

## வெப்பஇயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி (SECOND LAW OF THERMODYNAMICS)

முதல் விதியின் வரம்பும் இரண்டாம் விதியின் தேவையும் (Limitations of First law and the need for the Second law)

வெப்பஇயக்கவியலின் முதல் விதிப்படி, ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகையாக மாற்ற முடிந்தபோதிலும், ஆற்றலை ஆக்கவோ அழிக்கவோ முடியாது. அதாவது, ஒரு வகை ஆற்றல் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு உருவாகும்போது, மற்றொரு வகை ஆற்றல், அதே அளவிற்கு பயன்படுத்தப்பட்டிருக்கும். ஆனால், ஒரு மாற்றம் நிகழ்வதின் சாத்தியம், திகழும் அளவு, திசை ஆகியற்றை முதல் விதி கூறுவதில்லை.

எடுத்துக்காட்டுகள் -

- 1) A, B ஆகிய இரண்டு பொருட்களை (bodies) ஒன்றோடொன்று தொடர்புபடுத்திவைக்கும்போது, அவற்றிற்கிடையே வெப்பஆற்றல் பரிமாற்றம் நிகழ்வதாக வைத்துக்கொள்வோம். இப்பொழுது பொருள் A, q ஜூல் வெப்ப ஆற்றலை இழந்தால், சரியாக q ஜூல் வெப்ப ஆற்றலை பொருள் B பெறும் (அல்லது) A-யானது q ஜூல் ஆற்றலைப் பெற்றால், சரியாக q ஜூல் வெப்ப ஆற்றலை B இழக்கும் என்று முதல் விதி கூறுகிறது. ஆனால், வெப்ப ஆற்றலை பெறுவது அல்லது இழப்பது A-யா அல்லது B - யா என்பதைக் கூறுவதில்லை. வெப்பம் செல்லும் திசையை அறிவதற்கு A, B ஆகிய இரண்டின் வெப்பநிலைகளையும் தெரிந்திருக்கவேண்டியுள்ளது. ஏனெனில், உயர் வெப்பநிலையிலிருந்து தாழ் வெப்பநிலைக்கு வெப்பம் தானாகவே செல்வது, இயற்கை நியதியாகும்.
- 2) நீர் தானாகவே மலை மீது செல்லுமா? செல்லாதா? என்பதைப் பற்றி முதல் விதி கூறுவதில்லை. ஆனால், இச்செயல் வெப்பத்தை எடுத்துக்கொள்ளாமல் நிகழ்ந்தால், புவிசர்ப்பு விசைக்கு எதிராக செய்யப்பட்ட வேலையின் அளவிற்கு சமமான ஆற்றல் இழப்பு (அதாவது, வெப்பநிலை குறைவு) இருக்கும் என்று மட்டுமே முதல் விதி கூறுகிறது.
- 3)  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$  என்ற சமநிலை வினையை எடுத்துக் கொள்வோம்.  $PCl_5$  சிதைவடையும்போது, Z ஜூல் வெப்பம் வெளிப்படலாம்,  $PCl_3 + Cl_2$  இணையும் வினையின்போது சரியாக Z

ஜூல் வெப்பம் எடுத்துக்கொள்ளப்படும் என முதல் விதி கூறுகிறது. ஆனால்,  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  மற்றும்  $Cl_2$  உள்ள கலவையில், வினை நடைபெறும் திசையைக் கூறுவதில்லை. இதனை அறிய வினையின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு தெரிய வேண்டியுள்ளது.

- 4) வெப்ப ஆற்றலை வேலையாக மாற்றும்போது, கிடைக்கும் வேலையின் அளவு, உறிஞ்சப்படும் வெப்ப ஆற்றலுக்குச் சமமாக இருக்கும் என முதல் விதி கூறுகிறது. ஆனால், எந்த சூழ்நிலையில் இந்த மாற்றம் சாத்தியம் என்பதை கூறுவதில்லை. எந்தவொரு வெப்பநிலையிலும் அமைப்பு அல்லது சுற்றுப்புறத்தில் சில மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாமல், எடுத்துக்கொண்ட வெப்பம் முழுவதையும் வேலையாக மாற்ற முடியாது என்பது அனுபவத்தில் அறியப்பட்டதாகும்.

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து ஒரு வேதி அல்லது இயற்பு செயல் நடைபெறும் திசை மற்றும் அளவை அறிந்துகொள்வதற்கு முதல் விதி உதவ்வதில்லை என்பது தெளிவாகிறது. எனவேதான், இரண்டாம் விதி தேவைப்படுகிறது.

### இரண்டாம் விதியின் கூற்றுக்கள் (Statements of Second law)

வெப்பஇயக்கவியலின் முதல் விதியைப் போலவே, இரண்டாம் விதியும் அனுபவத்தின் மூலம் அறியப்பட்டதாகும். பல்வேறு அறிவியல் அறிஞர்கள் தங்களது அனுபவத்தின் அடிப்படையில், பல்வேறு வழிகளில் இவ்விதியைக் கூறியுள்ளனர். அவற்றுள் சில கூற்றுக்கள் இங்கு தரப்பட்டுள்ளன.

- 1) சுற்றுப்புறத்தில் எந்தவொரு மாற்றத்தையும் ஏற்படுத்தாமல், உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம் முழுவதையும் வேலையாக மாற்றும், ஒரு சுற்று முறையில் செயல்படும் இயந்திரத்தை தயாரிக்க இயலாது.

– பிளாங்க்

- 2) சுற்றுமுறையில் செயல்படும் ஒரு இயந்திரம் தன்மீது வேலை செய்யப்படாதவரை, தாழ் வெப்பநிலைப் பகுதியிலிருந்து உயர் வெப்பநிலை பகுதிக்கு வெப்பத்தை மாற்ற இயலாது.

– கிளாசியஸ்

- 3) தன்னிச்சையாக, இயல்பாக நடைபெறும் அனைத்து இயற்கை செயல்பாடுகளும் சமநிலையை நோக்கியே செயல்படும்.

– தாம்சன்

- 4) அண்டத்தில் கிடைக்கக்கூடிய ஆற்றல் முழுவதும், ஒழுங்கற்ற ஆற்றல் அமைப்பாகிய வெப்பமாக மாறிக் கொண்டேயிருப்பதால், தொடர்ந்து குறைந்துகொண்டே இருக்கின்றது.

- 5) அமைப்பின் மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைக்கும் கீழாக ஒரு பெருகளை குளிர்வித்து வேலையைப் பெற இயலாது.



- 6) இயல்பாக நிகழும் அனைத்து வினைகளும் மீளாத்தன்மை கொண்டவை.
- 7) மீள் செயல்முறையின்போது, அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறத்தின் மொத்த என்ட்ரோபி மாறாது. ஆனால், மீளாச் செயல்முறையில் அதிகமாகிறது.
- 8) மீள் செயல்முறையில், அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறத்தின் மொத்த கட்டிலா ஆற்றல் அல்லது பயனுறு ஆற்றல் மாறுவதில்லை. ஆனால், மீளாச் செயல்முறையில் குறைகிறது.

### தன்னிச்சை, இயல்பான செயல்முறைகள் (Spontaneous Processes)

வெளி உதவி எதுவுமின்றி தானாகவே நடைபெறும் செயல்முறைகள், தன்னிச்சை செயல்முறைகள் அல்லது இயற்கை செயல்முறைகள் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பந்து மேடான பகுதியிலிருந்து தாழ்வான பகுதிக்குத் தானாகவே உருண்டுவருவது தன்னிச்சை செயல்பாடாகும். ஆனால், பந்தை தாழ்வான பகுதியிலிருந்து மேடான பகுதிக்கு கொண்டுச் செல்ல, பந்தின்மீது வேலை செய்யப்படவேண்டியுள்ளது.

பிற எடுத்துக்காட்டுகள் -

- 1) மேடான பகுதியிலிருந்து தாழ்வான பகுதிக்கு நீர் பாய்வது
- 2) சூடான பகுதியிலிருந்து, குளிர்ந்த பகுதிக்கு வெப்பம் பாய்வது
- 3) அதிக மின்னழுத்த பகுதியிலிருந்து, குறைந்த மின்னழுத்தப் பகுதிக்கு மின்னோட்டம் செல்வது.
- 4) அதிக அடர்வு கரைசலிலிருந்து, குறைந்த அடர்வு கரைசலுக்கு கரைபொருள் விரவுவது.
- 5) அதிக அழுத்தப் பகுதியிலிருந்து குறைந்த அழுத்தப் பகுதிக்கு வாயு விரிவடைவது.
- 6) வாயுக்களைக் கலந்தால், வாயுக்கலவை தோன்றுவது.

தன்னிச்சை செயல்பாடுகள் பின்வரும் நிபந்தனைகளைக் கொண்டிருக்கும். தன்னிச்சை செயல்பாடு -

1) ஒரு திசையில் மட்டுமே நிகழும்.

2) எந்த வேகத்திலும் நிகழலாம்.

3) மீளாச் செயல்பாடாகும்.

4) சமநிலையை நோக்கியே செல்லும்

5) அமைப்பு சமநிலையை அடைந்தபின், தொடராது.

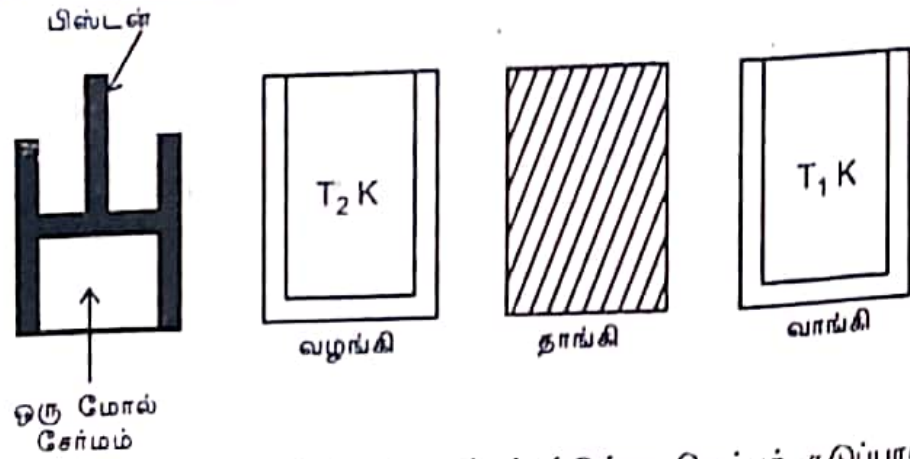
6) நிகழும்போது அக ஆற்றல் அல்லது என்டால்பி குறைகிறது. அதாவது, வெப்பம் உமிழ் செயல்பாடுகள், தன்னிச்சையாகவே நடைபெறுகின்றன.

Criteria for Spontaneity

## கார்னாட் சுற்று (Carnot Cycle)

ஒரு அமைப்பு சில மாற்றங்களுக்குப்பின், ஆரம்பநிலைக்கே வந்தால், அச்செயல்பாடு, சுற்றுச் செயல்பாடு எனப்படும்.

மீள் தன்மையுடன் செயல்படும் ஒரு சுற்றுச் செயல்முறையில் வெப்பத்தை வேலையாக மாற்றினால், அதிகபட்ச வெப்பத்தை வேலையாக மாற்ற இயலும் என்பதை கார்னாட் என்ற பிரெஞ்சு பொறியியலார் 1824 ல் கண்டறிந்தார். இது கார்னாட் சுற்று எனப்படும். இச்சுற்றின் அடிப்படையில் செயல்படும் சுற்றித இயந்திரம் கார்னாட் இயந்திரம் (Carnot Engine) எனப்படும். இதன் அமைப்பு பின்வரும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



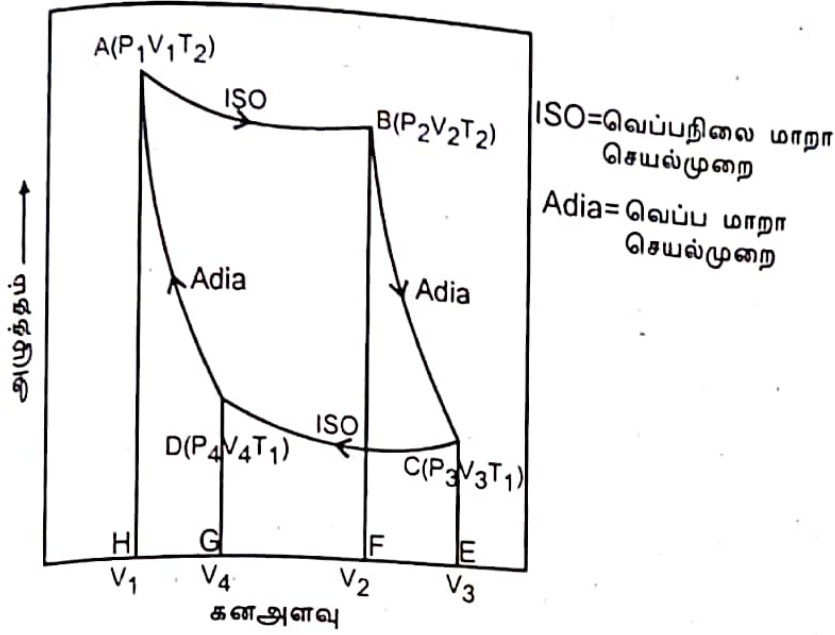
உராயவற்ற பிஸ்டன் தண்டு பொருத்தப்பட்டுள்ள, வெப்பத் தடுப்பான் உறை கொண்ட உருளையே (Cylinder) கார்னாட் இயந்திரம் எனப்படும். உருளையில் 1 மோல் சீர்மை வாயு (இலட்சிய வாயு, கொள்கை வாயு, குறிக்கோள் நிலை வாயு) எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு  $T_1, T_2$  ஆகிய இரு வேறு வெப்பநிலைகளில் ( $T_2 > T_1$ ) உள்ள வெப்ப வங்கிகளுடன் தொடர்பு படுத்தப்படுகின்றது. வாயு பின்வரும் நான்கு செயல்பாடுகளுக்கு உட்படுத்தப்படுகின்றது.

### I. வெப்பநிலை மாறா விரிவாக்கம் (Isothermal Expansion)

உருளையிலிருந்து வெப்பத் தடுப்பானை நீக்கிவிட்டு,  $T_2$  என்ற உயர் வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்ப வங்கியுடன் (வழங்கி, Source) உருளை தொடர்பு கொள்ளச் செய்யப்படுகிறது. இப்பொழுது, அமைப்பு வழங்கியிலிருந்து  $Q_2$  வெப்பத்தை எடுத்துக்கொண்டு, வெப்பநிலை மாறா வகையில், மீள் தன்மையுடன்,  $V_1$  கனஅளவிலிருந்து  $V_2$  கனஅளவிற்கு விரிவடையச் செய்யப்படுகிறது. அமைப்பு செய்யும் வேலை,

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT_2 \frac{dV}{V} \quad \left[ \because P = \frac{RT_2}{V} \right]$$

$$W_1 = RT_2 / n \frac{V_2}{V_1} \quad \dots (1)$$



வெப்பநிலை மாறா செயல்பாட்டில்,  $\Delta E = 0$ . எனவே, முதலாம் விதியின் கணித வடிவத்தின்படி ( $\Delta E = q - w$ )

$$W_1 = q_2$$

$$\text{i.e., } q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots (2)$$

## II. வெப்பம் மாறா விரிவாக்கம் (Adiabatic Expansion)

உருளைக்கு வெப்பத் தடுப்பான் பொருத்தப்படுகிறது. இப்பொழுது அமைப்பு வெப்பம் மாறா வகையில் மீள்தன்மையில், கனஅளவு,  $V_2$  லிருந்து  $V_3$  க்கு விரிவடைகிறது. வெப்பநிலை  $T_2$  லிருந்து  $T_1$  க்கு குறைகிறது. அமைப்பு செய்த வேலை,

$$\begin{aligned} W_2 &= - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT = -C_v (T_1 - T_2) \\ &= C_v (T_2 - T_1) \quad \dots (3) \end{aligned}$$

## III. வெப்பநிலை மாறா இறுக்கம் (Isothermal Compression)

உருளையிலிருந்து வெப்பத் தடுப்பானை நீக்கிவிட்டு  $T_1$  தாழ் வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்ப வங்கியுடன் (வாங்கி, sink) உருளை தொடர்பு கொள்ளச் செய்யப்படுகிறது. இப்பொழுது, அமைப்பு வெப்பநிலை மாறா வகையில், மீள் தன்மையில் கனஅளவு  $V_3$  லிருந்து  $V_4$  க்கு இறுக்கப்படுகிறது. அமைப்பின்மீது செய்யப்பட்ட வேலை.



$$\begin{aligned}
 W_3 &= RT_1 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} \\
 &= RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \dots (4)
 \end{aligned}$$

அமைப்பின் மீது வேலை செய்யப்பட்டதால், சம அளவு வெப்பம் ( $q_1$ ) வெப்ப வாங்கிக்கு வழங்கப்படுகிறது. அதாவது,

$$-q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \dots (5)$$

#### IV. வெப்பம் மாறா இறுக்கம் (Adiabatic Compression)

உருளைக்கு வெப்பத் தடுப்பான் பொருத்தப்படுகிறது. இப்பொழுது அமைப்பு வெப்பம் மாறாவகையில், மீள்தன்மையில், கன அளவு  $V_4$  லிருந்து ஆரம்ப கன அளவு  $V_1$  க்கு இறுக்கப்படுகிறது. இப்பொழுது வெப்பநிலை  $T_1$  லிருந்து  $T_2$  க்கு உயருகிறது.

அமைப்பின்மீது செய்யப்பட்ட வேலை,

$$\begin{aligned}
 W_4 &= - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \\
 &= - C_v (T_2 - T_1) \quad \dots (6)
 \end{aligned}$$

மேற்கண்ட நான்கு செயல்பாடுகளின் முடிவில், அமைப்பு ஆரம்பநிலைக்கே வந்துவிட்டது. இச்சுற்று செயல்பாட்டில் செய்த மொத்த வேலை,

$$\begin{aligned}
 W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\
 &= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v (T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} - C_v (T_2 - T_1) \\
 &= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \dots (7)
 \end{aligned}$$

உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்

$$q = q_2 + (-q_1)$$

$$q = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{அல்லது, } q = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad \dots(8)$$

கற்றுச் செயல்பாட்டில்  $\Delta U = 0$  எனவே, முதலாம் விதி,  $\Delta U = q + W$   
 என்படி  $W = q$  என உள்ளது.

வெப்பம் மாறாக்கோடு BC-ல் ( $T_2, V_2$ ) மற்றும் ( $T_1, V_3$ ) புள்ளிகளும்,  
 AD-ல் ( $T_2, V_1$ ) மற்றும் ( $T_1, V_4$ ) புள்ளிகளும் அமைந்துள்ளதால்,

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1} \quad \dots(9)$$

$$\text{மற்றும், } T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1} \quad \dots(10)$$

$$(9) \div (10) \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

இம்மதிப்பை சமன்பாடு (8) ல் பிரதியிட

$$\begin{aligned} W = q &= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(11) \end{aligned}$$

கார்னாட் சுற்றின் திறன் (Efficiency of Carnot Cycle)

கார்னாட் சுற்று அல்லது வெப்ப இயந்திரத்தின் திறன் ( $\eta$ ) என்பது  
 இயந்திரம் செய்த வேலைக்கும், உயர் வெப்பநிலையில் உறிஞ்சப்பட்ட  
 வெப்பத்திற்கும் இடையிலான விகிதமாகும்.

$$\eta = \frac{\text{இயந்திரம் செய்த வேலை}}{\text{உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்}} = \frac{W}{q_2} \quad \dots(12)$$

சமன்பாடுகள் (2) மற்றும் (11) லிருந்து,  $q_2$  மற்றும்  $W$  மதிப்புகளைப்  
 பிரதியிட

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{R(T_2 - T_1) \ln V_2/V_1}{RT_2 \ln V_2/V_1} \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \dots(13) \end{aligned}$$

மேலும், ஒரு சுற்றுச் செயல்பாட்டில்

உறிஞ்சப்பட்ட நிகர வெப்பம் = செய்த நிகரவேலை

$$(q_2 - q_1) = W$$

$$\eta = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \quad \dots (14)$$

சமன்பாடுகள் (13) மற்றும் (14) லிருந்து

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \quad \dots (15)$$

சமன்பாடு (15) லிருந்து வெப்பநிலை  $T_1 = 0 \text{ K}$  என இருக்கும்போதுதான்,  $\eta = 1$  என இருக்கும். ஆனால்,  $T_1$  என்பது  $0 \text{ K}$  என இருக்கமுடியாது. ஏனெனில்,  $0 \text{ K}$  அடைய இயலாததாகும். ஆதலால், கார்னாட் இயந்திரத்தின் திறன் எப்போதும் ஒன்றைவிடக் குறைவாகவேத்தான் இருக்கும்.

### மாதிரிக் கணக்குகள்

- 1) நீரின் உறை நிலை மற்றும் கொதி நிலைகளுக்கு இடையில் செயல்புரியும் வெப்ப இயந்திரத்தின் திறனைக் கணக்கிடுக.

$$\text{திறன், } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$T_2 = \text{நீரின் கொதி நிலை } 100^\circ \text{C} = 373 \text{ K}$$

$$T_1 = \text{நீரின் உறை நிலை } 0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{373 - 273}{373} = \frac{100}{373} = 0.268$$

- 2)  $400 \text{ K}$  மற்றும்  $300 \text{ K}$  வெப்பநிலைகளுக்கிடையே செயல்படும் கார்னாட் இயந்திரம் உயர் வெப்பநிலை வங்கியிலிருந்து  $800$  ஜூல் வெப்பத்தை எடுத்துக்கொள்கிறது. திறன், செய்த வேலை மற்றும் திருப்பிக் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

$$\text{திறன், } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{\text{செய்த வேலை}}{\text{உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்}}$$

$$T_2 = 400 \text{ K}; T_1 = 300 \text{ K}; \text{ உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்} = 800 \text{ ஜூல்}$$

$$\therefore \eta = \frac{400 - 300}{400} = 0.25$$



$$\begin{aligned} \text{செய்த வேலை} &= \text{உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்} \times \eta \\ &= 800 \times 0.25 = 200 \text{ ஜூல்} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{திருப்பிக்கொடுக்கப்பட்ட வெப்பம்} = 800 - 200 = 600 \text{ ஜூல்}$$

### பயிற்சிக் கணக்குகள்

- 1) 10% திறன் கொண்ட வெப்ப இயந்திரத்தில்  $T_2$ -ன் எவ்வளவு சதவீதத்தில்  $T_1$  உள்ளது?  $T_2 > T_1$  எனக் கொள்க.

$$\text{விடை. : } \frac{T_1}{T_2} = \frac{90}{100}$$

- 2) ஒரு கார்னாட் இயந்திரம் a) 500 K, 100 K வெப்பநிலைகளுக்கிடையே வெப்ப இயந்திரமாக செயல்படும்போது b) குளிர்சாதன இயந்திரமாக செயல்படும்போது உள்ள திறன்களைக் கணக்கிடுக.

$$\text{விடை : a) } \eta = 0.8 \quad \text{b) } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 4$$

- 3) 273 K மற்றும் 373 K வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே வேலை செய்யும் வெப்ப இயந்திரம் உயர் வெப்பநிலை தேக்கத்திலிருந்து 837.3 ஜூல் வெப்பத்தை எடுத்துக்கொள்கிறது. a) செய்த வேலை b) திருப்பிக் கொடுத்த வெப்பம் b) திறன் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

$$\text{விடை : (a) } 224.6 \text{ ஜூல்} \quad \text{b) } 612.7 \text{ ஜூல்} \quad \text{c) } 0.268$$

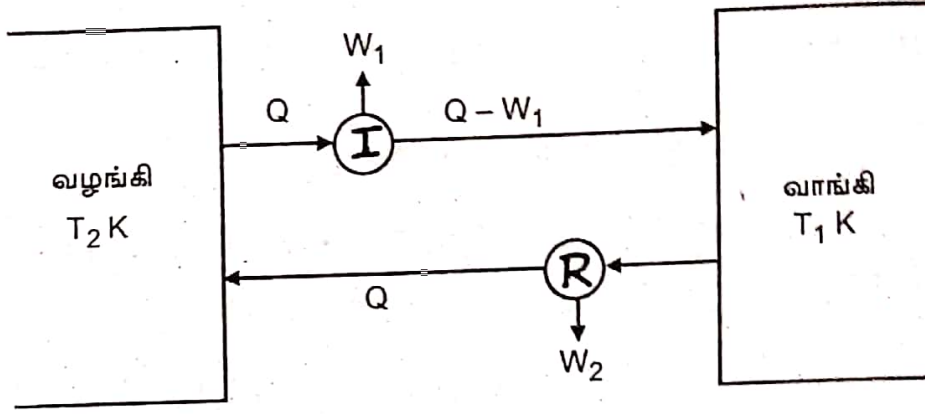
### கார்னாட் தேற்றம் (Carnot Theorem)

1824-ல் கார்னாட் என்ற அறிஞர் பின்வரும் தேற்றத்தைத் தந்தார் -

- குறிப்பிட்ட வெப்ப வழங்கி மற்றும் வாங்கிகளிடையே செயல்படும் எந்தவொரு வெப்ப இயந்திரமும், மீள்தன்மையில் செயல்படும் வெப்ப இயந்திரத்தைவிட அதிக திறன் பெற்றிருக்க முடியாது.
- குறிப்பிட்ட வெப்ப வழங்கி மற்றும் வாங்கிகளிடையே செயல்படும் அனைத்து மீள்தன்மை இயந்திரங்களும் சம திறன்களையே கொண்டிருக்கும்.

விளக்கம்

(i) வெப்ப வழங்கி  $T_2$  மற்றும் வாங்கி  $T_1$  (ஆகிய வெப்பநிலைகளுக்கு) இடையே மீள்தன்மை வெப்ப இயந்திரம் R மற்றும் மீளாதன்மை வெப்ப இயந்திரம் I செயல்படுவதாகக் கருதுவோம். I-ன் திறன்  $\eta_I$ , R-ன் திறன்  $\eta_R$  எனவும் வைத்துக்கொள்வோம். அதாவது வழங்கியிலிருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம், சமமாக இருந்தாலும், R-ஐக் காட்டிலும், I அதிக வேலை செய்கிறது.



இயந்திரம், I

$$\begin{aligned} \text{வழங்கியிலிருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம்} &= QJ \\ \text{செய்த வேலை} &= W_1 J \\ \text{வாங்கிக்கு கொடுக்கப்பட்ட வெப்பம்} &= (Q - W_1)J \end{aligned}$$

இயந்திரம், R

$$\begin{aligned} \text{வழங்கியிலிருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம்} &= QJ \\ \text{செய்த வேலை} &= W_2 J \\ \therefore \text{வாங்கிக்கு கொடுக்கப்பட்ட வெப்பம்} &= (Q - W_2)J \end{aligned}$$

$W_1 > W_2$  ஆதலால்,  $(Q - W_2) > (Q - W_1)$  ஆகும்.

ஒரு சுற்று செயல்பாட்டை எடுத்துக்கொள்வோம். -

I, முன்னோக்கிய செயலையும், R- பின்னோக்கிய செயலையும் செய்வதாக வைத்துக்கொள்வோம். I, வழங்கியிலிருந்து Q வெப்பத்தை எடுத்துக்கொண்டு,  $W_1$  வேலை செய்து விட்டு,  $(Q - W_1)$  வெப்பத்தை வாங்கிக்கு கொடுக்கிறது.

R, வாங்கியிலிருந்து  $(Q - W_2)$  வெப்பத்தை எடுத்துக்கொள்கிறது.  $W_2$  அளவு வேலை அதன்மீது செய்யப்படுவதால், Q வெப்பத்தை வழங்கிக்கு கொடுக்கிறது. இந்த சுற்றுச் செயல்பாட்டில், வழங்கிக்கு வெப்ப இழப்பு ஏதுமில்லை. ஆனால், வாங்கியின்  $[(Q - W_2) - (Q - W_1)]$  அளவு வெப்பம்,  $(W_1 - W_2)$  வேலையாக மாற்றப்பட்டுள்ளது. அதாவது, தாழ் வெப்பநிலை வாங்கியிலிருந்து பெறப்பட்ட வெப்பம் முழுமையாக வேலையாக மாற்றப்பட்டுள்ளது. இது இரண்டாம் விதிக்கு எதிரான முடிவாகும். எனவே, I-ன் திறன், R-ன் திறனைவிட அதிகமாக இருக்க முடியாது.

(ii) வெப்ப வழங்கி  $T_2$  மற்றும் வாங்கி  $T_1$  இடையே இரண்டு மீள் தண்மை இயந்திரங்கள்  $R_1$  மற்றும்  $R_2$  செயல்படுவதாக



வைத்துக்கொள்வோம்.  $R_1$  ன் திறன்,  $R_2$  ன் திறனை விட அதிகம் என வைத்துக் கொள்வோம். அதாவது,  $R_1$  செய்யும் வேலை,  $R_2$  செய்யும் வேலையை ( $W_2$ ) விட அதிகமாக இருக்கும்.

சுற்று செயல்பாட்டில்  $R_1$  முன்னோக்கியும்,  $R_2$  பின்னோக்கியும் செயல்படுவதாக வைத்துக்கொள்வோம்.  $R_1$  வழங்கியிலிருந்து  $O$  வெப்பத்தை எடுத்துக்கொண்டு,  $W_1$  வேலையை செய்துவிட்டு,  $(O - W_1)$  வெப்பத்தை வாங்கிக்குக் கொடுக்கிறது.  $R_2$  வாங்கியிலிருந்து  $(O - W_2)$  வெப்பத்தை பெறுகிறது. அதன்மீது  $W_2$  வேலை செய்யப்படுவதால்,  $O$  வெப்பத்தை வழங்கிக்கு கொடுக்கிறது. இச்சுற்று செயல்பாட்டின்போது வழங்கியின் வெப்பத்தில் மாற்றமில்லை. ஆனால், வாங்கியிலிருந்து பெறப்பட்ட  $[(O - W_2) - (O - W_1)]$  வெப்பம்,  $(W_1 - W_2)$  வேலை செய்யப் பயன்பட்டுள்ளது. இது இரண்டாம் விதிக்கு எதிரானது. எனவே,  $R_1$  ன் திறன்,  $R_2$  ன் திறனை விட அதிகமாக இருக்க முடியாது. இதேபோல,  $R_2$  ன் திறனும்,  $R_1$  ன் திறனைவிட அதிகமாக இருக்க முடியாது. ஆகவே,  $R_1$  மற்றும்  $R_2$  ன் திறன்கள் சமமாகவே இருக்கவேண்டும்.

### வெப்பஇயக்கவியல் வெப்பநிலை அளவுகோல் (Thermodynamic scale of Temperature)

சாதாரண வெப்பநிலைமானி அதில் பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் வெப்ப விரிவு, மின்தடை போன்ற இயற்பியல் பண்பைச் சார்ந்ததாகும். 1894ல் கெல்வின், பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் தன்மையையும், பண்பையும் சார்ந்திராத ஒரு வெப்பநிலை அளவுகோலை உருவாக்கினார். இது வெப்ப இயக்கவியல் (அல்லது) கெல்வின் (அல்லது) தனி வெப்பநிலை அளவுகோல் எனப்படும்.

கார்னாட் தேற்றத்தின்படி, ஒரு மீள்தன்மை இயந்திரத்தின் திறன், அது செயல்படும் வெப்ப வழங்கி மற்றும் வாங்கிகளின் வெப்பநிலைகளை மட்டுமே பொருத்ததாகும்.  $T_2, T_1$  ஆகிய இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கு இடையே செயல்படும் ஒரு மீள்தன்மை இயந்திரத்தின்

$$\text{திறன், } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2}$$

இது வெப்பநிலையின் எந்த அளவுகோலுக்கும் பொருந்தும்.

$$\therefore \eta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

வெப்ப வாங்கியின் வெப்பநிலை  $\theta_1 = 0$  ஆக இருக்கும்போது, இயந்திரத்தின் திறன்,  $\eta = 1$  ஆகும். எனவே, சாத்தியமான தாழ் வெப்பநிலையென்பது, இந்த பூஜ்ய வெப்பநிலையாகத்தான் இருத்தல் வேண்டும்.  $\theta_1$  ன் மதிப்பு பூஜ்யத்தை விட குறைவாக இருந்தால்,  $\eta$  ன் மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும். அதாவது, எடுத்துக்கொண்ட வெப்பத்தை விட அதிக



வேலை செய்யப்படும். (இது சாத்தியமில்லை) இந்த பூஜ்ய வெப்பநிலையே தனி வெப்பநிலை அளவுகோலில் பூஜ்யமாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. நீரின் உறை நிலைக்கும் கொதி நிலைக்கும் இடைப்பட்ட பகுதி, 100 டிகிரிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

## என்ட்ரோபி (Entropy)

ஒரு தனித்த அமைப்பில் ஒரு வேதி அல்லது இயற்பு மாற்றம், தன்னிச்சையாக நடைபெறும் என்பதைக் கூறும் பண்பு, என்ட்ரோபி எனப்படும்.

வெப்பம் உமிழ் மாற்றங்களே தன்னிச்சையாக நடைபெறும் என அறிவியல் அறிஞர்களால் நம்பப்பட்டு வந்தது. ஆனால், பனிக்கட்டி உருகுதல், நீர் ஆவியாதல் ஆகிய வெப்பம் உட்கொள்ளும் மாற்றங்களும் தன்னிச்சை செயல்பாடுகளாகும்.

எனவே, தன்னிச்சை செயல்பாடுகளுக்கான புதிய உந்துவிசை பற்றிய ஆய்வு துவங்கியது. இப்புதிய உந்துவிசை, என்ட்ரோபி மாற்றம்,  $\Delta S$  என அறியப்பட்டது.

பனிக்கட்டி உருகுதல், நீர் ஆவியாதல் போன்ற செயல்பாடுகளின்போது, மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மை அதிகரிக்கிறது. இந்த ஒழுங்கின்மையின் அளவுகோலே, என்ட்ரோபி என 1850-ல் கிளாசியஸ் கூறினார்.

வரையறை : ஒரு அமைப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கின்மையின் அளவைக் குறிக்கும், வெப்ப இயக்கவியல் நிலைச் சார்புப் பண்பு, என்ட்ரோபி எனப்படும்.

என்ட்ரோபி மாற்றம்,  $\Delta S$  என்பது குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை  $T$  K - ல் நடைபெறும் மீள்தன்மை மாற்றத்தின்போது உறிஞ்சப்படும் அல்லது உமிழப்படும் வெப்பத்தை, வெப்பநிலை (TK)யால் வகுக்கக் கிடைப்பதாகும்.

$$\text{அதாவது, } \Delta S = \frac{q}{T} \quad \dots (1)$$

வெப்பம் உட்கொள்ளப்பட்டால்,  $\Delta S$  நேர்மதிப்பு பெறும். அதாவது, என்ட்ரோபி அதிகமாகும். வெப்பம் உமிழப்பட்டால், எதிர்மதிப்பு பெறும். அதாவது, என்ட்ரோபி குறையும்.

கார்னாட் சுற்றின் மூலம்

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \dots (2)$$

$$1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

அல்லது,  $\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$  ..... (3)

கார்னாட் சுற்றில்  $q_2$  நேர்க்குறியையும் (அதாவது, வழங்கியிலிருந்து உறிஞ்சப்படும் வெப்பம்)  $q_1$  எதிர்க்குறியையும் (அதாவது, வாங்கியில் உமிழப்படும் வெப்பம்) பெற்றிருக்கும்.

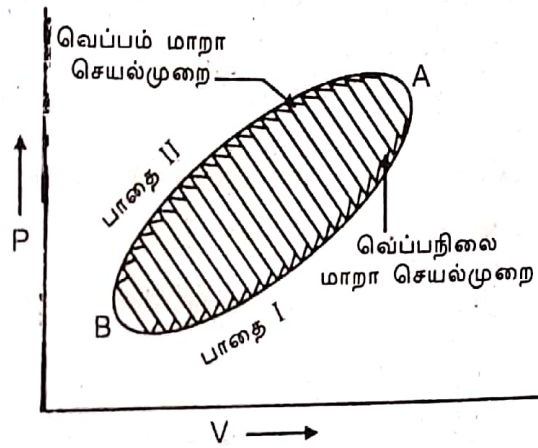
$$\therefore -\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$$
 ..... (4)

$$\text{அல்லது, } \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

பல கார்னாட் சுற்றுக்களைக் கொண்டதாக ஒரு சுற்றுச் செயல்பாட்டைக் கருதலாம்.

எ.கா. சுற்றுச் செயல்பாடு ABA.

நிலை A-யிலிருந்து B-க்கு செல்லும்போது வரைபடத்தின் உட்பகுதி பாதைகள் அனைத்தும் ஒன்றுக்கொன்று சமன் செய்யப்பட்டு விடுவதால், ஒழுங்கற்ற வெளிப்பாதை மட்டுமே எஞ்சியிருக்கிறது. கார்னாட் சுற்றுக்களின் எண்ணிக்கை மிகவும் அதிகமாகும்போது வெளிப்பாதை ABA உடன் ஒத்துப் போகும். ஒவ்வொரு கார்னாட் சுற்றுக்கும்



$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \text{ ஆகும்.} \quad \text{..... (5)}$$

எனவே, பல கார்னாட் சுற்றுக்களைக் கொண்ட சுற்றுச் செயல்பாடு ABA க்கு.

$$\sum \frac{q}{T} = 0 \quad \text{..... (6)}$$

மேலும் முடிவிலா கார்னாட் சுற்றுக்களை கொண்ட சுற்றுச் செயல்பாட்டிற்கு.

$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \quad \text{..... (7)}$$

A - யிலிருந்து B மற்றும் B - யிலிருந்து A என இரு பாதைகளில் செயல்பாடு நிகழ்த்தப்படுவதால்,

$$\therefore \oint \frac{dq}{T} = \int_A^B \frac{dq}{T} \text{ பாதை I} + \int_B^A \frac{dq}{T} \text{ பாதை II} = 0$$

$$\therefore \int_A^B \frac{dq}{T} \text{ பாதை I} = - \int_B^A \frac{dq}{T} \text{ பாதை II} = \int_A^B \frac{dq}{T} \text{ பாதை II} \quad \dots (8)$$

எனவே, இரண்டு தொகைக்கெழுக்களும், A - யிலிருந்து B-க்கு மாறும் பாதையைப் பொருத்ததல்ல என்பது தெளிவு. இவை, A மற்றும் B-யின் ஒரு பண்பை மட்டுமே சார்ந்துள்ளன. இப்பண்பை என்ட்ரோபி S என வைத்துக்கொள்வோம். இப்பொழுது  $S_A$ ,  $S_B$  ஆகியவை முறையே நிலை A, B ஆகியவற்றின் என்ட்ரோபிகள் ஆகும். எனவே, என்ட்ரோபி மாற்றம்,  $\Delta S$  யை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} \quad \dots (9)$$

ஒவ்வொரு மீச்சிறிய செயல்பாட்டிற்கும் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \dots (10)$$

$\Delta S$ -என்பது அமைப்பின் நிலையை மட்டுமே சார்ந்த பண்பாகும். என்ட்ரோபியின் அலகு (Units of Entropy)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\text{என்ட்ரோபி மாற்றம்}}{\text{வெப்ப மாற்றம்}} \\ &= \frac{\text{தனி வெப்பநிலை}}{\text{Joule}} = \text{JK}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta S$  என்பது பொருண்மைசார் பண்பாதலால், பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் அளவைப் பொருத்து,  $\Delta S$  மதிப்பு இருக்கும்.

$$\therefore \Delta S \text{ ன் S.I அலகு } \text{JK}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

என்ட்ரோபியின் பண்புநலன்கள்

- 1) ஆற்றலைப் போன்று, என்ட்ரோபியும் ஒரு நிலைப்பண்பாகும்.
- 2) என்ட்ரோபி, ஒரு முழுமையான வகைக்கெழு ஆகும்.
- 3) ஒரு பொருண்மைசார் பண்பாகும்.
- 4) அமைப்பு எந்தப்பாதையைப் பின்பற்றுகிறது என்பதைப் பொருத்து அமையாது.



- 5) ஆரம்ப மற்றும் இறுதி நிலைகளை மட்டுமே பொருத்தது.  
6) என்ட்ரோபியை, பிற வெப்பஇயக்கவியல் (P,V,T) பண்புகள் மூலம் குறிக்கலாம்.

என்ட்ரோபி அமைப்பின் ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவுகோல்

- 1) வெற்றிடத்தில் வாயு விரிவடைதல்
- 2) உலோகத்தின் குடான பகுதியிலிருந்து குளிர்ந்த பகுதிக்கு வெப்பம் பாய்தல்
- 3) அடர்வு மிகுந்த கரைசலிலுள்ள கரைபொருள், அடர்வு குறைவான கரைசலுக்கு செல்லுதல் போன்ற தன்னிச்சை செயல்களில் என்ட்ரோபி அதிகரிப்பு காணப்படுகிறது. தன்னிச்சை செயல்கள் யாவற்றிலும் ஒழுங்கற்ற தன்மை அதிகரிப்பு இருக்கும் என்பதை எளிதில் விளக்கலாம்.

சான்றாக, அடர்வு மிகுந்த கரைசலிலுள்ள கரைபொருள், அடர்வு குறைந்த கரைசலுக்குச் செல்வதைக் கருதுவோம். இரு கரைசல்களை கலப்பதற்கு முன்பு இரண்டிலும் ஒழுங்கு பண்பு இருந்தது. ஆனால், இரண்டையும் கலந்தவுடன், தன்னிச்சையாக கரைபொருள் ஊடுருவல் செய்து ஒழுங்கற்றத் தன்மையை தோற்றுவித்து, என்ட்ரோபி மதிப்பை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. எனவே, என்ட்ரோபி அதிகரிப்பு, ஒழுங்கற்றத் தன்மையை அதிகரிக்கிறது. எனக்கொண்டு, என்ட்ரோபியை, ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவுகோலாக உள்ளது எனக் கூறலாம்.

ஒரு சுற்றுச் செயல்பாட்டின்போது என்ட்ரோபி மாற்றம்  
(Entropy change in a cyclic process)

ஒரு கார்னாட் சுற்றின்போது, பின்வரும் நான்கு செயல்பாடுகள் ஊடகப்பெறுகின்றன -

1) வெப்பநிலை மாறா விரிவாக்கம்

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int \frac{dq_{மீள்}}{T_2} \\ &= \frac{1}{T_2} \int dq_{மீள்}\end{aligned}$$

$$\Delta S_1 = \frac{q_2}{T_2} \quad \dots (1)$$

2) வெப்பம் மாறா விரிவாக்கம்

$$\Delta S_2 = \int \frac{dq_{மீள்}}{T} = 0 \quad \dots (2)$$

3) வெப்பநிலை மாறா இறுக்கம்

$$\Delta S_3 = \int \frac{dq_{\text{மீள்}}}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{q_1}{T_1} \quad \dots (3)$$

4) வெப்பம் மாறா இறுக்கம்

$$\Delta S_4 = 0 \quad \dots (4)$$

காரனாட் சுற்றின்போதான மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \quad \dots (5)$$

$$\Delta S = \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1}$$

$$\text{ஆனால், } \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0$$

$$\therefore \Delta S = 0$$

மேலும், ஒரு சுற்று செயல்பாடு என்பது எண்ணிலடங்கா காரனாட் சுற்றுக்களை உள்ளடக்கியது ஆகும்.

$$\therefore \Delta S_{\text{சுற்று}} = 0$$

மீள் செயல்பாட்டின்போது என்ட்ரோபி மாற்றம்  
(Entropy change in reversible process)

ஒரு அமைப்பு வெப்பநிலை (T K - ல்) மாறாத வகையில் மீள்தன்மை விரிவாக்கம் அடைவதாக வைத்துக்கொள்வோம். விரிவாக்கச் செயல்பாட்டின்போது அமைப்பு, சுற்றுப்புறத்திலிருந்து q அளவு வெப்பத்தை உறிஞ்சிக்கொள்ளும். எனவே, என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_{\text{அமைப்பு}} = \frac{q_{\text{மீள்}}}{T} \quad \dots (1)$$

இச்செயல்பாட்டின்போது வெப்பத்தை சுற்றுப்புறம் இழந்திருக்கும். எனவே, சுற்றுப்புறத்தின் என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} = - \frac{q_{\text{மீள்}}}{T} \quad \dots (2)$$

எனவே, அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறம் ஆகிய இரண்டின் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} = \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T} - \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T} = 0 \quad \dots (3)$$

எனவே, வெப்பநிலை மாறா மீள்தன்மை செயல்பாட்டின்போது மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யமாகும். மேலும், வெப்பநிலை மாறா, மீள்தன்மை, சுற்றுச் செயல்பாட்டின் போதும் மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம் பூஜ்யமாக இருக்கும்.

மீளா (தன்னிச்சை) செயல்பாட்டின்போது என்ட்ரோபி மாற்றம்  
(Entropy change in irreversible or spontaneous process)

$T_h$  என்ற உயர் வெப்பநிலையிலுள்ள அமைப்பு,  $T_s$  என்ற தாழ் வெப்பநிலையிலுள்ள சுற்றுப்புறத்திற்கு வெப்பத்தை மெதுவாக இழப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். இச்செயல்பாட்டின்போது அமைப்பு இழக்கும் வெப்பம்  $q$ -யை சுற்றுப்புறம் பெறுகிறது. வெப்பப் பரிமாற்றம் மிகவும் மெதுவாக நடைபெறுவதால், அமைப்பு வெப்பம் இழப்பதையும், சுற்றுப்புறம் வெப்பம் பெறுவதையும் மீள் செயல்பாடுகளாகக் கருதலாம். இப்பொழுது,

$$\Delta S_{\text{அமைப்பு}} = - \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T_h} \quad \dots (1)$$

$$\Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} = \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T_s} \quad \dots (2)$$

மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} &= - \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T_h} + \frac{Q_{\text{மீள்}}}{T_s} \quad \dots (3) \\ &= Q_{\text{மீள்}} \left( \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_h} \right) \end{aligned}$$

$$T_h > T_s, \text{ எனவே, } \Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} > 0 \quad \dots (4)$$

எனவே, மீளா அல்லது தன்னிச்சை செயல்பாட்டின்போது, அமைப்பு மற்றும் சுற்றுப்புறத்தின் மொத்த என்ட்ரோபி அதிகமாகிறது. அதாவது, அண்டத்தின் (universe) என்ட்ரோபி அதிகமாகிக்கொண்டே இருக்கிறது.

கிளாசியஸ் சமமின்மை (Clausius inequality)

ஒரு மீள் செயல்பாட்டிற்கு,

$$\Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} = 0 \quad \dots (1)$$

ஒரு மீளாச் செயல்பாட்டிற்கு

$$\Delta S_{\text{அமைப்பு}} + \Delta S_{\text{சுற்றுப்புறம்}} > 0 \quad \dots (2)$$



எனவே, ஒரு தனித்த அமைப்பின் என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S_{\text{தனித்த}} \geq 0 \quad \dots (3)$$

சமம் என்ற (=) குறி மீள் செயல்பாட்டையும், சமமின்மை அல்லது அதிகம் என்ற (>) குறி மீளாச் செயல்பாட்டையும் குறிக்கின்றது. மீளாச் செயல்பாட்டின்போது, செயல்படுத்தும் விசையும், எதிர்க்கும் விசையும் மிக மெதுவாக நிகழவேண்டும். எனவே, குறிப்பிட்ட கால கெடுவுக்குள் நிகழும் அனைத்து செயல்பாடுகளும் மீளா செயல்பாடுகளாகும். எனவே, இச்செயல்பாடுகளின்போது என்ட்ரோபி அதிகமாகும்.

கிளாசியஸ், அண்டத்தை ஒரு தனித்த அமைப்பாகக் கருதினார்.. இயற்கையில் நடைபெறும் அனைத்து செயல்பாடுகளும் மீளாதன்மை கொண்டதாகையால் அண்டத்தின் என்ட்ரோபி அதிகபட்சத்தை நோக்கி அதிகமாகிக்கொண்டே இருக்கிறது. அதாவது, மேலும் தன்னிச்சை மாற்றம், நிகழும் திறனைக் குறைக்கும் திசையில், தன்னிச்சை மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. எனவே, உயர் வெப்பநிலை பகுதியிலிருந்து தாழ் வெப்பநிலை பகுதிக்கு வெப்பம் பாய்கிறது. அடர்வு அதிகமான கரைசலிலிருந்து, அடர்வு குறைவான கரைசலுக்கு கரைபொருள் விரவுகிறது.

**ஒரு சீர்மை வாயுவிற்கான என்ட்ரோபி மாற்றம்**  
(Entropy change for an ideal gas)

n மோல் சீர்மை வாயு மீள் தன்மையுடன் விரிவடைவதாகவும்,, அப்பொழுது விரிவாக்க வேலை மட்டுமே நிகழ்வதாகவும் வைத்துக் கொள்வோம்.

$$\text{முதலாம் விதியின்படி, } q_{\text{மீள்}} = dU + PdV \quad \dots (1)$$

வெப்பநிலை TK-ல் அமைப்பு, சுற்றுப்புறத்திலிருந்து எடுத்துக் கொண்ட வெப்பம்  $q_{\text{மீள்}}$  ஆகும். விரிவாக்கத்தின்போது தோன்றும் என்ட்ரோபி மாற்றம்.

$$dS = \frac{q_{\text{மீள்}}}{T} \quad \dots (2)$$

$$\text{எனவே, } dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad \dots (3)$$

$$n \text{ மோல்கள் சீர்மை வாயுவிற்கு, } P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{மற்றும், } dU = nC_v dT$$

இங்கு,  $C_v$  என்பது மாறா கன அளவில் மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறனாகும்.

$$dS = \frac{nC_v dT + \frac{nRT}{V} dV}{T}$$

$$dS = n C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \dots(4)$$

தொகைப்படுத்த,

$$\int dS = n C_v \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V}$$

$$S = n C_v \ln T + nR \ln V + S_0 \quad \dots(5)$$

இங்கு,  $S_0$  என்பது தொகை மாறிலியாகும்.  $S_0$ -ன் மதிப்பை வெப்ப இயக்கவியல் முறையால் மட்டுமே வருவிக்க இயலாது.

சீர்மை வாயுவிற்கு,  $V = RT/P$ . மேலும்,  $C_v = C_p - R$  ஆகும். இம்மதிப்புகளை (5) ல் பிரதியிட,

$$S = n(C_p - R) \ln T + nR \ln \frac{RT}{P} + S_0$$

$$S = n C_p \ln T - nR \ln T + nR \ln R + nR \ln T - nR \ln P + S_0$$

$$S = n C_p \ln T - nR \ln P + S'_0$$

$$\text{இங்கு, } S'_0 = S_0 + nR \ln R \text{ ஆகும்.} \quad \dots(6)$$

A) T மற்றும் V மாறிகளாக இருக்கும்போது

சீர்மை வாயுவின் ஆரம்பநிலை வெப்பநிலை மற்றும் கனஅளவு முறையே  $T_1, V_1$  எனவும், இறுதிநிலை வெப்பநிலை மற்றும் கனஅளவு முறையே  $T_2, V_2$  எனவும் வைத்துக்கொண்டால்,

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(1)$$

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு,  $n = 1$

$$\therefore \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2)$$

$$\text{மேலும், } \Delta S = 2.303 C_v \log \frac{T_2}{T_1} + 2.303 R \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(3)$$

B) T மற்றும் P மாறிகளாக இருக்கும்போது

$$\Delta S = n C_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} - nR [\ln P]_{P_1}^{P_2}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(4)$$

ஒரு மோல் சீர்மை வாயுவிற்கு  $n = 1$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(5)$$

மேலும்,

$$\Delta S = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} - 2.303 R \log \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(6)$$

C) வெப்பநிலை மாறா செயல்பாடுகளின்போது

$T =$  மாறிலி. எனவே, சமன்பாடு (1) மற்றும் (4) களிலிருந்து,

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(7)$$

$$\Delta S_T = 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(8)$$

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(9)$$

$$\Delta S_T = 2.303 nR \log \frac{P_1}{P_2}$$

D) கனஅளவு மாறா செயல்பாடுகளின்போது

$V =$  மாறிலி

$$\Delta S_V = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_V = 2.303 nC_v \log \frac{T_2}{T_1}$$

மாறா கனஅளவு மாற்றத்தின்போது சீர்மை வாயுவின் வெப்பநிலை அதிகமாகிறது. அதாவது,  $T_2 > T_1$ .  $\Delta S_V =$  நேர்மதிப்பு

E) அழுத்தம் மாறா செயல்பாடுகளின்போது

இங்கு,  $P =$  மாறிலி

$$\therefore \Delta S_p = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



$$\Delta S_p = 2.303 n C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

மாறா அழுத்த மாற்றத்தின்போது, வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது.  
எனவே,  $\Delta S_p =$  நேர்மதிப்பு

### மாதிரிக் கணக்குகள்

- 1)  $27^\circ\text{C}$ -ல் வெப்பநிலை மாறாமல் மீள்தன்மையில் ஒரு மோல் சீர்மைவாயு 1 லிட்டரிலிருந்து 10 லிட்டராக விரிவடையும்போது ஏற்படும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$S_T = 2.303 nR \cdot \log V_2/V_1 \text{ JK}^{-1}$$

இங்கு,  $n=1$ ;  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   $V_1 = 1$  லிட் ;  $V_2 = 10$  லிட்

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_T &= 2.303 \times 1 \times 8.314 \log \frac{10}{1} \text{ JK}^{-1} \\ &= 2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \\ &= 19.15 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

- 2) இரண்டு மோல்கள் சீர்மை வாயு 100 K-லிருந்து 300 K-க்கு வெப்பப்படுத்தப்படுகிறது. இதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தை (i) மாறா கனஅளவில் (ii) மாறா அழுத்தத்தில் கணக்கிடுக.  $C_v = 1.5 R$  எனக்கொள்க.

மாறா கனஅளவில்

$$\Delta S_v = 2.303 n C_v \log \frac{T_2}{T_1} \text{ JK}^{-1}$$

$n=2$ ;  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ;  $T_1 = 100 \text{ K}$ ;  $T_2 = 300 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_v &= 2.303 \times 2 \times 1.5 \times 8.314 \log \frac{300}{100} \text{ JK}^{-1} \\ &= 2.303 \times 3 \times 8.314 \times 0.4771 \text{ JK}^{-1} \\ &= 27.40 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

மாறா அழுத்தத்தில்

$$\Delta S_p = 2.303 n C_p \log \frac{T_2}{T_1} \text{ JK}^{-1}$$

$$C_p = C_v + R = 1.5 R + R = 2.5 R$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_p &= 2.303 \times 2 \times 2.5 \times 8.314 \times 0.4771 \text{ JK}^{-1} \\ &= 45.6 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

- 3) ஒரு மோல் ஓரணு சீர்மை வாயு மீள்தன்மையில் 298K-ல் 5 லிட்டரிலிருந்து 20 லிட்டராக விரிவடையும்போது வெப்பநிலை 250 K ஆக மாறுகிறது. இதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.  $C_v = 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  எனக் கொள்க.

வெப்பநிலை மற்றும் கனஅளவு மாறிகளாக உள்ளபோது,

$$\Delta S = 2.303 n C_v \log \frac{T_2}{T_1} + 2.303 n R \log \frac{V_2}{V_1}$$

இங்கு,  $n = 1$ ;  $C_v = 12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ;  $T_1 = 298 \text{ K}$ ;  
 $T_2 = 250 \text{ K}$ ;  $V_1 = 5 \text{ லிட்}$ ;  $V_2 = 20 \text{ லிட்}$ .

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S &= 2.303 \times 12.5 \log \frac{250}{298} + 2.303 \times 8.314 \log \frac{20}{5} \\ &= -2.303 \times 12.5 \times 0.0763 + 2.303 \times 8.314 \times 0.6021 \\ &= -2.20 + 11.53 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S = 9.33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 4) இரண்டு மோல்கள் ஓரணு சீர்மை வாயு மீள்தன்மையில் 25°C-ல் 2 வ.ம.அலிருந்து 1 வ.ம.அ. க்கு விரிவடையும் போது வெப்பநிலை 0°C எனக் குறைகிறது. இதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.  $C_v = 3/2 R$  எனக் கொள்க.

வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தம் மாறிகளாக உள்ளபோது,

$$\Delta S = 2.303 n C_p \log \frac{T_2}{T_1} - 2.303 n R \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$n = 2; C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R; R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}; T_2 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}; P_1 = 2 \text{ வ.ம.அ}; P_2 = 1 \text{ வ.ம.அ.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2.303 \times 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \log \frac{273}{298} \\ &\quad - 2.303 \times 2 \times 8.314 \log \frac{1}{2} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -2.303 \times 5 \times 8.314 \log \frac{298}{273} + 2.303 \times 2 \\ &\quad \times 8.314 \log 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -2.303 \times 5 \times 8.314 \times 0.0380 + 2.303 \times 2 \\ &\quad \times 8.314 \times 0.3010 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta S &= -3.64 + 11.53 = 7.89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

இயல்பு மாற்றங்களின்போது என்ட்ரோபி மாற்றங்கள்  
(Entropy change in physical transformations)

உருகுதல், ஆவியாதல், ஒரு நிலையிலிருந்து பிறிதொரு நிலைக்கு மாறும் நிலை மாற்றம் போன்ற இயல்பு மாற்றங்களின்போது என்ட்ரோபி மாற்றம் நிகழ்கிறது.

ஆரம்பநிலையின் என்ட்ரோபி  $S_1$  எனவும், இறுதிநிலையின் என்ட்ரோபி  $S_2$  எனவும் வைத்துக்கொண்டால், என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S = (S_2 - S_1) \text{ ஆகும்.}$$

A) திண்ம நிலையிலிருந்து நீர்ம நிலைமைக்கு மாற்றம் (உருகுதல்)

1 மோல் திண்மம், உருகுநிலை  $T_f$ -ல் மாறா அழுத்தத்தில், மீள் தன்மையுடன் முழுவதும் உருகி நீர்மமாவதாக வைத்துக்கொள்வோம். இச்செயல்பாட்டின்போது,  $\Delta H_f$  வெப்பம் (மோலார் உருகுதல் உள்ளூறை வெப்பம்) உறிஞ்சப்படும் எனவே, என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

மாதிரிக் கணக்கு

273 K-ல் ஒரு மோல் பனிக்கட்டி உருகுவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.  $\Delta H_f = 6025$  ஜூல் மோல்<sup>-1</sup>

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{6025}{273} = 22.07 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$



**பயிற்சிக் கணக்கு**

5.5° C ல் ஒரு மோல் திண்ம பென்சீன் உருகுவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\Delta H_f = 9880 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1}$$

$$(\text{விடை : } 35.5 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1})$$

B) நீர்ம நிலைமையிலிருந்து ஆவி நிலைமைக்கு மாற்றம் (ஆவியாதல்)

1 மோல் நீர்மம் கொதிநிலை  $T_b$  ல் மாறா அழுத்தத்தில், மீள் தன்மையுடன் முழுவதும் ஆவியாவதாக வைத்துக்கொள்வோம். இப்பொழுது  $\Delta H_v$  வெப்பம் (மோலார் ஆவியாதல் உள்ளூறை வெப்பம்) உறிஞ்சப்படும். எனவே, என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

ட்ரௌட்டன் விதி (Trouton's rule)

நீர்மங்கள், தத்தம் கொதிநிலையில் ஆவியாகும்போது தோன்றும் என்ட்ரோபி மாற்றங்கள் ஒரு மாறிலியாகும். இதன் மதிப்பு தோராயமாக 88 ஜூல்  $\text{K}^{-1}$  மோல்<sup>-1</sup> ஆகும்.

$$\text{அதாவது, } \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 88 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

**மாதிரிக் கணக்கு**

308 K- ல் ஒரு மோல் n- ஹெக்சேன் ஆவியாவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\Delta H_v = 27.2 \text{ கி.ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{27200}{308} = 88.31 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

**பயிற்சிக் கணக்கு**

ஒரு கிராம் நீர் அதன் கொதிநிலையில் ஆவியாவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\Delta H_v = 40670 \text{ ஜூல் மோல்}^{-1}$$

$$(\text{விடை : } 6.06 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ கிராம்}^{-1})$$

குறிப்பு: உருகுதல் மற்றும் ஆவியாதலின் போது வெப்பம் உறிஞ்சப்படுவதால்,  $\Delta H_f$  மற்றும்  $\Delta H_v$  நேர்மதிப்பு கொண்டவை. எனவே, இம்மாற்றங்களின்போது, என்ட்ரோபி அதிகமாகிறது. ஆனால், ஆவி நீர்மமாக படையும்போதும், நீர்மம், திண்மமாக உறையும்போதும்  $\Delta H$  எதிர்மதிப்பைக் கொண்டதாக இருப்பதால், என்ட்ரோபி குறைகின்றது.

C) ஒரு படி அமைப்பிலிருந்து பிறிதொரு படி அமைப்புக்கு மாற்றம்

1 மோல் திண்மம் நிலைமாறு வெப்பநிலை  $T_K$ -ல் ஒரு படி அமைப்பில் (எ.கா. சல்பரின் ராம்பிக் அமைப்பு) இருந்து இன்னொரு படி அமைப்பிற்கு (எ.கா. சல்பரின் மோனோகிளிளிக் அமைப்பு) மாறுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். இம்மாற்றத்தின்போது,  $\Delta H_t$  வெப்பம் (மோலார் நிலைமாறு உள்ளூறை வெப்பம்) உறிஞ்சப்படுவதாக அல்லது வெளிப்படுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். இப்பொழுது, என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T} \text{ ஆகும்.}$$

### மாதிரிக் கணக்கு

95.6°C ல் ஒரு மோல் ராம்பிக் (சாய்சதுர) கந்தகம், ஊசி (மோனோகிளிளிக்) கந்தகமாக மாறுவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.  
 $\Delta H_t = 322$  ஜூல் மோல்<sup>-1</sup>

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T} = \frac{322}{368.6} = 0.874 \text{ ஜூல் } K^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

D) பதங்கமாதலில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றம்

மீள்தன்மையில் பதங்கமாதல் வெப்பநிலையில், மாறா அழுத்தத்தில் ஒரு மோல் திண்மம், ஆவியாக மாறுவதைக் கருதுவோம்.  $\Delta H_s$  என்பது மோலார் பதங்கமாதல் வெப்பம் எனவும்,  $T_s$  என்பது பதங்கமாதல் வெப்பநிலையாகவும் கொண்டால், பதங்கமாதல் என்ட்ரோபி மாற்றம்,  $\Delta S_s$  என்பது,

$$\Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_s} \text{ ஆகும்.}$$

### மாதிரிக் கணக்கு

114° C-ல் ஒரு மோல் திண்ம அயோடின், ஆவியாக மாறுவதில் தொடர்புடைய என்ட்ரோபி மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.  $\Delta H_s = 61$  கி. ஜூல் மோல்<sup>-1</sup> ஆகும்.

$$\Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_s} = \frac{61000}{387} = 157.6 \text{ ஜூல் K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

வாயுக்களைக் கலத்தலின்போது என்ட்ரோபி மாற்றம்  
(Entropy of mixing)

இரண்டு சீர்மை வாயுக்களை வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தம் மாறாதவகையில் கலக்கும்போது, ஒன்று மற்றதில் சமநிலை அடையும்வரை தன்னிச்சையாக விரவுகிறது. தன்னிச்சை விரவுதலின் காரணமாக, வாயுக்களின் என்ட்ரோபிகள் மாற்றமடைகின்றன. இந்த என்ட்ரோபி மாற்றமே, கலத்தலின் போதான என்ட்ரோபி மாற்றமாகும். கலத்தல் என்ட்ரோபி என்பது வெப்பநிலை மாறா வகையில் ஆரம்ப கன அளவிலிருந்து இறுதி கன அளவு வரை வாயுக்கள் விரிவாக்கம் அடையும்போதான என்ட்ரோபி மாற்றமேயாகும்.

$V_1$  கன அளவிலுள்ள  $n_1$  மோல் வாயு (1),  $V_2$  கன அளவிலுள்ள  $n_2$  மோல் வாயு (2) உடன் கலக்கப்படுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். கலவையின் இறுதி கன அளவு ( $V_1 + V_2$ ) ஆகும்.

கலத்தலின் காரணமாக வாயு (1)-ன் என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \dots (1)$$

கலத்தலின் காரணமாக வாயு (2) ன் என்ட்ரோபி மாற்றம்

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad \dots (2)$$

எனவே, மொத்த என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$\Delta S_{\text{கலத்தல்}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \dots (3)$$

$$= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad \dots (4)$$

வாயு (1) மற்றும் வாயு (2)-ன் மோல் பின்னங்கள் முறையே,  $x_1$ ,  $x_2$  எனில்,

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$



$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

$x_1$  மற்றும்,  $x_2$  மதிப்புகளை மேலேயுள்ள சமன்பாட்டில் பிரதியிட

$$\Delta S_{\text{கலத்தல்}} = n_1 R \ln \frac{1}{x_1} + n_2 R \ln \frac{1}{x_2} \quad \dots (5)$$

$$= -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \dots (6)$$

$$= -R (n_1 + n_2) \left[ \frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln x_2 \right]$$

$$= -R (n_1 + n_2) [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad \dots (7)$$

$$\Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -2.303 R (n_1 + n_2) [x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2] \quad \dots (8)$$

ஒரு மோல் வாயு கலவைக்கு,  $n_1 + n_2 = 1$

$$\therefore \Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \dots (9)$$

$$\therefore \Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -2.303 R (x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2) \quad \dots (10)$$

பொதுவாக, சமன்பாடு (6)-லிருந்து,

$$\therefore \Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -R \sum n_i \ln x_i$$

சமன்பாடு (10)-லிருந்து,

$$\therefore \Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\therefore \Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -2.303 R \sum x_i \log x_i$$

மோல் பின்னம்,  $x_i$ -ன் மதிப்பு 1-ஐ விடக் குறைவாகவே இருக்குமாதலால்,  $\Delta S_{\text{கலத்தல்}}$  நேர் மதிப்பையேக் கொண்டிருக்கும். அதாவது, வாயுக்களைக் கலக்கும்போது என்ட்ரோபி அதிகமாகிறது.

### மாதிரிக் கணக்குகள்

- 1) 1 மோல் ஆக்ஸிஜன் மற்றும் 2 மோல்கள் ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றை 300 K-ல் கலக்கும்போது தோன்றும் என்ட்ரோபி மாற்றத்தினைக் கணக்கிடுக. இவ்வாயுக்கள், சீர்மை வாயுக்கள் எனவும், இவற்றிற்கிடையே எவ்வித வேதி மாற்றமும் இல்லையெனவும் கொள்க.

$$\Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{கலத்தல்}} = -2.303 R (n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2)$$

பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம், தன்னிச்சை செயல்பாட்டிற்கான நிபந்தனை (Free energy change - Criteria for spontaneity) என்ட்ரோபி மாற்றம்,

$$dS = \frac{dq_{\text{மீள்}}}{T} = \frac{dU + PdV}{T} \quad \dots (1)$$

$$TdS = dU + PdV \quad \dots (2)$$

$$\text{அல்லது, } TdS = dq_{\text{மீள்}} \quad \dots (3)$$

என்ட்ரோபி மாற்றம் நிலைச் சார்பு. ஆதலால், மீள் செயலுக்கும் மீளா செயலுக்கும் அதன் மதிப்பில் மாற்றம் இருக்கும். ஆனால், மீளாச் செயல்பாட்டில் உறிஞ்சப்படும் வெப்பம்  $q_{\text{மீள்}}$ , என்ட்ரோபி மாற்றத்தைவிடக் குறைவாகவே இருக்கும் ( $q_{\text{மீள்}} < TdS$ )

$$\text{அதாவது, } TdS > q_{\text{மீள்}} \quad \dots (4)$$

எனவே, சமன்பாடு (2) ஐ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$TdS \geq dU + PdV \quad \dots (5)$$

சமம் (=) என்ற குறி மீள்தன்மை செயல்பாட்டையும், அதிகம் (>) என்ற குறி, மீளா, தன்னிச்சை செயல்பாட்டையும் குறிக்கும்.

ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம்

$$dA = dU - TdS \quad \text{ஆகும். இதனை,}$$

$$TdS \geq dU + PdV \quad \text{ல் பயன்படுத்த}$$

$$dA \leq -PdV$$

$$\text{மாறா பருமனில், } dA \leq 0$$

$$\text{அதாவது, } (\partial A)_{T, V} \leq 0$$

சமம் (=) என்ற குறி, மீள் செயல்பாட்டையும், குறைவு (<) என்ற குறி, தன்னிச்சை செயல்பாட்டையும் குறிக்கும்.

கிப்ஸ் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம்

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{இதனை } TdS \geq dU + PdV \quad \text{ல் பயன்படுத்த}$$

$$dG \leq VdP - SdT.$$

மாறா வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தத்தில்,

$$dG \leq 0$$

$$\text{அதாவது, } (\partial G)_{T, P} \leq 0$$

சமம் (=) என்ற குறி மீள் செயல்பாட்டையும், குறைவு (<) என்ற குறி தன்னிச்சை செயல்பாட்டையும் குறிக்கும்.

ஒரு தன்னிச்சை செயல்பாட்டை கிப்ஸ் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றமே  $[(\partial G)_{T,P} \leq 0]$  நிர்ணயிக்கிறது.

ஒரு செயல்பாட்டின்போது (i)  $\Delta G$  குறைந்தால், அச்செயல்பாடு தன்னிச்சையாக நடைபெறுவது சாத்தியம்.

(ii) பயனுறு ஆற்றல் பூஜ்யமாக  $[(dG)_{T,P} = 0]$  இருந்தால், அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும்.

(iii) செயல்பாட்டின்போது  $\Delta G$  அதிகமானால்,  $[(dG)_{T,P} > 0]$  அச்செயல் இயல்பாக நிகழாது.

பயனுறு ஆற்றல் மாற்ற மதிப்பைக் கொண்டு ஒரு செயல் நடப்பது வெப்ப இயக்கவியல்படி சாத்தியமா என்பது அறியப்படுகிறது. ஆனால், சாத்தியமான செயல்கள்கூட சூழ்நிலையின் காரணமாக நடைபெறாமல் இருக்கலாம். மேலும் நடைபெறும் செயலின் வேகத்தைக் கூறவும் இயலாது.

### முக்கிய குறிப்புகள்

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$\therefore TdS = dU + PdV$$

$$(i) dU = TdS - PdV$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$= TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$(iii) dA = -PdV - SdT$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$(ii) dH = TdS + VdP$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$(iv) dG = VdP - SdT$$

### மேக்ஸ்வெல் தொடர்புகள் (Maxwell Relationships)

அக ஆற்றல் (U), என்தால்பி (H), பயனுறு ஆற்றல்கள் (A) மற்றும் (G), என்ட்ரோபி (S), அழுத்தம் (P), பருமன் (V), வெப்பநிலை (T) ஆகியவற்றிற்கு கிடைசிலான வெப்பஇயக்கவியல் தொடர்புகளைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$i) dU = TdS - PdV$$

மாறா பருமனில்,  $dV = 0$ . எனவே, சமன்பாடு (i) லிருந்து

$$dU = TdS$$

$$\text{அல்லது, } \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

..... (1)