.

ஆகையால்

$$d \ln f_1 = 0$$

இதனால்

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial P}\right)_{T,x_2} dP = -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2}\right)_{P,T} dx_2 \quad \ldots (13.13)$$

சமன்பாடு 12.5ஐ கருத்தில் கொண்டால் இச் சமன் பாட்டின் இடப் பக்கத்தில் பகுதி வகைகெழு (partial derivative) கிடைக்கிறது.

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial P}\right)_{T,x_2} = \frac{V_1}{RT} \quad \ldots (13.14)$$

வலது பக்கத்தின் பகுதி வகைகெழு காண கரைப் பானுக்கான ரவுல்ட் விதியைப் பயன்படுத்த வேண்டும் இப் பகுதிப் பொருள்களால் ஆன அமைப்பிற்கு

$$f_1 = f_1^* x_1$$
$$= f_1^* (1-x_2) \quad \ldots (13.15)$$

இதனை மடக்கை வடிவிற்கு (logarithmic form) மாற்றின்

$$\ln f_1 = \ln f_1^* + \ln (1-x_2) \quad \ldots (13.16)$$

இதனை மாறு அழுத்தம், வெப்பநிலைகளில் வகையீடிட்டால்

$$d \ln f_1 = d \ln (1-x_2)$$
$$= -\frac{dx_2}{1-x_2} \quad \ldots (13.17)$$

நீர்த்த கரைசல்களில் $1-x_2$ என்பது ஏறத்தாழ 1க்குச் சமம். எனவே சமன்பாடு 13.17ஐ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2}\right)_{P,T} = -1 \quad \ldots (13.18)$$

சமன்பாடு 13.13-ல் சமன்பாடுகள் 13.14, 13.18 ஆகிய வற்றைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$\frac{V_1}{RT} dP = dx_2 \quad \ldots (13.19)$$

மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில் கரைப்பானின் பகுதி மோலால் பருமன் (V_1), தூய கரைப்பானின் பகுதி மோலால் பருமனுக்கு (V_1^*) சமம். ஆகையால் சமன்பாடு 13.19-ஐ ஈறிலா நீர்ப்பு, சிறிய மோல் பின்னம் (x_2) ஆகியவற்றை எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுக்கலாம். இதனால் கிடைப்பது

$$P - P_0 = \frac{RT}{V_1^*} x_2 \qquad \text{.... (13.20)}$$

கரைசலின் மீதும், கரைப்பானின் மீதும் ஏற்படும் அழுத்தங்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடு ($P - P_0$) அதாவது சமநிலை எய்தப்படுவதற்கு ஏற்படுத்த வேண்டிய அழுத்தம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் (osmotic pressure) ஆகும். இது π என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். எனவே சமன்பாடு 3.20ஐ பின் வருமாறு எழுதலாம்.

$$\pi = \frac{RT}{V_1^*} x_2 \qquad \text{... (13.21)}$$

மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில் $V_1^* = V$ (கரைப்பானின் மோலால் பருமன்).

எனவே

$$\frac{x_2}{V_1^*} = \frac{x_2}{V} = C \text{ (செறிவு மோலார் அலகில்)}$$

அகையால்

$$\pi = CRT \qquad \text{.... (13.22)}$$

இது சவ்வூடு பரவல் அழுத்த விதிகளின் கணித வடிவம் ஆகும்.

13.5 வேறுபட்ட நிலைமைகளால் ஆன அமைப்பின் இயைபும் வெப்ப நிலையும்

அதன் ஆவியுடன் சமநிலையில் இருக்கும் ஒரு நீர்க் கரைசலைக் கருதுக. அமைப்பின் வெப்பநிலை மாறின் நீர்ம, ஆவி நிலைமைகளின் இயைபு மாறுகிறது. ஆனால் எந்த ஒரு வெப்ப நிலையிலும் இரு வெப்பநிலைமைகளிலும் இருக்கும் ஒரு பொருளின் நிலையின்மைகள் ஒன்றுக்கொன்று சமம். சான்றாக இரண்டு பகுதிப் பொருள்களால் ஆன ஒரு கரைசலைக் கருதுவோம். இதில் இரண்டு பகுதிப் பொருள்களும் நீர்ம, ஆவி நிலைமைகளில் நிலவும் இயல்புடையன என்றும் கொள்வோம்.

இந்த அமைப்பின் வெவ்வேறு சார்பலன்களைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

		பகுதிப் பொருள் I	பகுதிப் பொருள் II
மோல் பின்னம்	நீர் நிலைமையில்	x_1'	x_2'
	வாயு நிலைமையில்	x_1''	x_2''
நிலையின்மை	நீர்ம நிலைமையில்	f_1'	f_2'
	வாயு நிலைமையில்	f_1''	f_2''
பகுமோலால் வெப்பஉள்ளுறை	நீர்மநிலைமையில்	$\overline{H}_1'$	$\overline{H}_2'$
	வாயுநிலைமையில்	$\overline{H}_1''$	$\overline{H}_2''$

வெப்பநிலை dT அளவிற்கு மாறின் இரண்டு நிலைமைகளின் இயைபும் மாறுகின்றன. சான்றுகப் பகுதிப்பொருள் Iஐக் கருதுக. வெப்பநிலை dT அளவிற்கு மாறுவதால் இதன் நிலையின்மையில் ஏற்படும் மாற்றத்தை (இரு நிலைமைகளிலும்) மடக்கை வடிவில் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$d \ln f_1 = \left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial T}\right)_{P,x_1'} dT + \left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial x_1'}\right)_{P,T} dx_1'$$

$$d \ln f_1'' = \left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial T}\right)_{P,x_1''} dT + \left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial x_1''}\right)_{P,T} dx_1''$$

சமநிலையில் இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளும் ஒன்றுக்கொன்று சமம். ஆகையால்

$$\left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial x_1''}\right)_{P,T} dx'' - \left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial x_1'}\right)_{P,T} dx_1' =$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial T}\right)_{P,x_1'} dT - \left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial T}\right)_{P,x_1''} dT \quad \ldots (13.23)$$

வெப்பநிலையைப் பொறுத்து நிலையின்மை வேறுபடுதலை சமன்பாடு 12.8 குறிக்கிறது.

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{H_0-H}{RT^2}$$

இதனை சமன்பாடு 13.23ல் பிரதியிட்டால்

$$\left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial x_1''}\right)_{P,T} dx'' - \left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial x_1'}\right)_{P,T} dx_1' = \left[\frac{H_{01}-\overline{H}_1'}{RT^2} - \frac{H_0-H_1''}{RT^2}\right]dT$$

$$= \frac{\overline{H}_1''-\overline{H}_1'}{RT^2}\,dT \quad \ldots (13.24)$$

இதில் $\overline{H}_1'$, $\overline{H}_1''$ என்பன முறையே இரண்டு நிலைமைகளிலும் முதல் பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் வெப்ப உள்ளுறைகள் H_0, என்பது தரநிலையில் மோலால் வெப்ப உள்ளுறை ஆகும். இந்த தொடர்பு இரண்டு நிலைமைகளும், நல்லியல் தன்மை உடையன போன்று அல்லது இல்லாது போன்று செயல்படினும் பொருந்துகிறது. உண்மையில் $(\overline{H}_1''-\overline{H}_1')$ என்பது நல்லியல் நடக்கையைப் பெறும் கரைசலில் உள்ள பகுதிப் பொருள் I-ன் ஆவியாதலின் மோலால் வெப்பம் (molal heat of vapourisation) ஆகும். எனவே

$$\left(\frac{\partial \ln f_1''}{\partial x_1''}\right)_{P,T} dx_1'' - \left(\frac{\partial \ln f_1'}{dx_1'}\right)_{P,T} dx_1' = \frac{\Delta Hb}{RT_2}dT \quad \ldots (13.25)$$

மற்றொரு பகுதிப் பொருளுக்கும் இது போன்ற ஒரு சமன்பாடை வருவிக்கலாம்.

மாறுக இரு பகுதிப் பொருள்களின் கரைசல் ஒன்று திண்ம நிலையில் உள்ள அந்த இரண்டு பகுதிப் பொருள்களும் கலந்த திண்மக் கரைசல் ஒன்றுடன் சமநிலையில் இருப்பதாகக் கருதின் முன்போன்றே பின்வரும் சமன்பாட்டைப் பெறலாம்

$$\left(\frac{\partial \ln f_1'}{\partial x_1'}\right)_{P,T} dx_1' - \left(\frac{\partial \ln f_1'''}{\partial x_1'''}\right)_{P,T} dx_1''' = \frac{\Delta Hf}{RT^2}\,dT \quad \ldots (13.26)$$

இதில் ΔHf பகுதிப் பொருள் I-ன் உறைதலின் மோலால் வெப்பம்.

x_1'''— திண்ம நிலையில் பகுதிப் பொருள் I-ன் மோல் பின்னம்.

f_1'''— திண்ம நிலையில் பகுதிப் பொருள் I-ன் நிலையின்மை.

வாயு, நீர்ம நிலைமைகள் நல்லியல் தன்மை உடையன என்று கொண்டால் மாரு அழுத்தத்தில்

$$f_1' = f_1^{*\prime} x_1'$$

$$f_1'' = f_1^{*\prime\prime} x_1''$$

இதனுல்

$$d \ln f_1' = d \ln x_1' = \frac{dx_1'}{x_1'}$$

அல்லது

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \ln f_1'}{dx_1} &= \frac{1}{x_1'} \\ \text{இதுபோல்} \quad \frac{d \ln f_1''}{dx_1''} &= \frac{1}{x_1''} \\ \frac{d \ln f_1'''}{d x_1'''} &= \frac{1}{x_1'''} \end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots (13.27)$$

இதனை சமன்பாடு 13.25, 13.26 ஆகியவற்றில் பிரதியிட்டால், நல்லியல் நிலையில், மாரு அழுத்தத்தில் பின்வரும் அமைப்புகளுக்கான பின்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

(1) கரைசல்-வாயு அமைப்புகள் :

$$\frac{dx_1''}{x_1''} - \frac{dx_1'}{x_1'} = \frac{\Delta Hb}{RT^2}\, dT$$

அல்லது

$$\left(\frac{\partial \ln x_1''/x_1'}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta Hb}{RT^2} \qquad \ldots\ldots (13.28)$$

(2) கரைசல்-திண்ம அமைப்புகள் :

$$\left(\frac{\partial \ln x_1'/x_1'''}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta Hf}{RT^2} \qquad \ldots\ldots (13.29)$$

13.6. கொதிநிலை ஏற்ற விதி

ஒரு நீர்மத்தில் ஒரு கரைபொருள் (solute) கரையின் பொதுவாக நீர்மத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது. இது கொதிநிலை ஏற்றம் (elevation of boiling point) எனப்படும். இப்படி அதிகரிப்பதைச் சமன்பாடு 13.28லிருந்து எதிர்பார்க்கலாம்.

நீர்த்த கரைசலில் கரைப்பான் ரவுல்ட் விதிக்கு கட்டுப்படுகிறது; நல்லியல் நடப்பு உடையதாகத் தோன்றுகிறது. எனவே இதற்குச் சமன்பாடு 13.28ஐப் பயன்படுத்தின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial \ln x_1''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \ln x_1'}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta Hb}{RT^2}$$

இப்பொழுது கரைசல் அதன் கொதிநிலை(T)யில் இருப்பதாகவும், கரைசல் ஆவியுடன் சமநிலையில் இருப்பதாகவும், கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் எளிதில் ஆவியாகாத பொருள் என்றும் கொள்க. இந்நிலையில் ஆவி முழுதும் கரைப்பானின் ஆவி ஆகும். இதனால் வாயு நிலையில் $N_1'' = 1$. எனவே மாறா அழுத்தத்தில்

$$\left(\frac{\partial \ln x_1'}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta Hb}{RT^2}$$

இதனைக் கரைசலின் கொதிநிலை (T), கரைப்பானின் கொதிநிலை (T_0) ஆகிய இரண்டையும் எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\ln x_1' = -\frac{\Delta Hb}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

$$= -\frac{\Delta Hb}{R}\;\frac{T-T_0}{T\,T_0}$$

அல்லது

$$\ln(1-x_2') = -\frac{\Delta Hb}{R}\;\frac{T-T_0}{T\,T_0}$$

வெப்பநிலை வீச்சு (temperature range) சிறிதளவாக இருப்பின் ΔHb மாறாது அமைவதாகக் கருதலாம்.

நீர்த்த கரைசல்களில் x_2' மிகமிகக் குறைவாகும். ஆகையால்

$$x_2' = \frac{\Delta Hb}{RT^2}(T-T_0) \qquad [\because TT_0 \simeq T_0^2]$$

அல்லது

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{\Delta Hb} x_2' \qquad \text{... (13.30)}$$

இச்சமன்பாட்டின் வலது பக்கத்தில் உள்ள அனைத்து அளவுகளும், மிகை அளவுகள் (positive) ஆகும். ஆகையால் $(T-T_0)$ மிகையளவாகும். இதனுல் கரைசலின் கொதிநிலை கரைப்பானின் கொதிநிலையை விட அதிகம் என்பது தெளிவாகிறது. இந்த சமன்பாடு நீர்த்த கரைசலில் இருக்கும் கரைபொருளின் மோல்-பின்னத்திற்கும் கொதிநிலை ஏற்றத்திற்கும் இடையேயான அளவியல் தொடர்பினைத் தருகிறது. இந்த சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$\Delta Tb = \frac{RT_0^2}{\Delta Hb} x_2' \qquad \text{.... (13.31)}$$

W_1 கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் W_2 கிராம் எடையுள்ள கரைபொருள் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருதுக. கரைப்பான், கரைபொருள் ஆகியவற்றின் மூலக்கூற்று எடைகள் முறையே M_1, M_2 என்க. எனவே கரைசலில்

$$\text{கரைபொருளின் மோல் பின்னம்} = x_2' = \frac{\left[\frac{W_2}{M_2}\right]}{\left[\frac{W_1}{M_1}\right] + \left[\frac{W_2}{M_2}\right]}$$

நீர்த்த கரைசலில் கரைப்பானின் மோல்கள் எண்ணிக்கையுடன் (W_1/M_1) ஒப்பிடின் கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை (W_2/M_2) தள்ளத் தக்கது. எனவே

$$x_2' = \left[\frac{W_2}{M_2}\right] \Big/ \left[\frac{W_1}{M_1}\right]$$

$$= \frac{W_2\, M_1}{W_1\, M_2} \qquad \text{... (13.32)}$$

இதனைச் சமன்பாடு 13.31-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$\Delta Tb = \frac{RT_0^2}{\Delta Hb} \cdot \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$$

இதனை மாற்றி அமைப்பின்

$$\Delta Tb = \frac{RT_0^2}{\frac{\Delta Hb}{M_1} . 1000} \times \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

இதில்

$$l_1 = \frac{\Delta H_b}{M_1}$$ ஒரு கிராம் பொருள் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம்.

$$m = \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$ = 1000 கிராம் கரைப்பானில் உள்ள கரைபொருளின் கிராம்-மோல்கள் எண்ணிக்கை.

= கரைசலின் மோலாலிட்டி.

எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டினை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\Delta Tb = \frac{RT_0^2}{l_1 \times 1000} \times m$$

ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானின் $RT_0^2/l_1 \times 1000$ மதிப்பு மாறிலி ஆகும். இது Kb என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது கரைப்பானின் மோலால் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி (molal boiling point elevation constant) எனப்படுகிறது. இது கரைப்பானுக்குக் கரைப்பான் வேறுபடுகிறது.

எனவே

$$\Delta Tb = K_b m \qquad \text{... (13.33)}$$

கரைசல் 1 மோலால் கரைசலாயின், அதாவது 1000 கிராம் கரைப்பானில் 1கிராம்-மோல் கரைபொருள் கரைந்து உண்டானதாயின் $\Delta T_b = K_b$ ஆகும். ஆகையால் மோலால் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி என்பது ஒரு கிராம்-மோல் அளவுள்ள கரைபொருள் 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைந்ததால் கரைப்பானின் கொதிநிலையில் ஏற்படும் ஏற்றமாகும். இதன் அடிப்படையில் கொதிநிலை ஏற்ற விதியைப் பின்வருமாறு கூறலாம்.

"ஒரு கரைபொருள் கரைவதால் கரைப்பானின் கொதிநிலையில் ஏற்படும் ஏற்றம் கரைபொருளின் மோலால் செறிவுடன் நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது. கரைபொருளின் இயல்பைப் பொறுத்து அமைவதில்லை."

13.7 உறைநிலைத் தாழ்வு விதி

ஒரு நீர்மத்தில் ஒரு கரைபொருள் கரையின் பொதுவாக நீர்மத்தின் உறைநிலை குறைகிறது. இது உறைநிலைத் தாழ்வு

(depression of freezing point) எனப்படுகிறது. இப்படி உறை நிலை குறைவதைச் சமன்பாடு 13.29-லிருந்து எதிர்பார்க்கலாம்.

நீர்த்த கரைசலில் கரைப்பான் ரவுல்ட் விதிக்கு கட்டுப் படுகிறது. நல்லியல் நடப்பு உடையதாகத் தோன்றுகிறது. எனவே இதற்குச் சமன்பாடு 13.29ஐப் பயன்படுத்தின் கிடைப்பது

$$\left(\frac{\partial \ln x_1'}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \ln x_1'''}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

இதில் x_1', x_1''' என்பன முறையே நீர்ம, திண்ம நிலைமை களில் கரைப்பானின் மோல்-பின்னங்கள் ஆகும். திண்ம நிலைமையில் கரைபொருள் சிறிதும் இல்லை என்று கொண்டால் $x_1''' = 1$.

எனவே

$$\left(\frac{\partial \ln x_1'}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_f}{RT_2}$$

இதனை தொகுப்பின்

$$\ln x_1' = -\frac{\Delta H_f}{RT} + C.$$

இதில் C என்பது தொகுப்பு மாறிலி $x_1' = 1$ என்றால் அதாவது தூய கரைப்பானாக இருப்பின் $T = T_0$ ஆக இருக்கும். அப்பொழுது

$$C = \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{1}{T_0}$$

இந்த Cன் மதிப்பை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்

$$\ln x_1' = -\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$= -\frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 T}$$

அல்லது

$$\ln(1 - x_2') = -\frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0^2} \qquad \left[\therefore TT_0 \simeq T_0^2\right]$$

ஆகையால்

$$x_2' = \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0^2}$$

அல்லது

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} x_2' \quad \ldots (13.34)$$

இச் சமன்பாட்டின் வலது பக்கத்தில் உள்ள அனைத்து அளவுகளும் மிகை அளவுகள் ஆகும். எனவே

$$T_0 > T$$

அதாவது கரைப்பானின் உறைநிலையைவிட கரைசலின் உறைநிலை குறைவு. இப்படி ஏற்படும் குறைவு கரைசலில் கரைபொருளின் மோல் பின்னத்துடன் நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது. இதற்குச் சான்றாக W_1 கிராம் அளவுள்ள கரைப்பானில் W_2 கிராம் அளவுள்ள கரைபொருள் கரைந்து உண்டான கரைசலைக் கருதுக. கரைப்பான், கரைப்பொருள் ஆகியவற்றின் மூலக்கூற்று எடைகள் முறையே M_1, M_2 என்க இதனால்

$$\text{கரைபொருளின் மோல் பின்னம்} = \left[\frac{W_2}{M_2}\right] \Big/ \left[\frac{W_1}{M_1}\right] + \left[\frac{W_2}{M_2}\right]$$

கரைசல் நீர்த்த கரைசல். எனவே கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை, கரைப்பானின் மோல்கள் எண்ணிக்கையுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத்தக்கது. எனவே

$$\text{கரைபொருளின் மோல் பின்னம்} = x_2' = \left[\frac{W_2}{M_2}\right] \Big/ \left[\frac{W_1}{M_1}\right]$$

$$= \frac{W_2 . M_1}{W_1 . M_2}$$

இதனை சமன்பாடு 13.34ல் பிரதியிட்டால்

$$\Delta T_f = \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} \times \frac{W_2 . M_1}{W_1 . M_2}$$

$$= \frac{RT_0^2}{l_1 \times 1000} \cdot \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

$$= K_f . m \quad \ldots (13.35)$$

இதில் $K_f = RT_0^2/l_1 \times 1000$ இது மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு (molal freezing point depression) எனப்படும். l_1 என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பான் உறைதலின் உள்ளுறை வெப்பம் ஆகும்; m என்பது கரைசலின் மோலாலிட்டி (molality) ஆகும். கரைசலின் மோலாலிட்டி, அதாவது $m = 1$, எனின் $\triangle T = K_f$. ஆகையால் மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி என்பது ஒரு கிராம்-மோல் அளவுள்ள கரைபொருளை 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைப்பதால் கரைப்பானின் உறைநிலையில் ஏற்படும் தாழ்வு ஆகும். இந்த அடிப்படையில் உறைநிலைத் தாழ்வு விதியை பின்வருமாறு கூறலாம்.

"ஒரு கரைபொருள் கரைந்ததால் கரைப்பானின் உறைநிலையில் ஏற்படும் தாழ்வு கரைபொருளின் மோலால் செறிவுடன் நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது, கரைபொருளின் இயல்பைப் பொறுத்து அமைவதில்லை."

13.8 நீர்த்த கரைசல் விதிகளிலிருந்து மூலக்கூற்று எடைகளைத் தீர்மானித்தல்

இதுவரை நீர்த்த கரைசல் பற்றிய நான்கு விதிகளைக் கண்டோம். இவற்றைப் பின்வருமாறு தொகுத்து எழுதலாம்.

(1) ரவுல்ட் விதி:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} \simeq \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$$

(2) சவ்வூடு பரவல் அழுத்த விதி :

$$\pi = CRT = \frac{W_2}{M_2 V} . RT$$

(3) கொதிநிலை ஏற்றம் :

$$\triangle T_b = K_b . \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

(4) உறைநிலைத் தாழ்வு :

$$\triangle T_f = K_f . \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

இவற்றில் W_1 என்பது நீர்த்த கரைசலில் உள்ள கரைப்பானின் எடை, M_1 என்பது கரைப்பானின் மூலக்கூற்று எடை, W_2 என்பது கரைபொருளின் எடை, M_2 என்பது கரைபொருளின் மூலக்கூற்று எடை, V என்பது கரைப்பானின் பருமன் (லிட்டரில்) C என்பது கரைப்பொருளில் செறிவு.

ஆய்வின் மூலம் ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு (relative lowering of vapour pressure), சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம், கொதி நிலை ஏற்றம், உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகியவற்றைத் தீர்மானித்தல் எளிது. எனவே எடை தெரிந்த (W_2) கரைபொருளை எடையும் (W_1), மூலக்கூற்று எடையும் (M_1) தெரிந்த கரைப்பானில் கரைந்து கிடைக்கும் கரைசலைப் பயன்படுத்தி ஆய்வின்மூலம் மேற்கண்டவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றைத் தீர்மானிப்பதன்மூலம் கரைபொருளின் மூலக்கூற்று எடையைக் கணக்கிடலாம். மேற்கண்டவற்றைத் தீர்மானிப்பதன் மூலம் மூலக்கூற்று எடையைத் தீர்மானிக்க பலமுறைகள் உள்ளன. இருந்தும் பொதுவாக மூலக்கூற்று எடையைத் தீர்மானிக்க கொதிநிலை ஏற்றமுறை, உறைநிலைத் தாழ்வுமுறை ஆகிய இரண்டுமே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

கொதிநிலை ஏற்றம், உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகியவற்றி லிருந்து மூலக்கூற்று எடையைத் தீர்மானிக்க முறையே K_b, K_f ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் தெரியவேண்டும். இவற்றை இரண்டு வழிகளில் தீர்மானிக்கலாம். அவை பின்வருவன: (1) K_b மதிப்பை கரைப்பான் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம், கொதிநிலை ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$K_b = \frac{RT_0^2}{l_b \times 1000}$$

இதில் T_0 என்பது திட்ட கொதிநிலை, l_b என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பான் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம். இது போல் K_fன் மதிப்பை கரைப்பான் உறைதலின் உள்ளுறை வெப்பம், உறைநிலை ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$K_f = \frac{RT_0^2}{l_f \times 1000}$$

இதில் T_0 என்பது உறைநிலை, l_f என்பது ஒரு கிராம் கரைப்பான், உறைதலின் உள்ளுறை வெப்பம்.

(2) K_b, K_f ஆகியவற்றை முறையே பின்வரும் சமன் பாடுகளைப் பயன்படுத்தியும் கணக்கிடலாம்.

$$\Delta T_b = K_b \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

எனவே மூலக்கூற்று எடை (M_2) தெரிந்த கரைபொருளின் ஒரு குறிப்பிட்ட எடையை (W_2கி) எடை தெரிந்த கரைப்பானில் (W_1கி) கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசலின் கொதிநிலை ஏற்றம், உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகியவற்றைத் தீர்மானிப்பின் அவற்றிலிருந்து முறையே K_b, K_f ஆகியவற்றைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்குகள்

(1) 125 கிராம் நீரில் 20 கிராம் யூரியா கரைந்ததால் ஏற்பட்ட கொதிநிலை ஏற்றம் 0.139°C நீரின் K_b மதிப்பு 1000 கிராமுக்கு 0.52°C எனின் யூரியாவின் மூலக்கூற்று எடை எவ்வளவு ?

தீர்வு

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

$$\therefore M_2 = K_b \times \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times \Delta T_b}$$

இதில்

M_2—கரைபொருளின் (யூரியா) மூலக்கூறு எடை = ?

Kb—கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி = 0.52°C

W_2—கரைபொருளின் (யூரியா) எடை = 2.0கி

W_1—கரைப்பானின் (நீர்) எடை = 125கி

ΔTb—கொதிநிலை ஏற்றம் = 0.139°C

எனவே

$$M_2 = \frac{0.52 \times 2 \times 1000}{125 \times 0.139}$$

$$= 59.9$$

யூரியாவின் மூலக்கூறு எடை = 59.9

(2) 25 கிராம் நீரில் எவ்வளவு எடையுள்ள குளுகோஸ் (மூலக்கூற்று எடை = 180) கரைத்தால் 0.6°C கொதிநிலை ஏற்றம் உண்டாகும் ? (நீரின் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி 0.52°C.)

தீர்வு

$$\Delta T_b = K_b \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times M_2}$$

$$\therefore W_2 = \frac{W_1 \times M_2 \times \Delta T_b}{K_b \times 1000}$$

இதில்

W_1—கரைப்பானின் எடை = 25 கிராம்.

M_2—கரைபொருளின் மூலக்கூற்று எடை = 180

ΔT_b—கொதிநிலை ஏற்றம் = 0.6°C

K_b—கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி = 0.52°C

W_2—கரைபொருளின் எடை = ?

எனவே

$$W_2 = \frac{25 \times 180 \times 0.6}{0.52 \times 1000}$$

$$= 5.193 \text{ கிராம்}$$

கரைக்கப்பட வேண்டிய குளுகோஸ் எடை = 5.193 கிராம்.

(3) 0.703 கிராம் எடையுள்ள மஞ்சள் பாஸ்பரம் 28.9 கி பென்சீனில் கரைந்ததால் ஏற்பட்ட உறைநிலைத் தாழ்வு 0.995°C எனின் பென்சீனில் பாஸ்பரத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுக. பென்சீனின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி 1000 கிராமுக்கு 5.12°C.

தீர்வு

$$M_2 = K_f \times \frac{W_2 \times 1000}{W_1 \times \Delta T_f}$$

இதில்

K_f—பென்சீனின் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி = 5.12°C

W_2—கரைபொருளின் எடை = 0.703 கிராம்

W_1—கரைப்பானின் எடை = 28.9 கிராம்

ΔT_f—உறைநிலைத் தாழ்வு = 0.995°C

எனவே

$$M_2 = \frac{5.12 \times 0.703 \times 1000}{28.9 \times 0.995}$$

$$= 125$$

பாஸ்பரத்தின் மூலக்கூற்று எடை = 125

13.9 நீர்ம அமைப்புகளின் கலப்பு

(அ) நல்லியல் கரைசல்கள்

இரண்டு நீர்மங்கள் கலந்து உண்டான நல்லியல் கரைசலைக் கருதின் ரவுல்ட் விதிப்படி, சமன்பாடு 12.20லிருந்து பகுதிப்பொருள் 1-க்கு

$$d \ln f_1 = d \ln x_1$$

அல்லது

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = 1$$

ஆனால் டியூகம்-மார்க்கியூல்ஸ் தொடர்பின்படி (சமன்பாடு 12.24)

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2}$$

$$\therefore \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = 1$$

எனவே ஒரு கரைசலில் இருக்கும் பகுதிப்பொருள் 1 அனைத்துச் செறிவுகளிலும் ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படின் பகுதிப்பொருள் 2 ம் கட்டுப்படும். ஆவிகள் நல்லியல் படி நிலைகளுக்குக் (conditions) கட்டுப்படின்

$$f_1 = f_1^\circ x_1$$

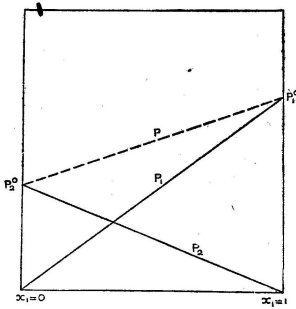
$$f_2 = f_2^\circ x_1$$

ஆவி அழுத்தங்கள் மிக அதிகமாக இல்லாத போது நிலையின்மைகளுக்குப் பதில் ஆவி அழுத்தங்களைப் பிரதியிடலாம்.

எனவே

$$P_1 = P_1^\circ x_1$$
$$P_2 = P_2^\circ x_2$$

அதாவது நீர்ம நிலையில் இருக்கும் பகுதிப்பொருள்களின் மோல் பின்னங்கள் அனைத்து செறிவுகளிலும் ஆவி அழுத்தங்களுடன் ஒருபடித் தொடர்புடையனவாக இருக்கின்றன. இதனை வரைபடம் 13.3ல் உள்ள தொடர் கோடுகள் குறிக்கின்றன.



படம் 13.3

$$\text{மொத்த அழுத்தம்} = P$$
$$= P_1 + P_2$$
$$= x_1P_1^\circ + x_2P_2^\circ$$
$$= x_1P_1^\circ + (1-x_1)P_2^\circ$$
$$= x_1(P_1^\circ - P_2^\circ) + P_2^\circ$$

ஆகையால் மொத்த அழுத்தமும் (P) ஏதாவது ஒரு பகுதிப்பொருளின் மோல் பின்னத்துடன் ஒருபடித் தொடர்புடையதாக இருக்கிறது. இதனை படம் 13.3ல் உள்ள புள்ளிக் கோடு குறிக்கிறது.

ரவுல்ட் விதி நல்லியல் கரைசல்களுக்கானது. சில கரைசல்கள் மட்டுமே ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன. மற்றவை, அதாவது இயல்புக் கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியி

லிருந்து விலக்கம் அடைகின்றன. இப்படி கரைசல்கள் அடையும் விலக்கங்கள் பற்றிய ஆய்வின் முடிவுகளிலிருந்து பின் வரும் பொது முடிவுகள் கிடைத்துள்ளன.

(1) இயல்புக் கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் (positive) அல்லது எதிர் விலக்கம் (negative deviation) அடைகின்றன.

(2) வெப்பநிலை உயர உயர ரவுல்ட் விதியிலிருந்து ஏற்படும் விலக்கம் குறைந்து, இறுதியில் கரைசல் நல்லியல் கரைசலாகிறது.

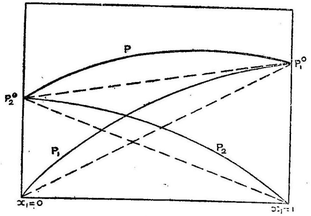
ஆ. ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கம்

சில கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கம் அடைகின்றன. இவ்வகைக் கரைசல்களின் ஆவி அழுத்தம் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர்பார்க்கப்படும் ஆவி அழுத்தத்தை விட அதிகமாக இருக்கும். எனவே இவ்வகைக் கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} > 1$$

அதாவது

$$f_1 > f_1^\circ x_1$$



படம் 13.4

ஆவி அழுத்தங்கள் மிகுதியாக இல்லாவிட்டால்

$$P_1 > P_1^\circ x_1$$

மாருக எந்தக் கரைசலுக்கும்

$$\frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln f_1}{d \ln x_1}$$

ஆகையால்

$$P_2 > P_2^{\circ} x_2$$

இது ஒரு பகுதிப் பொருள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கம் அடைகிறது எனின் மற்றொரு பகுதிப் பொருளும் நேர் விலக்கம் அடையும் என்பதைக் காட்டுகிறது. இதனை வரைப் படத்தில் (படம் 13.4) இருந்து அறியலாம்.

மேலும் நாம் முன்பு கண்டதுபோல் வெப்பநிலை மிகமிக விலக்கம் குறையும். அதாவது f_1/f_{01} சிறிது சிறிதாகக் குறையும், இறுதியில் x_1க்குச் சமமாகும். எனவே சமன்பாடு 12.8ஐப் பயன்படுத்தின்

$$\left[\frac{\partial \ln f_1/f_{01}}{\partial T}\right] = \frac{\overline{H}_{01} - H}{RT^2}$$

இதில் $\overline{H}_{01}$, என்பது தூய நிலையில் உள்ள பகுதிப் பொருள் 1-ன் பகுதி மோலார் வெப்ப உள்ளுறை (partial molar heat content) ஆகும். வெப்பநிலை உயர உயர f_1/f_{01} குறைவதால் $\frac{\overline{H}_{01} - \overline{H}_1}{RT^2}$ என்பது குறையளவாக இருக்கவேண்டும்

$$\overline{H}_1 > \overline{H}_{01}$$

அதாவது கரைசலில் உள்ள பகுதிப் பொருள் 1-ன் பகுதி மோலார் வெப்ப உள்ளுறை தூயநிலையில் அதன் மோலார் வெப்ப உள்ளுறையைவிட அதிகம். இதுபோல் மற்றொரு பகுதிப் பொருளைக் கருதின்

$$\overline{H}_2 > \overline{H}_{02}$$

எனவே

$$x_1 \overline{H}_1 + x_2 \overline{H}_2 > x_1 \overline{H}_{01} + x_2 \overline{H}_{02}$$

அதாவது கரைசலின் வெப்ப உள்ளுறை தூயநிலையில் இருக்கும் பகுதிப் பொருட்களின் வெப்ப-உள்ளுறைகளின் கூடுதலைவிட அதிகம். இதிலிருந்து பகுதிப் பொருள்கள் கலந்து கரைசல் உருவாகும்போது வெப்பம் ஏற்கப்பட்டால் அவ்

வகைக் கரைசல்கள் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலக்கம் அடையும் என்று முடிவு செய்யலாம். இவ்வாறு நேர் விலக்கம் அடையும் அமைப்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளில் சில பின்வருவனவாகும்.

1. நீர்-ஆல்கஹால்
2. எத்தில் ஆல்கஹால்-ஹெப்டேன்.
3. அசிடோன்-கார்பன்-டை சல்பைடு.

(இ) ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் விலக்கம்

ரவுல்ட் விதியினின்று சில கரைசல்கள் எதிர் விலக்கம் அடைகின்றன. இத்தகைய கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} < 1$$

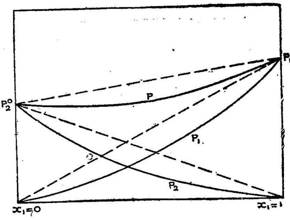
அல்லது

$$f_1 < f_{01} x_1$$

இதுபோல் பகுதிப் பொருள் 2க்கு

$$f_2 < f_{02} x_2$$

ஆகையால் கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப்பொருள் எதிர் விலக்கம் அடையின் மற்றொரு பகுதிப்பொருளும் எதிர் விலக்கம் அடையும் என்பது தெளிவாகிறது. இது வரைபடமாக படம் 13.5ல் குறிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 13.5.

முன்பு கண்டதுபோல்

$$\left[\frac{\partial \ln f_1/f_{01}}{\partial T} = \frac{\overline{H}_{01}-\overline{H}_1}{RT^2}\right.$$

வெப்பநிலை உயர உயர ரவுல்ட் விதியிலிருந்து ஏற்படும் விலக்கம் குறைகிறது, இறுதியில் கரைசல் நல்லியல் நடப்பைக் காட்டுகிறது.

எனவே f_1/f_{01} வெப்பநிலை உயர உயர x_1 சமமாகும் அளவிற்கு அதிகரிக்கிறது இதனால் $\overline{H}_{01}-\overline{H}_1$ மிகையளவாகிறது; அதாவது $H_{01}>\overline{H}_1$ ஆக உள்ளது. இதுபோல் இரண்டாம் பகுதிப் பொருளைக் கருதினும் அதன்

$$\overline{H}_{02} > \overline{H}_2$$

இதிலிருந்து நீர்மக் கரைசலின் வெப்ப உள்ளுறை அதில் உள்ள பகுதிப் பொருள்கள் தூய நிலையில் இருக்கும்போது உள்ள வெப்ப உள்ளுறைகளின் கூடுதலை விட குறைவாக உள்ளது என்பது விளங்குகிறது. எனவே இதிலிருந்து நாம் பகுதிப் பொருள் கலக்கப்பட்டு கரைசலாக மாற்றப்படுகையில் வெப்பம் வெளியிடப்படுமாயின் அக்கரைசல் ரவுல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் விலக்கம் அடையும் என்பதை அறியலாம். இத்தகைய எதிர் விலக்கம் அடையும் கரைசல்களுக்கு எடுத்துக் காட்டாக பின்வரும் நீர்மக் கலவைகளைக் குறிப்பிடலாம்.

1. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம்—நீர்
2. ஈதர்—குளோரோபாரம்
3. பிரிடின்—அசிட்டிக் அமிலம்

14. வினைவலிவும், வினைவலிவு எண்ணும்

14.1 அறிமுகம்

நிலையின்மை, நிலையின்மையைத் தீர்மானித்தல் பற்றி முன்றைய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். நிலையின்மையைத் தீர்மானித்தலில் நேரடியாகவோ, அல்லது மறைமுகமாகவோ வாயு அல்லது ஆவியின் அழுத்தம் தொடர்புடையதாக இருப்பதையும் கண்டோம். ஆனால், திண்மங்கள், நீர்மங்கள் போன்றவற்றின் நிலையின்மைகளைத் தீர்மானித்தல் என்பது மிகவும் கடினமாக உள்ளது, சிலவற்றில் அரிதாகவும் உள்ளது. எனவே நல்லியல் நடப்பிலிருந்து விலக்கம் அடைவதை விளக்க மோலால் விடுபடும் ஆற்றலுக்கான சமன்பாட்டில் பயன்படுத்தப்படும் நிலையின்மைக்குப் பதிலாக வேறொரு சார்பலனை (function) லூயிஸ் (Lewis) அறிமுகப்படுத்தினர். இது வினைவலிவு (activity) அல்லது ஒப்பு நிலையின்மை (relative fugacity) எனப்படும்.

14.2. வினைவலிவு

லூயிஸ் அறிமுகப்படுத்திய சார்பலன் அதாவது வினைவலிவு 'a' என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. இது தரப்பட்ட ஒருநிலையில் உள்ள ஒரு பொருளின் நிலையின்மைக்கும் (f) ஏதாவதொரு வகையில் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட தரநிலையில் (standard state) உள்ள அப்பொருளின் நிலையின்மைக்கும் (f°) இடையேயான விகிதமாகும்.

எனவே,

$$a = \frac{f}{f^{\circ}} \qquad \ldots \quad (14.1)$$

இதனால் தரநிலையில் உள்ள ஒரு பொருளின் வினைவலிவு

$$a^\circ = \frac{f^\circ}{f^\circ} = 1$$

மோலால் விடுபடும் ஆற்றல், நிலையின்மை ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பினை சமன்பாடு 12.3 குறிக்கிறது. இச்சமன்பாட்டின்படி

$$G = RT \ln f + C$$

அல்லது

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad \dots \quad (14.2)$$

இதில் G° என்பது தரநிலையில் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். ஒரு கரைசலில் உள்ள ஏதாவது ஒரு பகுதிப் பொருளினைக் (i) கருதின்

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i \quad \dots \quad (14.3)$$

இதனால் இப்பகுதிப் பொருளின் பகுதி மோலால் அளவுகளைப் பயன்படுத்தின்

$$\left.\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^\circ &= RT \ln a_i \\ \text{அல்லது} \quad \mu_i &= RT \ln a_i + \mu_i^\circ \end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (14.4)$$

வினைத்திறன் என்பது நிலையின்மைகளின் விகிதம் அல்லவா? எனவே இதன் எண்மதிப்பு, தரநிலையைப் பொறுத்தது. தரநிலையை நாம் நம் வசதியைப் பொறுத்துத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். எனவே, வினைத்திறன் வெவ்வேறு பொருட்களுக்கு வெவ்வேறாக உள்ளது.

14 3 தரநிலைகள்

(அ) வாயுக்கள்

வாயுக்கள், ஆவிகள் ஆகியவற்றின் வினைவலிவை அளப்பதற்காக நிலையின்மை ஒன்றுக்குச் சமமாக இருக்கக்கூடிய ஒரு நிலை தரநிலையாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது.

இதனால்

$$\begin{aligned} a &= \frac{f}{f^\circ} \\ &= \frac{f}{1} \\ &= f \end{aligned} \quad \dots \quad (14.5)$$

இந்த நிலையில் வினைவலிவு, நிலையின்மை ஆகியவற்றின் எண் மதிப்புகள் சமமாகும்.

நல்லியல் வாயுக்களைப் பொறுத்தவரை நிலையின்மையும், அழுத்தமும் சமமாகும். மிகக்குறைந்த அழுத்தங்களில் உள்ள மற்ற வாயுக்களைப் பொறுத்தவரையிலும் நிலையின்மையும், அழுத்தமும் சமமாக உள்ளன. எனவே இவற்றின் $a = f = p$.

(ஆ) நீர்மங்கள், திண்மங்கள்:

(i) **தூயபொருள்கள்**: ஒரு வளி அழுத்தத்தில் தூய நீர்மங்கள், திண்மங்கள் ஆகியவற்றின் வினைவலிவுகள் ஒன்று என்று கொள்ளப்படுகின்றன. ஆனல் நீர்மம் அல்லது திண்மம் ஒரு கரைசலில் இருப்பின் தூய நிலையைத் தரநிலையாகக்கொண்டு வினைவலிவு ஒன்று எனக்கொள்ளல் நன்றன்று. எனவே கரைப்பான், கரைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் வினைவலிவுகளைத் தனித்துக் கருதுதல் வேண்டும்.

(ii) **கரைப்பான்**: கரைப்பானைப் பொறுத்தவரை தரநிலை என்பது கரைசலினுடைய வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் உள்ள தூய கரைப்பானின் நிலையாகும். அதாவது தூய கரைப்பானின் $(x = 1)$ நிலை தரநிலையாகும். இதன் வினைவலிவு ஒன்று. இது வெப்பநிலையைப் பொருத்ததல்ல.

தூய நிலையில் இருக்கும் கரைப்பானின் நிலையின்மை f°_1 என்றும், கரைபொருளைச் சேர்த்தபின் நிலையின்மை f_1 என்றும் கொள்க. இப்போது கரைப்பானின் வினைவலிவு

$$a = \frac{f_1}{f_1^\circ}$$

கரைசல் நல்லியல் கரைசல் அல்லது மிகவும் நீர்த்த இயல்புக் கரைசல் எனில் ரவுல்ட் விதியைப் பயன்படுத்தலாம். அதாவது $f_1 = f_1^\circ x_1$ என்று கொள்ளலாம்.

இதனல் ஓர் அலகு அழுத்தத்தில்

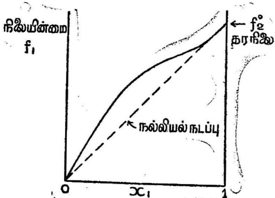
$$a_1 = \frac{f_1^\circ x_1}{f_1^\circ} = x_1 \qquad \dots (14.6)$$

இதன்படி நீர்த்த இயல்புக் கரைசலில் அல்லது நல்லியல் கரைசலில் உள்ள கரைப்பானின் வினைவலிவு அதன் மோல் பின்னத்திற்குச் சமமாகும், ரவுல்ட் விதிக்குக் கட்டுப்படாத

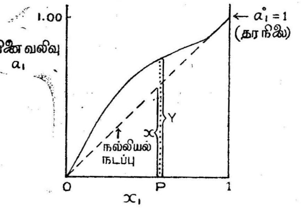
செறிவு மிக்க கரைசல்களின் $\frac{x_1}{a_1}$ மதிப்புகள் ஒன்றிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. இந்த விகிதத்தின் வெவ்வேறு மதிப்புகள் வெவ்வேறு செறிவுகளில் ஒரு கரைசல் எந்த அளவிற்கு நல்லியல் நடப்பிலிருந்து விலக்கம் அடைந்துள்ளது என்பதைக் குறிக்கின்றன. இந்த விகிதம் வினைவலிவு எண் (activity co-efficient) எனப்படுகிறது.

கரைசல் எதுவாக இருப்பினும் அதிலுள்ள கரைப்பானின் வினைவலிவு ஒன்றுக்குக் குறைவாக இருக்கவேண்டும். மாறாக வினைவலிவு ஒன்றுக்கு அதிகமாக இருப்பின் கரைசலிலுள்ள கரைப்பானின் நிலையின்மை தூய கரைப்பானின் நிலையின்மையை விட அதிகமாக இருக்கும். இதனால் பிரிவதற்கான அதன் விடுபடும் இயற்சாய்வு (escaping tendeney) மிகும். ஆகையால் கரைசலிலிருந்து கரைப்பான் பிரியும். இது நடைமுறையில் காண்பதற்கு எதிர்மாறானது. எனவே வினைவலிவு ஒன்றுக்குக் குறைவாகவே இருக்கும்.

தரநிலையில் உள்ள வினைவலிவின் முக்கியத்தைப் படங்கள் 14.1, 14.2 ஆகியன தெளிவாக்குகின்றன. படம் 14.1 இல் நிலையின்மைகள் கரைப்பானின் மோல் பின்னத்திற்கு எதிராகக் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டு படங்களிலும் நல்லியல் கரைசலின் நடப்பைப் புள்ளிக் கோடுகளும், இயல்புக் கரைசலின் நடப்பைத் தொடர் கோடுகளும் குறிக்கின்றன. நிலையின்மையும் வினைவலியும் ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமைவதால் இரண்டு படங்களிலும் உள்ள வளைகோடுகளின் வடிவங்கள் ஒத்துள்ளன.



படம். 14.1



படம். 14.2

கரைசலில் கரைப்பானின் மோல் பின்னம் $x_1 = 1$ ஆக இருக்கையில் அதன் வினைவலிவு $a_1 = 1$. இதனால் படம் 14.2ல் உள்ள புள்ளிக்கோட்டின் சாய்வு ஒன்று ஆக இருக்கிறது. இது படம் 14.1ல் உள்ள புள்ளிக்கோட்டைப் பொறுத்தவரை உண்மையல்ல. ஒரு குறிப்பிட்ட கரைசலைப் பொறுத்தவரை படம் 14.2ல் y கரைப்பானின் வினைவலிவைக் குறிப்பிடுவதாகக் கொண்டால் x நல்லியல் நடப்பில் கரைப்பானின் வினைவலிவைக் குறிப்பிடுகிறது. ஆகையால் விகிதம்

$$\frac{a_1}{x_1} = \frac{y}{OP} \; \frac{y}{x}$$

இந்த விகிதம் வினைவலிவு எண் (activity coefficient) எனப் படுகிறது. இப்போது கரைப்பானின் வினைவலிவு

$$a_1 = \frac{f_1}{f^\circ_1} = \frac{P_1}{P^\circ_1}$$

இதில் P_1, P°_1 என்பன முறையே கரைசலில் உள்ள கரைப் பான், தூய கரைப்பான் ஆகியவற்றின் ஆவி அழுத்தங்கள் ஆகும். இந்தச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி வினைவலிவைக் கணக்கிடலாம்.

(iii) கரைபொருள்

திண்மங்களின் அல்லது மின்பகுதிகளின் (electrolytes) கரைபொருளின் தர நிலையைத் தேர்ந்தெடுத்தலில் பின்பற்றப் படும் முறை கரைப்பானின் தர நிலையைத் தேர்ந்தெடுத்தலுக்

கான முறையினின்று வேறுபட்டது. மேலும் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் கரைபொருளின் தர நிலை மோல் பின்னத்தில் அல்லது மோலாலிட்டியில் இயம்பப்படுகிறது.

(அ) மோல் பின்ன அடிப்படை

நீர்த்த கரைசல்கள் ஹென்றி விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன. இதனுல் நிலையின்மை

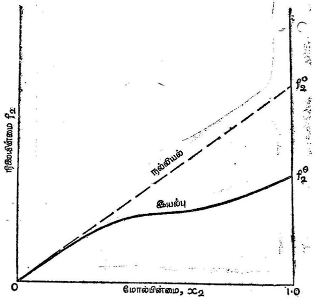
$$f_2 = K_2 x_2$$

இந்தத் தொடர்பு மோல் பின்னம் $x_2 \longrightarrow 1$ வரை இருக்கும் அனைத்துச் செறிவுள்ள கரைசல்களுக்கும் பொருந்தும் என்று கொள்க. இதனுல்

$$\text{எல்லை } x_2 \longrightarrow 1 \qquad f^{\circ}_2 = K_2 1 = K_2$$

வரையறையின்படி இந்தப் படிநிலைகளில் (conditions) கரைபொருளின் வினைவலிவு

$$a_2 = \frac{f^{\circ}_2}{K^{\circ}_2} = \frac{f_2}{K_2}$$



படம் 14.3

மேலும்

$$a_2 = \frac{f_2}{K_2} = \frac{K_2 x_2}{K_2} = x_2 \qquad \ldots (14.7)$$

ஓர் அலகு அழுத்தத்தில் $x_2 = 1$ ஆக இருக்கையில் கரைபொருளின் நிலையின்மை (fugacity) ஹென்றி விதிக்குக் ($f_2 = K_2 x_2$) கட்டுப்படுவதாகக் கொண்டு தேர்ந்தெடுக்கப் படும் கரைபொருளின் தர நிலை இவ்வாறு கரைபொருளின் கற்பித நிலை (hypothetical state) ஆகும். இது படம் 14.3ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.

படம் 14.3ல் உள்ள வரைகோடுகளில் தொடர்கோடு செறிவு $x_2 = 1$ வரையுள்ள அனைத்து இயைபுகளிலும் கரை பொருளின் உண்மையான நிலையின்மைகளைக் குறிக்கிறது. $x_2 = 1$ ஆக இருக்கும் போது உள்ள நிலையின்மை f_2^* என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. படத்தில் உள்ள புள்ளிக்கோடு நல்லியல் நிலையில் இருக்கும் நிலையின்மைகளைக் குறிக்கிறது. x_2ன் மதிப்பு மிகக் குறைவாக இருக்கையில் அதாவது கரைசல் நீர்த்த கரைசலாக இருக்கையில் புள்ளிக் கோடு தொடர்கோட்டின் மீது அமைகிறது. படத்தில் உள்ள புள்ளிக்கோட்டினை $x_2 = 1$ வரை நீட்டின் கற்பித நிலையின் நிலையின்மை f_2^* கிடைக்கிறது. இது கரைபொருளின் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட தர நிலை (standard state) ஆகும். படத்திலிருந்து பின்வரும் உண்மை புலனாகிறது.

$$f_2^\circ \neq f_2^*$$

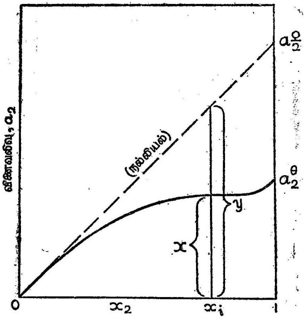
அதாவது தூய கரைபொருளின் நிலையின்மை (f_2^*) கற்பித நிலையில் இருக்கும் கரைபொருளின் நிலையின்மையிலிருந்து (f_2°) வேறுபட்டது. மேலும் சமன்பாடு 14.7ஆல் குறிக்கப்படும் படிநிலையை அதிக செறிவுள்ள கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை அறிய முடியாவிட்டாலும் மிக நீர்த்தகரைசல்களைப் ($x \longrightarrow 0$) பொறுத்தவரை இச் சமன்பாடு பொருந்துகிறது. எனவே ஈறிலா நீர்ப்புடைய கரைசலைக் குறியீட்டு நிலையாகத் (reference state) தேர்ந்தெடுக்கலாம். இந்த நிலையில் $x \longrightarrow 0$ ஆக மாறுவதால் $a_2 / x_2 = 1$. கற்பித நிலையில் வினைவலிவு,

$$a_2 = \frac{f_2^\circ}{f_2^\circ} = 1; \; (x \longrightarrow 1)$$

மேலும் கற்பித நல்லியல் கரைசலின் செறிவு எதுவாயினும் விணவலிவு பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$a_2 = x_2$$

எனவே நல்லியல் கரைசலுக்கான விணவலிவு—மோல் பின்ன வரைகோடினை வரைந்தால் படம் 14.4 இல் காணப்படும் தொடர்கோடு கிடைக்கிறது. இதன் சாய்வு (slope) ஒன்று ஆக இருக்கிறது. படம் 14.4 இல் உள்ள தொடர்கோடு உண்மைக் கரைசலேயும், புள்ளிக்கோடு நல்லியல் கரைசலேயும் குறிக்கின்றது. இவை இரண்டும் $x_2 = 1$ ஆக இருக்கையில் எய்தும் புள்ளிகள் முறையே கற்பிதநிலேயில் விணவலிவு (a_2^*) தூயநிலேயில் விணவலிவு (a°_2) ஆகியவற்றைக் குறிக்கின்றன. ஏதேனும் ஒரு செறிவைக் (x_i) கருதின் $\frac{a}{x}$ விகிதம் தரநிலேயிலிருந்து ஏற்படும் விலக்கத்தைக் குறிக்கிறது.



படம் 14.4.

(ஆ) மோலாலிட்டி அடிப்படை

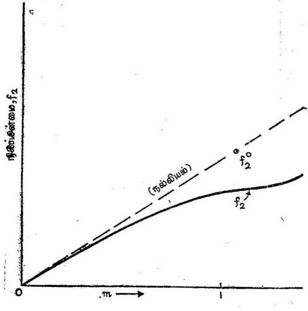
ஒரு கரைசலின் இயைபு பெரும்பாலும் மோல் பின்னத்தில் இயம்பப்படுவதில்லே. மாறாக மோலாலிட்டியில் (m) இயம்பப்

படுகிறது, மோலாலிட்டி என்பது 1000கிராம் கரைப்பானில் உள்ள கரைபொருளின் கிராம் மோல்கள் எண்ணிக்கையாகும். மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில் மோலாலிட்டி, மோல் பின்னம் ஆகியன ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். ஆகையால் ஹென்றி விதியைப் பின்வருமாறு இயம்பலாம்.

$$f_2 = K_2' m$$

இதில் m என்பது கரைசலின் மோலாலிட்டி இந்த அடிப்படையில் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் கரைபொருளின் தரநிலை இவ்வாறு நல்லியல் கரைசல் விதிக்குக் (ஹென்றி விதிக்குக்) கட்டுப்படும் ஒரு மோலால் கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் நிலையின்மைக்குச் சமமான நிலையின்மை உடைய நிலையாகும். இது படம் 14.5ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. முன்பு போலவே இங்கும் கரைபொருளின் வினைவலிவைக் குறிக்க குறியீட்டு நிலையாக (reference state) மிகவும் நீர்த்த கரைசல் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது. இந்நிலையில்

$$\underset{m \to 0}{\text{எல்லை}} \quad \frac{a_2}{m} = 1$$

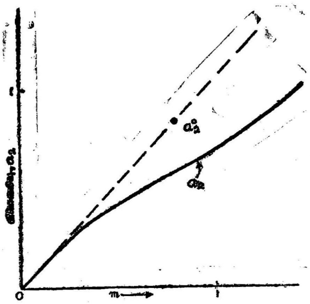


படம் 14–5.

எனவே மோலால் செறிவைப் பயன்படுத்தி நாம் 14·5ல் காணப்படும் வரைகோடுகளை 14,6ல் காணப்படும் வினைவலிவு

மோலாலிட்டி (molality) வரைகோடுகளாக மாற்றலாம். தரநிலையில் (m = 1) வினைவலிவு

$$a^{\circ}_2 = m = 1$$



படம் 14.6.

சிலபோது கரைசலின் செறிவு கரைபொருளின் மோலாரிட்டி (molarity) C ஐப் பயன்படுத்தியும் இயம்பப்படும். இதிலும் குறியீட்டு நிலை (reference state) ஈறிலா நீர்ப்புள்ள கரைசல் ஆகும். இந்த நிலையில்

$$\lim_{C \to 0} \frac{a_2}{C} = 1$$

எனவே தர நிலையில் வினைவலிவு

$$a_2^{\circ} = C = 1$$

14.4 வேதி ஆற்றலும் வினைவலிவும்

சமன்பாடு 14.4ன்படி வேதி ஆற்றல் (chemical potential)

$$\mu_i - \mu^{\circ}_i = RT \ln a_i$$

இதில் μ_i என்பது தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட குறியீட்டு நிலையில் மாறிலி ஆகும். எனவே,

$$\mu_i = RT \ln a_i + Z_i \text{ (மாறிலி)} \quad .... (14.8)$$

எனவே நல்லியல் கரைசல்களில் அல்லது மிக நீர்த்த கரைசல் களில்

$$\mu_i = RT\ln x_i + Z_{xi}$$

அல்லது

$$\mu_i = RT\ln m_i + Z_{mi} \quad \ldots (14.9)$$

அல்லது

$$\mu_i = RT\ln C_i + Z_{ci}$$

இதில் காணப்படும் மாறிலிகள் (Z-கூறுகள்) தரநிலையில் வேதி ஆற்றல்கள் (μ_i°) ஆகும்.

14.5 விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றமும் வினைவலிவின் குறியீட்டு நிலை வேறுபடுதலும்

கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளினுடைய வினைவலிவின் எண் மதிப்பு, அந்த பகுதிப் பொருளுக்காகத் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் குறியீட்டு நிலையைப் (reference state) பொறுத்தது. ஆனால் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் ($\triangle G$) வெளியேற்று ஆற்றல் மாற்றம் ($\triangle A$) ஆகியவற்றின் மதிப்பு குறியீட்டு நிலையைப் பொறுத்ததல்ல.

சான்றாக x, y என்ற இரண்டு கரைசல்களில் இருக்கும் ஒரு பகுதிப் பொருளைக் கருதுக. இந்த இரண்டு கரைசல்களிலும் ஒரு குறிப்பிட்ட தரநிலையைக் குறியீட்டு நிலையாகக் கொண்டால் பகுதிப் பொருள்களின் வினைவலிவுகள் முறையே a_x, a_y என்க. இந்த இரண்டு கரைசல்களிலும் இதே பொருளின் வினைவலிவு வேறொரு தரநிலையை குறியீட்டு நிலையாகக் கொண்டால் முறையே a'_x, a'_y என்க இந்த வினைவலிவுகள் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் தரநிலையில் உள்ள வினைவலிவுடன் ஒப்பிடப்பட்ட, ஒப்பு மதிப்புகள் (relative values) ஆகும்.

எனவே,

$$\frac{a_y}{a_x} = \frac{a'_y}{a'_x} \quad \ldots (14.10)$$

மேற்கண்ட குறியீட்டு நிலைகளில் இரண்டு கரைசல்களிலும் இந்த கரைபொருளின் வேதி ஆற்றல்கள் முறையே

(μ_x, μ_y), (μ'_x, μ'_y) என்க.

இப்பொழுது சமன்பாடு 14.8இன் படி

$$\mu_x = RT \ln a_x + Z$$

$$\mu_y = RT \ln a_y + Z$$

$$\mu'_x = RT \ln a'_x + Z$$

$$\mu'_y = RT \ln a'_y + Z$$

இதனால்

$$\mu_y - \mu_x = RT \ln \left(\frac{a_y}{a_x}\right)$$

$$\mu'_y - \mu'_x = RT \ln \left(\frac{a'_y}{a'_x}\right)$$

சமன்பாடு 14.10இன் படி

$$\frac{a_y}{a_x} = \frac{a'_y}{a'_x}$$

எனவே வேதி ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் அல்லது மோலால் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் என்பது வினைவலிவை இயம்ப தேர்ந்தெடுக்கப்படும் தரநிலையைப் பொறுத்ததல்ல என்பது தெளிவாகிறது.

14 6 இரு நிலைமைகளில் சமநிலையில் இருக்கும் பகுதிப் பொருள்களின் வினைவலிவுகள்

ஒரு பொருள் x, y என்னும் இரண்டு நிலைமைகளில் சமநிலையில் இருப்பதாகக் கொள்க. இப் பொருளின் வினைவலிவுகள் இரண்டு நிலைமைகளிலும் முறையே a_x, a_y என்க. இந்த வினைவலிவுகளை இயம்ப இரண்டு நிலைமைகளிலும் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் தரநிலைகள் வெவ்வேறாகும். இரண்டு நிலைமைகளிலும் வேதி ஆற்றல்கள் முறையே

$$\mu_x = RT \ln a_x + Zx$$

$$\mu_y = RT \ln a_y + Zy$$

அமைப்பு சமநிலையில் உள்ளது எனவே இரண்டு நிலைமைகளிலும் உள்ள பொருளின் விடுபடும் இயற்சாய்வு (escaping tendency) ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்க வேண்டும். ஆகையால்

$$G_x = G_y$$

அல்லது

$$\mu_x = \mu_y$$

ஆகையால் $RT \ln a_x + Z_x = RT \ln a_y + Z_y$ அல்லது

$$RT \ln \frac{a_x}{a_y} = Z_y - Z_x = K' \text{ (மாறிலி)}$$

அதாவது

$$\frac{a_x}{a_y} = K \text{ (மாறிலி)}$$

ஆகையால் ஒரு நிலைமையிலுள்ள பொருளின் வினைவலிவை தீர்மானிப்பின் மற்றொரு நிலைமையில் அதன் வினைவலிவைத் தீர்மானிக்கமுடியும். இரண்டு நிலைமைகளிலும் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட குறியீட்டுநிலைகள் ஒன்றே ஆயின்

$$Z_x = Z_y \quad \text{அல்லது}$$

$$\frac{a_x}{a_y} = 1$$

நல்லியல் கரைசலைப் பொறுத்தவரை வினைவலிவு விகிதத்திற்கு $\left(\frac{a_x}{a_y}\right)$ பதில் செறிவு விகிதத்தைப் $\left(\frac{c_x}{c_y}\right)$ பயன்படுத்தலாம். ஒன்றுடன் ஒன்று கலவாத, சமநிலையில் உள்ள இரண்டு கரைப்பான்களில் (x, y) கரைபொருள் பங்கிடப்பட்டிருப்பதாகக் கொள்க. ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் கரைபொருளின் வினைவலிவுகள் இரண்டு கரைப்பான்களிலும் முறையே a_x, a_y என்க; செறிவுகள் முறையே c_x, c_y என்க. இப்பொழுது

$$\left(\frac{a_x}{a_y}\right) = K$$

அல்லது ... (14.11)

$$\left(\frac{c_x}{c_y}\right) = K$$

இதில் K என்பது மாறிலி. இதிலிருந்து இரண்டு கரைப்பான்களில் இருக்கும் ஒரு கரைபொருளின் செறிவுகளுக்கு இடையே ஒரு மாருத விகிதம் உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. இந்த மாருத விகிதம் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் இரண்டு கரைப்பான்களுக்கு இடையில் இந்த கரைபொருளின் பங்கீட்டுக் குணகம் (partition coefficient) எனப்படுகிறது. சமன்பாடு 14.11 நர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதியின் கணித வடிவம் ஆகும்.

14.7 வினைவலிவும் அழுத்தமும்

$$\text{வினைவலிவு } a = \frac{f}{f^{\circ}}$$

இதனை மாருத வெப்பநிலை மோல் பின்னத்தில் அழுத்தத்தைப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right]_{T,x} = \left[\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right]_{T,x} - \left[\frac{\partial \ln f^{\circ}}{\partial P}\right]_{T,x}$$

இதில் f° என்பது மாறிலி. எனவே கடைசி கூறு (term) நீங்குகிறது. இதனால்

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right]_{T,x} = \left[\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right]_{T,x} \quad \text{.... (1 .12)}$$

சமன்பாடு 12.17aன்படி

$$\left[\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{\overline{V}}{RT}$$

எனவே

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{\overline{V}}{RT} \quad \text{.... (14.12a)}$$

இச்சமன்பாடு அழுத்தத்தைப் பொறுத்து வினைவலிவு வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி பொருளின் பகுதி மோலால் பருமனிலிருந்து அதன் வினைவலிவு அழுத்தத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுதலைக் கணக்கிடலாம்.

14.8 விணைவலிவும் வெப்பநிலையும்

$$\text{விணைவலிவு } a = \frac{f}{f^\circ}$$

இதனை மாறா அழுத்தம், மோல் பின்னம் ஆகியவற்றில் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் கிடைப்பது

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right]_{P,x} = \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right]_{P,x} - \left[\frac{\partial \ln f^\circ}{\partial T}\right]_{P,x}$$

இதில் f° என்பது மாறிலி. எனவே கடைசி கூறு நீங்குகிறது. இதனால்,

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right]_{P,x} = \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right]_{P,x} - \left[\frac{\partial \ln f^\circ}{\partial T}\right]_{P,x}$$

சமன்பாடு 12.17bன்படி

$$\left[\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{\overline{H}^\circ - \overline{H}}{RT^2}$$

எனவே

$$\left[\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{\overline{H}^\circ - \overline{H}}{RT^2} \qquad \ldots (14.13)$$

இச்சமன்பாடு வெப்பநிலையைப் பொறுத்து விணைவலிவு வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது.

14.9 விணைவலிவு எண்

விணைவலிவை விட விணைவலிவிற்கும் செறிவிற்கும் இடையேயான விகிதத்தைப் பயன்படுத்துதல் மிகவும் எளிதாக உள்ளது. எனவே பல இடங்களில் விணைவலிவிற்குப் பதில் இவ் விகிதமே பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந்த விகிதம் விணைவலிவு எண் (activity coefficient) எனப்படுகிறது.

ஒரு கரைசலின் இயைபை (composition) இயம்ப மூன்று வகையான வேறுபட்ட அலகுகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. அவை

1. மோல் பின்னம் — x
2. மோலாலிட்டி — m
3. மோலாரிட்டி — c

இதனால் கரைசலில் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின் விணைவலிவு எண்ணை மூன்று வகையாக இயம்பலாம்.

அ) மோல் பின்ன வினைவலிவு எண்

ஈறில்லா நீர்ப்புக் கரைசலில் (infinitely dilute solution) கரை பொருளின் வினைவலிவிற்கும் மோல் பின்னத்திற்கும் இடையே யான விகிதம் சமன்பாடு 14.7ன்படி ஒன்றுக்கொன்று சமமாகும்

அதாவது $\frac{a_2}{x_2} = 1$

ஆனால் கரைபொருளின் செறிவு மிகமிக இந்தத் தொடர்பு உண்மையாக இருப்பதில்லை மாறாக இந்த விகிதம் வேறுபட்ட ஒரு மதிப்பை எய்துகிறது. இது மோல் பின்ன வினைவலிவு எண் (mole-fraction activity coefficient) எனப்படுகிறது.

இது γ_x என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$\gamma_x = \frac{a_2}{x_2} \text{ அல்லது}$$

$$a_2 = \gamma_x x_2 \qquad \ldots (14.14)$$

வாயுக் கலவையைக் கருதின் அதிலுள்ள ஒரு பகுதிப் பொருளின்

$$a = \frac{f}{f^\circ} = P \text{ (நல்லியல் வாயுவிற்கு)}$$

இயல்பு வாயுக் கலவையாயின்

$$a = \gamma_x P$$

$$= \gamma_x \, x \, P$$

இதில் x = பகுதிப் பொருளின் மோல் பின்னம்

P = பகுதி அழுத்தம்

இதிலிருந்து நல்லியல் கலவையில் அல்லது நல்லியல் கரைசல்களில் வினைவலிவு எண் (γ) ஒன்றுக்குச் சமம் என்பது முடிவாகிறது.

(ஆ) மோலால் வினைவலிவு எண்:

ஈறிலா நீர்ப்புடைய கரைசலின் இயைபு மோலால் அலகில் (molal unity) இயம்பப்பட்டால் அக்கரைசலின்

$$\frac{a_2}{m} = 1$$

மாறாக முடிவுள்ள செறிவுடைய (finite concentration) கரைசலின் இந்த விகிதம் மோலால் வினைவலிவு எண் (molal

activity coefficient) எனப்படுகிறது. இது γ என்று குறிக்கப் படுகிறது. எனவே,

$$\text{மோலால் வினைவலிவு எண்} = \gamma = \frac{a_2}{m} \quad \text{... (14.15)}$$

$$\therefore a_2 = \gamma m \quad \text{... (14.16)}$$

(இ) மோலார் வினைவலிவு எண்

கரைசலின் செறிவு மோலார் அலகில்(C) இயம்பப்பட்டால் வினைவலிவு எண் (molar activity coefficient) எனப்படும் இது f என்னும் குறியீட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. எனவே

$$f_2 = \frac{a_2}{C}$$

அல்லது

$$a_2 = f_2 C \quad \text{.... (14.17)}$$

இதில் C என்பது மோலார் அலகில் கரைபொருளின் செறிவு ஆகும்.

வினைவலிவு எண்கள் (γ_x, γ, f) நல்லியல் நிலையிலிருந்து ஏற்படும் விலக்கத்தைச் சுட்டுகின்றன. நல்லியல் கரைசல் களில் γ_x, γ, f ஆகியன ஒன்றுக்குச் சமமாக உள்ளன. இந்த வினைவலிவு எண்களைச் சமன்பாடு 14.8 ஐப் பயன்படுத்தி கரை சலில் உள்ள ஒரு பகுதிப்பொருளின் வேதிஆற்றலைப் பெறலாம் சமன்பாடு 14.8ன்படி

$$\mu = RT \ln a + Z$$

எனவே

$$\left.\begin{aligned} \mu &= RT \ln \gamma_x + RT \ln x + Zx \\ \mu &= RT \ln \gamma + RT \ln m + Zm \\ \mu &= T \ln f + RT \ln C + Zc \end{aligned}\right\} \quad \text{(14.18)}$$

14.10 தரநிலையில் பல்வேறு அலகுகளில் கரைபொருளின் வினைவலிவு எண்

இரண்டு வேறுபட்ட (A, B கரைசல்களில் இருக்கும் ஒரு கரைபொருளைக் கருதுக. இதில் கரைசல் A ஈறிலா நீர்ப்புடைய கரைசல் என்றும், கரைசல் B முடிவுள்ள செறிவுடைய கரைசல் (finite concentration) என்றும் கொள்க. இப்பொழுது கரை

பொருளின் வினைவலிவு கரைசல் Aல் a°, Bல் a இப்பொழுது கரைசல் Aயிலிருந்து கரைசல் Bக்கு மாற்றியதால் கரை பொருளின் வேதி ஆற்றலில் ஏற்பட்ட மாற்றம்

$$\Delta\mu = \mu - \mu^\circ$$
$$= RT \ln \left(\frac{a}{a^\circ} \right)$$

இரண்டு கரைசல்களின் இயைபையும் மூன்று வேறுபட்ட அலகுகளில் இயம்பலாம். அவை பின்வருவன

	கரைசல் A	கரைசல் B
மோல் பின்னம்	x°	x
மோலாலிட்டி	m°	m
மோலாலிட்டி	c°	c

கரைசலின் செறிவை எந்த அலகில் குறிப்பினும் வேதிஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் ஒரே அளவினதாக இருக்கும். ஆகையால் $\frac{a}{a^\circ}$ இன் மதிப்பு ஒன்றுகவே இருக்கும். வினைவலிவுகளை பின் வருமாறு இயம்பலாம் என்று முன்பு கண்டோம்.

$$a = \gamma_x x$$
$$a = \gamma_m$$
$$a = f_c$$

ஈறிலா நீர்ப்புடைய கரைசல்களில் வினைவலிவு எண் ஒன்றுக் குச் சமம். எனவே

$$\left.\begin{aligned} \frac{a}{a^\circ} &= \frac{\gamma_x x}{x^\circ} \\ &= \frac{\gamma_m}{m^\circ} \\ &= \frac{fc}{c^\circ} \end{aligned}\right\} \quad \ldots (14.19)$$

15. வேதிச் சமநிலை

15.1 மீள் வினைகள்

ஒரு வேதி வினையைக் குறிக்கும் சமன்பாடு பொதுவாக கீழ்க்கண்டபடி எழுதப்படுகிறது.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

(வினைபடுபொருள்) (வினைவிளைபொருள்)

இது வினையில் ஈடுபடும் பொருள்கள் வேறு பொருள்களாக மாற்றப்படுவதைக் குறிக்கிறது.
எடுத்துக்காட்டு

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

இந்தச் சமன்பாடு அசிட்டிக் அமிலமும், எத்தில் ஆல்கஹாலும் வினைபுரிந்து எத்தில் அசிடேட், நீர் என்ற இரண்டு பொருள்கள் உருவாவதைக் குறிக்கிறது. உண்மையில் இந்த வினை முற்றுப்பெறும் வரை நிகழ்வதில்லை. மாறாக வினை கலவையில் எப்போதும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும் நான்கு பொருள்களும் அடங்கியிருக்கின்றன.

எத்தில் அசிடேட், நீர் ஆகிய இரண்டை மட்டும் கலப்பினும் கிடைக்கும் கலவையில் மேற்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும் நான்கு பொருள்களும் அடங்கியிருக்கின்றன. இதற்குக் காரணம் கீழ்க்காணும் வினையாகும்.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

இந்த வினை முன் கண்ட வினைக்கு எதிர் வினை ஆகும். இப்படி முன்னோக்கியும் (forward), பின்னோக்கியும (reverse) நிகழும் வினைகள் "மீள் வினைகள்" எனப்படுகின்றன. இவை பொதுவாக பின்வருமாறு எழுதப்படுகின்றன.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

15.2 வேதிச் சமநிலை

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

கலவையில் C, D ஆகிய இரண்டும் தோன்றத் தொடங்கியதும் பின்னோக்கு வினை (reverse reaction) தொடங்குகிறது. இவ்வினை முதலில் குறைந்த வேகத்தில் நிகழ்கிறது. C, D ஆகிய இரண்டும் அதிக அளவு சேரச்சேர இந்த வினையின் வேகம் மிகுந்து கொண்டே செல்கிறது. மாறாக A, B ஆகிய இரண்டின் அளவு குறையக் குறைய முன்னோக்கு வினையின் (forward reaction) வேகம் குறைந்து கொண்டே வருகிறது. ஒரு நிலையில் இரண்டு வினைகளும் ஒரே வேகத்தில் நிகழ்கின்றன. இது வினையில் ஒரு சமநிலை எய்தப்பட்டதைக் குறிக்கிறது. இந்த நிலையில் அமைப்பின் இயைபு (composition) மாறாதிருக்கிறது.

15.3 பொருண்மை தாக்க விதி

1864-ஆம் ஆண்டு குல்ட்பர்க் (Guldberg) வேஜ் (Waage) என்ற இரண்டு அறிவியல் அறிஞர்கள் ஒரு விதியினைத் தந்தனர். இது பொருண்மை தாக்க விதி (law of mass action) எனப்படும். இந்த விதி சமநிலை எய்திய ஒரு வினையில் பொருண்மையால் ஏற்படும் விளைவுகளைப் பற்றி பொதுப்படக் கூறுகிறது.

"மாறாத வெப்பநிலையில் ஒரு வேதி வினையின் வேகமும் (rate) வினைபடு பொருள்களுடைய (reactants) வினைபடு பொருண்மையின் (active mass) பெருக்கற் பலனும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் அமைகின்றன." இது பொருண்மை தாக்க விதி.

இதில் வினைபடு பொருண்மை என்பது மூலக்கூறு செறிவினைக் (molecular concentration) குறிக்கிறது. இது ஒரு லிட்டரில் இருக்கும் ஒரு பொருளின் கிராம் மூலக்கூறுகளின் (மோல்களின்) எண்ணிக்கை ஆகும்.

15.4 சமநிலை மாறிலி

கீழ்க்காணும் மீள் வினையைக் கருத்தில் கொள்க.

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

சமநிலையில் இருக்கும் A, B, C, D ஆகிய பொருள்களின் வினைபடு பொருண்மைகள் முறையே [A], [B], [C], [D] என்க. பொருண்மை தாக்க விதிப்படி முன்னோக்கு வினையின் வீதம் (R_f).

$$R_f \propto [A]\,[B]$$

அல்லது

$$R_f = K_f\,[A]\,[B]$$

இதில் K_f என்பது விகித மாறிலி (proportionality constant) இது வேக மாறிலி (rate constant) எனப்படுகிறது.

இதுபோன்று பின்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_r)

$$R_r \propto [C]\,[D]$$

அல்லது

$$R_f = K_r\,[C]\,[D]$$

சமநிலையில்

முன்னோக்கிய வினையின் வீதம் (R_f) = பின்னோக்கிய வினையின் வீதம் (Rr)

எனவே

$$K_f\,[A]\,[B] = K_r\,[C]\,[D]$$

அல்லது

$$\frac{K_f}{K_r} = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = K$$

இதில் K என்பது சமநிலை மாறிலி.

இதுபோல் கீழ்க்காணும் வினையைக் கருத்தில் கொள்க.

$$2A + BC \rightleftharpoons 3D$$

இந்த வினையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$A + A + BC \rightleftharpoons D + D + D$$

இதன் சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[D]\,[D]\,[D]}{[A]\,[A]\,[BC]}$$

$$= \frac{[D]^3}{[A]^2\,[BC]}$$

இதுபோல் பின்வரும் மீள்வினையில்

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D.$$

சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[C]^{n_3}\,[D]^{n_4}}{[A]^{n_1}\,[B]^{n_2}} \quad \text{... (15.1)}$$

ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலி வினைபடு பொருள்களின் செறிவு, வினை பொருள்களின் செறிவு, மந்தப் பொருள்களின் இருப்பு, வினைவேக மாற்றிகளின் இருப்பு ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது.

15.5 சமநிலை மாறிலியின் பல்வேறு வடிவங்கள்

ஒரு பொது மீள் வினையின்

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D$$

சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[C]^{n_3}\,[D]^{n_4}}{[A]^{n_1}\,[B]^{n_2}} \quad \text{... (15.1)}$$

பொருள்களின் செறிவுகளை இயம்ப இரண்டு முறைகள் உள்ளன. இவற்றைப் பொறுத்து சமநிலை மாறிலி இரண்டு வடிவங்களைப் பெறுகிறது.

(1) சமநிலையில் இருக்கும் பொருள்களின் செறிவு மோல்கள் லிட்டர்$^{-1}$ என்ற அலகால் குறிக்கப்படின் சமநிலை மாறிலி K_C என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$K_C = \frac{(C_C)^{n_3} \times (C_D)^{n_4}}{(C_A)^{n_1} \times (C_B)^{n_2}} \quad \text{... (15.2)}$$

இதில் C_C, C_D, C_A, C_B ஆகியன முறையே C, D, A, B ஆகியவற்றின் செறிவுகள்.

(2) வாயு வினைகளில் செறிவுகளைக் குறிக்க மோல்கள்/லிட்டர் அலகுக்குப் பதிலாக வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவ்வகை வினைகளின் சமநிலை மாறிலி K_P என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$K_P = \frac{P_C^{n_3} \times P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \times P_B^{n_2}} \quad \text{.... (15.3)}$$

இதில் P_A, P_B, P_C, P_D என்பன முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள்.

பருமனில் எந்த மாற்றமும் ஏற்படாதபோது வினைகளின் K_C மதிப்பும், K_P மதிப்பும் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டு

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

2 பருமன் 1 பருமன் 1 பருமன்

பருமன் குறைவு ஏற்படும் வினைகளில் K_C-ன் மதிப்பு K_P-ன் மதிப்பைவிட அதிகமாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்டு

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

1 பருமன் *3* பருமன் 2 பருமன்

15.6 சமநிலை மாறிலியின் வெப்ப இயக்க அடிப்படை

சமநிலை மாறிலிக்காக நாம் வருவித்த சமன்பாட்டினையே வெப்ப இயக்கவியலை அடிப்படையாகக் கொண்டும் வருவிக்கலாம். இதற்கு சான்றாக பின்வரும் வினையைக் கருதுக.

$$n_1A + n_2B + n_3C + ... \rightleftharpoons n_4D + n_5E + n_6F + ...$$

இந்த வினை T வெப்பநிலையில் சமநிலை எய்துவதாகக் கொள்க. இந்த வினை நிகழும் அமைப்பின் விடுபடு ஆற்றல் G என்க.

இப்போது சமநிலையில் இருக்கும் அமைப்பில் மிகச் சிறிதளவு வேதி மாற்றம் ஏற்படுவதாகக் கொள்க. இதனால் A, B, C....ஆகிய வினைபடு பொருள்கள் ஒவ்வொன்றிலும் முறையே $n_1 \triangle x$, $n_2 \triangle x$, $n_3 \triangle x$... கிராம் மோல்கள் அளவு குறைவதாகயும், D, E, F... ஆகிய வினைவிளை பொருள்கள் முறையே $n_4 \triangle x$, $n_5 \triangle x$, $n_6 \triangle x$,... கிராம் மோல்கள் அளவிற்கு அதிகரிப்பதாகவும் கொள்க. இந்த மாற்றத்தின் விளைவாக அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் $\triangle G$ என்க. இதனை அமைப்பிலுள்ள பகுதிப் பொருள்களின் வேதி ஆற்றல் களில் (chemical potentials) இருந்து கிப்ஸ்-டூயூகம் சமன் பாட்டினைப் (சமன்பாடு 11.12) பயனபடுத்தி இயம்பலாம். இதன்படி

$$dG = \Sigma \mu \, dn$$

$$= \mu_D n_4 \triangle x + \mu_E n_5 \triangle x + \mu_F n_6 \triangle x + ...$$

$$\mu_A n_1 \triangle x + \mu_B n_2 \triangle x + \mu_C n_3 \triangle x + ...$$

சமநிலையில்

$$dG = 0$$

ஆகையால்

$$\mu_D n_4 \Delta x + \mu_E n_5 \Delta x + \mu_F n_6 \Delta x = \mu_A n_1 \Delta x + \mu_B n_2 \Delta x + \mu_C n_3 \Delta x + \ldots$$

அல்லது

$$n_4 \mu_D + n_5 \mu_E + n_6 \mu_F + \ldots = n_1 \mu_A + n_2 \mu_B + n_3 \mu_E + \ldots$$

சமன்பாடு 14.8 குறிக்குமாறு வேதி ஆற்றலை வினைத்திறனில் இயம்பின்

$$n_4 [RT \ln a_D + Z_D] + n_5 [RT \ln a_E + Z_E] + n_6 [RT \ln a_F + Z_F] + \ldots = n_1 [RT \ln a_A + Z_A] + n_2 [RT \ln a_B + Z_B] + n_3 [RT \ln a_C + Z_C] + \ldots$$

அல்லது

$$RT \ln a_D^{n_4} + RT \ln a_E^{n_5} + RT \ln a_F^{n_6} + \ldots - RT \ln a_A^{n_1} - RT \ln a_B^{n_2} + RT \ln a_C^{n_3} + \ldots$$

$$= n_1 Z_A + n_2 Z_B + n_3 Z_C + \ldots - n_4 Z_D - n_5 Z_E - n_6 Z_F - \ldots$$

$= Z'$ (மாறிலி)

அல்லது

$$\ln \frac{a_D^{n_4} \times a_E^{n_5} \times a_F^{n_6} \times \ldots}{a_A^{n_1} \times a_B^{n_2} \times a_C^{n_3} \times \ldots} = \frac{Z'}{RT} Z =$$

இதில் வெப்பநிலை T மாறுதிருப்பதால்

$$\frac{Z'}{RT} = Z \text{ மாறிலி}$$

ஆகையால்

$$\frac{a_D^{n_4} \times a_E^{n_5} \times a_F^{n_6} \times \ldots}{a_A^{n_1} \times a_B^{n_2} \times a_C^{n_3} \times \ldots} = Ka \quad \ldots (15.4)$$

இதில் Ka என்பது சமநிலை மாறிலி. இது பகுதிப்பொருள் களின் வினைத்திறன்களைக் கொண்டு கூறப்படுகிறது. இதனால் இது நல்லியல், இயல் ஆகிய இருவகை அமைப்புகளுக்கும் பொருந்துகிறது.

வினைத்திறன்கள் செறிவின் அலகுகளுடன் தொடர்புடை யன. இதனை நாம் முன்பு கண்ட சமன்பாடுகள் 14.14, 14 16 14.17 ஆகிய சமன்பாடுகள் குறிக்கின்றன. இவை முறையே

$$a = \gamma_N . N$$
$$a = \gamma . m$$
$$a = f . c$$

இவற்றில் γ_N, γ, f ஆகிய வினைத்திற எண்கள், N, m, c ஆகியன முறையே மோல் பின்னம், மோலாலிட்டி, மோலாரிட்டி ஆகிய அலகுகளில் கூறப்படும் செறிவுகள். இவற்றை சமன்பாடு 15.4ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பன முறையே பின் வருவனவாகும்.

$$\frac{N_D^{n_4} \times N_E^{n_5} \times N_F^{n_6} \times \ldots}{N_A^{n_1} \times N_B^{n_2} \times N_C^{n_3} \times \ldots} \times \frac{\gamma_{ND}^{n_4} \times \gamma_{NE}^{n_5} \times \gamma_F^{n_6} \times \ldots}{\gamma_{NA}^{n_1} \times \gamma_{BN}^{n_2} \times \gamma_{NC}^{n_3} \times \ldots} = Ka \quad \ldots (15.5)$$

$$\frac{m_D^{n_4} \times m_E^{n_5} \times m_F^{n_6} \times \ldots}{m_A^{n_1} \times m_B^{n_2} \times m_C^{n_3} \times \ldots} \times \frac{\gamma_D^{n_4} \times \gamma_E^{n_5} \times \gamma_F^{n_6} \times \ldots}{\gamma_A^{n_1} \times \gamma_B^{n_2} \times \gamma_C^{n_3} \times \ldots} = Ka \quad \ldots (15.6)$$

$$\frac{C_D^{n_4} \times C_E^{n_5} \times C_F^{n_6} \times \ldots}{C_A^{n_1} \times C_B^{n_2} \times C_C^{n_3} \times \ldots} \times \frac{f_D^{n_4} \times f_E^{n_5} \times f_F^{n_6} \times \ldots}{f_A^{n_1} \times f_B^{n_2} \times f_C^{n_3} \times \ldots} = Ka \quad \ldots (15.7)$$

நல்லியல் அமைப்புகளில் வினைத்திற எண்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒன்றுக்குச் சமம். எனவே நடைமுறையில் நீர்த்த கரைசல்கள், வாயுக் கலவைகள் ஆகியன நல்லியல் அமைப்புக்கள் என்று கருதப்படுகின்றன. இவற்றைப் பொறுத்தவரை சமன்பாடு 15.7ஐ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{C_D^{n_4} \times C_E^{n_5} \times C_F^{n_6} \times \ldots}{C_A^{n_1} \times C_B^{n_2} \times C_C^{n_3} \times \ldots} = Ka = Kc \quad \ldots (15.8)$$

இந்த சமன்பாடு, சமன்பாடு 15.2ஐ ஒத்தது.

வாயு வினைகளில் பகுதிப் பொருள்களின் செறிவு பகுதி அழுத்தங்களைக் கொண்டே இயம்பப்படுகிறது. வாயுக்கள் நல்லியல் வாயுக்களாக செயல்படின் அவற்றின் வினைத்திறன்

கள் அவற்றின் நிலையின்மைகளுக்குச் (fugacities) சமம், எனவே சமநிலை மாறிலி

$$Ka = \frac{a_D^{n4} \times a_E^{n5} \times a_F^{n6} \times \dots\dots}{a_A^{n} \times a_B^{n2} \times a_C^{n3} \times \dots\dots}$$

என்பதனை நிலையின்மையைப் பயன்படுத்திக் கூறின்

$$Kf = \frac{f_D^{n4} \times f_E^{n5} \times f_F^{n6} \times \dots\dots}{f_A^{n1} \times f_B^{n2} \times f_C^{n3} \times \dots\dots}$$

நிலையின்மைகளுக்குப் பதிலாக பகுதி அழுத்தங்களைப் பயன்படுத்தலாம். இப்படிப் பயன்படுத்தின் கிடைக்கும் சமநிலை மாறிலி Kp என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$Kp = \frac{P_D^{n4} \times P_E^{n5} \times P_F^{n6} \times \dots\dots}{P_A^{n1} \times P_B^{n2} \times P_C^{n3} \times \dots\dots} \quad \dots (15.9)$$

இதில் P_A, P_B, P_C, P_D, P_E, P_F என்பன முறையே A, B, C D, E, F ஆகிய வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் ஆகும். இச்சமன்பாடு முன்பு வருவித்த சமன்பாடு 15.3ஐ ஒத்துள்ளது.

15.7 அடர்த்தி அளவிலிருந்து பிரிகை அளவினைக் கணக்கிடல்

ஒரு மோல் அளவுள்ள வினைபடு பொருள் முழுதும் பிரிகை அடைந்து n மோல்கள் வினைவிளை பொருளைத் தரும் வினை ஒன்றைக் கருத்தில் கொள்க. இந்த வினை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவற்றில் நிகழ்கையில் வினைபடு பொருளில் x பங்கு பிரிகை அடைவதாகவும் கொள்க. இதனுல் ஒரு மோல் பொருள் இருப்பின் அதில் x மோல்கள் பிரிகை அடையும், எஞ்சிய 1—x மோல்கள் பிரிகை அடையாது தங்கும்; nx மோல்கள் விளைபொருள் உருவாகும். இதனுல் சமநிலையில் இருக்கக்கூடிய மோல்களின் எண்ணிக்கை 1—x+nx மோல்கள் ஆகும்.

மூலக்கூறு எடை M_0 உடைய ஒரு பொருளில் W கிராம் இருப்பதாகக் கொள்க. இப்பொருளின் பருமன் T வெப்பநிலை

யில், P அழுத்தத்தில் V_0 என்க. பிரிகை நிகழாதபோது இப் பொருளைப் பொறுத்தவரை

$$PV_0 = \left(\frac{W}{M_0}\right) RT$$

பிரிகையின் விளைவாக மோல்களின் எண்ணிக்கை $1-x+nx$ அளவினதாக மிகுகிறது. எனவே, பிரிகையுற்ற ஆவியின் பருமன் பின்னதால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

$$PV = \left(\frac{W}{M_0}\right) RT\ (1-x+nx)$$

$$\therefore \frac{V}{V_0} = 1-x+nx$$

ஒரு வாயுவின் அடர்த்தியும் பருமனும் எதிர்விகிதத்தில் அமைகின்றன. மேலும் மூலக்கூறு எடை அடர்த்திக்கு நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது. எனவே

$$\frac{V}{V_0} = \frac{d_0}{d} = \frac{M_0}{M} = (1-x+nx)$$

இந்த தொடர்பின் துணையுடன் பிரிகை வீதத்தின் விகிதம் x–ஐ அடர்த்தியிலிருந்து அல்லது மூலக்கூற்று எடையிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

15.8 பொருண்மை தாக்க விதியை செயற்படுத்தல்

பொருண்மை தாக்க விதியை ஒரு படித்தான சமநிலைகள், பலபடித்தான சமநிலைகள் ஆகிய இரண்டிற்கும் செயல்படுத்தலாம். இதற்காக சமநிலையில் இருக்கும் வினைகலவையில் உள்ள பொருள்களின் செறிவு தெரிய வேண்டும். இதிலிருந்து பொருண்மை தாக்க விதியின் சமன்பாட்டினை வருவித்து சரி பார்க்கலாம்.

(i) ஒரு படித்தான வினைகள் (homogeneous reactions) பொதுவாக இருவகைப்படும். அவை (i) வினைபடு பொருள்களின் மொத்த மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கையும், வினைவிளை பொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாக இருக்கும் வினைகள்.

(ii) வினைபடு பொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும், வினைபொருள்களின் மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாக இல்லாத வினைகள்.

1. ஹைட்ரஜன் அயோடைடு தொகுப்பு:

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு தொகுப்பு (hydrogen iodide synthesis) கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

V லிட்டர் கொள்ளளவு உள்ள மூடிய குழாயில் a மோல்கள் ஹைட்ரஜனும் b மோல்கள் அயோடினும் இடப்பட்டு 450°C வெப்பநிலைக்குச் சூடாக்கப்படுவதாகக் கொள்க. இதனால் மேற்கண்ட வினை சமநிலை எய்தும். அடுத்து குழாயை திடீரென்று குளிரச் செய்வதாகக் கொள்க. இதனால் சமநிலை நிலையாக்கப்படும். இப்பொழுது தோன்றியுள்ள ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் செறிவு 2x என்க. (இது குழாயில் உள்ள கலவையை பகுத்து அறியப்படும்.)

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் படி x மோல்கள் ஹைட்ரஜனும், x மோல்கள் அயோடினும் இணைந்து 2x மோல்கள் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உண்டாகியுள்ளது. எனவே சமநிலையில் பொருள்களின் செறிவை மோல்கள்/லிட்டர் என்ற அலகால் குறிப்பிடின் கீழ்க்காண்பனவாகும்.

$$[HI] = \frac{2x}{V}$$

$$[H_2] = \left(\frac{a-x}{V}\right)$$

$$[I_2] = \left(\frac{b-x}{V}\right)$$

இந்த வினைக்கு பொருண்மை தாக்க விதி சமன்பாடு

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)\,(b-x)}$$

இதில் K_C என்பது சமநிலை மாறிலி. இதனை a, b, x ஆகியவற்றின் மதிப்பு தெரிந்தால் கணக்கிடலாம்,

இந்தச் சமன்பாட்டில் பருமன் (V) இடம் பெறவில்லை. எனவே சமநிலை பருமனையும், அதனால் அழுத்தத்தையும் (பொருத்தது அல்ல என்பதை அறியலாம்.

(அ) சமநிலையின்மீது அழுத்தத்தால் ஏற்படும் விளைவு

சமன்பாடு

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$
$$(a-x) \quad (b-x) \qquad 2x$$

சமநிலையில் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை

$$= (a-x) + (b-x) + 2x$$
$$= a-x + b-x + 2x$$
$$= (a+b)$$

மொத்த அழுத்தம் P என்க. இப்பொழுது சமநிலையில் இருக்கும் கலவையில் உள்ள ஒவ்வொரு பகுதிப் பொருளின் பகுதி அழுத்தம் (மோல் பின்னம் X மொத்த அழுத்தம்) கீழ்க் காண்பதாகும்.

$$PH_2 = \left(\frac{a-x}{a+b}\right)P$$

$$PI_2 = \left(\frac{b-x}{a+b}\right)P$$

$$P^2HI = \left(\frac{2x}{a+b}\right)P$$

செறிவுக்குப் பதிலாக பகுதி அழுத்தத்தைப். பயன் படுத்தின் சமநிலை மாறிலி

$$K_P = \frac{P^2_{HI}}{P_{H_2} + P_{I_2}}$$

$$= \frac{\left[\frac{2x}{a+b}\right]^2 P^2}{\left[\frac{a-x}{a-b}\right] P \times \left[\frac{b-x}{a+b}\right] P}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

இதில் அழுத்தம் (P) இடம் பெறவில்லை. எனவே சமநிலை அழுத்தத்தைப் பொறுத்தது அல்ல என்பதை அறியலாம்.

(ஆ) சமநிலையின் மீது பொருள்கள் சேர்ப்பால் ஏற்படும் விளைவு

சமநிலை எய்திய வினையில் ஹைட்ரஜனை சேர்த்தால் ஹைட்ரஜனின் பகுதி அழுத்தம் மிகும். இதனால் சமநிலையைக் காக்கவேண்டி அதிக அளவு அயோடின் ஹைட்ரஜனுடன் இணையும்; அதிக அளவு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உண்டாகும். மேலும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உண்டாகும் மேலும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை குறையும். இது போன்ற விளைவே சமநிலையில் அயோடினை சேர்ப்பினும் ஏற்படும்.

மாதிரிக் கணக்கு

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

என்ற வினையின் K_P மதிப்பு 698.6°K-ல் 1.83×10^{-2} எனின், 10 கிராம் I_2, 0.1கி H_2 ஆகிய இரண்டையும் இந்த வெப்ப வெப்பநிலையில் 2 லிட்டர் கலனில் வெப்பப்படுத்தின் உருவாகும் HI-ன் எடை எவ்வளவு? H_2, I_2, HI ஆகிய வற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் எவ்வளவு?

தீர்வு

$$10 \text{ கி. அயோடின்} = \frac{10}{253.84} = 0.0394 \text{ கிராம்மோல் 0.1கி.}$$

$$0.1 \text{ கி. ஹைட்ரஜன்} = \frac{0.1}{2.016} = 0.0496 \text{ கிராம் மோல்.}$$ x மோல் H_2, x மோல் I_2 ஆகியன வினைபுரியின் 2x மோல்கள் HI உருவாகிறது. எனவே சமநிலையில் (0.0394−x) மோல்கள் I_2, (0.0496−x) மோல்கள் H_2 ஆகியன உள்ளன. இந்த வினையின்

$$K_P = \frac{P_{H_2} P_2}{P_{HI}}$$

$$= \frac{\left(n_{H_2} \frac{RT}{V}\right)\left(n_{I_2} \frac{RT}{V}\right)}{\left(n_{HI} \frac{RT}{V}\right)^2}$$

$$= \frac{n_{H_2}\, n_{I_2}}{(n_{HI})^2}$$

$$= \frac{(0.0496-x)\ (0.0394-x)}{(2x)^2}$$

$$= 1.83 \times 10^{-2}$$

$$\therefore\ 0.0183 = \frac{0.001955-0.089x+x^2}{4x^2}$$

$$0.0732x^2 = 0.001955-0.089x+x^2$$

$$0.9268x^2 - 0.089x + 0.001955 = 0$$

$$x = -\frac{(-0.089) \pm [(-0.089)^2-4\ (0.9268)\ (0.001958)]^{\frac{1}{2}}}{2 \times 0.9268}$$

$$= \frac{0.089 \pm\ (0.007921-0.007248)^{\frac{1}{2}}}{2 \times 0.9268}$$

$$= \frac{0.089 \pm\ (0.000603)^{\frac{1}{2}}}{2 \times 0.9268}$$

$$= \frac{0.089 \pm 0.02575}{2 \times 0.9268} = \frac{0.11475}{2 \times 0.9268}$$

அல்லது

$$\frac{0.06325}{2 \times 0.9268}$$

$= 0.0619$ அல்லது 0.03413

தோன்றும் HI மோல்களின் எண்ணிக்கை $= 2x$ மோல்கள்

$= 0.06826$ மோல்கள்

தோன்றும் HI-ன் அளவு $= 0.06826 \times 127.928$கி.

$= 8.732$கி

சமநிலையில் உள்ள H_2 மோல்களின் எண்ணிக்கை

$= 0.0496 - 0.03413$

$= 0.01547$ மோல்கள்

H_2ன் பகுதி அழுத்தம் $= \frac{0.01547 \times 0.08205 \times 698.6}{2}$

$= 0.4435$ வளி அழுத்தம்

I_2ன் பகுதி அழுத்தம் $= \frac{(0.0394 - .003413)\ 0.08205 \times 698.6}{2}$

$$= 0.1511 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

$$\text{HI-ன் பகுதி அழுத்தம்} = \frac{0.06826 \times 0.08205 \times 698.6}{2}$$

$$= 1.957 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு பிரிகை:

பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு பிரிகை (dissociation of phosphorus pentachloride) கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி நிகழ்கிறது.

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

தொடக்கத்தில் V லிட்டரில் a மோல்கள் பாஸ்பரஸ் பெண்டா-குளோரைடு இருந்தது என்றும், இதில் x மோல்கள் பிரிகை அடைந்து சமநிலையில் x மோல்கள் பாஸ்பரஸ் டிரை—குளோரைடையும், x மோல்கள் குளோரினையும் தந்தது என்றும் கொள்க. எனவே சமநிலையில்

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

$$(a-x) \quad x \quad x$$

$$[PCl_5] = \frac{a-x}{V}$$

$$[PCl_3] = \frac{x}{V}$$

$$[Cl_2] = \frac{x}{V}$$

இந்த வினைக்கு பொருண்மை தாக்க விதி சமன்பாடு

$$Kc = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$= \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V}}$$

$$= \frac{x^2}{(a-x)\,V}$$

இந்த சமன்பாட்டில் V தொகுதி (denominator) யில் காணப்படுகிறது. எனவே Vயின் மதிப்பு அதிகமாயின் $\frac{x^2}{a-x}$ ன்

மதிப்பு அதிகமாகும். அதாவது பருமன் அதிகரிப்பின் பிரிகை அதிகமாகும்.

(அ) அழுத்தத்தால் விளைவு

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$
$$(a-x) \quad x \quad x$$

சமநிலையில் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை

$$= (a-x) + x + x$$
$$= (a+x)$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின், ஒவ்வொரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் (மோல் பின்னம் × மொத்த அழுத்தம்) கீழ்க்கண்டதாகும்.

$$P_{PCl_5} = \left[\frac{a-x}{a+x}\right]P$$

$$P_{PCl_3} = \left[\frac{a}{a+x}\right]P$$

$$P_{Cl_2} = \left[\frac{x}{a+x}\right]P$$

எனவே சமநிலை மாறிலி

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$= \frac{\left[\frac{x}{a+x}\right]P \times \left[\frac{x}{a+x}\right]P}{\left[\frac{a-x}{a+x}\right]P}$$

$$= \frac{x^2}{(a-x)(a+x)} P$$

இதில் Kp சமநிலை மாறிலி. இந்தச் சமன்பாட்டில் P பகுதியில் (numerator) காணப்படுகிறது. எனவே Pன் மதிப்பு மிகுந்தால் xன் மதிப்பு குறையும். அதாவது அழுத்தம் மிகுந்தால் பிரிகை குறையும், அழுத்தம் குறைந்தால் பிரிகை மிகும்.

மாதிரிக் கணக்கு

PCl_5 பின்வருமாறு சிதைகிறது

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

250°Cல்; 1 வளி அழுத்தத்தில் சமநிலையில் இருக்கும் கலவையின் அடர்த்தி எண் 2.695கி/லிட்டர். PCl_5ன் பிரிகை வீதத்தையும், வினையின் சமநிலை மாறிலியையும் கணக்கிடுக.

தீர்வு

$$PV = \left(\frac{W}{M_0}\right) RT\,(1-x+nx)$$

இந்த வினையில் வினைவிளை பொருட்களின் மொத்த மோல்கள் எண்ணிக்கை 2. அதாவது

$$n = 2$$

சமநிலையில் கலவையின் அடர்த்தி = 2.695கி/லிட்டர்

எனவே

$$2.695 = \frac{W}{V} = \frac{PM_0}{RT(1-x+nx)}$$

$$= \frac{1 \times 208.26}{0.08205 \times 523\,(1-x+2x)}$$

ஆகையால்

$$1+x = \frac{1 \times 208.26}{0.08205 \times 523 \times 2.695}$$

$$= 1.8$$

$$x = 0.8$$

ஒரு மோல் PCl_5 பிரிகை அடைகையில், சமநிலையில் $(1-x)$ மோல்கள் PCl_5, x மோல்கள் PCl_3, x மோல்கள் Cl_2 ஆகியன உள்ளன. எனவே சமநிலையில் மொத்த மோல்கள்

$$1-x+2x = 1+x$$

சமநிலையில் ஒவ்வொன்றின் மோல் பின்னமும்(X) பின்வருவன வாகும்.

$$X_{Cl_2} = X_{PCl_3} = \frac{x}{1+x}$$

$$X_{PCl_5} = \frac{1-x}{1+x}$$

எனவே இவற்றின் பகுதி அழுத்தங்கள் பின்வருவனவாகும்

$$P_{Cl_2} = \left(\frac{x}{1+x}\right)P$$

$$P_{PCl_3} = \left(\frac{x}{1+x}\right)P$$

$$P_{PCl_5} = \left(\frac{1-x}{1+x}\right)P$$

இதில் P என்பது மொத்த அழுத்தம்.

எனவே பகுதி அழுத்தங்களால் இயம்பப்படும் சமநிலை

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$= \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)P \left(\frac{x}{1+x}\right)P}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)P}$$

$$= \frac{x^2 P}{(1-x)(1+x)}$$

$$= \frac{0.8 \times 0.8 \times 1}{(1-0.8)\ (1+0.8)}$$

$$= 1.778 \text{ வளி அழுத்தம்}$$

(ஆ) பொருள்கள் சேர்ப்பால் விளைவு

விளை பொருள்களில் ஏதேனும் ஒன்றை (எடுத்துக்காட்டு குளோரின்) சமநிலையில் இருக்கும் கலவையில் சேர்த்தால் அதிக அளவு பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு குளோரினுடன் வினை புரிந்து பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடைத் தரும். இதனால் பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடின் பிரிகை குறையும்.

சமநிலையில் ஏதேனும் வினைபுரியா வாயுவைச் சேர்த்தால் அமைப்பின் அழுத்தம் மிகும். ஆனால் வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தம் மாறாது. எனவே சமநிலை சிறிதும் பாதிக்கப்படாது.

3. டைநைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு பிரிகை

டை நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு பிரிகை (dissociation of dinitrogen tetraoxide) கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி நிகழ்கிறது.

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

தொடக்கத்தில் V லிட்டரில் a மோல்கள் டை நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு இருந்தது என்றும், அதில் x மோல்கள் பிரிகை அடைந்து 2x மோல்கள் நைட்ரஜன் பெராக்சைடு உண்டானது என்றும் கொள்க. எனவே சமநிலையில்

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$a-x \qquad 2x$$

N_2O_4, NO_2 ஆகியவற்றின் வினைபடு பொருண்மைகள் முறையே

$$\left[N_2O_4\right] = \frac{a-x}{V}$$

$$\left[NO_2\right] = \frac{2x}{V}$$

இந்த வினைக்கான பொருண்மை தாக்க விதி சமன்பாடு

$$K_C = \frac{[NO_2]\,[NO_2]}{[N_2O_4]}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)\left(\frac{2x}{V}\right)}{\left(\frac{a-x}{V}\right)}$$

$$= \frac{4x^2}{(a-x)V}$$

இதில் V தொகுதியில் உள்ளது. எனவே, பருமன் மிகுந்தால் x-ன் மதிப்பு (பிரிகை) மிகும். அதாவது பிரிகை அடைதல் மிகும்.

அழுத்தத்தால் விளைவு:

சமன்பாடு

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$a-x \qquad 2x$$

சமநிலையில் மோல்களின் மொத்த எண்ணிக்கை

$$= a-x+2x$$

$$= a+x$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின், ஒவ்வொன்றின் பகுதி அழுத்தமும் பின்வருவதாகும்.

$$P_{N_2O_4} = \left[\frac{a-x}{a+x}\right] P$$

$$P_{NO_2} = \left[\frac{2x}{a+x}\right] P$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2} \times P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

$$= \frac{\left[\frac{2x}{a+x}\right] P \times \left[\frac{2x}{a+x}\right] P}{\left[\frac{a-x}{a+x}\right] P}$$

$$= \frac{4x^2 P}{(a+x)\,(a-x)}$$

இதில் P பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே, P குறையின் x மிகும். அதாவது அழுத்தக் குறைவு N_2O_4ன் பிரிகையை அதிகமாக்கும்.

4. அம்மோனியா தொகுப்பு

அம்மோனியா தொகுப்பு (synthesis of ammonia) பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி நிகழ்கிறது.

$$\begin{array}{ccc} N_2 + & 3H_2 \rightleftharpoons & 2NH_3 \\ (a-x) & (b-3x) & 2x \end{array}$$

$$[N_2] = \left(\frac{a-x}{V}\right)^2$$

$$[H_2] = \left(\frac{b-3x}{V}\right)^3$$

$$[NH_3] = \frac{2x}{V}$$

இந்த வினைக்கு பொருண்மை தாக்க விதி சமன்பாடு

$$Kc = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-3x}{V}\right)^3}$$

$$= \frac{4x^2V^2}{(a-x)\ (b-3x)^3}$$

இதில் V பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே பருமன் (V) குறைந்தால் தொகுப்பு விகிதம் (x) மிகும். பருமன் குறைப்பு அழுத்தம் மிகுந்தால் ஏற்படும்.

அழுத்தத்தால் விளைவு

சமன்பாடு

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$
$$(a-x)\quad (b-3x)\quad 2x$$

சமநிலையில் மோல்களின் எண்ணிக்கை

$$= (a-x)+(b-3x)+2x$$
$$= a+b-2x$$

மொத்த அழுத்தம் P எனின் ஒவ்வொரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் கீழ்க் காண்பதாகும்.

$$P_{N_2} = \left(\frac{a-x}{a+b-2x}\right)P$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{b-3x}{a+b-2x}\right)P$$

$$P_{NH_3} = \left(\frac{2x}{a+b-2x}\right)P$$

எனவே சமநிலே மாறிலி

$$Kp = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3}$$

$$= \frac{\left[\left(\frac{2x}{a+b-2x}\right)P\right]^2}{\left(\frac{a-x}{a^2+b-2x}\right)P \times \left[\left(\frac{b-3x}{a+b-2x}\right)P\right]^3}$$

$$= \frac{4x^2(a+b-2x)^2}{(a-x)\ (b-3x)^3\ P^2}$$

இதில் P தொகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே அழுத்தம் மிகுந்தால் தொகுப்பு விகிதம் அதிகரிக்கும். (x-ன் மதிப்பு அதிகரிக்கும்.

(5) கால்சியம் கார்பனேட் சிதைவு

கால்சியம் கார்பனேட் சிதைதல் பின்வரும் சமன்பாட்டின் படி நிகழ்கிறது.

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

திண்மம் திண்மம் வாயு

இதில் சமநிலை பல்படித்தானது (hetrogeneous equilibrium) இந்த வினையின் சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

திண்மநிலையில் உள்ள CaO, $CaCO_3$ இரண்டின் செறிவும் அவைகளின் அடர்த்தியைப் பொறுத்தது. இவைகளின் செறிவை வேதி முறையால் மாற்றுதல் இயலாது. எனவே திண்மங்களின் மாருத செறிவை மேற்கண்ட மாறிலி Kல் இணைந்து உண்மையான சமநிலை மாறிலி பெறப்படும். எனவே

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

திண்மம் திண்மம் வாயு

வினையின் உண்மையான சமநிலை மாறிலி

$$K_C = [CO_2]$$

அல்லது

$$K_p = P_{CO_2}$$

இந்த வினையில் சமநிலை மாறிலி, ஒரே வாயுவின் பகுதி அழுத்தத்தால் தீர்மானிக்கப் படுகிறது.

159. சமநிலையில் வினைபடு, வினைவிளை பொருள்களின் வேதி ஆற்றல்கள்

கீழ்க்காணும் பொதுவான ஒரு ஒருபடித்தான வினையைக் கருதுக.

$$n_1A + n_2B \rightleftharpoons n_3C$$

கிப்ஸ்-டுயூகம் சமன்பாட்டின் படி,

$$\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C = 0$$

ஆனால்

$$dn_A = -n_1 \Delta n$$
$$dn_B = -n_2 \Delta n$$
$$dn_C = +n_3 \Delta n$$

இந்த சமன்பாடுகளை முந்தைய சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்

$$\mu_A(-n_1 \Delta n) + \mu_B(-n_2 \Delta n) + \mu_C(n_3 \Delta n) = 0$$

அல்லது

$$n_1 \mu_A + n_2 \mu_B = n_3 \mu_C$$

இது ஒரு ஒருபடித்தான சமநிலையில் இருக்கும் வினைபடு பொருள்களின் மொத்த வேதி ஆற்றலும், வினைவிளை பொருள்களின் மொத்த வேதி ஆற்றலும் சமம் என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது. எனவே

$$\sum_{\text{வினைபடு பொருள்கள்}} \mu = \sum_{\text{வினைவிளை பொருள்கள்}} \mu$$

பல்படித்தான சமநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல் அனைத்து நிலைமைகளிலும் (phases) ஒரே அளவினதாகும். அதாவது A, B என்னும் இருவேறு நிலைமைகளில் இருக்கும் ஒரு பகுதிப் பொருளின் வேதி ஆற்றல்

$$(\mu_i)_H = (\mu_i)_B$$

15.10 வேதி வினையில் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்

கீழ்க்காண்பது போன்ற ஒரு பொதுவான வினையைக் கருதுக.

$$n_1A + n_2B \rightleftharpoons n_3C + n_4D$$

இதில் ஒரு வெப்பநிலையில் (T), n_1 மோல்கள் A, n_2 மோல்கள் B ஆகிய இரண்டும் வினைபுரிந்து n_3 மோல்கள் C, n_4 மோல்கள் D ஆகிய இரண்டையும் உருவாக்குகிறது.

ஓர் அமைப்பில், மாறு வெப்பநிலை, அழுத்தங்களில் நிகழும் வேதி வினையால் அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம் (ΔG) பின்வருவனவாகும்.

$$\Delta G = G_{\text{விளை பொருள்கள்}} - G_{\text{வினைபடு பொருள்கள்}}$$

$$= (n_3\mu_C + n_4\mu_D) - (n_1\mu_A + n_2\mu_B)$$

இதில் μ_A, μ_B, μ_C, μ_D என்பன முறையே A, B, C, D ஆகிய வற்றின் வேதி ஆற்றல்கள். சமன்பாடு 14.8ன் படி

$$\mu = RT \ln a + Z$$

இதில் a என்பது தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நிலையில் பொருளின் வினைத்திறன் ஆகும். ஆகையால்

$$\Delta G = n_3[RT \ln a_C + Z_C] + n_4[RT \ln a_D + Z_D]$$
$$- n_1[RT \ln a_A + Z_A] - n_2[RT \ln a_B + Z_B]$$

$$= n_3 Z_C + n_4 Z_D - n_1 Z_A - n_2 Z_B + RT \ln \frac{a_C^{n_3} \times a_D^{n_4}}{a_A^{n_1} \times a_B^{n_2}}$$

$$= RT \ln \frac{a_C^{n_3} \times a_D^{n_4}}{a_A^{n_1} \times a_B^{n_2}} + Z \text{ (மாறிலி)} \qquad \dots (15.10)$$

இந்தத் தொடர்பு தேர்ந்தெடுக்கப்படும் எந்த நிலைக்கும் பொருந்துகிறது. எனவே இதனை சமநிலையில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களுக்கும் பொருந்துகிறது. சமநிலையில் உள்ள பொருள்களின் வினைத்திறனையும், நிகழும் வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்தையும் குறிப்பிட வழக்கமாக பயன்படுத்தி வரும் குறியீடுகளுடன் 'e' என்னும் குறியீட்டையும் பயன் படுத்தின் சமநிலையில்

$$\Delta G_e = RT \ln \frac{ae_C^{n_3} \times ae_D^{n_4}}{ae_A^{n_1} \times ae_B^{n_2}} + Z$$
$$= RT \ln K_a + Z$$

ஆனால் சமநிலையில்

$$\Delta G_e = 0$$

எனவே

$$Z = -RT \ln K_a$$

இதனை சமன்பாடு 15.10ல் பயன்படுத்தின்

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_C^{n_3} \times a_D^{n_4}}{a_A^{n_1} \times a_B^{n_2}} - RT \ln K_a$$
$$= RT \ln \Sigma v \ln a - RV \ln K_a \qquad \dots (15.11)$$

இந்த தொடர்பு பொதுவாக வினை ஐசோதர்ம் (reaction isotherm) எனப்படுகிறது. அமைப்பு நல்லியல் நிலையை அணுகும்போது வினைத்திறன்களுக்குப் பதில் நிலையின்மைகள் அல்லது அழுத்தங்கள் அல்லது செறிவுகளைப் பயன்படுத்தலாம். இப்படிப் பயன்படுத்தின் சமன்பாடு 15.11 பின்வரும் வடிவங்களைப் பெறுகிறது.

$$\Delta G_c = RT \sum v \ln C - RT \ln K_c \qquad \ldots (15.12)$$

$$\Delta G_p = RT \sum v \ln P - RT \ln K_p \qquad \ldots (15.13)$$

வினை ஐசோதர்ம் ஒரு குறிப்பிட்ட படிநிலைகளில் ஒரு வினை எந்தப் பக்கம் நிகழும் என்பது பற்றி முந்துரைக்கிறது. ஒரு வினை தன்னியலார்ந்த வகையில் நிகழின் விடுபடும் ஆற்றல் சிறிது சிறிதாகக் குறைகிறது. இப்படிக் குறைதல் சமநிலை எய்தப்படும் வரை நிகழ்கிறது. சமநிலையில் விடுபடும் ஆற்றல் மீச்சிறு அளவினதாக உள்ளது. இதிலிருந்து தெரிவது என்ன?

ஒரு தன்னியலார்ந்த வினையின் ΔG மதிப்பு குறை மதிப்பாகும் (negative). அதாவது தன்னியலார்ந்த வினையில்

$$\sum v \ln C < \ln K_c$$

மாறுக

$$\sum v \ln C > \ln K_c$$

ஆக இருக்கும்படி படிநிலைகள் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டால் வினை நிகழாது. எனவே ஒரு வினையை நாம் விரும்பும் திசையில் நிகழுமாறு செய்து, வினை பொருள்களைப் பெற வினைபடு பொருள்களின் செறிவுகளை அல்லது அழுத்தங்களை மிகுக்க வேண்டும். வினைவிளை பொருள்களின் செறிவுகளை அல்லது அழுத்தங்களை குறைக்க வேண்டும். இதனால் $\sum v \ln C$ சிறிது சிறிதாகக் குறைந்து $\ln K_c$யை விடக் குறைவாகும். இவ்வாறு வினை ஐசோதர்ம் ஒரு வினை நிகழ்வதற்குத் தேவையான படிநிலைகள் பற்றிய குறிப்புகளை வழங்குகிறது.

15.11 வேதி வினையில் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்

சமன்பாடு 15.11ன் படி

$$\Delta G = RT \sum v \ln a - RT \ln K_a$$

வினைபடு பொருள்கள், வினைவிளை பொருள்கள் ஆகிய ஒவ்வொன்றின் வினைத்திறன் மதிப்பும் ஒன்று இருக்கும்படியான

படிநிலைகளைத் தேர்ந்தெடுத்து வினையை நிகழச் செய்தால் அப்போது

$$\Sigma v \ln a = 0$$

எனவே அவ்வினையில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta G = -RT \ln Ka$$

இப்படித் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் நிலை படித்தர நிலை (standard state) எனப்படும். எனவே இந்நிலையில் நிகழும் வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் (standard free energy change) எனப்படும். இது $\Delta G°$ என்று குறிக்கப்படும். எனவே

$$\Delta G° = -RT \ln Ka \quad \ldots (15.4)$$

இந்த சமன்பாட்டினைச் சமன்பாடு 15.11ல் பயன்படுத்தின்

$$\Delta G = \Delta G° + RT \Sigma v \ln a \quad \ldots (15.15)$$

இதுபோல் சமன்பாடு 15.12, 15.13 ஆகியன முறையே

$$\Delta G = \Delta G° + RT \Sigma v \ln C \quad \ldots (15.16)$$

$$\Delta G = \Delta G° + RT \Sigma v \ln P \quad \ldots (15.17)$$

15.12 லீ சாட்டிலியர்-ப்ரான் தத்துவம்

சமநிலையில் இருக்கும் அமைப்புகளில் வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு ஆகியவற்றுல் ஏற்படும் விளைவுகளைப் பற்றி லீ சாட்டிலியர், ப்ரான் என்ற இரண்டு அறிவியல் அறிஞர்கள் ஆராய்ச்சி செய்தனர். அதன் முடிவாக அவர்கள் 1888ல் ஒரு தத்துவத்தை வெளியிட்டனர். அது லீ சாட்டிலியர்-ப்ரான் தத்துவம் எனப்படுகிறது. அந்த தத்துவப்படி "ஒரு வேதி அமைப்பு (chemical system) சமநிலையில் இருந்து, அதன் சமநிலைக்கான காரணக் கூறுகளில் ஒன்று மாற்றப்படின் மாற்றத்தின் விளைவைக் குறைக்கும் அல்லது நீக்கும் வகையில் அந்த சமநிலை மாறும்". எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினைகளைக் கருதலாம்.

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 23{,}000 \text{ கலோரி}$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22{,}400 \text{ கலோரி}$$

இந்த வினைகளில் வெப்ப நிலையைக் குறைத்தால் வெப்பம் வெளியிடப்படும் திசை நோக்கி சமநிலை நகரும். எனவே அதிக வினைபொருள் (SO_3 அல்லது NH_3) கிடைக்கும். இப்படி

லீ சாட்டிலியர் தத்துவத்திலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலை, SO_3, NH_3 ஆகிய இரண்டும் உண்டாவதற்கு சாதகமாக இருக்கிறது என்பதை அறிய முடிகிறது.

15.13. வாண்ட்-ஹாப் சமன்பாடு :

சமன்பாடு 15.13-ன்படி

$$\Delta G = RT \Sigma v \ln P - RT \ln K_p$$

இந்த சமன்பாட்டினை மாறு அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வகையிடிட்டால்,

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} = R \Sigma v \ln P + RT \frac{\partial \Sigma v \ln P}{\partial T}$$

$$- RT \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} - R \ln K_P \quad \ldots (15.18)$$

இதில் $\Sigma v \ln P$ என்பது தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நிலையில் பகுதிப் பொருள்களின் அழுத்தங்கள் அடங்கியிருக்கும் ஒரு அளவு. ஆகையால்

$$\frac{\partial \Sigma v \ln P}{\partial T} = 0$$

இதனால் சமன்பாடு 15.18 பின்வருவதாகிறது.

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} = R \Sigma v \ln P - RT \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} - R \ln K_P$$

இரு பக்கத்தையும் T ஆல் பெருக்கின்

$$T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = RT \Sigma v \ln P - RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} - RT \ln K_P$$

$$= RT \Sigma v \ln P - RT \ln K_P - RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T}$$

$$= \Delta G - RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T}$$

ஆகையால்

$$RT^2 \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \Delta G - T \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}$$

கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி ஒரு வினையில்

$$\Delta G - T \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} = \Delta H$$

(ΔH என்பது வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம்)

எனவே

$$RT^2 \frac{\partial \ln KP}{\partial T} = \Delta H$$

$$\therefore \frac{\partial \ln Kp}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (15.19)$$

இந்த சமன்பாடு வாண்ட்-ஹாப் சமன்பாடு (Van't Hoff equation) எனப்படுகிறது. இது ஒரு வினையின் K_Pஐ வெப்ப நிலையுடன் (T) தொடர்புபடுத்துகிறது.

சமன்பாடு 15.9-ன் படி

$$n_1A + n_2B \rightleftharpoons n_3C \times n_4D$$

என்ற வினையின்

$$Kp = \frac{P_C^{n3} \times P_D^{n4}}{P_A^{n1} \times P_B^{n2}}$$

வாயு நல்லியல் வாயு எனின்

$$P = CRT.$$

அதாவது

$$P_A = C_ART$$
$$P_B = C_BRT$$
$$P_C = C_CRT$$
$$P_D = C_DRT$$

இதில் C_A, C_B, C_C, C_D என்பன முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் செறிவுகள். இவற்றை சமன்பாடு 15.9ல் பிரதியிட்டால்

$$Kp = \frac{(C_CRT)^{n3} \times (C_DRT)^{n}}{(C_ART)^{n1} \times (C_DRT)^{n2}}$$

$$= \frac{C_C^{n3} \times C_D^{n4}}{C_A^{n1} \times C_B^{n2}} \times (RT)^{n_3+n_4-n_1-n_2}$$

அல்லது

$$Kp = Kc\,(RT)^{\Delta v} \quad \dots (15.20)$$

எனவே

$$\ln Kp = \ln Kc + \Delta v \ln R + \Delta v \ln T$$

அல்லது

$$\frac{\partial \ln Kp}{\partial T} = \frac{\partial \ln Kc}{\partial T} + \frac{\Delta v}{T}$$

இதனைச் சமன்பாடு 15.19ல் பிரதியிட்டால்

$$\frac{\partial \ln Kc}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$= \frac{\Delta H - \Delta v RT}{RT^2}$$

மாறு அழுத்தத்தில்

$$\frac{d \ln Ke}{\partial T} = \frac{\Delta H - P\Delta V}{RT^2}$$

அல்லது

$$\frac{d \ln kc}{\partial T} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad \dots (15.21)$$

இதில் ΔE என்பது மாரு பருமனில் ஏற்பட்ட அக ஆற்றல் மாற்றம். இந்தச் சமன்பாடு மாரு பருமனில் நிகழும் ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலி (K_c) வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது. இந்த சமன்பாடு பொதுவாக வாண்ட்-ஹாப் ஐசோகோர் (Van't Hoff isochore) எனப்படுகிறது.

15.14 வாண்ட் ஹாப் சமன்பாட்டினைத் தொகுத்தல்

சமன்பாடு 15.19ன் படி

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH என்பது மாருதது என்று கொண்டு இச்சமன்பாட்டினை தொகுப்பின்

$$\int d \ln Kp = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

இதில் C என்பது தொகுப்பு மாறிலி. இந்த சமன்பாடினை T_1, T_2 என்ற வெப்பநிலைகளை எல்லைகளாகக் கொண்டு தொகுப்பின் கிடைப்பது

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$= \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \quad \ldots (15.22)$$

இந்த சமன்பாடு வெப்பநிலை மாற்றத்தால் சமநிலை மாறிலியில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் மதிப்பைக் கணக்கிடத் துணை செய்கிறது. இந்த சமன்பாட்டினைப் பெற வாண்ட்ஹாப் சமன்பாட்டினைத் தொகுக்கும் போது ΔH என்பது மாறாதிருப்பதாகக் கொண்டோம். எனவே இது ஒரு ஏறத்தாழ அமைந்த சமன்பாடாகும்.

மாதிரிக் கணக்கு

200°Cல் 1வளி அழுத்தத்தில் PCl_5 48.5% பிரிகையுறுகிறது. 250°Cல் 1வளி அழுத்தத்தில் 80.0% எனின், பின்வரும் வினையில் ΔH மதிப்பினை கணக்கிடுக.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

தீர்வு

$$K_p = \frac{x^2 P}{(1-x)(1+x)}$$

473°Kல் பிரிகை வீதம் = x = 0.485

$$\therefore K_{p\,473} = \frac{0.485 \times 0.485 \times 1}{0.515 \times 1.485}$$

$$= 0.3075$$

523°Kல் பிரிகை வீதம் = x = 0.8

$$\therefore K_{p\,523} = \frac{0.8 \times 0.8 \times 1}{0.2 \times 1.8}$$

$$= 1.778$$

$$\ln \frac{K_{p\,523}}{K_{p\,473}} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமம் என்று கண்டோம். அதாவது

$$\Delta G = -n \mathcal{F} \varepsilon$$

இந்த சமன்பாட்டினை வெப்ப இயக்க முறையிலும் பெறலாம் இதற்காக ஒரு டேனியல் மின்கலத்தைக் கருதுக.

$Zn \mid ZnSO_4$ (கரைசல்) $\parallel$ $CuSO_4$ (கரைசல்) $\mid Cu$
இதில் நிகழும் வேதிவினை,

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

இப்போது மூலக்கூறுகள், அயனிகள் முதலியன தனித்த பொருள்கள் எனக் கொண்டு, அவற்றின் வேதி ஆற்றல்களைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

μ_1 = உலோகத்தில் உள்ள Zn^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_2 = கரைசலில் உள்ள Zn^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_3 = உலோகத்தில் உள்ள Cu^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_4 = கரைசலில் உள்ள Cu^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_5 = உலோகத்தில் உள்ள Zn அணுக்களின் வேதி ஆற்றல்

μ_6 = உலோகத்தில் உள்ள Cu அணுக்களின் வேதி ஆற்றல்.

μ_7 = துத்தநாகத்தில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் வேதி ஆற்றல்.

μ_8 = தாமிரத்தில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் வேதி ஆற்றல்.

சமநிலையில் இருக்கும் ஒரு பொருளின் வேதி ஆற்றல் ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் ஒரே அளவினதாகும். இதனை நாம் அறிவோம். எனவே

$$= [n_3a_C + n_4a_D - n_1a_A - n_2a_B] + n_3b_C + n_4b_D - n_1b_A - n_2b_B]T + [n_3c_C + n_4c_D - n_1c_A - n_2c_B]T^2$$

$$= \alpha + \beta + \gamma T^2 + \dots \dots \qquad \dots (15\ 23)$$

கிர்ச்சாப் சமன்பாட்டின் படி

$$\frac{\partial(\triangle H)}{\partial T} = \triangle Cp$$

$$= \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots \dots \qquad \dots (15.24)$$

அல்லது

$$\triangle H - \triangle H_0 = \alpha T + \frac{\beta T^2}{2} + \frac{\gamma T^3}{3} + \dots \dots \qquad \dots (15.25)$$

இதில் $\triangle H$, $\triangle H_0$ என்பன முறையே T°K, 0°K ஆகிய வெப்பநிலைகளில் ஏற்பட்ட வெப்ப மாற்றங்கள்
இதனால்

$$\triangle H = \triangle H_0 + \alpha T + \frac{\beta T^2}{2} + \frac{\gamma T^3}{3} + \dots \dots$$

இதனைச் சமன்பாடு 15.19 குறிக்கும் வாண்ட் ஹாப் சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது

$$\frac{\partial \ln Kp}{\partial T} = \frac{\triangle H_0}{RT^2} + \frac{\alpha}{RT} + \frac{\beta}{2R} + \frac{\gamma T}{3R} + \dots \dots$$

அல்லது

$$\ln Kp = -\frac{\triangle H_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{2R} T + \frac{\gamma}{6R} T^2 + \dots \dots + I \qquad \dots (15.26)$$

இதில் I என்பது தொகுப்பு மாறிலி

மாதிரிக் கணக்கு

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

என்ற வினையின் $\triangle H$, $\triangle G$ மதிப்புகள் 298.2°Kல் முறையே —11040கலோரி, —3980கலோரி எனின் இந்த வினையின் $\triangle G$ மதிப்பு 1000°Kல் எவ்வளவு ?

மாறு அழுத்தத்தில் $N_2(g)$, $H_2(g)$, $NH_3(g)$ ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்கள் (Cp) முறையே கீழ்க்காண்பதாகும்

$N_2(g)$ன் $Cp = 6.76 + 0.606 \times 10^{-3}T + 1.3 \times 10^{-7}T^2$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$H_2(g)$ன் $Cp = 6.62 + 0.81 \times 10^{-3}T$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

$NH_3(g)$ன் $Cp = 6.189 + 7.887 \times 10^{-3}T - 7.28 \times 10^{-7}T^2$ கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

தீர்வு

$$\alpha = 6.189 - \frac{6.76}{2} - \frac{3 \times 6.62}{2}$$

$$= 6.189 - 3.38 - 9.93 = -7.121$$

$$\beta = \left(7.887 - \frac{0.606}{2} - \frac{0.81 \times 3}{2}\right)10^{-3}$$

$$= (7.887 - 0.303 - 1.215)10^{-3} = 6.369 \times 10^{-3}$$

$$\gamma = \left(-.28 - \frac{1.3}{2}\right)10^{-7}$$

$$= (-7.28 - 0.65)\ 10^{-7} = -7.93 \times 10^{-7}$$

$$\triangle Cp = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$= -7.121 + 6.369 \times 10^{-3}T - 7.93 \times 10^{-7}T^2$$

$$\triangle H = \triangle H_0 + \alpha T + \frac{\beta T^2}{2} + \frac{\gamma}{3} T^3$$

$$-11040 = \triangle H_0 - (7.121 \times 298.2) + \left(\frac{6.369 \times 10^{-3}}{2} \times 298.2 \times 298.2\right) - \frac{7.93 \times 10^{-7} \times 298 \times 298 \times 298}{3}$$

$$= \triangle H_0 - 2124 + 281.9 - 7.019$$

$$\therefore \triangle H_0 = -11040 + 2124 - 281.9 + 7.019$$

$$= -9190.881 = -9191 \text{ கலோரி}$$

$$\triangle G = -RT \ln Kp$$

$$-3980 = -RT \ln Kp_{298.2}$$

$$-\triangle H_0 - \alpha T \ln T - \frac{\beta}{2}T^2 - \frac{\gamma}{6}T^3 - \dots\dots IT,$$

$$= 9191 + 12100 - 283.2 + 3.504 - 298.2\, I$$

$$\therefore 298.2\ I = -9191 + 12100 - 283.2 + 3.504 + 3980$$
$$= 6609.3$$
$$I = \frac{6609.3}{298.2}\ 22.16$$
$$\therefore \Delta G = -9191 + 7.121\ T \ln T - \frac{6.369 \times 10^{-3} T^2}{2} + \frac{7.93 \times 10^{-7}}{6} T^3 - 22.16T$$

எனவே 1000°Kல் ΔG மதிப்பு, அதாவது

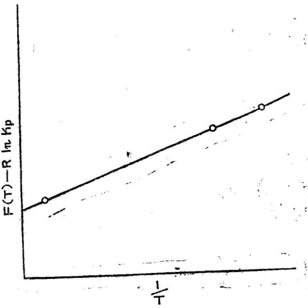
$$\Delta G_{1000^\circ K} = -9191 + (7.121 \times 2.303 \times 1000 \times 3) - \left(\frac{6.369 \times 10^{-3}}{2} \times 1000 \times 1000\right) + \left(\frac{7.93 \times 10^{-7} \times 1000 \times 1000 \times 1000}{6}\right) - (22.16 \times 1000)$$
$$= -9191 + 49200 - 3185 + 132.2 - 22160$$
$$= 14796 \text{ கலோரி}$$

வினைபடு பொருள்கள், வினைவிளை பொருள்கள் ஆகியவற்றின் வெப்ப ஏற்புத்திறன்களை வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் அளக்கலாம். இப்படி பெறப்படும் அளவீடுகளிலிருந்து α, β, γ ஆகிய மாறிலிகளின் மதிப்புகளைப் பெறலாம். வினையில் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம், ΔHஐயும் வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் அளந்து பெறலாம். இப்படிப் பெறப்படும் ΔH மதிப்பிலிருந்து ΔH_0 மதிப்பை சமன்பாடு 15.25ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இப்படி சமன்பாடு 15.26ன் இடது பக்கம் உள்ள அனைத்து மாறிலிகளையும் (I நீங்கலாக) தீர்மானிக்கலாம். மேலும் Kp ன் மதிப்பை ஆய்வின் மூலம் தீர்மானிக்க முடியின் I ன் மதிப்பையும் சமன்பாடு 15.26லிருந்து பெறலாம்.

சமன்பாடு 15.26ஐ மாற்றி எழுதின்

$$R \ln Kp = -\frac{\Delta H_0}{T} + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 + \ldots + IR$$
$$= -\frac{\Delta H_0}{T} + F(T) + IR$$

இதில் F(T) என்பது ஏதேனும் ஒரு வினைக்கான வெப்பத்தின் சார்பலன் (function of temperature). இது



படம். 15.1

$$F(x) = \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 + \ldots \ldots$$

அதாவது

$$F(T) - R \ln Kp = \frac{\triangle H_0}{T} - I R \qquad \ldots (15.27)$$

ஒரு வரைபடத்தில் F(T)—R ln Kpன் மதிப்பை $\frac{1}{T}$க்கு எதிராகக் குறிப்பின் ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கும். (படம் 15.1 இதன் சாய்வு (slope) $\triangle H_0$ன் மதிப்பைத் தரும். இக்கோடு y-அச்சினை வெட்டுவதால் ஏற்படும் வெட்டுத் துண்டம் (intercept) TRன் மதிப்பைத் தருகிறது.

16. மின்வேதி வினைகள்

16.1 கால்வானிக் மின்கலங்கள்

மின்வேதித் தன்மையுள்ள வேதிவினைகள் இருவகைப் படும். அவை:

1. வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படும் மின் ஆற்றலால் வேதிவினைகள் நிகழ்ந்து புதிய, எளிய பொருட்கள் உருவாதல் இந்த மாற்றங்கள் மின்பகுப்புகள் (electrolysis) எனப்படுகின்றன.

2. நிகழும் வேதி வினை ஒன்றிலிருந்து மின் ஆற்றல் உருவாகி, வெளியேயுள்ள மின் சுற்றில் மின்னோட்டம் ஏற்படல்.

இரண்டு வகையான வினைகளையும் நிகழச் செய்ய நாம் ஒரு மின்பகுளிக் கரைசலையும் (electrolytic solution), அதில் மூழ்கியிருக்கும் மின் கடத்தும் தன்மையுள்ள இரண்டு உலோகத் தண்டுகளையும் (electrodes) பயன்படுத்தவேண்டும். இவற்றைப் பயன்படுத்தி உருவாக்கப்படும் அமைப்புகள் பல்வேறு அளவினதாகவும், வடிவினதாகவும் இருக்கலாம். இருப்பினும் இவை பொதுவாக மின்கலங்கள் (cells) எனப்படுகின்றன. மின்பகுப்பு வினைகளுக்குப் பயன்படுத்தப்படும் மின்கலங்கள் மின்பகுப்புக் கலங்கள் (electrolytic cells) என்றும், வேதி வினைகளிலிருந்து மின் ஆற்றலை உருவாக்கப் பயன்படுத்தப் படும் மின்கலங்கள் கால்வானிக்(Galvanic) அல்லது வோல்டா (Volta) மின்கலங்கள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன.

16.2 கால்வானிக் மின்கலத்தின் மின்இயக்கு விசை

கால்வானிக் மின்கலங்கள் மீள் மின்கலங்களாக (reversible cells) அல்லது மீளா மின்கலங்களாக (irreversible cells) இருக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக முறையே டேனியல் மின்கலம்

(Daniel cell), வோல்டா மின்கலம் (Volta's cell) ஆகியவற்றைக் கருதுக.

டேனியல் மின்கலத்தில் தாமிரத்தண்டு ஒன்று மூழ்கியிருக்கும் தாமிரசல்பேட் கரைசலும், துத்தநாகத் தண்டு ஒன்று மூழ்கியிருக்கும் துத்தநாகசல்பேட் கரைசலும் ஒரு நுண்துளைத் தடுப்பால் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டு தண்டுகளையும் ஒரு மின்சுற்றுல் இணைப்பின் துத்தநாகத் தகட்டிலிருந்து தாமிரத் தண்டு நோக்கி மின்னோட்டம் உட்புறமாக நிகழ்கிறது. இதில் துத்தநாகம் கரைகிறது. தாமிரம் தாமிரத் தண்டுமீது படிகிறது. மாறாக வெளியிலிருந்து மின் ஆற்றலைக் கலனுக்குள் செலுத்தினால் வினை எதிர்த்திசையில் நிகழ்கிறது. அதாவது தாமிரம் கரைகிறது. துத்தநாகம் படிகிறது. இத்தகைய மின்கலங்கள் (reversible cells) ஆகும்.

வோல்டா மின்கலம் நீர்த்த கந்தக அமிலத்தில் மூழ்கியிருக்கும் தாமிரத்தகடு, துத்தநாகத் தகடு ஆகிய இரண்டினால் ஆனது. இந்த இரண்டு தகடுகளையும் ஒரு மின் கம்பியால் இணைப்பின் மின்சுற்று முழுமையுற்று மின்னோட்டம் ஏற்படுகிறது. இதில் அமிலத்தின் வழியாகத் துத்தநாகத் தகட்டிலிருந்து தாமிரத் தகடு நோக்கி மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. இப்போது வெளியிலிருந்து மின்சாரத்தை மின்கலனுக்குள் எதிர்த்திசையில் செலுத்தினால் வினை எதிர்திசையில் நிகழ்வதில்லை. இத்தகைய மின்கலங்கள் மீளா மின்கலங்கள் (irreversible cells) எனப்படுகின்றன.

கால்வானிக் மின்கலங்களில் நிகழும் வேதி வினைகள் வெப்பம் உமிழ் வினைகள் (exothermic) ஆகும். எனவே இந்த வினையை ஒரு முகவையில் நிகழச் செய்தால், பொதுவாக ஓர் அளவுள்ள வெப்பம் வெளியாகும். எனவே ஒரு மின்கலத்திலிருந்து பெறப்படும் மின் ஆற்றல் அதில் நிகழும் வேதி வினையின் வெப்பம் என்று முன்பு கருதப்பட்டது.

அதாவது,

$$-\Delta H = n\mathcal{J}\varepsilon \qquad \ldots (16.1)$$

அல்லது

$$\varepsilon = -\frac{\Delta H}{n\mathcal{J}} \qquad \ldots (16.2)$$

இதில் n $\mathcal{J}$ என்பது படியும் அல்லது கரையும் ஒரு கிராம்-மோல் பொருளுடன் தொடர்புடைய மின் சுமை (charge) ஆகும். $\mathcal{J}$ என்பது ஒரு பாரடே (Faraday), ε என்பது மின்கலத்தின் மின் இயக்குவிசை (e. m. f).

டேனியல் மின்கலத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

Cu | Cu SO_4 (கரைசல்) || Zn SO_4 (கரைசல்) | Zn

இந்த மின்கலத்தில் நிகழும் வினையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$$Cu^{++} + Zn = Zn^{++} + Cu$$

இந்த மின்கலத்தின் மின் இயக்குவிசை 1.09 வோல்ட். இதில் ஒரு கிராம்-மோல் துத்தநாகம் கரையும்போது எடுத்துச் செல்லப்படும் மின்சுமையின் அளவு 2 $\mathcal{J}$ ஆகும். ஒரு $\mathcal{J}$ = 96500 கூலம்கள். எனவே வெளியாகும் மின் ஆற்றல்

$$n\mathcal{J}\varepsilon = 2 \times 96500 \times 1.09 \text{ வோல்ட் கூலம்கள்.}$$

$$= \frac{2 \times 96500 \times 1.09}{4.2} \text{ கலோரி}$$

$$= 50010 \text{ கலோரி}$$

இந்த அளவு, வினை வெப்பத்திற்கு (50300 கலோரிக்கு ஏறத்தாழ சமம் ஆகும்.

உண்மையில் வெளியாகும் நிகர மின்ஆற்றல், வினையிலிருந்து கிடைக்கக்கூடிய நிகர செயலுக்குச் சமமாக இருக்க வேண்டும். அதாவது, மின்ஆற்றல் (n$\mathcal{J}$ε), விடுபடும் ஆற்றல் (free energy) மதிப்பில் ஏற்படும் குறைவுக்குச் சமம்.

$$n\mathcal{J}\varepsilon = -\Delta G$$

கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி,

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_P$$

கால்வானிக் மின் கலத்தில் நிகழும் மாற்றம் சமபருமு (isochoric), சம அழுத்த (isobaric) தன்மை உடையது. எனவே இவ் வகை வினைகளில்,

$$\Delta G = \Delta A$$

மின்கலத்திலிருந்து மின்.ஆற்றல் பிறக்கும்போது விடுபடும் ஆற்றலின் அளவு குறைகிறது. எனவே,

$$-n\mathcal{F}\varepsilon = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \quad \text{... (16.3)}$$

$$\therefore \quad \varepsilon = -\frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} + T\left(\frac{\partial\varepsilon}{dT}\right)_P \quad \text{.... (16.4)}$$

இதில் வலது பக்கத்தில் இருக்கும் பகுதியில் இரண்டாம் கூறில் மின் இயக்கு விசையின் வெப்பக்குணகம் (termperature coefficient), அதாவது $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)$ இடம்பெற்றுள்ளது. டேனியல் மின்கலத்தின் $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)$ கிட்டத்தட்ட O என்று முடிவு செய்யப் பட்டுள்ளது. இதனால்

$$\varepsilon = -\frac{\partial H}{n\mathcal{F}}$$

என்ற முடிவு முகிழ்கிறது.

சமன்பாடு 8.29ன் படி

$$\Delta S = \left[\frac{\partial\ (\Delta G)}{\partial T}\right]_P$$

அல்லது

$$\Delta S = -\left[\frac{\partial\ (-n\mathcal{F}\varepsilon)}{\partial T}\right]_P$$

$$\Delta S = n\mathcal{F}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P \quad \text{... (16.5)}$$

இதனைப் பயன்படுத்தி ஒரு மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையினுடைய வெப்பநிலைக் குணகத்திலிருந்து என்ட்ரபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

$$Pb \mid PbSO_{4\,(s)},\ H_2SO_{4\,(0.1\,m)}\ Pb(SO_4) \mid PbO_{2\,(s)} \mid Pt$$

என்ற மின்கலத்தின் மின் இயக்குவிசை வெப்பநிலையைப் பொறுத்து பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி மாறுகிறது.

$$\varepsilon = 1.80207 - 265\ (10^{-6})\ t + 129\ (0^{\ 8})t^2$$

மின்கலத்தில் நிகழும் வினை

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4\ (0.1m) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O\ (0.1m\ H_2SO_4)$$

இந்த மாற்றத்தின் $\triangle H_{298}$, $\triangle S_{298}$ மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.
தீர்வு:

$$\varepsilon_{298} = 1.80207 - 265\,(10^{-6})\,25.00 + 129\,(10^{-8})\,(25.00)^2$$
$$= 1.79625 \text{ வோல்ட்}$$

$$n = 2$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P = -265(10^{-6}) + 258\,(10^{-8})t$$

∴ 25°C இல்

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P = -0.000\,200 \text{ வோல்ட் டிகிரி}^{-1}$$

$$\varepsilon = -\frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} = T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P - \varepsilon$$

$$\therefore \Delta H = n\mathcal{F}\left[T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P - \varepsilon\right]$$

$$\therefore \triangle H_{298} = 2\,(23061)\,[298\,(-0.000200) - 1.79625]$$

$$= -85{,}597 \text{ கலோரி}$$

$$\triangle S = n\mathcal{F}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

$$\therefore \triangle S = 2\,(23061) \times (0.000200)$$

$$= 9.22 \text{ eu}$$

இதுவரை ஒரு கால்வானிக் மின்கலத்திலிருந்து பெறப்படும் மின் ஆற்றலின் அளவு, அதில் நிகழும் வேதிவினையின்

விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமம் என்று **கண்டோம்.** அதாவது

$$\triangle G = -n \mathcal{F} \varepsilon$$

இந்த சமன்பாட்டினை வெப்ப இயக்க முறையிலும் பெறலாம் இதற்காக ஒரு டேனியல் மின்கலத்தைக் கருதுக.

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ (கரைசல்)} \parallel CuSO_4 \text{ (கரைசல்)} \mid Cu$$

இதில் நிகழும் வேதிவினை,

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

இப்போது மூலக்கூறுகள், **அயனிகள்** முதலியன தனித்த பொருள்கள் எனக் கொண்டு, அவற்றின் வேதி ஆற்றல்களைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

μ_1 = உலோகத்தில் உள்ள Zn^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_2 = கரைசலில் உள்ள Zn^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_3 = உலோகத்தில் உள்ள Cu^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_4 = கரைசலில் உள்ள Cu^{++} அயனிகளின் வேதி ஆற்றல்.

μ_5 = உலோகத்தில் உள்ள Zn அணுக்களின் வேதி ஆற்றல்

μ_6 = உலோகத்தில் உள்ள Cu அணுக்களின் வேதி ஆற்றல்.

μ_7 = துத்தநாகத்தில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் வேதி ஆற்றல்.

μ_8 = தாமிரத்தில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் வேதி ஆற்றல்.

சமநிலையில் இருக்கும் ஒரு பொருளின் வேதி ஆற்றல் ஒவ்வொரு நிலைமையிலும் ஒரே அளவினதாகும். இதனை நாம் அறுவோம். எனவே

$$\mu_1 = \mu_2$$
$$\mu_3 = \mu_4$$

மேலும்,

$$Zn = Zn^{++} + 2e$$
$$Cu = Cu^{++} + 2e$$

எனவே

$$\mu_5 = \mu_1 + 2\mu_7$$
$$= \mu_2 + 2\mu_7 \quad \text{... (16.6)}$$
$$\mu_6 = \mu_3 + 2\mu_8$$
$$= \mu_4 + 2\mu_8 \quad \text{... (16.7)}$$

சமன்பாடு 16.6 லிருந்து 16.7ஐக் கழிப்பின்

$$(\mu_5 - \mu_6) = \mu_2 - \mu_4 + 2(\mu_7 - \mu_8)$$

அல்லது

$$(\mu_6 + \mu_2) - (\mu_5 + \mu_4) = -2\,(\mu_7 - \mu_8)$$

அல்லது,

$$\left(\mu_{Cu} + \mu_{Zn^{++}}\right) - \left(\mu_{Zn} + \mu_{Cu^{++}}\right) = -2\left(\mu_e^{Zn} - \mu_e^{Cu}\right)$$

அல்லது,

$$\mu_{\text{விளைவன}} - \mu_{\text{வினைபடுவன}} = -2\left(\mu_e^{Zn} - \mu_e^{Cu}\right)$$

அல்லது

$$\Sigma\mu = -2\left(\mu_e^{Zn} - \mu_e^{Cu}\right)$$

இந்த மின்கலத்தில் கரைசலில் உள்ள துத்தநாகம், தாமிரம் ஆகிய இரண்டு மின்வாய்களின் மின் அழுத்தம் (electric potential) முறையே ε_1, ε_2 என்க. இப்போது இவற்றின் மின் இயக்கு விசை

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

எனவே மின் அழுத்தங்கள் ε_1, ε_2 உடைய இரண்டு மின்வாய் களிலும் இருக்கும் ஒரு எலெக்ட்ரானின் வேதி ஆற்றல்கள் கீழ்க்காண்பனவாகும்.

$$\mu_e^{Zn} = \mu_e^{\circ} - \varepsilon_1 \varepsilon$$

$$\mu_e^{Cu} = \mu_e^{\circ} - \varepsilon_2 \varepsilon$$

இதில் μ_e° என்பது தரநிலையில் (standard state) வேதி ஆற்றல். ε என்பது எலெக்ட்ரானின் மின் சுமை.

எனவே

$$\mu_e^{Zn} - \mu_e^{Cu} = -\varepsilon\,[\varepsilon_1 - \varepsilon_2]$$

$$\therefore \Sigma\mu = -2\left[\mu_e^{Zn} - \mu_e^{Cu}\right]$$

$$= +2\varepsilon\,[\varepsilon_1 - \varepsilon_2]$$

$$= -2\varepsilon\,\Sigma$$

இதில் 2 என்பது இடம் பெயரும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை. இதனைப் பொதுவாக n என்று குறிக்கப்படும்.

எனவே

$$\Sigma\mu = -n\varepsilon\Sigma$$

மின்கலத்தில் ஒரு கிராம்-மோல் இடம்பெயரின் இந்த சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\Sigma\mu = -n\mathcal{F}\varepsilon$$

கிப்ஸ்-டுயூகம் சமன்பாட்டின் படி

$$\Delta G = \Sigma\mu$$

$$\therefore \Delta G = -n\mathcal{F}\varepsilon$$

எனவே ஒரு கிராம்–மோல் பொருள் இடம் பெயர்வதால் உண்டாகும் மின் ஆற்றலின் அளவு அமைப்பின் விடுபடும் ஆற்றலின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்குச் சமம்.

16.3 கால்வானிக் மின்கலங்களும், மின்கல வினைகளும்

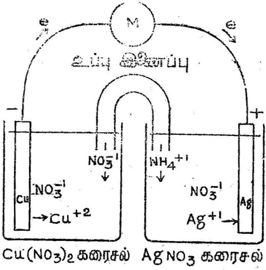
(அ) கால்வானிக் மின்கலம்

இரண்டு மின்வாய்த் தண்டுகளையும் சூழ்ந்திருக்கும் கரைசல்களைப் பூரித நிலையில் உள்ள KCl அல்லது NH_4NO_3 ஆல்

ஆன அகர்-ஜெல்லி (agar-jelly) யால் நிரப்பப்பட்ட உப்பு-இணைப்பால் (salt bridge) இணைத்து மின் தொடர்பினை ஏற்படுத்தினால் அந்த அமைப்பு கால்வானிக் மின் கலம் ஆகும் படம் (16.1).

இந்த அமைப்பில் பயன்படுத்தப்படும் உப்பு இணைப்பில் உள்ள நேர் அயனிகளும், எதிர் அயனிகளும் ஒரே அளவுள்ள சமமான அயனிக் கடத்துத் திறன் (equivalent ionic conductance) உடையன. எனவே மின்வாய்த் தண்டுகளைச் சூழ்ந்துள்ள கரைசல்கள் நேரடித்தொடர்பில் இருக்கும்போது ஏற்படும் சந்தி மின்னழுத்தம் (junction potential) இந்த உப்பு இணைப்பால் நீக்கப்படுகிறது. கால்வானிக் மின்கலத்தைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

செறிவு மாற்றத்திற்கு அல்லது ஈடுபடும் வேதிப் பொருட்களின் இயைபு மாற்றத்திற்கு உள்ளாகி மின்னோட்டத்தை வெளிச் சுற்றில் ஏற்படுத்தும் திறனுடைய வேதி அமைப்பு (chemical system) கால்வானிக் மின்கலம் ஆகும். இது வேதி ஆற்றலை மின் ஆற்றலாக மாற்றும் சாதனம் ஆகும். இது இரண்டு அரை-மின்கலங்களால் (half-cells) ஆனது.



படம் 16.1.
கால்வானிக் மின்கலம்

(ஆ) மின்கல வினைகள்

ஒரு மின்கலம் செயல்படுகையில் மின்வாய்த் தண்டுகளில் ஏற்படும் வினைகள் மின்வாய் வினைகள் (electrode reactions) எனப்படுகின்றன.

அரை-மின்கலங்களும், மின்வாய் வினைகளும்

நேர் மின்வாய் :

$$Cu = Cu^{+2}\ (a = 1) + 2e^-$$

எதிர் மின்வாய் :

$$2e^- + 2Ag\ (a = 1) = 2Ag$$

மின்கல வினை = நேர் மின்வாய் வினை + எதிர் மின்வாய் வினை

$$Cu + 2Ag^+\ (a=1) = Cu^{+2}\ (a=1) + 2Ag$$

எனவே இரண்டு மின்வாய் வினைகளின் கூடுதல் மின்கலம் செயல்படுகையில் நிகழும் மின்கலவினை (cell reaction) ஆகும். இரண்டு மின்வாய்த் தண்டுகளின் மின்னழுத்தங்களுக்கு (potentials) இடையேயுள்ள வேறுபாடு மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை (electromotive force) ஆகும்.

ஒரு மின்கல வினை ஒரு மின்வாயில் நிகழும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை, மறு மின்வாயில் நிகழும் குறைப்பு வினை ஆகிய இரண்டு வினைகளால் ஆனது. எந்த மின்வாயில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்கிறதோ அது நேர் மின்வாய் (anode), எந்த மின்வாயில் குறைப்பு நிகழ்கிறதோ அது எதிர் மின்வாய் (cathode).

16.4 நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடுகள்

சமநிலையை நோக்கி நகரும் பின்வரும் வினையைக் கருதுக

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

பகுதி 8.18இல் கண்டபடி இந்த வினையில் ஏற்படும் விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம் (ΔG) பின்வருவதாகும்.

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

$$= RT \ln K - RT \ln \frac{[\text{விளைபொருள்கள்}]}{[\text{வினைபடு பொருள்கள்}]}$$

இதனைப் பின்வருமாறு எளிதாக எழுதலாம்:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln Q \quad \text{.... (16.8)}$$

இதில் K என்பது வினையின் சமநிலை மாறிலி; Q என்பது சமநிலை எய்தப்படாதபோது உள்ள வினைவிளை பொருள்கள், வினைபடுபொருள்கள் ஆகியவற்றின் செறிவுகளுக்கு இடையேயான விகிதம். இந்த சமன்பாட்டினை ஒரு கால்வானிக் மின்கலத்தில் நிகழும் வினைகளுக்கும் பயன்படுத்தலாம். இதற்காக $-\Delta G$க்குப் பதில் $n\mathcal{F}\varepsilon$ ஐப் பயன்படுத்தவேண்டும். இப்போது,

$$n\mathcal{F}\varepsilon = RT \ln K - RT \ln Q$$

அல்லது

$$\varepsilon = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \quad \text{... (16.9)}$$

மின்கல வினையில் ஈடுபடும் பொருள்கள் ஒவ்வொன்றின் வினைத்திறன் ஒன்று எனின், மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை படித்தர மதிப்பிற்கு (standard state)ச் சமம் ஆகும். இது ε° என்று குறிக்கப்படுகிறது. இந்த படிநிலையில் $Q = 1$ எனவே $\ln Q = 0$ இப்போது

$$\varepsilon^\circ = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K \quad \text{... (16.10)}$$

அல்லது

$$\varepsilon^\circ = \frac{2.303\, RT}{n\mathcal{F}} \log K \quad \text{... (16.11)}$$

சமன்பாடு 16.10ஐச் சமன்பாடு 16.9ல் பிரதியிட்டால்

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \quad \text{... (16.12)}$$

அல்லது

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303\, RT}{n\mathcal{F}} \log Q \quad \text{.... (16.13)}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி εஐ $\log Q$ எதிராகக் கொண்டு குறித்து இணைத்துப் பெறப்படும் வரைகோட்டின் சாய்வில் (slope)

இருந்து ஒரு மின்கல வினையில் n மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இக் கோட்டினை log Q சுன்னத்திற்குச் சமமாக இருக்கும்வரை நீட்டின் அது ε அச்சினை ஒரு புள்ளியில் வெட்டும். அந்த வெட்டுத் துண்டத்தின் மதிப்பிலிருந்து ε° இன் மதிப்பைப் பெறலாம்.

சமன்பாடுகள் 16.12, 16.13 ஆகிய இரண்டும் நர்ன்ஸ்ட் மின் இயக்குவிசை சமன்பாடுகள் (Nernst e.m.f. equations) எனப்படுகின்றன. இவை மின்கலங்களின் மின் இயக்குவிசை மதிப்புகளில் செறிவு மாற்றங்களால் ஏற்படும் விளைவுகளைக் கணக்கிடத் துணை செய்கின்றன.

16.5 மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையை அளத்தல்

ஒரு மின்கலத்தின் மின் இயக்குவிசையைத் தீர்மானிக்க மின்னழுத்தமானி பயன்படுகிறது. இதில் மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசைக்கு எதிராக ஒரு மின்னழுத்தம் ஏற்படுத்தப் படுகிறது. இப்படி ஏற்படுத்தப்படும் மின்னழுத்தம் மின் கலத்தின் மின்னழுத்தத்திற்குச் சமமாக இருப்பின் மின்னழுத்த மானியின் சுற்றில் இணைக்கப்பட்டுள்ள கால்வனோ மீட்டரில் (galvanometer)மின்னோட்டம் சிறிதும் ஏற்படாது. மின்னழுத்த மானி பொதுவாக வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலத்தைப் (Weston cadmium cell) பயன்படுத்தி அளவிடப்பட்டிருக்கும். இந்த மின்கலத்தின் மின்னழுத்தம் 20°Cஇல் 1.01330, 25°Cஇல் 1.01807 ஆகும்.

16.6 படித்தர மின்வாய் மின்னழுத்தங்கள்

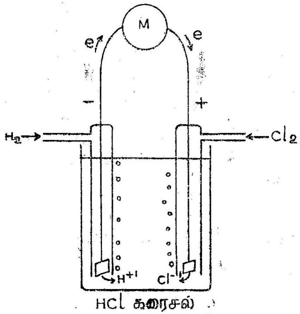
ஒரு மின்கலத்தின் மின் அழுத்தத்தைச் சமன்பாடுகள் 16.12, 16.13 ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானிக்க ε°-வின் மதிப்பு தெரியவேண்டும். இதனை நாம் அட்டவணை 16.1இல் தரப்பட்டுள்ள மதிப்புகளிலிருந்து எடுத்துப் பயன் படுத்தலாம். இதில் உள்ள மதிப்புகள் எவ்வாறு பெறப் பட்டன?

இந்த அட்டவணையில் ஒவ்வொரு தனித்த மின்வாயின் படித்தர மின்னழுத்தம் (standard single electrode potential) தரப்பட்டுள்ளது. ஒரு தனித்த மின்வாயின் மின்னழுத்தத்தை நேரடியாக அளக்க முடியாது. இதற்காகப் படித்தரஹைட்ரஜன் மின்வாயின் (standard hydrogen electrode) படித்தர மின்வாய் மின்னழுத்தம் (standard electrode potential) சுன்னம் என்று

கொள்ளப்படுகிறது. இந்த படித்தர ஹைட்ரஜன் மின்வாயில் ஹைட்ரஜனின் அழுத்தம் ஒரு வளி அழுத்தம், ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைத்திறம் 1 ஒன்றுக்குச் சமமான வினைத்திறன் உடைய ஏதேனும் ஒரு மின்வாயுடன் ஒரு படித்தர ஹைட்ரஜன் மின்வாயை இணைத்து ஒரு மின்கலத்தை உருவாக்கின் அதன் மின்னழுத்தம் அந்த மின்வாயின் படித்தர மின்வாய் அழுத்தம் ஆகும். இதனைப் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டிலிருந்து அறியலாம்.

படம் 16.2ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ள மீள் மின்கலத்தைக் கருதுக. இதனைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}\ (\text{1வளி அழுத்தம்})\ \mathrm{HCl} \mid (a=1) \mid \mathrm{Cl_2}\ (\text{1வளி அழுத்தம்})\ \mathrm{Pt}$$



படம் 16-2

இடதுபுற மின்வாய் எதிர் மின்னேற்றம் உடையது என்று கொண்டு, இந்த மின்கலத்திற்குத் தொடர்பான சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்:

$\mathrm{H_2}$ (1வளி அழுத்தம்) $+$ $\mathrm{Cl_2}$ (1வளி அழுத்தம்) $= 2\mathrm{H^+}\ (a=1) + 2\mathrm{Cl^-}\ (a=1)$. இதன் அளக்கப்பட்ட மின்அழுத்தம் 1.36 வோல்ட். இதில் உள்ள இடதுபக்க மின்வாய் எதிர் மின்

னேற்றம் உடையது. எனவே இதன் மின்னழுத்தம் மிகை மதிப்பாகும். இந்த மின்கலத்தில் உள்ள அரை-மின்கல சமன்பாடுகளும், தொடர்பான மின்வாய் மின்னழுத்தங்களும் பின்வருவனவாகும்.

$$H_2 \text{ (1வ.அ.)} = 2H^+ (a=1) + 2e^- \quad \varepsilon^\circ Pt \mid H_2, H^+ = 0 \quad \ldots (16.14)$$

$$2e^- + Cl_2 \text{ (1வ.அ)} = 2Cl^- (a=1) \quad \varepsilon^\circ Cl^- \mid Cl_2 = ? \ldots (16.15)$$

$$H_2 \text{ (1வ.அ)} + Cl_2 \text{ (1வ.அ.)} = 2H^+ (a=1) + 2Cl^- (a=1)$$

$$\varepsilon^\circ H_2, Cl_2 = + 1.36$$

இவ்வாறு

$$\varepsilon^\circ_{H_2Cl_2} = \varepsilon^\circ_{Pt \mid H_2, H^+} + \varepsilon_{Cl^- \mid Cl_2, Pt}$$

$$+ 1.36 = 0 + \varepsilon^\circ_{Cl^- \mid, Cl_2, Pt}$$

எனவே குளோரின் மின்வாயின் படித்தர மின்வாய் மின்னழுத்தம் அதாவது,

$$\varepsilon^\circ_{Cl^-, Cl_2 \mid Pt} = + 1.36 \text{ வோல்ட்}$$

சமன்பாடு 16.15ன்படி இடதுபக்க மின்வாயில் இருந்து வலதுபக்க மின்வாய்க்கு வந்து சேரும் எலெக்ட்ரான்களால் குளோரின் குறைப்பிக்கப்படுகிறது. இதனுல் இப்போது கணக்கிடப்பட்ட மின் அழுத்தம் குறைப்பு மின் அழுத்தம் (reduction potential) எனப்படுகிறது.

அட்டவணை 16.1 இல் படித்தர குறைப்பு மின்னழுத்தங்கள் மட்டுமே தரப்பட்டுள்ளன. எனினும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின் அழுத்தங்களும் (oxidation potentials), குறைப்பு மின்னழுத்தங்களும் பயனுள்ளன. அட்டவணை 16.1ஐப் பயன்படுத்தி ஒரு மின்கலத்தின் ε° மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக படம் 16.1ல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ள மின்கலத்தில் நிகழும் மின்கல வினையைக் கருதுக.

அட்டவணை 16.1

நீரில் ($a_i = 1$) படித்தர குறைப்பு மின்னழுத்தங்கள் (25°Cல்)

மின்வாய்	அரை-மின்கல வினை	ε°(வோல்ட்)
$F_2\ F_2^-$ | Pt	$F_2+2e = 2F^-$	2.85
CO^{+3}, CO^{+2} | Pt	$CO^{+3} + 1e = CO^{2}$	1.82
$H^{+1}, PbSO_4, PbO_2$ | Pb	$PbO_2+SO_4^{-2}+4H^{+1}+2e = PbSO_4+2H_2O$	1.68
H^+, Mn^{+2}, MnO_4^{-1} | Pt	$MnO_4^{-1}+8H^{+}+5e = Mn^{+2}+4H_2O$	1.51
Cl^{-1}, Cl_2 | Pt	$Cl_2+2e \rightarrow 2Cl^-$	1.3595
$H^+, Cr^{+3}, Cr_2O_7^{-2}$ | Pt	$Cr_2O_7^{-2}+14H^{+1}+6e = 2Cr^{+3}+7H_2O$	1.33
Tl^{+3}, Tl^{+1} | Pt	$Tl^{+3}+2e = Tl^{+1}$	1.250
Br^{-1}, Br_2 | Pt	$Br_2+2e = 2Br^{-1}$	1.0652
Hg^{+2}, Hg_2^{+2} | Pt	$2Hg^{+2}+2l = Hg_2^{+2}$	0.92
Ag^+ | Ag	$AgP^1+e = Ag$	0.7991
H^+, NO_3^{-1} | Pt	$NO_3^{-1}+2H^{+1}+e = NO_2+H_2O$	0.80
Fe^{3+}, Fe^{+2} | Pt	$Fe^{+3}+1e = Fe^{+2}$	0.771
I^{-1}, I_2 | Pt	$I^2+2e = 2I^-$	0.5355
Cu^{+2}, | Cu	$Cu^{+2}+1e = Cu$	0.337
Cl^{-1}, AgCl | Ag	$AgCl+1e = Ag+Cl^{-1}$	0.2[illegible]25
Br^{-1}, AgBr | Ag	$AgBr+1e = Ag+Br^{-1}$	0.071
H^+, H_2 | Pt	$2H^{+}+2e = H_2$	0.0000
Pb^{+2} | Pb	$Pb^{+2}+2e = Pb$	−0.126
Sn^{+2} | Sn	$Sn^{+2}+2e = Sn$	−0.136
I^{-1}, AgI | Ag	$AgI+e = Ag+I$	−0.1522
Ni^{+2} | Ni	$Ni^{+2}+2e = Ni$	−0.2500
$SO_4^{-2}, PbSO_4$ | Pb	$PbSO_4+2e = Pb+SO_4^{-2}$	−0.3550
Cd^{+2} | Cd	$Cd^{+2}+2e = Cd$	−0.403
Cr^{+3}, Cr^{+2} | Pt	$Cr^{+3}+1e = Cr^{+2}$	−0.41
Fe^{+2} | Fe	$Fe^{+2}+2e = Fe$	−0.440
Zn^{+2} | Zn	$Zn^{+3}+2e = Zn$	−0.7610
Mn^{+2} | Mn	$Mn^{+2}+2e = Mn$	−1.18
Al^{+3} | Al	$Al^{+3}+3e = Al$	−1.66
Mg^{+2} | Mg	Mg^{+2} | $2e = Mg$	−2.37
Na^{+1} | Na	$Na^{+1}+e = Na$	−2.71
K^{+1} | K	$K^{+1}+e = K$	−2.92
1 மோலார் KCl, Hg_2Cl_2 | Hg	$Hg_2Cl_2+2e = 2Hg+2Cl^-$	+0.2808

$$Cu + 2Ag^{+} (a = 1) = Cu^{+2} (a = 1) + 2Ag$$

இடது பக்க மின்வாய் எதிர் மின்னேற்றம் உடையது என்றால் இந்த மின்கலத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$Cu \mid Cu^{+2} (a = 1) \| Ag^{+} (a = 1) \mid Ag$$

எனவே

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\circ}_{Cu,Ag} &= \varepsilon^{\circ}_{Cu \mid Cu^{+2}} + \varepsilon^{\circ}_{Ag^{+} \mid Ag} \\ &= -\ 0.337 + 0.799 \\ &= +\ 0.462 \text{ வோல்ட்} \end{aligned}$$

16.7 மின் இயக்கு விசை அளவுகளும் வெப்ப இயக்க அளவுகளும்

(அ) ஒரு வினையின் ΔG, ΔH, ΔS ஆகியவற்றை வருவித்தல்.

மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை அளவீடுகளிலிருந்து மின்கலத்தில் நிகழும் வினையின் ΔH, ΔS, ΔG ஆகியவற்றைப் பின்வரும் சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இந்த சமன்பாடுகளை நாம் முன்பே கண்டுள்ளோம்.

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\varepsilon$$

சமன்பாடு 16.3 ன் படி

$$\begin{aligned} -n\mathcal{F}\varepsilon &= \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \\ &= \Delta H + T\left[\frac{\partial(-n\mathcal{F}\varepsilon)}{\partial T}\right]_P \end{aligned}$$

அல்லது

$$\Delta H = -n\mathcal{F}\varepsilon + n\mathcal{F}T\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P$$

சமன்பாடு 16.5ன் படி

$$\Delta S = n\mathcal{F}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P$$

மாதிரிக் கணக்கு

$$Pb \mid PbCl_2(\text{பூரிதம்});\ HCl\ (m = 1);\ AgCl(\text{பூரிதம்}) \mid Ag$$

என்ற மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை 25°Cல் 0.4900 வோல்ட். இதன் வெப்பநிலைக் குணகம் –0.000145 வோல்ட்/டிகிரி. இந்த

மின்கலத்தில் நிகழும் வினையில் $\triangle G$, $\triangle H$, $\triangle S$ மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

தீர்வு

இந்த மின்கலத்தில் நிகழும் வினை

$$\tfrac{1}{2}Pb + AgCl \longrightarrow \tfrac{1}{2}PbCl_2 + Ag$$

$$\varepsilon = 0.4900 \text{ வோல்ட்}$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P = -0.000145 \text{ வோல்ட் டிகிரி}^{-1}$$

$$\triangle G = -n\mathcal{F}\varepsilon$$

$$= -96487 \times 0.4900 \text{ ஜூல்}$$

$$= -11{,}300 \text{ கலோரி}$$

$$\triangle S = n\mathcal{F}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P$$

$$= -96487 \times 0.000145 \text{ ஜூல் டிகிரி}^{-1}$$

$$= -3.344 \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1}$$

$$\triangle H = -n\mathcal{F}\varepsilon + n\mathcal{F}T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P$$

$$= \triangle G + T\triangle S$$

$$= -11{,}300 + (298 \times -3.344)$$

$$= 12{,}296 \text{ கலோரி}$$

(ஆ) வினையின் சமநிலை மாறிலியைப் பெறல்

சமன்பாடு 16.11ன் படி

$$\varepsilon^\circ = \frac{2.303\,RT}{n\mathcal{F}} \log K$$

25°C வெப்ப நிலையில்

$$\varepsilon^\circ = \frac{0.05915}{n} \log K \qquad \text{.... (16.16)}$$

ஒரு ஆக்ஸிஜனேற்ற-குறைப்பு வினையின் (oxidation-reduction reaction) சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் கணக்கிட அவ்வினை

யின் சமன்பாட்டினையும், அதற்குத் தொடர்பான மின்கலத்தை யும் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் ஆக்ஸிஜனேற்ற-குறைப்பு வினையைக் கருதுக.

$$5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

இந்த வினையின் சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{\left(a_{Fe^{+3}}\right)^5 \left(a_{M_n^{+2}}\right)}{\left(a_{Fe^{+2}}\right)^5 \cdot \left(a_{MnO_4^-}\right)\left(a_{H^+}\right)^8}$$

இந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற-குறைப்பு வினைக்குத் தொடர்பான மின் கலத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$Pt \mid Fe^{+2},\ Fe^{+3} \parallel Mn^{+2}, MnO_4^-, H^+ \mid Pt$$

இதனை இரு அரை-மின்கலங்களின் (half-cells) தொகுப்பு எனக் கருதலாம். இந்த அரை-மின்கலங்களில் நிகழும் வினை களை முறையே பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$5Fe^{+2} \longrightarrow 5Fe^{+3} + 5e^-$$

$$5e^- + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

இவற்றில் முன்னது எலெக்ட்ரான்கள் விடுவிக்கப்படுவதைக் குறிக்கிறது. எனவே இது,

ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையையும், பின்னது குறைப்பு வினையை யும் குறிக்கின்றன. எனவே, மின்கலத்தின் ε° மதிப்பு இரண்டு அரை-மின்கலங்களின் ε° மதிப்புகளின் கூடுதலாகும்.

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{Pt \mid Fe^{+2}, Fe^{+3}} + \varepsilon^\circ_{Mn^{+2}, MnO_4^-, H^+ \mid Pt}$$

$$= -0.771 + 1.510$$

$$= 0.74 \text{ வோல்ட்}$$

இதனைச் சமன்பாடு 16.16ல் பிரதியிட்டால்

$$0.74 = \frac{0.05915}{5} \log K$$

எனவே

$$K = 3.2 \times 10^{62}$$

இதுபோல் பல வகை சமநிலை மாறிலிகளைத் தீர்மானிக்கலாம் எடுத்துக்காட்டாகப் பின்வருவனவற்றைக் கருதலாம்.

(i) நீரின் அயனியாதல் மாறிலியைத் தீர்மானித்தல் (ionisation constant of water)

நீரின் அயனியாதல் மாறிலியைத் தீர்மானிக்கப் பின்வரும் மின்கலத்தைக் கருதுக.

Pt | H_2(1 வ.அ.), KOH (m = 0.01), KCl (m = 0.01), AgCl | Ag

25°Cல் இந்த மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை +1.05033 வோல்ட் என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த மின்கலத்தில் உள்ள இரண்டு அரை-மின்கலங்களின் வினைகள் பின்வருவனவாகும்.

$$\tfrac{1}{2}H_2 \text{ (1 வ.அ.)} = H^+ \; (a_{H^+}) + e$$

$$e + AgCl = Ag + Cl^-(a_{Cl^-})$$

$$\tfrac{1}{2}H_2 \text{ (1 வ.அ.)} + AgCl = Ag + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

இதற்கு நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தின்

$$+1.0503 = \varepsilon^\circ - \frac{0.05915}{1} \log \left(\frac{a_{H^+} \times a_{Cl^-}}{1^{\frac{1}{2}} \times 1} \right)$$

இதில்

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{Pt \,|\, H_2, H^+} + \varepsilon^\circ_{Cl^-, AgCl/Ag}$$

$$\varepsilon^\circ = 0 + 0.2225$$

$$= +0.2225$$

இந்த மின் கலத்தில் ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகள் நிலவுவதால் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினைவலிவு (activity) குறைவாகவும் நிலையானதாகவும் இருக்கிறது. நீரின் அயனியாதல் மாறிலி கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_W$$

எனவே நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டில் உள்ள a_{H^+}க்குப் பதில் பின் வரும் மதிப்பைப் பிரதியிட்டலாம்.

$$a_{H^+} = \frac{K_W}{a_{OH^-}}$$

இதனால்

$$+1.0503 = 0.2225 - 0.05915 \log \left(K_W \times \frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}} \right)$$

குளோரைடு அயனி, ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி ஆகியவற்றின் மோலாலிட்டிகள் (molalities) குறைவாகவும், ஒன்றுக்கொன்று சமமாகவும் உள்ளன. இதனால் இரண்டு அயனிகளின் வினை வலிவு எண்கள் (activity coefficients) ஒன்றுக்கொன்று ஏறத்தாழ சமமாக இருப்பதாகக் கொள்ளலாம்.

அதாவது

$$a_{Cl^-} \simeq a_{OH^-}$$

இதனால் குளோரைடு அயனி, ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி ஆகியவற்றின் மோலாலிட்டிகள் சமமாக இருக்கும்போது மேற்கண்ட நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு பின்வருவதாகிறது.

$$+1.0503 = +0.2225 - 0.05915 \log K_W$$

எனவே,

$$0.8278 = -0.05915 \log Kw,$$

$$\therefore \log Kw = -13.9949$$

$$= 0.0051 - 14$$

$$\therefore Kw = 1.012 \times 10^{-14}$$

(ii) pH மதிப்பைத் தீர்மானித்தல்

திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்வாய் (normal hydrogen electrode) போன்ற ஒரு மீள் மின்வாயும் (reversible electrode) ஒரு காலமல் மின்வாய் (calomel electrode) போன்ற ஒரு ஒப்பீட்டு மின்வாயும் (reference electrode) கூடிய ஒரு மின்கலத்தைக் கருதுக. இதன் மின் இயக்கு விசையை ஆய்வின் மூலம் தீர்மானிக்கலாம். இது கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுடன் தொடர்புடையது.

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303\ RT}{n \mathcal{F}} \log Q$$

Qவின் மதிப்பை மின்கலத்தில் நிகழும் வினையை எழுதிப் பெறலாம். மின் இயக்கு விசையிலிருந்து pH-ன் மதிப்பைத் தீர்மானிக்கும் முறையைப் பின்வரும் மாதிரிக் கணக்கு தெளிவாக்குகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

ஒரு படித்தர காலமல் மின்வாயும், ஒரு க்வின் ஹைட்ரோன் மின்வாயும் (quinhydrone electrode) சேர்ந்து உருவான மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை 25°Cஇல் 0.2400 வோல்ட் எனின் க்வின்ஹைட்ரோன் மின்வாயுடன் தொடர்பில் இருக்கும் கரைசலின் pH மதிப்பினைக் கணக்கிடுக. படித்தர காலமல் மின்கலத்தின் படித்தர ஆக்சிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (standard oxidation potential) —0.2415 வோல்ட், க்வின் ஹைட்ரோன் மின்வாயின் படித்தர குறைப்பு மின்னழுத்தம் (standard reduction potential) 0.6994 வோல்ட்.

தீர்வு

மின் இயக்குவிசை

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303\,RT}{n\mathcal{F}} \log Q$$

நேர் மின்வாயில்

$$2Hg + 2Cl^- \text{ (பூரிதம்)} \rightarrow Hg_2Cl_2\,(s) + 2e^-$$

எதிர் மின்வாயில்

$$\frac{Q\,(s) + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2Q\,(s)}{2Hg + 2Cl^- \text{ (பூரிதம்)} + Q + 2H^+ \longrightarrow Hg_2Cl_2 + H_2Q}$$

திண்மங்கள், தனிமங்கள் ஆகியவற்றின் வினை வலிவுகள் ஒன்றுக்குச் சமம்.

எனவே,

$$Q = \frac{[\text{வினைபொருள்கள்}]}{[\text{வினைபடு பொருள்கள்}]}$$

$$= \frac{1}{[H^+]^2}$$

எனவே

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303\,RT}{n\mathcal{F}} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

இதில்

$$\varepsilon^\circ = -0.2415 + 0.6994$$

$$= 0.4579 \text{ வோல்ட்}$$

$$\frac{2.303\ RT}{\mathcal{F}} = 0.0591 \quad (25^\circ C\ \text{இல்})$$

$$n = 2$$

$$\varepsilon = 0.2400 = 0.4579 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$= 0.4579 - 0.0591\ pH$$

$$pH = \frac{0.4579 - 0.2400}{0.0591}$$

$$= 3.7$$

(iii) கரைதிறன் பெருக்கற் பலனைத் தீர்மானித்தல்

மிகவும் குறைந்த அளவே கரையும் ஒரு பொருளின் கரைதிறன் பெருக்கற்பலனை மின் இயக்குவிசை அளவீடிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக AgCl இன் பூரிதக் கரைசலில் இருக்கும் ஒரு வெள்ளி மின்வாயுடன் ஒரு ஒப்பீட்டு மின்வாயை இணைத்துக் கிடைக்கும் மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையிலிருந்து Ag மின்வாயின் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம். இது Ag^+ அயனிகளின் செறிவுடன் தொடர்புடையது.

$$\varepsilon_{Ag^+} = \varepsilon^\circ_{Ag^+} + \frac{2.303\ RT}{\mathcal{F}} \log a_{Ag^+}$$

இதில் εAg^+ என்பது வெள்ளி மின்வாயின் படித்தர மின்வாய் மின்னழுத்தம். இதிலிருந்து a_{Ag^+} ஐக் கணக்கிடலாம். இது AgCl இன் கரைதிறனுக்குச் சமம். இதனைப் பின்வரும் மாதிரிக் கணக்கு தெளிவாக்குகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

$Hg \mid Hg_2Cl_2 {}^{II-} \parallel$ AgCl ன் (பூரிதக்கரைசல்) $\mid Ag$ என்ற மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை 25°Cல் 0.2621 வோல்ட் எனின் இந்த வெப்பநிலையில் AgCl ன் கரைதிறன் பெருக்கற் பலன் யாது? [காலமல் மின்வாய், படித்தர $Ag \mid Ag^+$ மின்வாய் ஆகியவற்றின் ஆக்சிஜனேற்ற மின் அழுத்தங்கள் முறையே −0.2415V −0.7991Vவோல்ட் ஆகும்.]

தீர்வு

மின்கல வினை

$$2Hg + 2Cl^- (\text{பூரிதம்}) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) 2e^-$$

$$\frac{2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow Ag}{2Hg + 2Ag^+ + 2Cl^- (\text{பூரிதம்}) \longrightarrow HgCl_2(s) + 2Ag}$$

திண்மங்கள், தனிமங்கள் ஆகியவற்றின் வினைவிளைவுகள் ஒன்றுக்கொன்று சமம். எனவே

$$Q = \frac{[\text{வினை பொருள்கள்}]}{[\text{வினைபடு பொருள்கள்}]}$$

$$= \frac{1}{\left[a_{Ag^+} \right]^2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303\,RT}{n\mathcal{F}} \log Q$$

இதில்

$$\varepsilon^\circ = -0.2415 + 0.7991$$

$$= 0.5576 \text{ வோல்ட்}$$

$$n = 2$$

$$\frac{2.303\,RT}{\mathcal{F}} = 0.0591 \quad (25^\circ C\text{ல்})$$

எனவே

$$0.2621 = 0.5576 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(a_{Ag^+})^2}$$

$$= 5576 - \frac{0.0591}{2} \log (a_{Ag^+})^2$$

$$= 0.5576 + 0.0591 \log(a_{Ag^+})$$

$$\therefore \; 0.0591 \log(a_{Ag^+}) = -0.5576 + 0.2621$$

$$= -0.2955$$

$$\log(a_{Ag^+}) = -\frac{0.2955}{0.0591}$$

$$= -5$$
$$= \log 10^{-5}$$
$$\therefore a_{Ag^+} = 10^{-5} \text{ மோல் லிட்டர்}^{-1}$$

மேலும் பூரிதக் கரைசலில்

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-}$$

எனவே AgClன் கரைதிறன் பெருக்கற்பலன்

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$= 10^{-5} \times 10^{-5}$$
$$= 10^{-10}$$

(இ) வினைவலிவு எண்களை வருவித்தல்

மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை மதிப்பிலிருந்து வினை வலிவு எண்களை வருவிக்கலாம். இதற்காகப் பின்வரும் மின் கலத்தைக் கருதலாம்.

$$Pt \mid H_2(1 \text{ வ.அ.}), HCl\ (m = 0.1), AgCl \mid Ag$$

25°Cல் இதன் ε மதிப்பு +0.3524 வோல்ட் என்று தீர்மானிக்கப் பட்டுள்ளது. இந்த மின்கலத்தில் நிகழும் வினை

$$\tfrac{1}{2}H_2(1 \text{ வ.அ}), + AgCl \longrightarrow H^+\ (m = 0.1) + Cl^-\ (m = 0.1) + Ag$$

இதற்கான நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு

$$+0.3524 = \varepsilon^\circ - \frac{0.05915}{1} \log \left(\frac{a_{H^+} \times a_{Cl^-} \times 1}{1^{\frac{1}{2}} + 1} \right)$$

இதில்

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{Pt \mid H_2, H^+} + \varepsilon^\circ_{Cl^-, AgCl \mid Ag}$$
$$\varepsilon^\circ = 0 + 0.2225$$

வரையறைப்படி

$$\sqrt{a_+ \times a_-} = a = \gamma m$$

ஆகையால்

$$0.3524 = 0.2225 - 0.05915 \log(\gamma m)^2$$
$$= 0.2225 - 0.5915 \times 2 \times \log \gamma - 0.05915 \times 2 \times \log m$$

எனவே

$$0.1183 \log \gamma = 0.2225 - 0.3524 - 0.1183 \log 0.1$$
$$= 0.2225 - 0.3524 + 0.1183$$
$$= 0.0116$$

ஆகையால்

$$\log \gamma = -0.099$$
$$= 0.901 - 1 = \bar{1}.901$$
$$\therefore \gamma = 0.80$$

16.8 செறிவு மின்கலங்கள்

ஒத்த மின்தண்டுகள் இரண்டை வெவ்வேறு செறிவுள்ள ஒரே பொருளின் கரைசலில் இட்டு, இரண்டையும் இணைத்து ஒரு மின்கலத்தை உருவாக்கலாம். இந்த மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை இரண்டு கரைசல்களின் செறிவுகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடினால் ஏற்படுவதாகும். எனவே, இந்த வகை மின்கலங்கள் செறிவு மின்கலங்கள் (concentration cells) எனப்படுகின்றன. இந்த வகை எடுத்துக்காட்டுகளாகப் பின் வருவனவற்றைக் குறிப்பிடலாம்.

$$Ag \mid Ag^{+}(c_1) \parallel Ag^{+}(c_2) \mid Ag$$

$$Pt, Cl_2(\text{p வ.அ.}) \mid Cl^{-}(c_1) \parallel Cl^{-}(c_2) \mid Cl_2(\text{p வ.அ.}), Pt$$

$$Ag, AgCl_{(s)} \mid Cl^{-}(c_1) \parallel Cl^{-}(c_2) \mid AgCl_{(s)}\ Ag$$

ஒரு செறிவு மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசை

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} + \varepsilon_{\text{குறைப்பு}}$$

நேர் மின்வாயில்

$$\varepsilon_{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} = \varepsilon^{\circ} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln C_1$$

எதிர் மின்வாயில்

$$\varepsilon_{\text{ஆக்சிஜனேற்றம்}} = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln C_2$$

$$\therefore \varepsilon_{\text{குறைப்பு}} = -\varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln C_2$$

எனவே

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln C_1 - \varepsilon^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln C_2$$

$$= \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

$$= \frac{2.303\ RT}{n\mathcal{F}} \log\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

16.9 செறிவு மின்கலங்கள் பயன்கள்

1. மிகக்குறைவாகக் கரையும் கரையும் பொருளின் கரை திறன் காணல்

மிகக் குறைவாகக் கரையும் ஒரு பொருள்களின் கரை திறனைப் பொருத்தமான ஒரு செறிவு மின்கலத்தை அமைத்து, அதன் இயக்கு விசையை அளந்து அதிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக AgClன் கரைதிறன் இதனைப் பின் வரும் மின்கலத்தைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானிக்கலாம்.

$$Ag-AgCl_{(\text{பூரிதம்})} \ || \ AgNO_3\ (0.001\ N) \ | \ Ag$$

இதன் மின்இயக்குவிசை ஆய்வின்மூலம் 25°Cல் 0.1182வோல்ட் என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. இதனைப் பொருத்தவரை $n = 1$ ஒரு $AgNO_3$ கரைசலின் செறிவு $C_2 = 0.001$ பூரிதக்கரைசலின் செறிவு C_1 என்க. இந்த அளவுகளை மின்கலத்தின் மின்இயக்கு விசைக்கான சமன்பாட்டில் பிரதியிடலாம்.

$$\varepsilon = \frac{2.303\ RT}{n\ \mathcal{F}} \log\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

25°C இல்

$$\varepsilon = \frac{0.0591}{n} \log\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

எனவே

$$0.1182 = \frac{0.0591}{1} \log\left(\frac{0.001}{C_1}\right)$$

அல்லது

$$\log\left(\frac{0.001}{C_1}\right) = \frac{0.1182}{0.0591}$$

$$= 2$$

$$= \log 10^2$$

$$\therefore \quad \frac{0.001}{C_1} = 10^2 = 100$$

$$\therefore \quad C_1 = \frac{0.001}{100}$$

$$= 10^{-5}$$

$\therefore$ AgCl இன் கரைதிறன் $= 10^{-5}$ மோல். லிட்டர்$^{-1}$

2. அணைவு அயனியின் கரைதிறன் காணல்

அணைவு அயனிகளின் (complex ions) கரைதிறனைப் பொருத்தமான செறிவு மின்கலங்களை அமைத்து அவற்றின் மின் இயக்குவிசை அளவுகளிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். இதனைப் பின்வரும் மாதிரிக் கணக்கு தெளிவாக்குகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

பாதரச (I) நைட்ரேட்டினை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து தயாரிக்கப்பட்ட வெவ்வேறு செறிவுள்ள இரண்டு கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி பின்வரும் மின்கலம் அமைக்கப் படுகிறது.

$$Hg \left| \begin{matrix} 0.05\ N\ HgNO_3 \\ +\ 0.1 N\ HNO_3 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} 0.5\ N\ HgNO_3 \\ 0.1\ N\ HNO_3 \end{matrix} \right| Hg$$

25°C இல் மின் இயக்குவிசை 0.0295 வோல்ட் பாதரச அயனியின் (mercurous ion) இணைதிறன் என்ன?

தீர்வு :

மின்கலவினை

$$0.5N\ Hg^+ \longrightarrow 0.05N\ Hg^+$$

எனவே

$$\varepsilon = \frac{2.303\, RT}{n\, \mathcal{F}} \log \left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

இதில்

$$\varepsilon = 0.0295 \text{ வோல்ட்}$$

$$\frac{2.303RT}{n\mathcal{F}} = \frac{0.0591}{n} \text{ (25°C இல்)}$$

எனவே

$$0.0295 = \frac{0.059}{n} \log\left(\frac{10}{1}\right)$$

$$= -\frac{0.059}{n} \log\frac{1}{10}$$

$$= -\frac{0.059}{00.295} \times (1-1)$$

$$= 2$$

மின்கல வினையில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இடம் பெறுகின்றன. எனவே பாதரச (I) அயனியின் (mercurous ion) இணைதிறன் 2 ஆகும். எனவே அந்த அயனி Hg_2^{++} என்று குறிக்கப்படுகிறது.

3. pH மதிப்பைத் தீர்மானித்தல்

பொருத்தமான செறிவு மின்கலத்தின் மின் இயக்கு விசையிலிருந்து அதன் ஒரு மின்வாயுடன் தொடர்பில் இருக்கும் கரைசலின் pH மதிப்பினைத் தீர்மானிக்கலாம். இதனைப் பின்வரும் மாதிரிக் கணக்கு விளக்குகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

$$\text{Pt, } H_2 \text{ (1வ.அ)}: H^+ (a = x) \,\|\, \text{NHE}$$

இதில் NHE என்பது திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்வாய் இந்த மின்கலத்தின் இயக்கு விசை 25°C இல் 0.550 வோல்ட் எனின் நேர் மின்வாயில் உள்ள கரைசலின் செறிவு என்ன?

தீர்வு:

மின்கல வினை

$$H^+ (C = 1) \longrightarrow H^+ (C = x)$$

$$\varepsilon = \frac{2.303RT}{n\mathcal{F}} \log\left(\frac{x}{1}\right)$$

$$0.550 = -\frac{0.0591}{1} - \log x$$

$$\therefore \log x = -\frac{0.550}{0.059}$$

$$= -9.325$$

$$pH = -\log x$$
$$= 9.3$$

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(Bibliography)

1. H. B. Callen, 'Thermodynamics'.
2. G. N. Hatsopoulos and J. H. Keenan, 'Principles of General Thermodynamics'.
3. F. W. Sears, 'Thermodynamics'.
4. W. C. Reynold, 'Thermodynamics'.
5. Kenneth Wark, 'Thermodynamics'.
6. G. N. Lewis and M. Randall, 'Thermodynamics'.
7. J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, 'Chemical Thermodynamics'.
8. I. M. Kloty, 'Chemical Thermodynamics'.
9. Samuel Glastone, 'Thermodynamics for Chemists'.
10. J. P. Holman, 'Thermodynamics'.
11. Barrow, 'Physical Chemistry'.
12. Castellan, 'Physical Chemistry'.

13. Duffey, 'Physical Chemistry'.

14. W. J. Moore, 'Physical Chemistry'.

15. F. T. Walls, 'Thermodynamics'.

16. J. R. Partington, 'Thermodynamics'.

17. K. S. Pitzer and L. Brewer, 'Thermodynamics'.

18. I. M. Kloty and Rosenberg, 'Introduction to Chemical Thermodynamics'.

19. J. A. V. Butler, 'Chemical Thermodynamics'.

20. F. D. Rossini, 'Chemical Thermodynamics'.

21. M. H. Everdell, 'Chemical Thermodynamics'.

கலைச்சொற்கள்

A

Absolute entropy — சார்பிலா என்ட்ரபி
Absolute scale — சார்பிலா அளவீடு
Absolute zero — சார்பிலா சுன்னம்
Active mass — வினைபடு பொருண்மை
Activity — வினைவலிவு
Activity co-efficient — வினைவலிவு எண்
Additive properties — கூடுதல் பண்புகள்
Adiabatic — வெப்ப மாற்றீடற்ற
Adiabatic compression — வெப்ப மாற்றீடற்ற சுருக்கம்
Adiabatic compression ratio — வெப்ப மாற்றீடற்ற சுருக்க விகிதம்
Adiabatic curves — வெப்பமாற்றீடற்ற கோடுகள்
Adiabatic demagnetisation — வெப்ப மாற்றீடற்ற காந்த நீக்கம்
Adiabatic evaporation — வெப்ப மாற்றீடற்ற ஆவியாக்கல்
Adiabatic expansion — வெப்ப மாற்றீடற்ற பெருக்கம்
Adiabatic process — வெப்ப மாற்றீடற்ற செயல் முறைகள்
Agar-jelly — அகர்- ஜல்லி
Algebraic function of composition — இயைபின் இயற்கணிதச் சார்பலன்
Anode — நேர் மின்வாய்
Apparent molal property — தோற்ற மோலால் அளவு
Atmospheric pressure — வளி அழுத்தம்
Available energy — கிடைக்கும் ஆற்றல்

B

Base — காரம்
Behaviour — நடப்பு

Body	—	சட்டகங்கள்
Boiler	—	கொதிகலன்
Boltzmann-planck equation	—	போல்ட்ஸ்மன்-பிளாங்க் சமன்பாடு
Bomb caloriemeter	—	பாம் கலோரிமானி
Bond energy	—	பிரிகை ஆற்றல்
Born-haber cycle	—	பார்ன்-ஹேபர் சுற்று

C

Calomel electrode	—	காலமல் மின்வாய்
Carnot cycle	—	கார்னோ சுற்று
Carnot theorem	—	கார்னோ தேற்றம்
Cathode	—	எதிர் மின்வாய்
Cells	—	மின் கலங்கள்
Cell reaction	—	மின்கல விணை
Celsius scale	—	செல்சியஸ் அளவீடு
Characteristic property	—	உரிப் பண்பு
Characteristics	—	உரிப் பண்புகள்
Charge	—	மின் சுமை, மின்னூட்டம்
Chemical energy	—	வேதி ஆற்றல்
Chemical equilibrium	—	வேதிச் சமநிலை
Chemical nature	—	வேதித் தன்மை
Chemical potential	--	வேதி ஆற்றலளவு
Chemical system	—	வேதி அமைப்பு
Closed system	—	மூடிய அமைப்புகள்
Co-efficient of expansion	—	விரிவு எண்கள், பெருக்க குணகம்
Co-efficient of performance	—	இயக்கு திறம், செயல் குணகம்
Complete circuit	—	முழுச் சுற்று
Complete differential	—	முழு நுண்ணெண்
Complex ions	—	அணைவு அயனிகள்
Component	—	பகுதிப் பொருள்
Composition	—	இயைபு
Composition variables	—	இயைபு மாறிகள்
Compressed air	—	அமுக்கப்பட்ட காற்று
Concentration	—	செறிவு
Concentration cells	—	செறிவு மின்கலங்கள்
Condensed system	—	நெருங்கிய அமைப்பு

Conditions — படி நிலைகள்
Conductor — கடத்தி
Constant volume curves — மாறு பருமக் கோடுகள்
Convention — வழக்காறு
Coil — சுருள்
Co-ordinate — கூறு
Criteria — அளவைக் கட்டளைகள்
Critical constant — வரம்பு மாறிலி
Critical point — நிலைமாறு புள்ளி
Critical temperature — நிலைமாறு வெப்ப நிலை
Curve — வளைவு
Cyclic process — சுற்றுச் செயல்முறை
Cylinder — உருளைக்கலன்

D

Daniel cell — டேனியல் மின்கலன்
Depression of freezing point — உறை நிலைத் தாழ்வு
Dielectric constant — மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி
Diesel engines — டீசல் எந்திரங்கள்
Differentials — நுண்ணெண்கள்
Differential equation — வகைகெழுச் சமன்பாடு
Differential volums — வகைகெழுப் பருமன்
Dilute solutions — நீர்த்த கரைசல்கள்
Dilution — நீர்ப்பு
Dipoles — இரு முனையிகள்
Direction — திசைப் பண்பு
Diesel cycle — டீசல் சுற்று
Disorder — ஒழுங்கின்மை
Dissociation energy — பிரிகை ஆற்றல்
Driving force — முந்துருத்தும் விசை
Dyne — டைன்

E

Efficiency — இயக்குத் திறன்
Electrical method — மின்முறை
Electric potential — மின் அழுத்தம்
Electrodes — மின் வாய்கள்

Electrode reactions — மின்வாய் வினைகள்
Electrolysis — மின்பகுப்பு
Electrolytes — மின் பகுதிகள்
Electrolytic cells — மின் பகுப்புக் கலங்கள்
Electrolytic solution — மின் பகுப்புக் கரைசல்
Electromotive force — மின் இயக்கு விசை
Electrochemical cell — மின் வேதிக் கலன், மின் பகுப்புக் கலன்கள்
Electrode potential — மின்வாய் அழுத்தங்கள்
Element — தனிமம்
Elevation of boiling point — கொதிநிலை ஏற்றம்
Empirical laws — அனுபவ விதிகள்
Endothermic compounds — வெப்பம்கொள் சேர்மங்கள்
Endothermic reaction — வெப்பம்கொள் வினை
Energy content — ஆற்றல் உள்ளுறை, உள்ளடக்க ஆற்றல்
Energy conversion — ஆற்றல் மாற்றம்
Enthalpy — வெப்ப உள்ளுறை
Entropy — என்ட்ரபி
Entropy change of universe — அண்டத்தில் என்ட்ரபி மாற்றம்
Equal proportion — சமவிகிதம்
Equation of state — நிலையின் சமன்பாடு
Equilibrium — சமநிலை
Equilibrium box — சமநிலைப் பெட்டி
Equilibrium constant — சமநிலை மாறிலி
Equilibrium curve — சமநிலை வளைவு
Equilibrium partial pressure — சமநிலைப் பகுதி அழுத்தம்
Equilibrium temperature — சமநிலை வெப்பநிலை
Equivalence — சமானம்
Equivalent amount — சமமான அளவு
Equivalent ionic conductance — சமமான அயனிக் நடப்புத் திறன்
Erg — எர்க்
Escaping tendency — விடுபடும் இயற்சாய்வு
Exact differential — திருத்தமான நுண்ணெண்
Exothermic — வெப்பம் உமிழ் வினை
Expansion — பெருக்கம்
Expansion ratio — பெருக்க விகிதம்
Extensive property — விரிந்த பண்பு

Extensive variable — விரிந்த மாறி
External force — வெளி விசை
External work — வெளிச் செயல்
Extrapolation — நீட்சி முறை

F

Fahrenheit scale — ஃபாரன்ஹீட் அளவீடு
Faraday — ஃபாரடே
Finite concentration — முடிவுள்ள செறிவுடைய கரைசல்
Finite positive — மிகை மதிப்பு
Force — விசை
Forward reaction — முன்னோக்கு வினை
Forward process — முன்னோக்குச் செயல்முறை
Free energy — விடுபடும் ஆற்றல்
Fugacity — நிலையின்மை
Function — சார்பலன்

G

Galaxy — அண்டம்
Galvanic cells — கால்வனிக் மின்கலங்கள்
Galvanometer — கால்வனோமீட்டர்
Gas scale — வாயு அளவீடு
Gibb's function — கிப்பின் சார்பலன்
Gram equivalent weight — ஒரு கிராம் சமமான எடை
Graphical integral — வரைபடத் தொகுப்பு

H

Half cells — அரை மின்கலங்கள்
Heat — வெப்பம்
Heat capacity — வெப்ப ஏற்புத்திறன்
Heat conduction — வெப்பக் கடத்தல்
Heat content — வெப்ப உள்ளுறை
Heat engines — வெப்ப எந்திரங்கள்
Heat radiation — வெப்பக் கதிர்வீச்சு
Heat reservoir — வெப்பத் தேக்கிகள்
Heat of combustion — எரிதல் வெப்பம்

Heat of dilution — நீர்த்தல் வெப்பம்
Heat of formation — உருவாதல் வெப்பம்
Heat of hydration — நீரேற்ற வெப்பம்
Heat of ionisation — அயனியாதல் வெப்பம்
Heat of neutralisation — நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்
Heat of oxidation — ஆக்சிஜனேற்ற வெப்பம்
Heat of reaction — வினை வெப்பம்
Heat of solution — கரைசல் வெப்பம்
Heat of vapourisation — ஆவியாதல் வெப்பம்
Helm-holtz free energy — ஹெல்ம் - ஹோல்ட்ஸ் விடுபடும் ஆற்றல்
Hess's law of constant heat summation — ஹெஸ்ஸின் மாறு வெப்பக் கூட்டல் விதி
Heterogeneous equilibrium — பலபடித்தான சமநிலை
Homogeneous reactions — ஒருபடித்தான வினைகள்
Hydrogen iodide synthesis — ஹைட்ரஜன் அயோடைடு தொகுப்பு
Hypothetical state — கரைபொருளின் கற்பித நிலை

I

Ice point — பனிப் புள்ளி
Ideal gas equation — நல்லியல் வாயுச் சமன்பாடு
Ideal gas — நல்லியல் வாயு
Idealised state — நல்லியல் நிலை
Ideal solutions — நல்லியல் கரைசல்கள்
Independent variables — சாரா மாறிகள்
Indeterminate form — முடியாத வடிவம்
Inequality of claussius — கிளாஷியஸின் சமத்துவ மின்மை
Infinitesimal amount — நுண் அளவு
Infinitesimally — கழி நுண் அளவுள்ள
Infinitesimal reversible change — கழிநுண் அளவு மீள் மாற்றம்
Infinitely dilute solution — ஈறில்லா நீர்ப்புக் கரைசல்
Infinity — முடிவிலி
Initial temperature — தொடக்க வெப்ப நிலை
Integral — தொகை
Integrals — தொகுப்புகள்
Integration constant — தொகுப்பு மாறிலி
Intensive properties — ஆழ்ந்த பண்புகள்

Intensive variables	—	ஆழ்ந்த மாறிகள்
Intercepts	—	வெட்டுத் துண்டங்கள்
Internal energy	—	அக ஆற்றல்
Internal pressure	—	அக அழுத்தம்
Internal structure	—	உள் அமைப்பு
Internal work	—	அகச் செயல்
Intrinsic energy	—	உள்ளீட்டு ஆற்றல்
Inversion	—	திருப்பம்
Inversion temperature	—	திரும்பு வெப்பநிலை
Ionisation	—	அயனியாதல்
Ionisation constant of water	—	நீரின் அயனியாதல் மாறிலி
Irreversible adiabatic change	—	மாறு வெப்ப மாற்றீடற்ற மாற்றம்
Irreversible cells	—	மீளா மின்கலங்கள்
Irreversible process	—	மீளாச் செயல்முறை
Isoenthalpy	—	மாறு என்தால்பி
Isoentropy process	—	என்ட்ரபி மாறு செயல்முறை
Isolated	—	தனித்த
Isolated system	—	தனித்த அமைப்பு
Isothermal compression	—	வெப்ப நிலை மாறுச் சுருக்கம்
Isothermal expansion	—	வெப்பநிலை மாறுப் பெருக்கம்
Isothermal process	—	மாறு வெப்பநிலை செயல் முறைகள்
Isothermal reversible cyclic process	—	வெப்பநிலை மாறு மீள்சுற்றுச் செயல்முறை
Isothermals	—	மாறு வெப்ப நிலைக் கோடுகள்

J

Joule-Thomson effect	—	ஜூல் - தாம்சன் விளைவு
Junction potential	—	சந்தி மின்னழுத்தம்

K

Kelvin-planck statement	—	கெல்வின்-பிளாங் கூற்று
Kelvin scale	—	கெல்வின் அளவீடு
Kinetic energy	—	இயக்க ஆற்றல்
Kirchoff's law	—	கிர்ச்சாஃப்பின் விதி

L

Latent heats — உள்ளுறை வெப்பங்கள்
Law of conservation of energy — ஆற்றலின் அழிவின்மை விதி
Law of Lavoisier and Laplace — லவாய்சியர் -லாப்பிளாஸ் விதி
Law of mass action — பொருண்மை தாக்க விதி
Layers — பாளங்கள்
Liquid helium — நீர்ம ஹீலியம்
Limiting values — எல்லை மதிப்புகள்
Limitations — இயலாமைகள்
Line integral — கோட்டுத் தொகுப்பு
Logarithm — மடக்கை
Logarithmic form — மடக்கை வடிவு

M

Magnetic dipoles — காந்த இருமுனையிகள்
Magnetic flux — காந்தப் பாயம்
Magnetic ordering — காந்த ஒழுங்கு
Magnitude — அளவு
Mass — பொருண்மை
Matter — பருப்பொருள்
Maximum — மீப்பெரும் அளவு
Maximum net work — மீப்பெரும் நிகரச் செயல்
Maximum pressure — மீப்பெரு அழுத்தம்
Maximum work — மீப்பெருஞ் செயல்
Mechanical equilibrium — எந்திரச் சமநிலை
Mechanical equivalent of heat — வெப்ப எந்திர ஆற்றல் சமானம்
Mechanism — வழிமுறை
Mercurous ions — பாதரச (I) அயனி
Metastable — உறுதியற்ற
Minimum — மீச்சிறு அளவு
Minus infinity — குறையளவு முடிவிலி
Molal activity co-efficient — மோலால் வினைவலிவு எண்
Molarity — மோலாரிட்டி
Molal boiling point elevation constant — மோலால் கொதிநிலை ஏற்ற மாறிலி

Molal freezing point depression	— மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வு
Molar enthalpy	— மோலார் வெப்ப உள்ளுறை
Molar heat capacity	— மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன்
Molar heat of vapourisation	— ஆவியாதலின் மோலால் வெப்பம்
Molar latent heat of evaporation	— ஆவியாதலின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பம்
Mole fraction	— மோல் பின்னம்
Mole fraction activity coefficient	— மோல் பின்னவினை வலிவு எண்
Molecular concentration	— மூலக்கூறுச் செறிவு

N

Negative	— குறை மதிப்பு, குறையளவு, எதிர்க் குறி
Negative deviation	— எதிர் விலக்கம்
Negative quantity	— குறையளவு
Nernst E.M.F. equation	— நர்ன்ஸ்ட் மின் இயக்கு விசைச் சமன்பாடு
Net change	— நிகர மாற்றம்
Net entropy change	— நிகர என்ட்ரபி மாற்றம்
Net heat	— நிகர வெப்பம்
Net mass	— நிகரப் பொருண்மை
Net work	— நிகரச் செயல்
Non electrolyte	— மின் பகாப் பொருள்
Non polar	— முனைப்பில்லாத
Normal hydrogen electrode	— திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்வாய்
Normal pressure	— திட்ட அழுத்தம்

O

Open system	— திறந்த அமைப்பு
Otto engines	— ஆட்டோ எந்திரங்கள்
Origin	— தோற்றம்
Osmotic pressure	— சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்
Orifice	— நுண் துளை
Oxidation potential	— ஆக்ஸிஜனேற்ற மின் அழுத்தம்

Oxidation - reduction potential — ஆக்ஸிஜனேற்ற குறைப்பு விணை

P

Paddle wheels — துடுப்புச் சக்கரங்கள்
Parabolic curve — அதிபரவளை
Parameters — துணை அலகுகள்
Partial derivative — பகுதி வகைகெழு
Partial molar entropy — பகுதி மோலார் என்ட்ரபி
Partial molar heat content — பகுதி மோலார் வெப்ப உள்ளுறை
Partial molar volume — பகுதி மோலார் பருமன்
Partial pressure — பகுதி அழுத்தம்
Partition co-efficient — பங்கீட்டுக் குணகம்
Path — தடம்
Percent — விழுக்காடு
Perfect differential — நிறை நுண்ணெண்
Perpetual motion of the second kind — நித்திய இயக்கம்
Phase — நிலைமை
Phase changes — நிலைமை மாற்றங்கள்
Physics — இயற்பியல்
Physical change — இயற்பியல் மாற்றம்
Physical scale — இயற்பியல் அளவீடு
Piston — பிஸ்டன்
Positive — மிகை மதிப்பு
Positive — நேர்க் குறி
Positive deviation — நேர் விலக்கம்
Positive quantity — மிகை அளவு
Positive value — மிகை மதிப்பு
Potential — மின் அழுத்தம்
Potential energy — நிலையாற்றல்
Potentiometer — மின்னழுத்தமானி
Potentiometer cell — மின்னழுத்தமானி மின்கலம்
Power — திறன்
Power cycle — திறன் சுற்று
Practical science — பயன்முறை அறிவியல்
Predictions — கட்டியங்கள்
Pressure co-efficient — அழுத்தக் குணகம்

Pressure range — அழுத்த வீச்சு
Pressure-volume type — அழுத்தம் பருமன் வகை
Primary points — முதன்மைப் புள்ளிகள்
Products — விளைப் பொருள்கள்
Proportionality constant — விகித மாறிலி
Pulley — கப்பி
Pump — பம்பு

Q

Quadratic equation — இருபடிச் சமன்பாடு
Quantitative relation — அளவியல் தொடர்பு
Quantity — அளவு
Quinhydrone electrode — க்வின்ஹைட்ரோன் மின்வாய்

R

Randomness — முறைகேடான இயக்கம்
Range of composition — இயைபு வீச்சு
Rankine cycle — ரான்கைன் சுற்று
Rate — வீதம்
Rate constant — வேக மாறிலி
Rate of change — மாற்றத்தின் வீதம்
Ratios — விகிதங்கள்
Reactants — வினைபடு பொருள்கள்
Real gases — இயல்பு வாயுக்கள்
Reduction potential — குறைப்பு மின் அழுத்தம்
Reference electrode — ஒப்பீட்டு மின்வாய்
Reference state — குறியீட்டு நிலை
Reference state — பார்வை நிலை
Reference temperature — குறியீட்டு வெப்பநிலை
Refractive index — ஒளிவிலகல் எண்
Refrigeration cycle — குளிர் பதனேற்றுச் சுற்று
Relative expansion — ஒப்புப் பெருக்கம்
Relative fugacity — ஒப்பு நிலையின்மை
Relative lowering of vapour pressure — ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைப்பு
Relative values — ஒப்பு மதிப்புகள்
Reservoir (heat) — வெப்பத் தேக்கி

Resistance	— மின்தடை
Resonance energy	— உடனிசைவு ஆற்றல்
Resonating structures	— உடனிசைவு அமைப்புகள்
Reverse reaction	— பின்னோக்கு வினை
Reversible adiabatic processes	— வெப்ப மாற்றீடற்ற மீள் செயல்முறைகள்
Reversible cells	— மீள் மின்கலங்கள்
Reversible cycle	— மீள் சுற்று
Reversible cyclic process	— மீள் சுற்றுச் செயல்முறை
Reversible process	— மீள் செயல்முறை
Rhombic sulphur	— சாய் சதுர கந்தகம்
Rotational motion	— சுழல் இயக்கம்

S

Salt bridge	— உப்பு இணைப்பு
Scalar quantity	— எண் கணியம்
Scale	— அளவீடு
Secondary points	— துணைப் புள்ளிகள்
Semi permeable membrane	— ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு
Single valued function	— ஒரு மதிப்புடைச் சார்பு
Single valued quantity	— ஒரு மதிப்புடை அளவு
Sign	— குறியீடு
Sink	— வெப்ப வாங்கி
Slope	— சாய்வு
Solid state physical theories	— திண்மை நிலை இயற்பியல் கொள்கைகள்
Solute	— கரைபொருள்
Source	— வெப்ப மூலம்
Space	— வெளி
Specific heats	— வெப்ப எண்கள்
Specific value	— நியம அளவு
Spectroscopic data	— நிறமாலை அளவீடுகள்
Spontaneous process	— தன்னியலார்ந்த செயல் முறைகள்
Stable phase	— நிலைத்த நிலைமை
Standard electrode potential	— படித்தர மின்வாய் மின் அழுத்தம்
Standard electromotive force	— படித்தர மின் இயக்கு விசை

Standard free energy change — படித்தர விடுபடும் ஆற்றல் மாற்றம்
Standard hydrogen electrode — படித்தர ஹைட்ரஜன் மின்வாய்
Standard oxidation potential — படித்தர ஆக்ஸிஜனேற்ற மின் அழுத்தம்
Standard reduction potential — படித்தர குறைப்பு மின் அழுத்தம்
Standard single electrode potential — தனித்த மின்வாயின் படித்தர மின் அழுத்தம்
Standard state — படித்தர நிலை
Standard reference temperature — திட்டக் குறியீட்டு வெப்ப நிலை
State — நிலை
State variables — நிலையின் மாறிலிகள்
Statistical thermodynamics — புள்ளி வெப்ப இயக்கவியல்
Steam engine — நீராவி எந்திரம்
Steam point — நீராவிப் புள்ளி
Strong acid — வீரியமிக்க அமிலம்
Strong base — வீரியமிக்க காரம்
Strong electrolytes — வீரியமிக்க மின் பகுளிகள்
Subscript — கீழ்க்குறி
Substance — பொருள்
Super heated steam — அதிவெப்ப நீராவி
Surrounding — சூழல்
Swept out — தூர்த்துத் தடவப்பட்ட
Synthesis — தொகுப்பு
System — அமைப்பு

T

Tangent — தொடுகோடு
Temperature — வெப்ப நிலை
Temperature co-efficient — வெப்பக் குணகம்
Temperature co-efficient of free energy — விடுபடும் ஆற்றலின் வெப்ப நிலைக் குணகம்
Temperature co-efficient of work function — வெளியேற்று ஆற்றலின் வெப்ப நிலைக் குணகம்
Temperature entropy diagrams — வெப்பநிலை என்ட்ரபி வரை படங்கள்

Temperature range	—	வெப்பநிலை வீச்சு
Tendency	—	இயற்சாய்வு
Thermal equilibrium	—	வெப்பச் சமநிலை
Thermodynamic engine	—	வெப்ப இயக்க எந்திரம்
Thermodynamic equation of state	—	வெப்ப இயக்கச் சமன்பாடு
Thermodynamic functions	—	வெப்ப இயக்க சார்பலன்கள்
Thermodynamic properties	—	வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகள்
Thermodynamic probability	—	வெப்ப இயக்க நிகழ்ச்சித் தகவு
Thermodynamic state	—	வெப்ப இயக்க நிலை
Thermometer	—	வெப்ப நிலைமானி
Toroidal ring	—	சுருள் வட்டம்
Translational motion	—	நேர்ப் பெயர்ச்சி இயக்கம்
Turbine	—	டர்பைன்
Two component system	—	இரண்டு பகுதிப் பொருள்கள் உள்ள அமைப்பு

U

Unavailable energy	—	கிடைக்கா ஆற்றல்
Unity	—	ஒன்று
Universe	—	பேரண்டம்

V

Value	—	மதிப்பு
Vapour	—	ஆவி
Vapour pressure	—	ஆவி அழுத்தங்கள்
Variables	—	மாறிகள்
Vibrational motion	—	அதிர்வு இயக்கம்
Viscosity	—	பாகியல்
Volume	—	பருமன்
Volume co-efficient	—	பருமக் குணகம்
Volume co-efficient of work function	—	வெளியேற்று ஆற்றலின் பருமக் குணகம்
Volta cell	—	வோல்டா மின்கலம்
Voltage	—	மின் அழுத்தம்
Volt-coulomb	—	வோல்ட் - கூலம்

W

Water vapour — நீரின் ஆவி
Weak acid — வீரியம் குறைந்த அமிலம்
Weak base — வீரியம் குறைந்த காரம்
Weston cadmium cell — வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலம்
Wind mill — காற்று இயந்திரம்
Work — செயல்
Work function — வெளியேற்று ஆற்றல்

Z

Zero — சுன்னம்
Zero magnetic field — சுன்ன காந்தப் புலம்
Zero pressure — சுன்ன அழுத்தம்