

## ஆற்றலியக்கம்

அனைத்துவ உள்எடக்கத்தைப்பற்றிய ஒரே இயற்பியற்கோட்பாடு இதுவே. இதன் அடிப்படைக்கருத்துகள் பயனாகக்கூடிய சட்டகத்தில் இது ஒருபோதும் வழக்கொழிந்துவிடாது என்று நான் நம்புகிறேன்.

ஆல்பட்டு ஐன்சுடைன்

### அடைநோக்குகள்

இந்த அலகை சுற்றியின் உங்களால் இயலக்கூடியவை

- அமைப்பு, சூழிடம் ஆகியவற்றை விளக்குதல்
- மூடியது, திறந்தது, தனித்தது ஆகிய அமைப்புகளை வரையறுத்தல்
- வெப்பம், வேலை, அகவாற்றல் ஆகியவற்றை விவரித்தல்
- ஆற்றலியக்கத்தின் முதல் விதியை எடுத்துரைத்து அதை கணிதவழியில் கூறுதல்
- வேதியமைப்புகளில் ஏற்படும் ஆற்றன்மாற்றங்களை வேலையின் பங்களிப்பாகவும் வெப்பத்தின் பங்களிப்பாகவும் கணக்கிடுதல்
- அகவாற்றல் ( $U$ ), அகவெப்பம் ( $H$ ) ஆகிய நிலைச்சார்பனுவகளை விளக்குதல்
- அகவாற்றலின் மாற்றத்தையும் ( $\Delta U$ ) அகவெப்பத்தின் மாற்றத்தையும் ( $\Delta H$ ) தொடர்புறுத்தல்
- $\Delta U$ ,  $\Delta H$  ஆகியவற்றை பரிசோதனைகளால் அளவிடுதல்
- $\Delta H$ க்கான செந்தரநிலைகளை வரையறுத்தல்
- பல்வேறுவகையான வேதிவினைகளில் ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றங்களை கணக்கிடுதல்
- மாறாவெப்பக்கூட்டலைப்பற்றிய எசுவின் விதியை கூறி அதை பயனாக்கல்
- பரந்தபண்புக்கும் உரப்புப்பண்புக்கும் வேறுபாடு காணல்
- தானிகமும் நிகழ்முறையையும் தானிகழாத நிகழ்முறையையும் வரையறுத்தல்
- சீர்குலைவை ஆற்றலியக்கத்தின் நிலைச்சார்பனுவாக விளக்குதலும் அதை தானிகழ்வுக்காக பயனாக்கலும்
- கிப்பசின் தனியாற்றன்மாற்றங்களை ( $\Delta G$ ) விளக்குதல்
- $\Delta G$ க்கும் தானிகழ்வுக்குமுள்ள தொடர்பையும்  $\Delta G$ க்கும் சமநிலைமாறிலிக்குமுள்ள தொடர்பையும் நிறுவுதல்

மீத்தேன், சமையல் வளிமம், நிலக்கரி போன்ற ஒரு எரிமம் காற்றில் எரியும்போது, மூலக்கூறுகளில் சேமிக்கப்பட்ட வேதியாற்றல் வேதிவினைகளால் வெப்பமாக வெளியாகிறது. ஒரு பொறியில் எரிமத்தை எரிப்பதன்மூலம் எந்திர வேலையையும் உலர்மின்கலம்போன்ற ஒரு கால்வனிக மின்கலத்தின்மூலம்

மின்னாற்றலையும் வழங்க வேதியாற்றலை பயன்படுத்தலாம். இவ்வாறு, ஆற்றலின் பல்வேறு வடிவங்கள் ஒன்றுடனொன்று தொடர்பானவை. சில நிலைமைகளில் ஒரு வடிவத்தை மற்றொரு வடிவத்துக்கு மாற்றலாம். இந்த ஆற்றன்மாற்றங்கள் ஆற்றலியக்கத்தின் பாடப் பொருளாகின்றன. ஆற்றலியக்கத்தின்

விதிகள் ஒரு சில மூலக்கூறுகளுள்ள நுண்ணளவ அமைப்புகளில் அல்லாமல், மாபெரும் எண்ணிக்கையான மூலக்கூறுகள் அடங்கிய பேரளவான அமைப்புகளில் ஆற்றன்மாற்றங்களை கையாளும் முறைகளை கூறுகின்றன. ஆற்றலியக்கம் ஆற்றன்மாற்றங்கள் நடைபெறும் விதங்களையோ வேகங்களையோ கருதவில்லை. மாற்றங்களுக்குட்படும் அமைப்புகளின் தொடக்கநிலைகளும் இறுதிநிலைகளும் ஆற்றலியக்கத்தின் அடிப்படையாகின்றன. இது அணு, மூலக்கூறு ஆகியவற்றின் கட்டமைப்புகளையோ வேதிவினைகளின் இயங்குமுறைகளையோ சார்ந்திருக்கவில்லை. கொடுக்கப்பட்ட நிலைமைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட வேதிவினை நிகழ வாய்ப்புள்ளதா இல்லையா என்பதை தீர்மானிக்க இவ்விதிகளை பயன்படுத்தலாம். ஆனால் அவ்வினை நிகழும் வினைவேகத்தை ஆற்றலியக்கம் கையாளவில்லை. அதற்கு வினைவேகவியல் என்ற மற்றொரு பகுதி இருக்கிறது. விலைவேகவியலை நீங்கள் பன்னிரண்டாம் வகுப்பில் படிப்பீர்கள். சமநிலையிலுள்ள அமைப்பில் அழுத்தம், வெப்பநிலை போன்ற பருமளவப்பண்புகள் நேரத்துடன் மாறுவதில்லை. ஆற்றலியக்கத்தின் மூலம் கீழ்க்காணும் முக்கியமான கேள்விகளுக்கு பதிலளிக்கவியலும்:

ஒரு வேதிவினையிலோ நிகழ்முறையிலோ ஆற்றன்மாற்றங்களை எவ்வாறு தீர்மானிப்பது?

நிகழ்முறை தானாகவே நிகழுமா நிகழாதா?

ஒரு வேதிவினையை யோ நிகழ்முறையை யோ இயக்குவது எது?

வேதிவினைகள் எந்தளவுக்கு தொடர்கின்றன?

## 6.1 ஆற்றலியக்கத்தின் கலைச்சொற்கள்

ஆற்றலியக்கத்தின் விதிகளையும் அவற்றின் பயன்பாடுகளையும் கற்கும்முன், ஆற்றலியக்கத்தில் அதிகம் பயன்படும் முக்கியமான கலைச் சொற்களை புரிந்து கொள்ளுதல் மிக அவசியமானது.

### 6.1.1 அமைப்பும் அதன் சூழிடமும்

கண்டறிதல்களுக்காக நாம் கருதும் புடவியின் (அண்டத்தின்) ஒரு பகுதியை அமைப்பு என்றும் புடவியின் எஞ்சிய பகுதியை சூழிடம் என்றும் ஆற்றலியக்கத்தில் அழைக்கிறோம். அமைப்பைத் தவிர மற்றெல்லாம் சேர்ந்து சூழிடமாகிறது. இவ்வாறு புடவி அமைப்பாகவும் சூழிடமாகவும் பிரிகிறது.

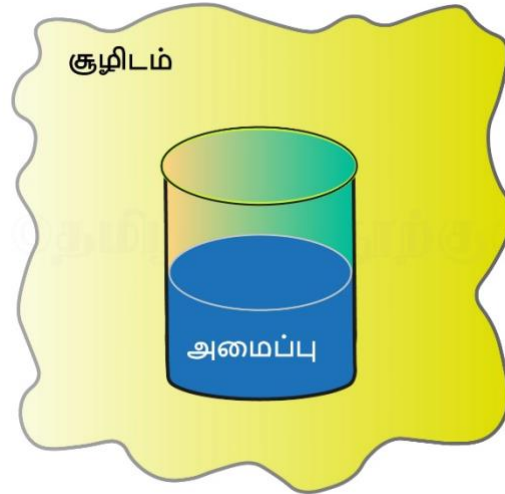
புடவி = அமைப்பு + சூழிடம்

சான்றாக, ஒரு சோதனைக்குழாயில் நிகழும் ஒரு வேதிவினையை நாம் ஆய்ந்தறியும்போது, வினைக்கலவை அடங்கிய சோதனைக்குழாய்

அமைப்பு; சோதனைக்குழாயின் வெளிப்புறம் சூழிடம் (படம் 6.1). இந்த வேதிவினை வெப்பத்தையோ ஒளியையோ வளிமத்தையோ வெளியிட்டால் அது சூழிடத்தில் வெளிப்பட்டு கலக்கிறது.

அமைப்பில் நடைபெறும் மாற்றங்கள் சூழிடத்தின் எல்லாப்பகுதிகளிலும் விளைவுகளை உண்டாக்குவதில்லை. இந்த விளைவுகள் அமைப்பின் அண்மையத்திலே நிகழ்கின்றன. எனவே, நடைமுறையில் அமைப்பின் அண்மையத்திலுள்ள வட்டாரத்தை சூழிடமாகக்கொள்வது வழக்கம். மேற்கண்ட சான்றில் சோதனைக்குழாய் இருக்கும் சோதனைக்கூடத்தை சூழிடமாகக்கருதுவது போதுமானது.

இந்த சான்றில் அமைப்பை அதன் சூழிடத்திலிருந்து சோதனைக்குழாயின் சுவர் பிரிக்கிறது. பொதுவாக, அமைப்பையும் சூழிடத்தையும் பிரிப்பதை ஒரு வரப்பு என்கிறோம். இந்த வரப்பு ஒரு இயற்சுவராகவோ கற்பனையானதாகவோ இருக்கலாம். வெளியின் ஒரு பருமனை காருட்டெசிய ஒருங்களவுகளால் நாம் அமைப்பாக குறிக்கலாம். அப்போது அந்த பருமனைச்சூழ்ந்துள்ள ஒரு கற்பனையான பரப்பு வரப்பாகிறது. அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றங்களால் பொருண்மமோ ஆற்றலோ அமைப்புக்கும் சூழிடத்துக்குமிடையில் இடைமாரும்போது அவை வரப்பின்வழி செல்கின்றன.



படம் 6.1 அமைப்பும் சூழிடமும்

ஒரு கரைசலிலுள்ள கரைபொருளை அமைப்பாகவும் கரைசலின் எஞ்சிய பகுதியை சூழிடமாகவும் சில சிக்கல்களில் நாம் கருதலாம். அமைப்பை அதன் சூழிடத்திலிருந்து பிரிக்கும் வரப்பு ஒரு இயற்சுவராக இல்லாமல் கருத்தளவானதாகவும் இருக்கலாம் என்பதற்கு இது ஒரு சான்று. இதைப்போல், ஒரு வேதிவினையில் பங்குபெறும் ஒவ்வொரு வேதிப்பொருளையும் ஒரு அமைப்பாக்ககருதி

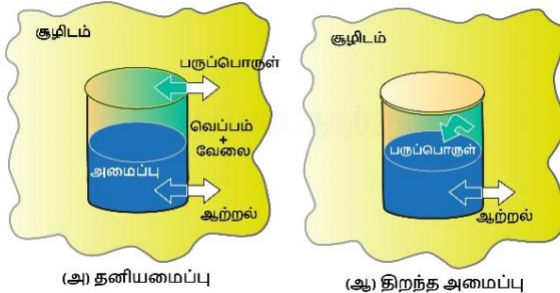
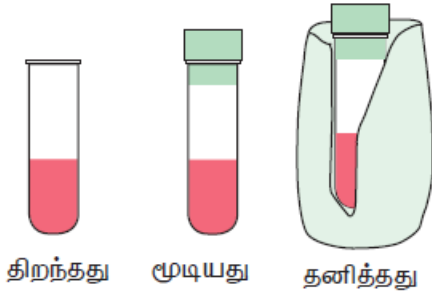
அதன் ஆற்றலியக்கப் பண்புகளையும் பின்பு கருதுவோம் (6.4ஆம் பகுதி).

## படம் 6.2 அமைப்பின் வகைகள்

### 6.1.2 அமைப்பின் வகைகள்:

வரப்பின் இயல்பையும் அதன்வழி பொருண்மமும் ஆற்றலும் கடந்துசெல்வதையும் சார்ந்து ஆற்றலியக்க அமைப்புகளில் மூன்று வகைகள் உள்ளன:

**திறந்த அமைப்பு:** ஒரு அமைப்பு அதன் சூழிடத்துடன் பொருண்மத்தையும் ஆற்றலையும் இடைமாற்ற இயலுமெனில் அது ஒரு திறந்த அமைப்பு என்கிறோம். வெந்நீரடங்கிய ஒரு திறந்த மூக்குக்குடுவை திறந்த அமைப்புக்கான ஒரு சான்று. இவ்வமைப்பில் ஆற்றலும் (வெப்பம்) பொருண்மமும் (நீராவி) சூழிடத்துக்கு கடத்தப்படுகின்றன. அனைத்து உயிரினங்களும் திறந்த அமைப்புகள்; ஏனெனில், அவை உணவாலும் உடற்கழிவாலும் வெப்பத்தாலும் சூழிடத்துடன் பொருண்மமையையும் ஆற்றலையும் இடைமாற்றிக்கொள்கின்றன.



**மூடிய அமைப்பு:** ஒரு அமைப்பு அதன் சூழிடத்துடன் பொருண்மமையை இடைமாற்ற இயலாமல், ஆற்றலை மட்டும் இடைமாற்ற இயலுமெனில், அது ஒரு மூடிய அமைப்பு. வெந்நீர் அடங்கிய மூடப்பட்ட மூக்குக்குடுவை ஒரு மூடிய அமைப்புக்கு சான்று. இங்கு வரப்பு மூடப்பட்டுள்ளது; ஆனால், கடத்தற்காப்பிடப்படவில்லை. இந்த மூடிய அமைப்பில் ஆற்றல் (வெப்பம்) சூழிடத்துக்கு கடத்தப்படுகிறது, ஆனால் பொருண்மை (நீராவி) அமைப்பை விட்டு வெளியேறுவதில்லை (படம் 6.2).

**தனித்த அமைப்பு:** ஒரு அமைப்பு அதன் சூழிடத்துடன் பொருண்மத்தையோ ஆற்றலையோ இடைமாற்ற இயலாவிட்டால், அதை ஒரு தனித்த அமைப்பு என்றோ தனியமைப்பு என்றோ சொல்கிறோம். இங்கு வரப்பு மூடப்பட்டுள்ளதுடன், காப்பிடப்படும் உள்ளது. வெந்நீர் அடங்கிய வெப்பக்குடுவை தனித்த அமைப்புக்கு ஒரு சான்று. இந்த தனித்த அமைப்பில், ஆற்றலும் (வெப்பம்), பொருண்மம் (நீராவி) அமைப்புக்குள் வருவதுமில்லை, அமைப்பை விட்டும் வெளியேறுவதுமில்லை.

### 6.1.3 அமைப்பின் நிலை

அமைப்பின் அழுத்தம் ( $p$ ), பருமன் ( $V$ ), வெப்பநிலை ( $T$ ) போன்ற<sup>1</sup> பண்புகளையும் அமைப்பின் கூறடக்கத்தையும் அளவியமாக குறிப்பிடுவதன்மூலம் எந்த பயனுள்ள கணக்கீடுகளையும் நாம் மேற்கொள்ளலாம். அமைப்பில் மாற்றத்துக்கு முன்னும் பின்னும் உள்ள பண்புகளை குறிப்பது அவசியம். ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் ஒரு எந்திரவிய அமைப்பை அதன் ஒவ்வொரு புள்ளிநிலையின் இடநிலையையும் வேகத்தையும் குறிப்பிடுவதன்மூலம் முற்றிலுமாக விவரிக்கலாம் என்பதை இயற்பியற் பாடத்திலிருந்து அறிவீர்கள். இதிலிருந்து மாறுபட்ட ஒரு எளிமையான கருத்துரு ஆற்றலியக்கத்தில் அறிமுகமாகிறது. அதற்கு இயக்கத்தைப்பற்றிய விரிவான அறிவு தேவையில்லை; ஏனெனில், அமைப்பில் அளக்கக்கூடிய சராசரி பண்புகளையே இங்கு கருதுகிறோம்.

ஒரு ஆற்றலியக்கவிய அமைப்பின் நிலையை அதன் பருமளவப்பண்புகள், அதாவது அதில் நாம் அளக்கும் பண்புகள், தீர்மானிக்கின்றன. ஒரு வளிமத்தின் நிலையை அழுத்தம் ( $p$ ), பருமன் ( $V$ ), வெப்பநிலை ( $T$ ), மோலிர அளவு ( $n$ ) ஆகிய மாறிகளால் விவரிக்கலாம். இந்த பண்புகளை அமைப்பின் நிலைச்

<sup>1</sup> அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை ஆகியவற்றின் ஆங்கிலச்சொற்களான pressure, volume, temperature ஆகியவற்றின் முதலெழுத்துகளை குறியீடுகளாக பயன்படுத்துகிறோம்.

சார்பன்கள் என்கிறோம். நிலைச்சார்பன் என்பது அமைப்பின் ஒரு ஆற்றலியக்கவியப் பண்பு. இதற்கு அமைப்பின் குறிப்பிட்ட ஒரு நிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பு இருக்கிறது. இந்த மதிப்பு குறிப்பிட்ட நிலையை வந்தடைய பின்பற்றும் பாதையை சார்ந்திருக்கவில்லை. ஒரு அமைப்பின் நிலையை முற்றிலும் வரையறுக்க அதன் எல்லாப்பண்புகளையும் வரையறுக்கவேண்டியதில்லை. ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையான பண்புகளையே நாம் சாராவகையில் மாற்றவியலும். இந்த எண்ணிக்கை அமைப்பின் இயல்பைச்சார்ந்தது. இந்த மீச்சிறும எண்ணிக்கையான பருமளவப்பண்புகளை குறித்தபின், மற்றவை தாமாகவே திட்டவட்டமான மதிப்புகளை பெறுகின்றன.

#### 6.1.4 அகவாற்றல் என்ற நிலைச்சார்பன்

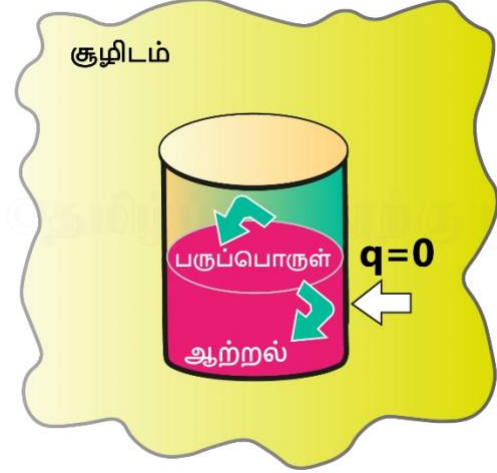
வேதியமைப்பு ஆற்றலை இழப்பதைப் பற்றியோ பெறுவதைப்பற்றியோ பேசுவதற்காக, அமைப்பின் மொத்த ஆற்றலைக்குறிக்கும் ஒரு அளவை அறிமுகப்படுத்தவேண்டும். இது வேதியாற்றல், மின்னாற்றல், எந்திரவாற்றல் போன்ற எல்லாம் சேர்ந்த கூட்டுத்தொகையான ஆற்றல். ஆற்றலியக்கத்தில் இதை அமைப்பின் **அகவாற்றல்** (உள் ஆற்றல்) என்றழைத்து அதை  $U$  என்று குறிக்கிறோம். இது:

- வெப்பம் அமைப்பினுள்ளோ அமைப்பிலிருந்து வெளியிலோ செல்லும்போது
- அமைப்பு வேலை செய்யும்போதோ அமைப்பின் மீது வேலை செய்யப்படும்போதோ
- பொருள் அமைப்பினுள்ளோ அமைப்பிலிருந்து வெளியேயோ செல்லும்போது

ஆகிய நிலைமைகளில் மாற்றமடையலாம் இதைச்சார்ந்து இந்த அமைப்புகளை வகைப்படுத்துவதை 6.1.2ஆம் பகுதியில் ஏற்கனவே கற்றோம்.

#### (அ) வேலை

வேலையைச்செய்வதன்மூலம் அகவாற்றல் மாறுவதை முதலில் ஆராய்வோம் சிறிதளவு நீருள்ள ஒரு வெப்பக்குடுவையையோ கடத்தற் காப்பிட்ட மூக்குக்குடுவையையோ அமைப்பாக எடுத்துக்கொள்கிறோம். அமைப்புக்கும் சூழிடத்துக்குமிடையில் வரப்பின்வழி வெப்பவிடை மாற்றம் நிகழவில்லை. இந்த வகையான அமைப்பை **வெப்பமாற்றாதது** என்கிறோம். அமைப்பின் நிலை மாறும் விதத்தை வெப்பமாற்றாநிகழ்முறை என்கிறோம். வெப்ப மாற்றாநிகழ்முறை என்பது அமைப்புக்கும் சூழிடத்துக்குமிடையில் வெப்பத்தை மாற்றாத நிகழ்முறை. இங்கு அமைப்பையும் சூழிடத்தையும் பிரிக்கும் சுவர் ஒரு வெப்பமாற்றாச்சுவர் (படம் 6.3)



படம் 6.3 வெப்பமாற்றாத அமைப்பு; வெப்பங்கடத்தாத வரப்பு

அமைப்பின்மீது வேலையைச்செய்து அதன் அகவாற்றலை மாற்றுவோம். அமைப்பின் தொடக்கநிலையை  $A$  என்றும் அதன் வெப்ப நிலையை  $T_A$  என்றும் அகவாற்றலை  $U_A$  என்றும் அழைப்போம். நாம் அமைப்பின் நிலையை இரண்டு வெவ்வேறு வழிகளில் மாற்றலாம்.

**ஒரு வழி:** சிறிய துடுப்புகளுள்ள மத்தை சுழற்றுவதன்மூலம் நீரை கடைந்து ஒரு எந்திரவிய வேலையைச்செய்வதை ( $1\text{ kJ}$  என்க) கருதுவோம். புதிய நிலையை  $B$  எனவும் அதன் வெப்பநிலையை  $T_B$  எனவும் வெப்பநிலையின் மாற்றத்தை  $\Delta T = T_B - T_A$  எனவும் குறிப்போம். அதைப்போல்,  $B$ யின் அகவாற்றலை  $U_B$  என்றும் அகவாற்றலின் மாற்றத்தை,  $\Delta U = U_B - U_A$  என்றும் குறிப்போம்.

**இரண்டாவது வழி:** இப்போது ஒரு மின்வெப்பச்சுருளை நீரில் மூழ்க்கி சம அளவான (அதாவது,  $1\text{ kJ}$ ) மின்வேலையை செய்து வெப்ப நிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தை காண்கிறோம். இப்போது வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றம் முதல்வழியில் ஏற்பட்ட மாற்றத்துக்கு ( $T_B - T_A$ ) சமமாவதை காணலாம்.

உண்மையில், மேற்கூறிய முறையில் சோதனைகளை இயே.பி.சூல் 1840-50க்கிடையில் செய்தார். அமைப்பில் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவான வேலையை செலுத்தும் போது அமைப்பின் நிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவான மாற்றம் உண்டானது என்றும் இந்த மாற்றத்தை வெப்பநிலையில் ஏற்பட்ட மாற்றத்தால் அளவிடலாம் என்றும் மாற்றத்தின் அளவு வேலை செய்யப்பட்ட விதத்தை சார்ந்திருக்கவில்லை (பாதைசாரா மாற்றம்) என்றும் கண்டார்.

எனவே, அமைப்பின் நிலையின் ஒரு சிறப்பியல்பாக அகவாற்றல்  $U$  என்ற அளவை வரையறுப்பது பொருத்தமானதாக தெரிகிறது. இதன்மூலம் அமைப்பில் மாற்றத்தை கொண்டு வரத்தேவையான வெப்பமாற்றாவேலை ( $w_{\text{வெறா}}$ ) அமைப்பின் ஒரு நிலைக்கும் மற்ற நிலைக்குமிடையான  $U$  மதிப்புகளின் வேறுபாட்டுக்கு ( $\Delta U$ ) சமம். அதாவது,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w_{\text{வெறா}}$$

இவ்வாறு, அமைப்பின் அகவாற்றலான  $U$  அந்த அமைப்பின் நிலைச்சார்பன் ஆகிறது.

$w_{\text{வெறா}}$  க்கு நேர்மக்குறி இருக்கும்போது **அமைப்பின்மீது** வேலைசெய்வதாகவும் அமைப்பின் அகவாற்றல் அதிகரிப்பதாகவும் கொள்வது ஒரு தூபவழக்கேற்பு. மறுபக்கமாக, அமைப்பு வேலை செய்யும்போது அகவாற்றல் குறைவதால்  $w_{\text{வெறா}}$  எதிர்மமானது.

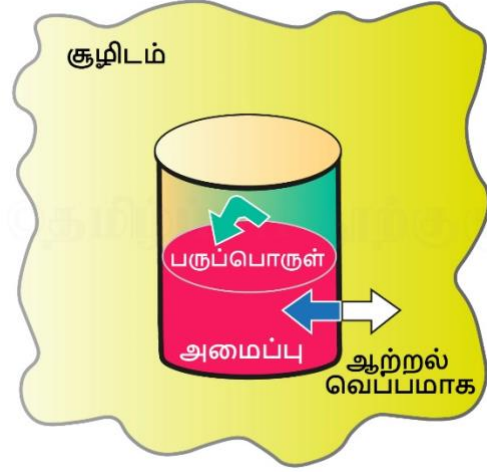
வேறு ஏதாவது பழக்கமான நிலைச்சார்பன் கள் உங்கள் நினைவுக்கு வருகின்றனவா? அவை  $V, p, T$  போன்றவை. சான்றாக, அமைப்பின் வெப்ப நிலையை  $25^\circ\text{C}$  இலிருந்து  $35^\circ\text{C}$  க்கு, மாற்றும்போது ஏற்படும் வெப்பநிலைமாற்றம்  $35^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = +10^\circ\text{C}$ . நாம் சூடாக்கி நேராக  $35^\circ\text{C}$  க்கு எடுத்துச்சென்றாலும் சில பாகைகள் குளிர்வித்து பிறகு சூடாக்கி  $35^\circ\text{C}$  க்கு எடுத்துச்சென்றாலும் அமைப்பில் ஏற்படும் மாறுதல் ஒன்றே. எனவே,  $T$  அமைப்பின் ஒரு நிலைச்சார்பன்; வெப்பநிலையின் மாற்றம் பாதையைச்சாராமலுள்ளது. மற்றொரு சான்றாக, ஒரு குளத்தில் நீரின் அளவு ( $V$ ) ஒரு நிலைச்சார்பன்; ஏனெனில், அதன் நீரின் அளவு பாதைசாராதது. ஒரு குளத்தில் நீர் மழையாலோ சூழாயாலோ இரண்டாலுமோ நிரம்பினாலும் நீரின் அளவு ( $V$ ) ஒன்றே.

### (ஆ) வெப்பம்

அமைப்பில் வேலையை செலுத்தாமல் வெப்பத்தை அமைப்பிலிருந்து சூழிடத்துக்கோ சூழிடத்திலிருந்து அமைப்புக்கோ மாற்றலாக்கு வதன்மூலம் அமைப்பின் அகவாற்றலை மாற்றலாம். வெப்பமாற்றாச்சுவருக்குப்பதிலாக வெப்பங்கடத்தும் சுவர்களின்மூலம் இதை செய்யலாம்.. வெப்பநிலைகளின் வேறுபாட்டால் விளையும் இந்த ஆற்றன்மாற்றலை  $q$  என்று அழைக்கிறோம்.

நாம் செம்பினாலான வெப்பங்கடத்தும் சுவர்களுள்ள ஒரு கொள்கலனில்  $T_A$  வெப்பநிலையுள்ள நீரை எடுத்து,  $T_B$  வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்பத்தேக்கியில் வைப்போம் (படம் 6.4).  $T_A$  வைவிட  $T_B$  அதிகமெனில், வெப்பம் வெப்பத்தேக்கியான சூழிடத்திலிருந்து நீர்க்கலனான அமைப்புக்குள் செல்கிறது. இந்த வெப்பத்தின் அளவை  $q$  என்க. இது  $T_B - T_A$  என்ற

வெப்பநிலைவேறுபாட்டைச்சார்ந்தது. இங்கு பருமன் மாறாமலிருப்பதால் வேலை ஏதும் செய்யப்படவில்லை. அவ்வாறிருக்கும் போது அகவாற்றலின் ஏற்படும் மாற்றம்  $\Delta U = q$ .



படம் 6.4 வெப்பமாற்றலை அதன் வரப்புவழியாக அனுமதிக்கும் ஒரு அமைப்பு

வேதியாற்றலியக்கத்தில், தூபவத்தின் வழக்கேற்புப்படி, வெப்பம் சூழிடத்திலிருந்து அமைப்புக்கு மாற்றலாகி அமைப்பின் அகவெப்பத்தை அதிகரிக்கும்போது  $q$  நேர்மம்; மறுபக்கமாக, வெப்பம் அமைப்பிலிருந்து சூழிடத்துக்கு மாற்றலாகி அகவெப்பம் குறையும்போது  $q$  எதிர்மம்.

### (இ) பொதுவ வேற்றுவம்

வேலைசெய்வதாலும் வெப்பமாற்றலாலும் அமைப்பின் நிலை மாறும் ஒரு பொதுவவேற்று வத்தை கருதுவோம். இந்த வேற்றுவத்தில் அகவெப்பத்தின் மாற்றத்தை

$$\Delta U = q + w \quad (6.1)$$

என்று எழுதுவோம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட நிலைமாற்றத்துக்கு, மாற்றம் ஏற்படும்விதத்தைச்சார்ந்து  $q$ வும்  $w$ வும் மாறுபடலாம். ஆனால்,  $q + w = \Delta U$  தொடக்க நிலையையும் இறுதிநிலையையும் மட்டுமே சார்ந்தது. இது மாற்றம் அது நிகழும் பாதையை சாராதது. ஆற்றல் வெப்பமாகவோ வேலையாகவோ மாறவில்லையெனில், (தனித்த அமைப்பு) அதாவது,  $w = 0, q = 0$  எனில்,  $\Delta U = 0$ .

(6.1)ஆம் சமன்பாடு, அதாவது,  $\Delta U = q + w$ , **ஆற்றலியக்கத்தின் முதல் விதியின் கணிதக்கூற்று**. இதை சொற்களால்

**ஒரு மூடிய அமைப்பின் அகவாற்றன்மாற்றம் அதன் வரப்பின்வழி மாற்றலாகும் வெப்பத்துக்கும் வேலைக்கும் சமம்.**

என்கிறோம். இதையே

ஒரு தனித்த அமைப்பின் அகவாற்றல் மாறிலி.

என்றும் சொல்லலாம். இதிலிருந்து ஒரு வகையான ஆற்றலை மற்றொரு வகையான ஆற்றலாக மாற்றலாம் எனினும், ஆற்றலை ஆக்கவோ அழிக்கவோ இயலாது என்ற முடிபையும் பெறுகிறோம். இதனால் இந்த விதி **ஆற்றலின் அழியாக்காப்புவிதி** எனவும் வழங்குகிறது.

அதாவது, ஆற்றலின் ஒரு குறிப்பிட்ட வகை மறையும்போது அதற்கு சமமான அளவுள்ள மற்றொரு வகையான ஆற்றல் கண்டிப்பாக தோன்றும். இவ்வாறு தோன்றும் ஆற்றலும் சூழிடத்திலிருந்தே வரவேண்டும் என்பதால், அமைப்புக்கும் சூழிடத்துக்குமான மொத்த ஆற்றல் ஒரு மாறிலி. வெப்பமும் வேலையும் ஒரு அமைப்பின் அகவாற்றலை மாற்றும் இரண்டு வழிகள்.

குறிப்பு: ஆற்றல்போன்ற ஒரு ஆற்றலியக்கப் பண்புக்கும் பருமன் போன்ற ஒரு எந்திரவியப் பண்புக்குமிடையில் ஒரு கணிசமான வேறுபாடு உள்ளது. ஒரு அமைப்பின் பருமனாக ஒரு அளவை ஒப்பிலாவகையில் பொருண்மயக்க மின்றி நாம் குறிப்பிடலாம்; ஆனால், ஓரமைப்பின் அகவாற்றல் என்பதை அவ்வாறு கூறவியலாது. அமைப்பின் ஒரு நிலையின் ஒப்பீட்டிலே மற்றொரு நிலையின் அகவாற்றலை குறிப்பிடவியலும். ஏனெனில், அகவாற்றலின் மாற்றங்களையே நம்மால் அளக்கவியலும்.

### சிக்கல் 6.1

கீழ்க்காணும் நிலைமைகளில் அமைப்பின் அகவாற்றன்மாற்றங்களை காண்க.

(அ) அமைப்பு சூழிடத்திலிருந்து வெப்பத்தை எடுக்கவில்லை. ஆனால் அமைப்பின்மீது வேலை ( $w$ ) செய்யப்படுகிறது. எந்த வகையான சுவர் உள்ளது?

(ஆ) அமைப்பில் எந்த வேலையையும் நாம் செய்யவில்லை. ஆனால்  $q$  என்ற அளவில் வெப்பம் அமைப்பிலிருந்து சூழிடத்துக்கு மாற்றலாகிறது. எந்த வகையான சுவர் உள்ளது?

(இ)  $w$  அளவான வேலையை அமைப்பு செய்கிறது;  $q$  அளவான வெப்பத்தை அமைப்புக்கு வழங்குகிறோம். இது எந்த வகையான அமைப்பு?

### தீர்வு

(அ)  $\Delta U = W_{\text{வெறா}}$ , வெப்பமாறாச்சுவர்; அதாவது, சுவர் வெப்பத்தை கடத்தாதது.

(ஆ) $\Delta U = -q$ , வெப்பங்கடத்தும் சுவர்கள்
(இ) $\Delta U = q - w$ , மூடிய அமைப்பு.

## 6.2 பயனாக்கங்கள்

பல வேதிவினைகள் வளிமங்களையோ வெப்பத்தையோ உருவாக்கி எந்திரவிய வேலையை செய்கின்றன. இந்த மாற்றங்களை அளவிட்டு அகவாற்றலின் மாற்றங்களுடன் அவற்றை தொடர்பாக்குவது மிகவும் முக்கியம். எப்படியென்று பார்ப்போம்!

### 6.2.1 வேலை

முதலில் ஒரு அமைப்பு செய்யக்கூடிய வேலையின் இயல்பில் கவனஞ்செலுத்துவோம். எந்திரவிய வேலையை, அதாவது அழுத்தப் பருமனின் வேலையை, மட்டுமே கருத்தில் கொள்வோம்.

அழுத்தப்பருமன்வேலையை புரிந்து கொள்ள, ஒரு மோல் நல்லியல்புவளிமமும் உராய்வற்ற உந்துதண்டும் அடங்கிய ஒரு உருளையை கருதுவோம். உள்ளிருக்கும் வளிமத்தின் பருமனை  $V_1$  என்றும் அழுத்தத்தை  $p$  என்றும் குறிப்போம். வெளிப்புற அழுத்தமான  $p_{\text{வெ}}$  உள்ளிருக்கும் வளிமத்தின் அழுத்தமான  $p$  ஐ விட அதிகம் எனில், உள்ளழுத்தம் ( $p$ ) வெளியழுத்தத்துக்கு ( $p_{\text{வெ}}$ ) சமமாகும்வரை உந்துதண்டு உள்ளே அழுத்தமடைகிறது. இந்த மாற்றத்தால் அமைப்பின் நிலை ஒற்றைப் படியிலே  $V_2$  என்ற இறுதிப்பருமனை அடைகிறது. இந்த அழுக்கத்தின்போது, உந்துதண்டு  $l$  தொலைவு நகர்கிறது என்று வைத்துக்கொள்வோம். உந்துதண்டின் குறுக்குவெட்டுப் பரப்பு  $A$ . (படம் 6.5(அ)) எனில்,

$$\text{பருமனில் மாற்றம்} = l \times A = \Delta V = (V_2 - V_1)$$

$$\text{அழுத்தம்} = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பளவு}}$$

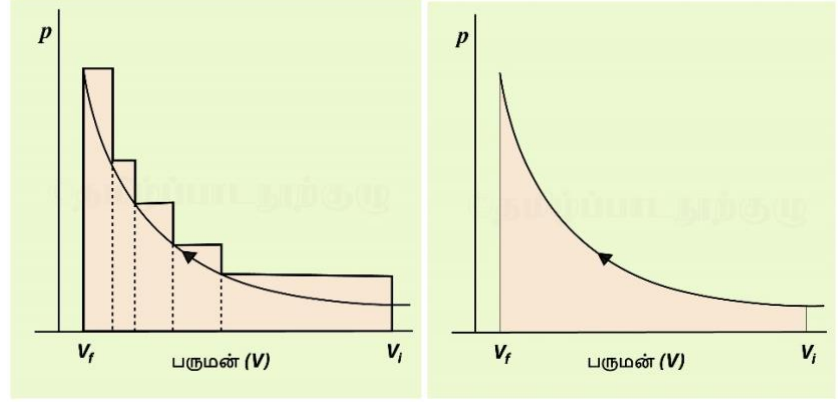
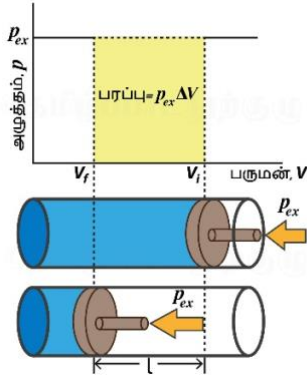
என்பதால், உந்துதண்டின்மீது செயலாற்றும் விசை

$$= p_{\text{வெ}} \cdot A$$

உந்துதண்டின் இயக்கம் அமைப்பின்மீது செய்யும் வேலை

$$\begin{aligned} w &= \text{விசை} \times \text{தொலைவு} = p_{\text{வெ}} \cdot A \cdot l \\ &= p_{\text{வெ}} \cdot (-\Delta V) \\ &= -p_{\text{வெ}} \Delta V = -p_{\text{வெ}} (V_2 - V_1) \end{aligned} \quad (6.2)$$

அமைப்பில் நிகழும் அழுக்கவேலைக்கு நேர்மக்குறியிடுவது வழக்கேற்ப.  $(V_2 - V_1)$  எதிர்மமாயிருப்பதால்,  $w$ வை நேர்மமாக்க,  $w = -p_{\text{வெ}}(V_2 - V_1)$  என்பதில் எதிர்மக்குறி தேவைப்படுகிறது.



படம் 6.5 (அ) ஒரு உருளையிலுள்ள நல்லியல்புவளிமத்தை மாறிலியான வெளிப்புற அழுத்தம்  $p_{\text{வெ}}$  ஓற்றைப்படையில் அழுக்கும்போது நாம் செய்யும் வேலை நிழலிட்ட பரப்பளவுக்கு சமம். (ஆ) பருமன்  $V_1$  லிருந்து  $V_2$ க்கு குறையும்போது, அழுத்தம் மாறிலியாக இல்லாமல், அதிக எண்ணிக்கையான சிறுபடிகளில் மாறும்போது உள்ள  $p - V$  வரைகோடு. இந்நிகழ்வில் வளிமத்தின் மீது செய்யும் வேலையை நிழலிட்ட பரப்பு குறிக்கிறது. (இ) பருமன்  $V_1$  லிருந்து  $V_2$ க்கு குறையும்போது, அழுத்தம் மாறிலியாக இல்லாமல், முடிவிலி எண்ணிக்கையான சுழியெல்லைப்படிகளில் (மீட்டிருப்பத்தகு நிலைமைகளில்) மாறும்போது  $p - V$  வரைகோடு. இந்நிகழ்வில் வளிமத்தின் மீது செய்யும் வேலையை நிழலிட்ட பரப்பு குறிக்கிறது.

அழுத்தம் மாறிலியாயில்லாமல் அழுக்க வின் ஒவ்வொரு கட்டத்திலும் வெவ்வேறு மதிப்புடையதாயிருந்தால், வளிமத்தின்மீது செய்யும் வேலை எல்லாப்படிகளிலும் செய்யும் வேலையின் கூட்டுத்தொகை; அதாவது  $w = -\sum p\Delta V$  (படம் 6.5(ஆ)).

வெளியழுத்தம் மாறிலியாயில்லாமல் அழுக்கலின்போது எப்போதும் உள்ளழுத்தத்தைவிட சுழியெல்லையளவு (மிகமிகச்சிறு அளவு) அதிகமாயிருக்கும்படி மாறிக்கொண்டுவந்தால், வளிமத்தின்மீது செய்யும் வேலையை பின்வரும் உறவின்மூலம் நாம் கணக்கிடலாம்.

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{வெ}} dV \quad (6.3)$$

இங்கு, அழுக்கலின் ஒவ்வொரு கட்டத்திலும்  $P_{\text{வெ}} = (P_{\text{உ}} + dP)$  (படம் 6.5(இ)). விரிவடைதலின் போது வெளியழுத்தம் உள்ளழுத்தத்தைவிட எப்போதும் சற்றுக்குறைவாயிருந்தால்,  $p_{\text{வெ}} = (p_{\text{உ}} - dp)$ . ஒரு பொதுவ வேற்றுவத்தில்  $p_{\text{வெ}} = (p_{\text{உ}} \pm dp)$  என்று எழுதலாம். இப்படிப்பட்ட நிகழ்முறைகளை மீட்டிருப்பத்தகு நிகழ்முறைகள் என அழைக்கிறோம்.

ஒரு நிகழ்முறையின் மாற்றம் எந்தக்கணத்திலும் ஒரு சுழியெல்லையான மாற்றத்தால் திரும்பிச்செல்லும்படி அந்த நிகழ்முறையோ மாற்றமோ நிகழ்ந்தால் அது மீட்டிருப்பத்தகுந்தது என்கிறோம். அமைப்பும் சூழிடமும் எப்போதும் கிட்டத்தட்ட சமநிலையிலிருக்குமாறு ஒரு சமநிலைத்தொடரான நிலைகளின்வழி மீட்டிருப்பத்தகு நிகழ்முறை சுழியெல்லை வேகத்தில் (மிகவும் மெதுவாக) முன்னேறுகிறது.

இந்த பண்பு இல்லாதவற்றை மீட்டிருப்பத்தகாத நிகழ்முறைகள் என்கிறோம்.

ஒரு அமைப்பில் வேலையை உள்ளழுத்தத்தின் தொடர்பாக்கினால் வேதியியலில் எதிர்கொள்கின்ற பல சிக்கல்களை தீர்க்கலாம். மீட்டிருப்பத்தகு நிலைமைகளில் அமைப்பின் உள்ளழுத்தத்துடன் வேலையை தொடர்பாக்க, (6.3)ஆம் சமன்பாட்டை

$$w_{\text{மீதகு}} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{வெ}} dV = -\int_{V_i}^{V_f} (p_{\text{உ}} \pm dp) dV$$

என்று எழுதுவோம். இங்கு  $dp \times dV$  அளவு மிகவும் சிறிதாகையால்

$$w_{\text{மீதகு}} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{\text{உ}} dV \quad (6.4)$$

என்று ஆகிறது. இனி  $p_{\text{உ}}$   $p$  என்றே எழுதுவோம்.

ஒரு நல்லியல்புவளிமத்தின் வளிமச்சமன் பாட்டால் அழுத்தத்தை ( $p$ ) பருமன்வழி ( $V$ ) எழுதலாம். அதாவது,  $n$  மோல் அளவுள்ள நல்லியல்புவளிமத்துக்கு

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

இங்கு,  $R$  வளிமமாறிலி;  $T$  வெப்பநிலை.

எனவே, மாறாவெப்பநிலையில் (சமவெப்ப நிகழ்முறை)

$$w_{\text{மீதகு}} = -\int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303 nRT \log \frac{V_f}{V_i} \quad (6.5)$$

**கட்டிலா விரிவாக்கம்:** வளிமம் வெற்றிடத்தில் ( $p_{\text{வெ}} = 0$ ) விரிவாவதை கட்டிலா விரிவாக்கம் என்கிறோம். நிகழ்முறை மீட்டிருப்பத்தகுந்ததாக இருந்தாலும் மீட்டிருப்பத்தகாததாக இருந்தாலும் ஒரு சிறந்த நல்லியல்புவளிமத்தின் கட்டிலா விரிவாக்கத்தின்போது எந்த வேலையும் செய்யப்பட வில்லை (சமன்பாடுகள் (6.2), (6.3)).

இப்போது, நிகழ்முறைகளின் வகையைப் பொறுத்து (6.1)ஆம் சமன்பாட்டை பல வழிகளில் எழுதலாம்.

$w = -p_{\text{வெ}}\Delta V$  என்ற (6.2)ஆம் சமன்பாட்டை (6.1)இல் மாற்றிட்டால் கிடைக்கும் புதிய சமன்பாடு

$$\Delta U = q - p_{\text{வெ}}\Delta V$$

நிகழ்முறை மாறாப்பருமனில் ( $\Delta V = 0$ ) நிகழ்ந்தால்

$$\Delta U = q_V$$

இங்கு  $q_V$ யிலுள்ள  $V$  என்ற கீழொட்டு வெப்பம் மாறாப்பருமனில் செலுத்தப்பட்டது என்பதை குறிக்கிறது.

### நல்லியல்புவளிமத்தின் சமவெப்பக்கட்டற்ற விரிவாக்கம்

வெப்பநிலை மாறாமல் ( $T$  மாறிலி) ஒரு நல்லியல்புவளிமம் வெற்றிடத்தில் விரிவாகும் போது  $p_{\text{வெ}} = 0$  என்பதால்,  $w = 0$ ; மேலும்,  $q = 0$  என்று சூல் சோதனைவழியாக கண்டார். எனவே,  $\Delta U = 0$ .

இப்போது, நாம் (6.1)ஆம் சமன்பாட்டை சமவெப்ப மீட்டிருப்பத்தகுந்த மாற்றங்களுக்கும் சமவெப்ப மீட்டிருப்பத்தகாத மாற்றங்களுக்கும் ஏற்ப மாற்றலாம். (சமவெப்ப என்பதன் உண்மையான பொருள் சம வெப்பநிலை என்பதை நினைவில் கொள்க; அதாவது  $T_f = T_i$ ).

1. சமவெப்ப மீட்டிருப்பத்தகா மாற்றங்களுக்கு

$$q = -w = p_{\text{வெ}}(V_f - V_i)$$

2. சமவெப்ப மீட்டிருப்பத்தகு மாற்றங்களுக்கு

$$q = -w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.303 \times nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

3. வெப்பமாற்றா மாற்றங்களுக்கு  $q = 0$ .

$$\Delta U = w_{\text{வெறா}}$$

### சிக்கல் 6.2

இரண்டு இலிட்டர் நல்லியல்புவளிமம் 10 atm அழுத்தத்தில்

25°C இலிருந்து சமவெப்பமாக ஒரு வெற்றிடத்தில் அதன் மொத்த அளவு 10 இலிட்டர் ஆகும்வரை விரிவடைகிறது. அது எவ்வளவு வெப்பத்தை உட்கவர்கிறது? விரிவாக்கத்தில் வளிமம் எவ்வளவு வேலையை செய்கிறது?

### தீர்வு

$$q = -w = p_{\text{வெ}}(10 - 2) = 0(8) = 0$$

வளிமம் வேலையெதையும் செய்யவில்லை; வெப்பமெதையும் உட்கவரவில்லை.

### சிக்கல் 6.3

அதே விரிவாக்கத்தை கருதுக, ஆனால் இப்போது ஒரு மாறாத 1 atm வெளியழுத்தத்துக்கு எதிராக.

### தீர்வு

$$q = -w = p_{\text{வெ}}(10 - 2) = 0(8) = 0$$

வேலை செய்யப்படவில்லை. வெப்பமும் உட்கவரப்படவில்லை.

### சிக்கல் 6.4

6.1ஆம் சிக்கலிலுள்ளதுபோல், ஆனால் 1 மோல் நல்லியல்புவளிமத்தின் மீட்டிருப்பத்தகு விரிவாக்கத்துக்கு.

### தீர்வு

$$q = -w = -p_{\text{வெ}}(8) = 8 \text{ L atm}$$

$$= 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303 \times 1 \times 0.8206 \times 298 \times \log \left( \frac{10}{2} \right)$$

$$= 2.303 \times 0.8206 \times 298 \times \log(5)$$

$$= 2.303 \times 0.8206 \times 298 \times 0.699$$

$$= 393.66 \text{ L atm}$$

### 6.2.2 அகவெப்பம் (H)

#### (அ) ஒரு பயனுள்ள சார்பனுறைவு

பருமன் மாறாமல் உட்கவரப்படும் வெப்பம் அகவாற்றலுக்கு சமம் அதாவது,  $\Delta U = q_V$ . ஆனால் பெரும்பாலான வேதிவினைகள் பருமன் மாறாமல் நடப்பவை அல்ல; அவை குடுவைகள் அல்லது சோதனைக்குழாய்களில் மாறாத வளிக்கோள அழுத்தத்தில் நடைபெறுகின்றன. இப்படிப்பட்ட நிலைமைகளில் மற்றொரு நிலைச்சார்பனை வரையறுக்கவேண்டும்.

(6.1)ஆம் சமன்பாட்டை மாறா அழுத்தத்தில்  $\Delta U = q_p - p\Delta V$  என எழுதலாம். இங்கு  $q_p$  அமைப்பு உட்கவரும் வெப்பம்;  $-p\Delta V$  அமைப்பு செய்யும் வேலை.

தொடக்கநிலையை 1 என்ற கீழொட்டாலும் இறுதிநிலையை 2 என்ற கீழொட்டாலும் குறிப்போம்.

மேற்கண்ட சமன்பாட்டை நாம் மாற்றி எழுதலாம்.

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1).$$

மாற்றடுக்கியபின்

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (6.6)$$

இப்போது நாம் **அகவெப்பம்** என்ற மற்றொரு ஆற்றலியக்கச்சார்பனை வரையறுக்கலாம்.

$$H = U + pV \quad (6.7)$$

எனவே, (6.6)ஆம் சமன்பாடு பின்வருமாறு ஆகிறது.

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

$q$  ஒரு பாதைசார்சார்பன் என்றாலும்,  $H$  ஒரு நிலைச்சார்பன்; ஏனெனில் இது  $U$ ,  $p$ ,  $V$  ஆகிய நிலைச்சார்பன்களால் வரையறுத்தது. எனவே,  $\Delta H$  பாதைசாராதது. அதனால்,  $q_p$ யும் பாதைசாராதது.

மாறா அழுத்தத்தில் முடிவுறு மாற்றங்களுக்கு, (6.7)ஆம் சமன்பாட்டை

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

என்று எழுதலாம்.  $p$  மாறிலி என்பதால்,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (6.8)$$

என்று ஆகிறது. மாறா அழுத்தத்தில் அமைப்பு வெப்பத்தை உட்கவரும்போது, நாம் உண்மையில் அகவெப்பத்தின் மாற்றங்களை அளவிடுகிறோம் என்பது கவனிக்கவேண்டியது.

மாறா அழுத்தத்தில் அமைப்பு உட்கவரும் வெப்பம்  $\Delta H = q_p$  என்பதை நினைவில் கொள்க.

வினையின்போது வெப்பத்தை வெளியிடும் வெப்பமுமிழ்வேதிவினைகளுக்கு  $\Delta H$  எதிர்மம்; சூழிடத்திலிருந்து வெப்பத்தை உட்கவரும் வெப்பங்கொள்வேதிவினைகளுக்கு  $\Delta H$  நேர்மம்.

$$\text{மாறாப்பருமனில் } (\Delta V = 0), \Delta U = q_v.$$

எனவே (6.8)ஆம் சமன்பாட்டை

$$\Delta H = \Delta U = q_v$$

என்று எழுதலாம்.

திண்மப்பொருள்களோ நீர்மப்பொருள்களோ இரண்டுமோ அடங்கிய அமைப்புகளில்  $\Delta H$ க்கும்  $\Delta U$ வுக்குமுள்ள வேறுபாடு குறிப்பிடத்தக்கவாறு இல்லை; ஏனெனில், சூடாக்கும்போது திண்மப்பொருள்களிலும் நீர்மப்பொருள்களிலும் குறிப்பிடத்தக்க பருமன்மாற்றங்கள் ஏற்படுவதில்லை. ஆனால், வளிமங்கள் பங்கேற்கும்போது இந்த வேறுபாடு குறிப்பிடத்தக்கதாகிறது. வளிமங்கள் பங்கேற்கும் ஒரு வேதிவினையை கருதுவோம். மாறாத வெப்பநிலையிலும்

அழுத்தத்திலும் ஒன்றுடனொன்று வேதிவினையாகி வளிம விளைபொருள்களை தரும் வளிம வினைப்பொருள்கள் அடங்கிய ஒரு மூடிய அமைப்பை கருதுக. வளிம வினைப்பொருள்களின் மொத்தப்பருமன்  $V_A$  எனவும் வளிம விளைபொருள்களின் மொத்தப்பருமன்  $V_B$  எனவும் அவற்றின் மோலெண்ணிக்கைகள் முறையே  $n_A$ ,  $n_B$  எனவும் கொண்டால், வினைப்பொருள்களுக்கு (தொடக்க நிலை)

$$pV_A = n_A RT;$$

விளைபொருள்களுக்கு (இறுதி நிலை)

$$pV_B = n_B RT.$$

இவ்வாறு

$$pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT$$

$$p(V_B - V_A) = (n_B - n_A) RT$$

$$p\Delta V = \Delta n_g RT \quad (6.9)$$

இங்கு,  $\Delta n_g$  என்பது விளைபொருள்களின் மோலெண்ணிக்கையிலிருந்து வினைப்பொருள்களின் மோலெண்ணிக்கையை கழித்த மீதி; அதாவது வேதிவினையால் அதிகரிக்கும் வளிம மோலெண்ணிக்கை.

(6.9)ஆம் சமன்பாட்டிலிருந்து  $p\Delta V$ யின் மதிப்பை (6.8)ஆம் சமன்பாட்டில் மாற்றிட்டு

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (6.10)$$

என்பதை பெறுகிறோம். இது  $\Delta U$ விலிருந்து  $\Delta H$ ஐயும் திருப்பியவாறும் கணக்கிட பயனுள்ளது.

#### சிக்கல் 6.5

1 மோல் நீர் 1 வகோ அழுத்தத்திலும் 100°C வெப்பநிலையிலும் ஆவியாவதன் அகவெப்ப மாற்றம்  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ . நீராவி ஒரு கச்சிதமான (நல்லியல்பான) வளிமம் என்ற எடுகோளுடன், 1 வகோவிலும் 100°Cஇலும் 1 மோல் நீர் ஆவியாகும்போது அகவாற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தை கணக்கிடுக.

#### தீர்வு

$$\text{மாற்றம் } H_2O(\text{நீ}) \rightarrow H_2O(\text{வ})$$

$$\Delta n_g = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

அதனால்

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

மதிப்புகளை இட்டு

$$\Delta U = 41.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-1 \times 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$= 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 3.096 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.904 \text{ kJ mol}^{-1}$$

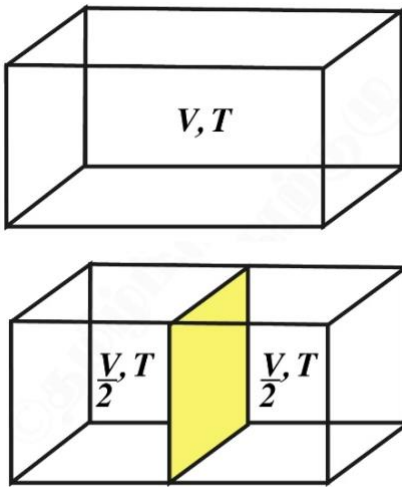
என்பதை பெறுகிறோம்.

### (ஆ) பரந்த பண்புகளும் உரப்புப்பண்புகளும்

ஆற்றலியக்கத்தில் பரந்த பண்புகளையும் உரப்புப்பண்புகளையும் வேறுபடுத்துகிறோம். **பரந்த பண்பு** அமைப்பிலுள்ள பொருள்களின் மொத்த அளவை சார்ந்திருக்கிறது. சான்றாக பருமன், மோலெண்ணிக்கை, நிறை, அகவாற்றல், அகவெப்பம், வெப்பக்கொண்மம் போன்றவை பரந்த பண்புகள்.

அமைப்பிலுள்ள பொருள்களின் மொத்த அளவைச்சாராத பண்புகளை **உரப்புப்பண்புகள்** என்கிறோம். ஒளிவிலகற்சுட்டெண், பரப்புவிறைப்பு, அடர்வு, வெப்பநிலை, கொதிநிலை, உறைநிலை, மோலிரப்பருமன் போன்றவை சான்றுகள். ஒரு மோல் அளவு பொருளுள்ள அமைப்பின்  $\chi$  என்ற ஒரு பரந்தபண்பின் மதிப்பை அந்த பண்பின் மோலிர மதிப்பு என்கிறோம்; அதை  $\chi_m$  என்று குறிக்கிறோம். இதை  $n$  மோல்கள் அடங்கிய அமைப்பின் பரந்த பண்பிலிருந்து,  $\chi_m = \chi/n$  என்று கணக்கிடலாம். சான்றுகள் மோலிரப்பருமன் ( $v_m$ ), மோலிர வெப்பக்கொண்மம் ( $C_m$ ) போன்றவை.

பரந்த பண்புகளையும் உரப்புப்பண்புகளையும் வேறுபடுத்தி அறிய,  $V$  பருமனும்  $T$  வெப்பநிலையுமுள்ள கொள்கலனிலுள்ள வளிமத்தை (படம் 6.6(அ)) கருதுவோம். அதில் ஒரு வகிர்வை உருவாக்கி. ஒவ்வொரு பகுதியின் பருமனும் முழுவமைப்பின் பருமனில் சரிபாதியாக ( $V/2$ ) இருக்கும்படி (படம் 6.6(ஆ)) பிரிப்போம். ஆனால் வெப்பநிலை  $T$  யாகவே இருக்கும். இதனால் வெப்பநிலை உரப்புப்பண்பு என்பதும் பருமன் பரந்த பண்பு என்பதும் தெளிவாகின்றன.



படம் 6.6 (அ) வளிமப் பருமன்  $V$ , வெப்பநிலை  $T$ ; (ஆ) பிரிக்கப்பட்ட பகுதிகளில் பருமன் பாதி.

### (இ) வெப்பக்கொண்மம்

இந்த உட்பகுதியில், ஒரு அமைப்புக்கு மாற்றலாகும் வெப்பத்தை எவ்வாறு அளவிடுவது என்பதை பார்ப்போம். அமைப்பு வெப்பத்தை உட்கவரும்போது இந்த வெப்பம் அமைப்பின் வெப்பநிலையின் அதிகரிப்பாக தோன்றுகிறது. வெப்பநிலையின் அதிகரிப்பு உட்கவர்த்த வெப்பத்தின் விழுக்காட்டில் இருக்கிறது.

$$q = \text{கெழு} \times \Delta T$$

கெழுவின் பருமனளவு அமைப்பின் அளவு, கூறடக்கம், இயல்பு ஆகியவற்றைப்பொறுத்தது. நாம் அதை  $q = C \times \Delta T$  என்று எழுதி  $C$  என்ற கெழுவை வெப்பக்கொண்மம் என்று அழைக்கிறோம்.

எனவே, ஒரு அமைப்பின் வெப்பக் கொண்மம் தெரிந்தால் அதன் வெப்பநிலையின் உயர்வை கண்டறிவதன் மூலம் உட்கவர்த்த வெப்பத்தை அளவிடலாம்.

$C$  பெரிதாயிருக்கும்போது, ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு வெப்பம் சிறிய வெப்பநிலை உயர்வையே விளைவிக்கின்றது. நீரின் வெப்பக்கொண்மம் அதிகம். அதாவது அதன் வெப்பநிலையை அதிகரிக்க நிறைய ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது.

$C$  பொருளின் அளவுடன் நேர்விழுக்காட்டில் உள்ளது. ஒரு பொருளின் ஒரு மோல் அளவின் வெப்பக்கொண்மம் அந்தப்பொருளின் மோலிர வெப்பக்கொண்மம்,  $C_m = \left(\frac{C}{n}\right)$ . அது ஒரு மோல் பொருளின் வெப்பநிலையை ஒரு பாகை செல்சியசால் (அல்லது ஒரு கெல்வினால்) உயர்த்த தேவையான வெப்பத்தின் அளவு.

வெப்பக்கொண்மை என்பது ஒரு அலகு நிறையுள்ள ஒரு பொருளின் வெப்பநிலையை ஒரு பாகை செல்சியசால் (ஒரு கெல்வினால்) உயர்த்தத்தேவையான வெப்பத்தின் அளவு. ஒரு மாதிரிக்கூறின் வெப்பநிலையை உயர்த்தத்தேவையான வெப்பத்தை ( $q$ ) கண்டறிய, பொருளின் வெப்பக்கொண்மை ( $c$ ), நிறை ( $m$ ), வெப்பநிலை மாற்றம் ( $\Delta T$ ) ஆகிய அளவுருக்களை பயன்படுத்தி கீழ் கண்ட சமன்பாட்டால் பெறலாம்.

$$q = c \times m \times \Delta T = C\Delta T \quad (6.11)$$

### (ஈ) நல்லியல்புவளிமத்தில் $C_p$ க்கும் $C_v$ க்குமுள்ள உறவு

மோலிர வெப்பக்கொண்மத்தை மாறாத பருமனில்  $C_v$  என்றும் மாறாத அழுத்தத்தில்  $C_p$  என்றும் இருவகைகளில் குறிப்பிடுகிறோம். வெப்ப ஆற்றலின் ( $q$ ) சமன்பாட்டை இவ்வாறு எழுதலாம்:

$$\begin{aligned} \text{மாறாத பருமனில், } q_v &= C_v \Delta T = \Delta U; \\ \text{மாறாத அழுத்தத்தில், } q_p &= C_p \Delta T = \Delta H. \end{aligned}$$

நல்லியல்புவளிமத்தின்  $C_V$ க்கும்  $C_p$ க்கும் உள்ள உறவை வருவிக்கலாம் ஒரு மோல் நல்லியல்புவளிமத்துக்கு

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) \\ &= \Delta U + R\Delta T \end{aligned} \quad (6.12)$$

$\Delta H, \Delta U$  க்களின் மதிப்புகளை மாற்றிடும் போது,

$$\begin{aligned} C_p \Delta T &= C_V \Delta T + R\Delta T \\ C_p &= C_V + R \\ C_p - C_V &= R \end{aligned} \quad (6.13)$$

அழுத்தம் மாறாத நிகழ்முறைகளில் அமைப்பு சூழிடத்தின்மீது வேலை செய்கிறது. எனவே பருமன் மாறாத நிகழ்முறையைவிட, ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையுயர்வை அடைய அமைப்புக்கு அதிகளவு வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. எனவே  $C_p$  மதிப்பு எப்போதும்  $C_V$  ஐ விட அதிகம்.

### 6.3 வெப்பளவீட்டால் $\Delta U, \Delta H$ இன் மதிப்புகளை அறிதல்

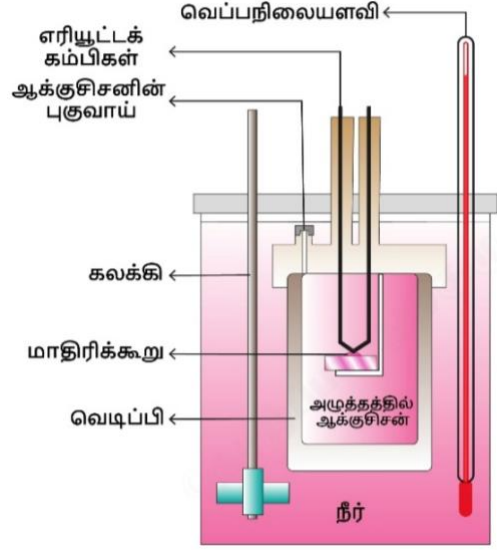
இயன்மாற்றங்களிலோ வேதிமாற்றங்களிலோ ஏற்படும் வெப்பமாற்ற அளவுகளை அளந்தறிய வெப்பளவீடு எனப்படும் பரிசோதனைமுறை பயன்படுகிறது. இந்த வெப்பளவீட்டுமுறையில், தெரிந்த பருமனுள்ள நீர்மத்தில் மூழ்க்கிய வெப்பளவி எனப்படும் ஒரு கலனில் நிகழ்முறையை நிகழ்த்துகிறோம். நீர்மத்தில் ஏற்படும் வெப்பநிலைமாற்றங்களை அளவிட்டு நீர்மத்தின் வெப்பக்கொண்மத்தையும் வெப்பளவியின் வெப்பக்கொண்மத்தையும் பயன்படுத்தி நிகழ்முறை வெளியிட்ட வெப்பத்தை தீர்மானிப்பது சாத்தியம். அளவீடுகளை இருவேறு நிலைமைகளில் செய்கிறோம்.

(அ) மாறாத பருமனில் ( $q_V$ )

(ஆ) மாறாத அழுத்தத்தில் ( $q_p$ )

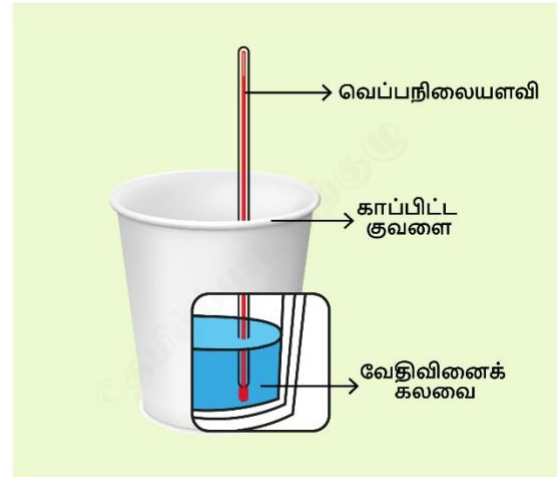
#### (அ) $\Delta U$ ஜ அளவீடல்

மாறாத பருமனில், வேதிவினைகளில் வெளிப்படும் வெப்பத்தை சமப்பருமவெப்பளவியால் அளவிடுகிறோம். சமப்பருமவெப்பளவியின் உட்கலனும் மூடியும் வலிமையான எஃகினால் செய்யப்பட்டவை (படம் 6.7). மாழைமூடி திருகாணிகளால் இறுக்கமாக பொருத்தப் பட்டுள்ளது. வெளிக்கலத்தில் நீர் நிறைந்திருக்கிறது. பொருளின் எடையிட்ட மாதிரிக்கூறு உட்கலத்தில் வைத்து ஆக்குசிசனுடன் சேர்த்து எரிக்கிறோம். இதனால் வெளிப்படும் வெப்பம் நீரின் வெப்பநிலையை உயர்த்துகிறது. வெப்பளவியின் வெப்பக்கொண்மத்தை நாம் அறிவதால் வெப்பநிலைமாற்றத்திலிருந்து எரிதல் வெளியிட்ட வெப்பத்தின் அளவை (6.11) ஆம் சமன்பாட்டால் கணக்கிடுகிறோம்.



படம் 6.7 சமப்பருமவெப்பளவி

வெப்பளவி மூடியிருப்பதால் பருமனில் மாற்றம் இல்லை ( $\Delta V = 0$ ). இவ்வாறு ஆற்றன் மாற்றங்களை மாறாப்பருமனில் அளக்கிறோம். இது எரித்தலில் வெளிப்பட்ட  $\Delta U$  வுக்கு சமம். வளிமங்கள் பங்குபெறும் வேதிவினைகளுக்கும்  $\Delta V = 0$  என்பதால் வேலையும் சுழியமாகிறது. எரித்தல் வினைகளில் ஏற்படும் அகவாற்றன் மாற்றங்களை அளவிட இந்த வெப்பளவி பெரிதும் பயன்படுகிறது.



படம் 6.8 சமவழுத்தவெப்பளவி

#### (ஆ) $\Delta U$ ஜ அளவீடல்

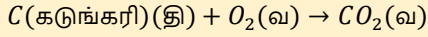
மாறாத அழுத்தத்தில் (பொதுவாக வளிக்கோள அழுத்தத்தில்) நடைபெறும் வினைகளில் நிகழும் வெப்ப மாற்றங்களை சமவழுத்த வெப்பளவியால் அளக்கிறோம் (படம் 6.8). இந்த வெப்பளவியின் சுவர்கள் வெப்பங்கடத்தாப் பொருள்களால் ஆனவை. வினையில் உருவாகும் வெப்பத்தை சூழிடத்துக்கு கடத்த இப்பொருள் அனுமதிப்பதில்லை. எனவே இங்கு உருவான

மொத்த வெப்பத்தையும் வெப்பளவியிலுள்ள நீர் உட்கவர்கிறது. நீரின் வெப்பநிலையில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அளப்பதன்மூலம் வேதிவினையால் உண்டான அகவெப்பமாற்றத்தை கணக்கிடலாம். இங்கு  $\Delta H = q_p$  என்பதால், வெப்பமுழிழ்வினைக்கு நீரின் வெப்பநிலை அதிகரிப்பதையும், வெப்பங்கொள் வினைக்கு குறைவதையும் நோக்குக.

மாறாத அழுத்தத்தில் (வளிக்கோள அழுத்தம்) வெப்ப மாற்றங்களை அளவிடுவதற்கான இந்த வெப்பளவி குறிப்பிடத்தக்க பருமன்மாற்றம் ஏற்படாத வினைகளுக்கு பயன்படுகிறது.

#### சிக்கல் 6.6

1g கடுங்கரியை மிகுதியான ஆக்குசினுடனே 298 K வெப்ப நிலையிலும் 1 வளிக்கோள அழுத்தத்திலும் ஒரு சமவழுத்த வெப்பளவியில்



என்ற சமன்பாட்டின்படி எரிக்கும்போது, வெப்பளவியின் வெப்பநிலை 298 K இலிருந்து 299 K க்கு உயர்கிறது. வெப்பளவியின் வெப்பக்கொண்மம்  $20.7 \text{ kJ/K}$  எனில், 298 K, 1 atm நிலைமையில் இந்த வினையின் அகவாற்றன்மாற்றத்தை காண்க

#### தீர்வு

வினைக்கலவையிலிருந்து வெளியான வெப்பத்தின் அளவு  $q$  என்றும் வெப்பளவியின் வெப்பக்கொண்மம்  $C_V$  என்றும் கொள்வோம். வெப்பளவி உட்கவரும் வெப்பத்தின் அளவு

$$q = C_V \times \Delta T.$$

வினையிலிருந்து வெளியான வெப்பத்தின் அளவுக்கு இதே மதிப்பும் எதிர்க்குறியும் உள்ளன; ஏனெனில் அமைப்பு (வினைக்கலவை) இழந்த வெப்பம் வெப்பளவி பெற்ற வெப்பத்துக்கு சமம்.

$$q = -C_V \times \Delta T = -\frac{20.7 \text{ kJ}}{K} \times (299 - 298) K = -20.7 \text{ kJ}$$

(இங்கு, எதிர்மக்குறி வினையின் வெப்பமுழிழ் இயல்பை காட்டுகிறது.)

இவ்வாறு, 1 கிராம் கடுங்கரியின் எரிப்புக்கான  $\Delta U = 20.7 \text{ kJ K}^{-1}$ . அப்படியெனில் 1 மோல் கடுங்கரியின் எரிப்புக்கு,

$$\Delta U = \frac{12.0 \text{ g mol}^{-1} \times (-20.7 \text{ kJ})}{1 \text{ g}} = -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta n_g = 0 \text{ என்பதால்,}$$

$$\Delta H = \Delta U = -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 6.4 வேதிவினையின் அகவெப்பமாற்றம்

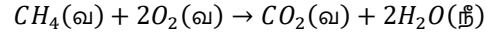
ஒரு வேதிவினையில் வினைப்பொருள்கள் விளைப்பொருள்களாக மாறுகின்றன.

வினைப்பொருள்கள்  $\rightarrow$  விளைப்பொருள்கள்

வினைமாற்றத்தால் ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றத்தை வேதிவினையகவெப்பம் என்கிறோம்; அதை  $\Delta_{\text{வினை}} H$  என்று குறிக்கிறோம். இதை வினைப்பொருள்களுக்கும் விளைப்பொருள்களுக்குமிடையான அகவெப்ப வேறுபாடாக, அதாவது

$$\Delta_{\text{வினை}} H = \sum_j b_j H_{j, \text{விளைப்பொ}} - \sum_i a_i H_{i, \text{வினைப்பொ}} \quad (6.14)$$

என்று, வரையறுக்கிறோம்; இங்குள்ள  $a_i$ ,  $b_j$  ஆகியவை வேதிவினையின் சமனமாக்கிய வேதிச்சமன்பாட்டில் முறையே விளைப்பொருள்களுக்கும் விளைப்பொருள்களுக்கும்மான வேதிவிகிதக்கெழுக்கள். சான்றாக,



$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum_j b_j H_{j, \text{விளைப்பொ}} - \sum_i a_i H_{i, \text{வினைப்பொ}} \\ &= [H_{\text{மோ}}(CO_2, \text{வ}) + 2H_{\text{மோ}}(H_2O, \text{நீ})] \\ &\quad - [H_{\text{மோ}}(CH_4, \text{வ}) + 2H_{\text{மோ}}(O_2, \text{வ})] \end{aligned}$$

இங்கு,  $H_{\text{மோ}}$  மோலார் அகவெப்பம்.

அகவெப்பமாற்றம் மிகவும் பயனுள்ள அளவு. ஒரு தொழிலக வேதிவினையை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் வைக்கத்தேவையான வெப்பமாக்கலையோ குளிர்நீர்நிலையோ திட்டமிட இந்த அளவைப்பற்றிய அறிவு தேவை. மேலும், சமநிலைமாறிலியின் வெப்பநிலைச்சார்பனை கணக்கிடவும் அகவெப்பம் தேவைப்படுகிறது.

#### (அ) செந்தர வேதிவினையகவெப்பம்

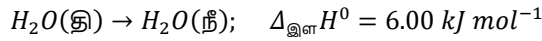
வேதிவினையின் அகவெப்பம் ஒரு வேதிவினை நிகழும் நிலைமைகளைச்சார்ந்தது. எனவே, வேதிவினையகவெப்பத்தை குறிப்பிடும் போது அந்த நிலைமைகளையும் குறிப்பிட வேண்டும். இதற்காக வளிக்கோள அழுத்தத்தை (1 வகோ, 1 bar) செந்தரவழுத்தமாக எடுக்கிறோம். ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் செந்தரவழுத்தத்திலும் (1 bar) உள்ள அமைப்பின் இயல்பான நிலையை அந்த வெப்பநிலையில் அந்த அமைப்பின் செந்தரநிலை என்கிறோம். சான்றாக, 298 K இல் நீர்ம ஈத்தனாலின் செந்தரநிலை 298 K இலும் 1 bar அழுத்தத்திலுமுள்ள தூய நீர்ம ஈத்தனால்; 500 K இல் இரும்பின் செந்தரநிலை 500 K இலும் 1 bar இலுமுள்ள தூய திண்ம இரும்பு.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு வேதிவினையில் பங்கேற்கும் அனைத்துப்

பொருள்களும் அவற்றின் செந்தரநிலைகளில் இருக்கும்போது அந்த வேதிவினைக்கான அகவெப்ப மாற்றத்தை செந்தர வேதிவினையக வெப்பம் என்கிறோம். பொதுவாக தரவுகளை 298 K வெப்பநிலையில் தருவது வழக்கம். செந்தர அளவுகளை குறிக்க குறியீட்டில் 0 (சுழியம்) என்ற மேலொட்டை சேர்க்கிறோம். சான்றாக,  $\Delta H^0$  செந்தர அகவெப்பத்தின் குறியீடு.

#### (ஆ) முகநிலைமாற்றங்களின்போது ஆற்றன் மாற்றங்கள்

முகநிலைமாற்றங்களில் ஆற்றன்மாற்றங்கள் அடங்கியுள்ளன. சான்றாக, பனி இளக வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. இந்த இளகல் (முகநிலைமாற்றம்) மாறா அழுத்தத்தில் (வளிக்கோள அழுத்தம்) நடைபெறுகிறது; முகநிலைமாற்றத்தின்போது வெப்பநிலை மாறாமல் (273 K) இருக்கிறது.



செந்தரநிலையில் இளகலின் அகவெப்பத்தை  $\Delta_{இள}H^0$  என்று எழுதியிருக்கிறோம். நீர் உறையும் போது இந்த நிகழ்முறை மீட்டிருப்ப மடைந்து சம அளவான வெப்பம் சூழிடத்துக்கு மாற்றலாகிறது.

மாறாவெப்பநிலையிலும் மாறாச்செந்தர (1 பார்) அழுத்தத்திலும் ஒரு திண்மத்தின் ஒரு மோல் உருகுவதன் அகவெப்பமாற்றத்தை செந்தர இளகலகவெப்பம் என்றும் மோலிர

அட்டவணை 6.1 இளகலுக்கும் ஆவியாதலுக்குமான செந்தர அகவெப்ப மாற்றங்கள் ( $T_u, T_{கொ}$  முறையே உருகுநிலையும் கொதிநிலையும்)

பொருள்	$T_u/K$	$\Delta H_{இள}^0/kJ \text{ mol}^{-1}$	$T_{கொ}/K$	$\Delta H_{ஆவி}^0/kJ \text{ mol}^{-1}$
$N_2$	63.15	0.72	77.35	5.59
$NH_3$	195.40	5.65	239.73	23.35
$HCl$	159.0	1.992	188.0	16.15
$CO$	68.0	6.836	82.0	6.04
$CH_3COCH_3$	177.8	5.72	329.4	29.1
$CCl_4$	250.16	2.5	349.69	30.0
$H_2O$	273.15	6.01	373.15	40.79
$NaCl$	1081.0	28.8	1665.0	170.0
$C_6H_6$	278.65	9.83	353.25	30.8

மாறாவெப்பநிலையிலும் மாறாச்செந்தர (பார்) அழுத்தத்திலும் ஒரு திண்மத்தின் ஒரு மோல் பதங்கமாவதன் அகவெப்பமாற்றத்தை செந்தர பதங்கமாதலகவெப்பம் என்றும் மோலிர பதங்கமாதலகவெப்பம் என்றும் அழைத்து  $\Delta_{பத}H^0$  என்று குறிக்கிறோம்.

முகநிலைமாற்றத்துக்கு உட்பட்ட பொருளின் அகவெப்ப மாற்றத்தின் அளவு அதன்

இளகலகவெப்பம் என்றும் அழைத்து  $\Delta_{இள}H^0$  என்று குறிக்கிறோம்.

இளகல் வெப்பங்கொள்நிகழ்முறையாத லால், எல்லா இளகலின் அகவெப்பங்களும் நேர்மமானவை. நீர் ஆவியாக வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. அதன் கொதிநிலையான  $T_{கொ}$  என்ற மாறாத வெப்பநிலையிலும் மாறாத செந்தரவழுத்தத்திலும்  $H_2O(நீ) \rightarrow H_2O(வ)$  என்ற நிகழ்முறையின் அகவெப்பமாற்றம்  $\Delta_{ஆவி}H^0 = 40.79 \text{ kJ mol}^{-1}$ . இதை செந்தர ஆவியாதலகவெப்பம் என்றழைத்து  $\Delta_{ஆவி}H^0$  என்று குறிக்கிறோம்.

மாறாவெப்பநிலையிலும் மாறாச்செந்தர (1 பார்) அழுத்தத்திலும் ஒரு நீர்மத்தின் ஒரு மோல் ஆவியாவதலின் அகவெப்பமாற்றத்தை செந்தர ஆவியாதலகவெப்பம் என்றும் மோலிர ஆவியாத லகவெப்பம் என்றும் அழைத்து  $\Delta_{ஆவி}H^0$  என்று குறிக்கிறோம்.

பதங்கமாதல் என்பது பொருள் திண்மநிலை யிலிருந்து நேரிடையாக ஆவிநிலைக்கு மாறுவது. உலர்  $CO_2$  என்றும் உலர்பனிக்கட்டி என்றும் அழைக்கப்படும் திண்ம  $CO_2$  திண்மநிலையிலிருந்து 195 K வெப்பநிலையில்  $\Delta_{பத}H^0 = 25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  அகவெப்பத்தை எடுத்து பதங்கமாகிறது. நாத்தலீன் மெதுவாக பதங்கமா கிறது. அதற்கான அகவெப்பமாற்றம்  $\Delta_{பத}H^0 = 73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

மூலக்கூறு களிடையிலுள்ள வலிமையை சார்ந்தது. சான்றாக, வலுவான நீர்மூலக்கூறுக ளுக்கிடையான ஐதரசப்பிணைப்புகள் நீர்ம நிலையில் அவற்றை இறுக்கமாக வைத்திருக் கின்றன. ஆனால், அகிற்றோன் போன்ற கரிம நீர்மங்களுக்கு மூலக்கூறிடையான இருமுனைக ளிடவினை அதைவிட கணிசமான அளவுக்கு வலுகுறைந்தது. இதனால், 1 மோல் நீர்

ஆவியாவதைவிட 1 மோல் அசிறற்றோன் ஆவியா வதற்கு குறைந்த வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. அட்டவணை 6.1 சில பொருள்களின் இளகலகவெப்பங்களுக்கும் ஆவியாதலகவெப்பங் களுக்கும் செந்தர மதிப்புகளை வழங்குகிறது.

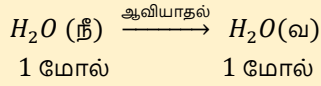
#### சிக்கல் 6.7

ஒரு குளத்திலிருந்து வெளிவரும் ஒரு நீச்சல்வீரரின் உடலில் சுமார் 18 கிராம் எடையுள்ள நீர் ஒரு படலமாக படிந்திருக்கிறது. 298 K இல் இந்த நீரை ஆவியாக்க எவ்வளவு வெப்பத்தை வழங்கவேண்டும்? 298 K இல் ஆவியாதலகவாற்றலை கணக்கிடுக. 298 K வெப்பநிலையில் நீருக்கு

$$\Delta_{\text{ஆவி}}H^0 = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

#### தீர்வு

ஆவியாதல் எனும் நிகழ்முறையை இவ்வாறு குறிப்பிடலாம்.



18 கிராம்  $H_2O$  (நீ)த்திலுள்ள மோல்களின் எண்ணிக்கை

$$= \frac{18 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

298 K வெப்ப நிலையில் 18 கிராம் நீரை ஆவியாக்க தேவையான வெப்பம்

$$n \times \Delta_{\text{ஆவி}}H^0 = (1 \text{ mol}) \times (44.01 \text{ kJ mol}^{-1}) = 44.01 \text{ kJ}$$

(நீராவியை ஒரு நல்லியல்புவளிமமாகக்கருதி)

$$\Delta_{\text{ஆவி}}U = \Delta_{\text{ஆவி}}H^0 - p\Delta V = \Delta_{\text{ஆவி}}H^0 - \Delta n_{\text{வ}}RT = 44.01 \text{ kJ} - (1)(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})(10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 44.01 \text{ kJ} - 2.48 \text{ kJ} = 41.53 \text{ kJ}$$

#### சிக்கல் 6.8

நீராவியை ஒரு நல்லியல்புவளிமமாக கருதி, 100 °C வெப்பநிலையிலும் 1 பார் அழுத்தத்திலும் உள்ள 1 மோல் நீர் 0 °C இலுள்ள பனிக்கட்டியாக மாறுவதன் அகவாற்றலை கணக்கிடுக. பனிகட்டியின் இளகலகவெப்பம் 6.00 kJ mol<sup>-1</sup>. நீரின் வெப்பக்கொண்மை 4.2 J / g °C.

#### தீர்வு

மாற்றத்தை இரண்டு படிகளாக கருதலாம்.

படி 1

$H_2O$  (நீ, 100 °C) 1 மோல்

→  $H_2O$  (நீ, 0 °C) 1 மோல்

அகவெப்ப மாற்றம்

$$\Delta H_1 = -(18 \times 4.2 \times 100) \text{ J mol}^{-1} = -7560 \text{ J mol}^{-1} = -7.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

படி 2

$H_2O$  (நீ, 0 °C) 1 மோல் →  $H_2O$  (இ, 0 °C) 1 மோல்

அகவெப்ப மாற்றம்

$$\Delta H_2 = -6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ஆதலால் மொத்த அகவெப்ப மாற்றம்

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-7.56 - 6.00) \text{ kJ mol}^{-1} = -13.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

நீர்மம் திண்மமாக மாறும்போது பருமனில் மிகக்குறைவான மாற்றம் உள்ளது. ஆதலால்

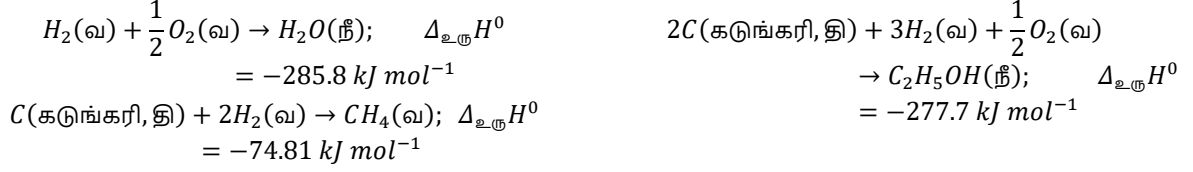
$$p\Delta V = \Delta n_{\text{வ}}RT = 0$$

$$\Delta H = \Delta U = -13.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### (இ) செந்தர உருவாதலகவெப்பம்

சேர்மங்களின் செந்தர உருவாதலகவெப்பத்தை வரையறுக்க முதலில் தனிமங்களின் நோக்கீட்டுநிலைகளை வரையறுக்கவேண்டும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், ஒரு தனிமம் செந்தரமான 1 பார் அழுத்தத்தில் மீயளவு நிலைப்புடன் இருக்கும் திரணிலை அந்த தனிமத்தின் நோக்கீட்டுநிலை. சான்றாக, 25 °C வெப்பநிலையில் ஆக்குசிசனின் நோக்கீட்டு நிலை வளிமம். கரிமம் அறைநிலைமைகளில் வைரமாகவும் கடுங்கரியாகவும் இருக்கலா மெனினும் படிகமான கடுங்கரி வைரத்தைவிட சற்று அதிக நிலைப்புடையதால் 25 °C வெப்பநிலையில் கடுங்கரியே கரிமத்தின் நோக்கீட்டுநிலையாகிறது.

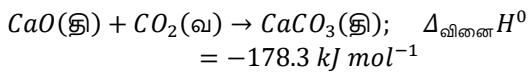
ஒரு சேர்மம் தன் தனிமங்களின் நோக்கீட்டுநிலைகளிலிருந்து உருவாவதற்கான செந்தர அகவெப்பமாற்றத்தை செந்தர (மோலிர) உருவாதலகவெப்பம் என்றழைத்து  $\Delta_{\text{உரு}}H^0$  என்று குறிக்கிறோம். இந்த  $\Delta_{\text{உரு}}H^0$  அடையாளத்தில் 'உரு' என்ற கீழொட்டு கருத்திலுள்ள சேர்மத்தின் ஒரு மோல் அதன் தனிமங்களின் நோக்கீட்டுநிலை களிலிருந்து செந்தரநிலையில் உருவாவதை குறிக்கிறது. ஒரு தனிமத்தின் நோக்கீட்டுநிலை 25 °C வெப்ப நிலையிலும் 1 பார் அழுத்தத்திலும் அதன் மீநிலைப்பு திரணிலை. சான்றாக, ஈரைதரசனின் நோக்கீட்டுநிலை  $H_2$  வளிமம்; ஈராக்குசிசனுக்கும் கரிமத்துக்கும் கந்தகத்துக்கும் முறையே  $O_2$  வளிமம்,  $C_{\text{கடுங்கரி}}$ ,  $S_{\text{சாம்பதூரம்}}$  ஆகியவை. சில வேதிவினைகளும் அவற்றின் செந்தர உருவாதலகவெப்பங்களும் பின்வருமாறு:



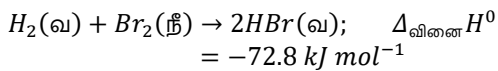
அட்டவணை 6.2 சில பொருள்கள் உருவாதலின் செந்தர மோலிர அகவெப்பங்கள் (298Kஇல்)

பொருள்	$\frac{\Delta_{\text{உரு}}H^0}{\text{kJ mol}^{-1}}$	பொருள்	$\frac{\Delta_{\text{உரு}}H^0}{\text{kJ mol}^{-1}}$	பொருள்	$\frac{\Delta_{\text{உரு}}H^0}{\text{kJ mol}^{-1}}$
$Al_2O_3$ (தி)	-1675.7	$C_3H_8$ (வ)	-103.85	$NaI$ (தி)	-287.78
$BaCO_3$ (தி)	-1216.3	நே - $C_4H_{10}$ (வ)	-126.15	$NH_3$ (வ)	-46.11
$Br_2$ (நீ)	0	$HgS$ (தி) சிவப்பு	-58.2	$NO$ (வ)	+90.25
$Br_2$ (வ)	+30.91	$H_2$ (வ)	0	$NO_2$ (வ)	+33.18
$CaCO_3$ (தி)	-1206.92	$H_2O$ (வ)	-241.82	$PCL_3$ (நீ)	-319.70
$C$ (வைரம்)	+1.89	$H_2O$ (நீ)	-285.83	$PCL_5$ (தி)	-443.5
$C$ (கடுங்கரி)	0	$HF$ (வ)	-271.1	$SiO_2$ (தி) (படிகக்கல்)	-910.94
$CaO$ (தி)	-635.09	$HCl$ (வ)	-92.31	$SnCl_2$ (தி)	-325.1
$CH_4$ (வ)	-74.81	$HBr$ (வ)	-36.40	$SnCl_4$ (நீ)	-511.3
$C_2H_4$ (வ)	52.26	$HI$ (வ)	+26.48	$SO_2$ (வ)	-296.83
$CH_3OH$ (நீ)	-238.86	$KCl$ (தி)	-436.75	$SO_3$ (வ)	-395.72
$C_2H_5OH$ (நீ)	-277.69	$KBr$ (தி)	-393.8	$SiH_4$ (வ)	+34
$C_6H_6$ (நீ)	+49.0	$MgO$ (தி)	-601.70	$SiCl_4$ (வ)	-657.0
$CO$ (வ)	-110.53	$Mg(OH)_2$ (தி)	-924.54	$C$ (வ)	+716.68
$CO_2$ (வ)	-393.51	$NaF$ (தி)	-573.65	$H$ (வ)	+217.97
$C_2H_6$ (வ)	-84.68	$NaCl$ (தி)	-411.15	$Cl$ (வ)	+121.68
$Cl_2$ (வ)	0	$NaBr$ (தி)	-361.06	$Fe_2O_3$ (தி)	-824.2

$\Delta_{\text{உரு}}H^0$  என்ற செந்தர மோலிர அகவெப்பம்  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  இன் தனித்துவ வேற்றுமை என்பதை புரிந்துகொள்வது முக்கியம். இந்த வேற்றுமையில் ஒரு மோல் சேர்மம் அதன் உள்ளடக்கத் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகிறது. மேலுள்ள மூன்று சமன்பாடுகளுள் ஒவ்வொன்றிலும் முறையே ஒவ்வொரு மோல் நீர், மீத்தேன், எத்தனால் ஆகியவை உருவாகின்றன. மாறாக,

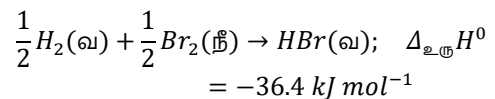


என்ற வெப்பமுமிழ் வேதிவினையின் அகவெப்ப மாற்றம் கால்சியக்கரிமமிலேட்டின் உருவாதலக வெப்பம் அன்று; ஏனெனில், அது தன் உள்ளடக்கத்தனிமங்களிலிருந்து உருவாகாமல், மற்ற சேர்மங்களிலிருந்து உருவாகிறது. மேலும்,



என்ற வேதிவினையின் அகவெப்பமாற்றம்  $HBr$  இன் உருவாதலகவெப்பம் அன்று; ஏனெனில், இங்கு 1 மோல் விளைபொருளுக்குப்

பதிலாக 2 மோல் அதன் உள்ளடக்கத்தனிமங்களிலிருந்து உருவாகிறது. அதாவது  $\Delta_{\text{வினை}}H^0 = 2\Delta_{\text{உரு}}H^0$ . எனவே, சமனச்சமன்பாட்டில் எல்லா கெழுக்களையும் 2ஆல் வகுப்பதன் மூலம்



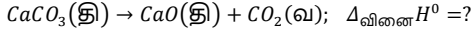
என்று  $HBr$  (வ) இன் செந்தர உருவாதலகவெப்பத்தை பெறலாம்.

சில பொதுவான பொருள்களின் செந்தர உருவாதலகவெப்பமதிப்புகளை அட்டவணை 6.2 தருகிறது.

வழக்கேற்புப்படி, ஒரு தனிமத்தின் நோக்கீட்டுநிலையில், அதாவது அதன் மீயளவ நிலைப்பான திரணிலையில், அதன் உருவாதலின் செந்தர அகவெப்பம் சுழியம்.

கால்சியக்கரிமமிலேட்டை சுண்ணாம்பாகவும் கரிமவீராக்குசைடாகவும் சிதைக்க, அனைத்துப்பொருள்களும் செந்தரநிலைகளில் இருக்கும்போது, எவ்வளவு வெப்பம் தேவை

என்பதை ஒரு வேதிப்பொறியியலர் அறிய விருப்புகிறார் என்க.



உருவாதலின் செந்தர அகவெப்பங்களை பயன்படுத்தி ஒரு வேதிவினைக்கான அகவெப்ப மாற்றத்தை

$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = \sum_i a_i \Delta_{\text{உரு}}H^0(\text{வினை}) - \sum_j b_j \Delta_{\text{உரு}}H^0(\text{வினை}) \quad (6.15)$$

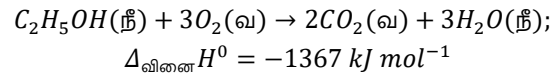
என்ற சமன்பாட்டால் காணலாம். இங்குள்ள  $a_i$ களும்  $b_j$ களும் சமனவேதிச்சமன்பாட்டில் வினைப்பொருள்களுக்கும் விளைபொருள்களுக்கும்மான வேதிவிகிதக்கெழுக்கள். இதை கால்சியக்கரிமமிலேட்டின் சிதைவுக்கு பயன்படுத்துவோம். கெழுக்கள்  $a$ யும்  $b$ யும் 1 மதிப்புள்ளவை. எனவே,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{வினை}}H^0 &= \Delta_{\text{உரு}}H^0[CaO(\text{தி})] \\ &+ \Delta_{\text{உரு}}H^0[CO_2(\text{வ})] \\ &- \Delta_{\text{உரு}}H^0[CaCO_3(\text{தி})] \\ &= 1(-635.1 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &- 1(-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 178.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

எனவே,  $CaCO_3$  திண்மத்தின் சிதைவு ஒரு வெப்பங்கொள்ளும் நிகழ்முறை. அதனால் நீங்கள் விரும்பிய வேதிவிளைபொருள்களை பெற அதை சூடாக்க வேண்டும்.

#### (ஈ) ஆற்றல்வேதிச்சமன்பாடுகள்

$\Delta_{\text{வினை}}H^0$  மதிப்பு குறிக்கப்பட்ட ஒரு சமனமாக்கிய வேதிச்சமன்பாட்டை ஆற்றல் வேதிச்சமன்பாடு என அழைக்கிறோம். ஒரு பொருளின் இயனிலையையும் (புறவேற்றிய நிலையுடன்) சமன்பாட்டில் குறிப்பிடலாம்.



இந்த சமன்பாடு மாறாவெப்பநிலையும் அழுத்தமும் உள்ள நிலைமையில் நீர்ம ஈத்தனாலின் எரிப்பை விவரிக்கிறது. அகவெப்ப மாற்றத்தின் எதிர்மக்குறி இது வெப்பமும் வேதிவினை என்று காட்டுகிறது.

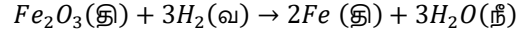
ஆற்றல்வேதிச்சமன்பாடுகளில் கீழ்க்கண்ட வழக்கேற்புகளை பின்பற்றவேண்டும்.

1 சமனமாக்கிய ஆற்றல்வேதிச்சமன்பாட்டில் உள்ள கெழுக்கள் வேதிவினையில் ஈடுபட்டுள்ள வினைப்பொருள்கள், விளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் மோலெண்ணிக்கைகளை (மூலக்கூறு எண்ணிக்கைகளை அல்ல) குறிக்கின்றன.

2  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  இன் எண்கணிப்ப மதிப்பு சமன்பாட்டில் குறிப்பிட்ட பொருள்களின் மோலெண்ணிக்கைக்கு உரியது. செந்தர

அகவெப்பமாற்றத்தின் ( $\Delta_{\text{வினை}}H^0$ ) அலகு  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

இந்த கருத்தை விளக்க, பின்வரும் வேதிவினைக்கான வேதிவினையகவெப்பத்தை கணக்கிடுவோம்.:



அட்டவணை 6.2 இலிருந்து செந்தர உருவாதலகவெப்பங்களை ( $\Delta_{\text{உரு}}H^0$ ) பெறலாம்.

$$\Delta_{\text{உரு}}H^0(H_2O, \text{நீ}) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{உரு}}H^0(Fe_2O_3, \text{தி}) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

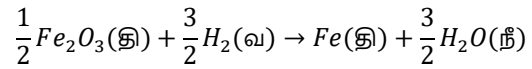
வழக்கேற்புப்புடி

$$\Delta_{\text{உரு}}H^0(Fe, \text{தி}) = 0; \quad \Delta_{\text{உரு}}H^0(H_2, \text{வ}) = 0$$

அப்படியெனில்,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{உரு}}H^0_1 &= 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &- 1(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -33.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

இந்த கணக்கீடுகளில் பயன்படும் எண்கள் அந்தந்த பொருள்களுக்கு நிகரான வேதிவிகிதக்கெழுக்களுக்கு சமமான தூய எண்கள்.  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  க்கான அலகு  $\text{kJ mol}^{-1}$ , அதாவது வினையின் ஒரு மோலுக்கான ஆற்றல். ஒரு வேதிச்சமன்பாட்டை குறிப்பிட்ட வழியில் மேற்கண்டதுபோல் சமனாக்குவது வேதிவினையின் மோலெண்ணிக்கையை வரையறுக்கிறது. நாம் சமன்பாட்டை வேறுவிதமாகவும் சமனமாக்கலாம். சான்றாக:

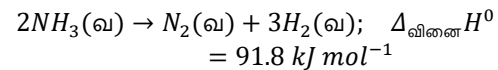
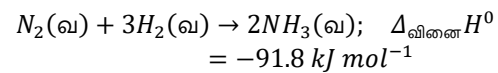


அப்படியெனில், இந்த வினையின் ஒரு மோலுக்கான செந்தர வேதிவினையகவெப்பம்

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{வினை}}H^0_2 &= \frac{3}{2}(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &- \frac{1}{2}(-824.2 \text{ kJ mol}^{-2}) \\ &= (-428.7 + 412.1) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -16.6 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{1}{2}\Delta_{\text{உரு}}H^0_1 \end{aligned}$$

இது அகவெப்பம் பரந்த பண்பு என்பதை காட்டுகின்றது. வரையறையின்படி, ஒரு மோல் சேர்மத்துக்கு நிகரான வினையின் அகவெப்பமே உருவாதலின் செந்தர அகவெப்பம் என்பது உணரத்தக்கது.

3 ஒரு வேதிச்சமன்பாட்டை திருப்பும்போது,  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  மதிப்பின் குறி மாறுகிறது. சான்றாக,

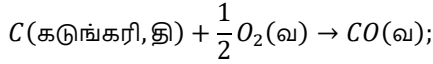


## (உ) வெப்பக்கூட்டலுக்கான எசுவின் விதி

அகவெப்பம் அமைப்பின் ஒரு நிலைச் சார்பன் என்றறிவோம். எனவே, அகவெப்ப மாற்றம் தொடக்கநிலைக்கும் (வேதிவினைப் பொருள்கள்) இறுதிநிலைக்கும் (வேதிவினைப் பொருள்கள்) உள்ள பாதையை சாராதது. வேறுவிதமாகச்சொன்னால், வேதிவினையால் ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றம் ஒருபடிப்பாதையெனினும் பலபடிப்பாதையெனினும் ஒன்றே. இதனை எசுவின் விதிப்படி பின்வருமாறு கூறலாம்.

ஒரு வேதிவினை அதே வெப்பநிலையில் பிரிக்கக்கூடிய பல படிகளில் நிகழ்ந்தால், அதன் செந்தர அகவெப்பம் பிரிக்கப்பட்ட இடைநிலை வேதிவினைகளின் செந்தர அகவெப்பங்களின் கூட்டுத்தொகை.

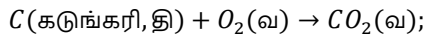
எசுவின் விதியின் சிறப்பை ஒரு சான்றால் விளக்கலாம் இந்த வேதிவினையில் ஏற்படும் அகவெப்ப மாற்றத்தை காண்போம்.



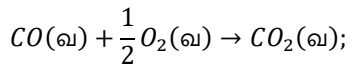
$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = ?$$

$CO(\text{வ})$  இந்த வேதிவினையால் ஏற்படும் முக்கிய விளைபொருள். ஆனால்  $CO_2$ வளிமமும் உற்பத்தியாகிறது. அதனால் நேரடியாக நாம் வேதிவினையின் அகவெப்பமாற்றத்தை அளக்க வியலாது. ஆனால் தொடர்பான வேதியினங்களின் வேதிவினைகளை அறிந்தால் மேற்கண்ட வேதி வினையின் அகவெப்பமாற்றத்தை அளக்கலாம்.

கீழ்க்கண்ட வேதிவினைகளை கருதுக.

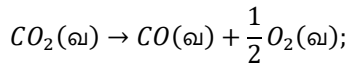


$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (i)$$



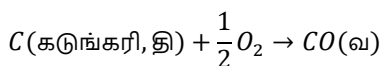
$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (ii)$$

இந்த இரண்டு வேதிவினைகளையும் ஒரு குறிப்பிட்ட வழியில் இணைப்பதன்மூலம் நாம் விரும்பிய வேதிவினைச்சமன்பட்டை பெறலாம். வலது பக்கம் ஒரு மோல்  $CO(\text{வ})$ த்தை பெற சமன்பாடு (ii)ஐ திருப்பிப்போடலாம். இதில் வெப்பம் வெளியிடப்படாமல் உட்கவரப்படுகிறது. அதனால்  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$ இன் குறியை மாற்றி



$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = +283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (iii)$$

என்பதை பெறுகிறோம். சமன்பாடு (i)ஐயும் (iii)ஐயும் கூட்டுவதன்மூலம் விரும்பிய சமன்பாடை பெறலாம்,



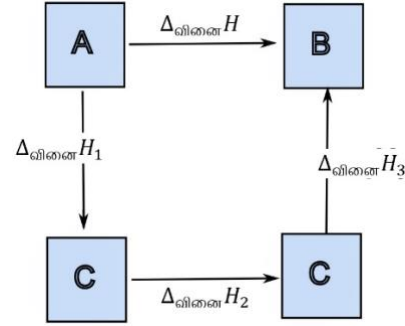
இதற்கு,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{வினை}}H^0 &= (-393.5 + 283.0) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

பொதுவாக, ஒட்டுமொத்த  $A \rightarrow B$  வேதி வினையின் அகவெப்பம்  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  ஆகவும்,  $\Delta_{\text{வினை}}H_1$ ,  $\Delta_{\text{வினை}}H_2$ ,  $\Delta_{\text{வினை}}H_3$ , ... அகவெப்பங்களுள்ள பல வேதிவினைப்படிகள்  $A$ யில் தொடங்கி  $B$ யில் முடிவதுமாகவும் இருந்தால்,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{வினை}}H &= \Delta_{\text{வினை}}H_1 + \Delta_{\text{வினை}}H_2 \\ &+ \Delta_{\text{வினை}}H_3 + \dots \quad (6.16) \end{aligned}$$

இதனை கீழ்க்காணும் வரைபடம் விளக்குகிறது.



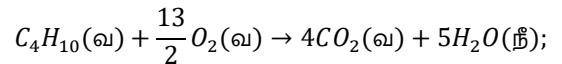
## 6.5 வெவ்வேறு வகையான வேதிவினைகளின் அகவெப்பங்கள்

வேதிவினையின் வகைக்கு தக்கவாறு அகவெப்பத்தை பெயரிடுவது வசதியானது.

### (அ) எரித்தலுக்கான செந்தர அகவெப்பம் ( $\Delta_{\text{எரி}}H^0$ )

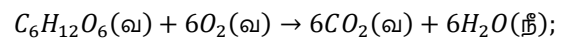
எரிதல்வினைகள் இயற்கையாக வெப்ப முமிழ்பவை. இந்த வேதிவினைகள் தொழிலகத்திலும், ஏலூர்தியிலும், வாழ்க்கையின் பிற பகுதிகளிலும் முக்கியப்பங்கை வகிக்கின்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு பொருளின் ஒரு மோல் (ஒரு அலகு) எரிவதால் ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றத்தை செந்தர எரிதலகவெப்பம் என வரையறுக்கிறோம்.

சமையலுக்கான வளிமவருளைகளில் பெரும்பாலும் நான்கவேன் ( $C_4H_{10}$ ) என்ற வளிமம் உள்ளது. ஒரு மோல் வளிமம் முழுமையாக எரியும்போது  $2658 \text{ kJ}$  வெப்பம் வெளியாகிறது. இந்த ஆற்றல்வேதிவினையை இவ்வாறு எழுதலாம்.



$$\Delta_{\text{எரி}}H^0 = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

இதைப்போல், குளுக்கோசின் எரித்தலில் வெளியேறும் வெப்பம்  $2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . இதற்கான ஒட்டுமொத்தச்சமன்பாடு:



$$\Delta_{\text{எரி}}H^0 = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

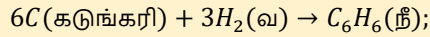
நம் உடலும் எரித்தலுக்கு நிகரான ஒட்டுமொத்த வேதிவினையாலே உணவிலிருந்து ஆற்றலை பெறுகிறது; ஆனால் ஊக்கிப் புரதங்கள் பங்கேற்கும் உட்சிக்கலான பல உயிர்வேதிவினைகள் அடங்கிய தொடர் இறுதிவிளைபொருள்களை உருவாக்குகிறது.

### சிக்கல் 6.9

பென்சீனின் ஒரு மோலின் எரிப்பு 298 K, 1 atm இல் நடைபெறுகிறது. எரித்தலுக்குப் பிறகு 3267.0 kJ வெப்பம் விடுவிக்கப்பட்டு CO<sub>2</sub> (வ), H<sub>2</sub>O (நீ) ஆகிய விளைபொருட்கள் உருவாகின்றன. பென்சீனின் செந்தர உருவா தலகவெப்பத்தை ( $\Delta_{உரு}H^0$ ) கணக்கிடுக. CO<sub>2</sub> (வ), H<sub>2</sub>O (நீ) ஆகியவற்றின் செந்தர உருவாதலக வெப்பங்கள்  $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

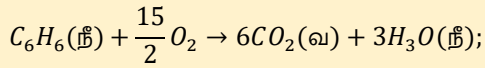
### தீர்வு

பென்சீனின் உருவாக்க வேதிவினை



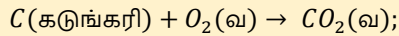
$$\Delta_{உரு}H^0 = ? \quad (i)$$

1 மோல் பென்சீன் எரிதலின் அகவெப்பம்:



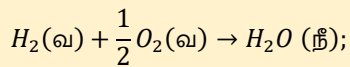
$$\Delta_{எரி}H^0 = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (ii)$$

1 மோல் CO<sub>2</sub>(வ) உருவாதலின் அகவெப்பம்:



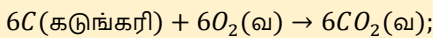
$$\Delta_{உரு}H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (iii)$$

1 மோல் H<sub>2</sub>O(நீ) உருவாதலின் அகவெப்பம்:

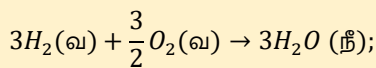


$$\Delta_{எரி}H^0 = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (iv)$$

(iii)ஆம் சமன்பாட்டை 6ஆலும் (iv) ஆம்சமன்பாட்டை 3ஆலும் பெருக்கி,

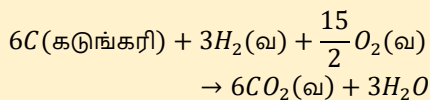


$$\Delta_{உரு}H^0 = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$



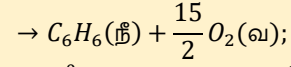
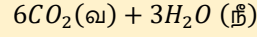
$$\Delta_{உரு}H^0 = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ஆகியவற்றை பெறுகிறோம். இரண்டு சமன்பாடுகளையும் சேர்த்து,



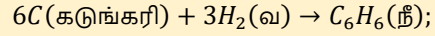
$$\Delta_{உரு}H^0 = -3218.49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (v)$$

என்றும், சமன்பாடு (ii)ஐ திருப்பி எழுதி



$$\Delta_{உரு}H^0 = 3267.0 \text{ kJ mol}^{-1} (vi)$$

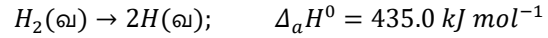
என்றும் பெறுகிறோம். (v)ஐயும் (vi)ஐயும் கூட்டி இறுதி விடையை பெறுகிறோம்.



$$\Delta_{உரு}H^0 = +48.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

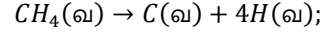
### (ஆ) அணுவாதலின் அகவெப்பம் ( $\Delta_{அணு}H^0$ )

ஈரைதரசன் அயனியாகும் சான்றை கவனியுங்கள்.



ஈரைதரசனில் H-H பிணைப்புகள் உடைந்து H அணுக்கள் உருவாவதை காணலாம். இந்த நிகழ்வின் அகவெப்பமாற்றத்தை அணுவாதலின் அகவெப்பம்  $\Delta_{அணு}H^0$  என்கிறோம். இது ஒரு மோல் ஈரைதரசனிலுள்ள பிணைப்புகளை முற்றிலும் உடைத்து வளிமநிலையிலுள்ள அணுக்களைப்பெற தேவையான அகவெப்ப மாற்றம்.

ஈரைதரசன் போன்ற (மேலே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது) ஈரணு மூலக்கூறுகளின் அணுவாதலின் அகவெப்பம் பிணைப்புப்பிரிகையின் அகவெப்பமே. அணுவாதலின் அகவெப்பத்துக்கு மற்றொரு சான்று



$$\Delta_{அணு}H^0 = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

விளைபொருள்களில் கரிமவணுக்களும் ஐதரசவணுக்களும் மட்டுமே வளிமநிலையிலுள்ளது நோக்கத்தக்கது. இப்போது பின்வரும் வேதிவினையை காண்க:



இந்த வேதிவினையில் அணுவாதலின் அகவெப்பம் பதங்கமாதலின் அகவெப்பமே.

### (இ) பிணைப்பின் அகவெப்பம் ( $\Delta_{பிணை}H^0$ )

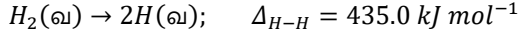
வேதிவினைகளில் வேதிப்பிணைப்புகள் உடைதலும் உருவாதலும் நடைபெறுகின்றன. ஒரு பிணைப்பை உடைக்க ஆற்றல் தேவை; ஒரு பிணைப்பு உருவாக்கும்போது ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. வேதிப்பிணைப்புகளை உடைப்பதுடனும் உருவாக்குவதுடனும் தொடர்புள்ள அகவாற்றன் மாற்றங்களை வேதிவினையக வாற்றலுடன் தொடர்புறுத்தலாம். வேதிப்பிணைப்புகளுடன் தொடர்புள்ள அகவெப்ப மாற்றத்தின் நோக்கீட்டில் இருவேறு சொற்கள் ஆற்றலியக்கத்தில் பயன்படுகின்றன.

(i) பிணைப்புப்பிரிகையின் அகவெப்பம்

(ii) பிணைப்பின் இடைம அகவெப்பம்

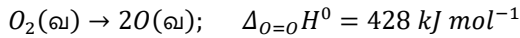
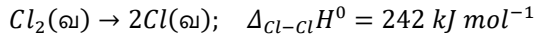
குறிப்பாக, ஈரணுமூலக்கூறுகளின் நோக்கிலும் பலவணுமூலக்கூறுகளின் நோக்கிலும் மேற்கண்ட சொற்களை விவரிப்போம்.

**ஈரணு மூலக்கூறுகள்:** ஈரரைதரச( $H_2$ ) வளிமத்தின் ஒரு மோலிலுள்ள பிணைப்புகள் உடையும் நிகழ்முறையை கவனிப்போம்:



இந்த வினையின் அகவெப்பமாற்றம்  $H - H$  பிணைப்பின் பிரிகையகவெப்பம். ஒரு மோல் உடன்பிணைவுமச்சேர்மத்தின் வளிமநிலையில் அதன் உடன்பிணைவுமப்பிணைப்புகள் உடைந்து விளைபொருள்கள் வளிமநிலையில் உருவாகும் போது ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றத்தை பிணைப்புப்பிரிகையின் அகவெப்பம் என்கிறோம்.

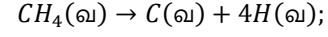
ஈரரைதரசனின் அணுவாதலகவெப்பமும் இதுவே என்பதை நோக்குக எல்லா ஈரணுமூலக்கூறுகளுக்கும் இது உண்மை. சான்றாக,



பலவணுமூலக்கூறுகளில் ஒரே மூலக்கூறின் வெவ்வேறு பிணைப்புகளுக்கும் பிணைப்புப்

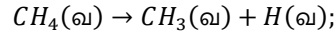
பிரிகையின் அகவெப்பமதிப்புகள் வெவ்வேறாகின்றன.

**பலவணுமூலக்கூறுகள்:** மீத்தேன் ( $CH_4$ ) போன்ற ஒரு பலவணுமூலக்கூறை கருதுவோம். அதன் அணுவாக்கத்துக்கான ஒட்டுமொத்த ஆற்றல்வேதிச்சமன்பாடு

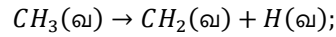


$$\Delta_{அணு}H^0 = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

மீத்தேனின், நான்கு  $C - H$  பிணைப்புகளும் பிணைப்புநீளத்திலும் ஆற்றலிலும் ஒரே வகையானவை. எனினும்,  $C - H$  பிணைப்புகளை உடைக்கத்தேவையான ஆற்றல்கள் அடுத்தடுத்த படிகளில் வேறுபடுகின்றன:



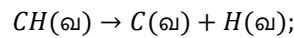
$$\Delta_{பிணை}H^0 = +427 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{பிணை}H^0 = +439 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{பிணை}H^0 = +452 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{பிணை}H^0 = +347 \text{ kJ mol}^{-1}$$

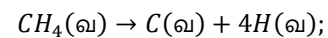
அட்டவணை 6.3 சில ஒற்றைப்பிணைப்புகளின் சராசரியான அகவெப்பங்கள் ( $\text{kJ mol}^{-1}$ , 298 K)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
435.8	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	<b>H</b>
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	<b>C</b>
		159	201	272	—	209	—	201	243	—	<b>N</b>
			138	184	368	351	—	205	—	201	<b>O</b>
				155	540	490	327	255	197	—	<b>F</b>
					176	213	226	360	289	213	<b>Si</b>
						213	230	331	272	213	<b>P</b>
							213	251	213	—	<b>S</b>
								243	218	209	<b>Cl</b>
									192	180	<b>Br</b>
										151	<b>I</b>

அட்டவணை 6.4 சில பன்மப்பிணைப்புகளின் சராசரி அகவெப்பங்கள் ( $\text{kJ mol}^{-1}$ , 298 K)

$N = N$	418	$C \equiv C$	837
$N \equiv N$	946	$C = O$	741
$C = N$	615	$C \equiv O$	1070
$C \equiv N$	891	$O = O$	498
$C = C$	611		

ஆதலால்



$$\Delta_{அணு}H^0 = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

இதுபோன்ற சூழமைவுகளில்  $C - H$  பிணைப்பின் இடைமப்பிணைப்பகவெப்பத்தை பயன்படுத்துகிறோம். சான்றாக,  $CH_4$  க்கு  $\Delta_{C-H}H^0$  ஐ பின்வருமாறு கணக்கிடுகிறோம்.

$$\Delta_{C-H}H^0 = \frac{1}{4}(\Delta_a H^0)$$

$$= \frac{1}{4}(1665 \text{ kJ mol}^{-1}) = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

இவ்வாறு மீத்தேனில் C – H இன் இடைமப் பிணைப்புகளின் மதிப்பு 416 kJ mol<sup>-1</sup> என்று காண்கிறோம். இடைமப்பிணைப்புகளின் மதிப்பு ஒரு சேர்மத்துக்கும் மற்றொரு சேர்மத்துக்கு மிடையில் சிறிதளவு மாறுபடுவதை கண்டிருக்கிறோம். சான்றாக CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> போன்ற சேர்மங்களை கூறலாம். ஆனால் அவை பெருமளவில் மாறுபடுவதில்லை. எசுவின் விதியை பயன்படுத்தி பிணைப்புகளின் மதிப்புகளை கணக்கிடவியலும். சில ஒற்றைப்பிணைப்புகளுக்கும் பன்மப்பிணைப்புகளுக்கும் அகவெப்பமதிப்புகளை முறையே அட்டவணை 6.3 இலும் அட்டவணை 6.4 இலும் காணலாம்.

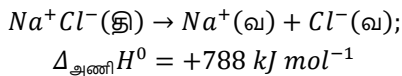
இவை மிக முக்கியமான அளவுகள்; ஏனெனில் இவை பழைய பிணைப்புகள் உடைவதாலும் புதிய பிணைப்புகள் உருவாவதாலும் ஏற்படுபவை. பல்வேறு பிணைப்புகளின் மதிப்புகளை அறிந்தால், வளிமநிலையில் ஒரு வேதிவினையின் அகவெப்பத்தை கணிக்கவியலும். ஒரு வளிம வேதிவினையில் செந்தர வேதிவினையகவெப்பம்  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  வினைப்பொருள்களுக்கும் விளை பொருள்களுக்கும்ான பிணைப்புகளின் மதிப்புகளின் தொகுப்பாகும்.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{உரு}}H^0 &= \sum(\text{பிணைப்புகளின் மதிப்புகள்})_{\text{விளைப்பொருள்கள்}} \\ &- \sum(\text{பிணைப்புகளின் மதிப்புகள்})_{\text{வினைப்பொருள்கள்}} \end{aligned} \quad (6.17)^2$$

$\Delta_{\text{உரு}}H^0$  இன் தேவையான மதிப்புகள் கிடைக்காதபோது மேற்பட்ட தொடர்பு மிகவும் பயனுள்ளதாக இருக்கும். ஒரு வேதிவினையின் நிகர அகவெப்பமாற்றம் வினைப்பொருள்களின் எல்லா பிணைப்புகளையும் உடைக்க தேவையான அகவெப்பத்திலிருந்து விளைப்பொருள்களின் எல்லா பிணைப்புகளையும் உடைக்க தேவையான அகவெப்பத்தை கழித்த எண். இந்த தொடர்பு தோராயமானது என்பதையும் வேதிவினையிலுள்ள எல்லா பொருள்களும் (வினைப்பொருள்கள், விளைப்பொருள்கள்) வளிம நிலையில் இருக்கவேண்டும் என்பதையும் நினைவில் கொள்க.

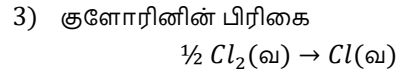
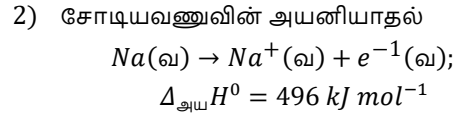
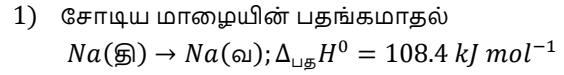
#### (ஈ) அணிக்கட்டகவெப்பம்

ஒரு மோல் அயனிச்சேர்மம் வளிமநிலையில் உள்ள அயனிகளாக பிரியும்போது ஏற்படும் அகவெப்ப மாற்றத்தை அணிக்கட்டகவெப்பம் என்கிறோம்.



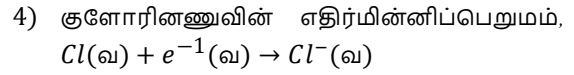
நேரடிப்பரிசோதனைகளால் அணிக்கட்டகவெப்பத்தை தீர்மானிப்பது சாத்தியமன்று; ஆகையால், பாணேபரின் சூழற்சி என்ற படவரைவை (படம் 6.11) கட்டுமானித்து மறைமுகமாக அணிக்கட்டகவெப்பத்தை காணலாம்.

$\text{Na}^+\text{Cl}^-$  இன் அணிக்கட்டகவெப்பத்தை பின்வரும் முறைப்படி காணலாம் (படம் 6.9).



இந்த வேதிவினையின் அகவெப்பம் பிணைப்புப் பிரிகையகவெப்பத்தின் பாதி. எனவே,

$$\frac{1}{2} \Delta_{\text{பிணை}}H^0 = 121 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



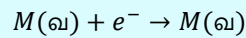
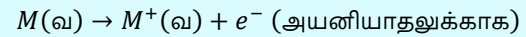
$$\text{எதிர்மின்னிப்பெறும்மவகவெப்பம் } \Delta_{\text{எபெ}}H^0 = -348.6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3ஆம் அலகில் அயனியாதலகவெப்பத்தையும் எதிர்மின்னிப்பெறும்மவகவெப்பத்தையும் பற்றி அறிந்தோம். உண்மையில், இந்த சொற்கள் ஆற்றலியக்கத்திலிருந்து எடுக்கப்பட்டவை. இவற்றுக்குப்பதிலாக முன்பு அயனியாதலாற்றும் எதிர்மின்னிநாட்டும் பழக்கத்திலிருந்தன (கீழ் பெட்டியைக் காண்க).

#### அயனியாதலாற்றும் எதிர்மின்னிநாட்டும்

அயனியாதலாற்றும் எதிர்மின்னிநாட்டும் ஒப்பிலாச்சூழியத்தில் வரையறுக்கப்படுகின்றன. வேறு எந்த வெப்பநிலையிலும் வினைப்பொருள்களுக்கும் விளைப்பொருள்களுக்கும்ான வெப்பக்கொண்மைகளை கணக்கில் எடுக்கவேண்டும்.

இந்த வினைகளுக்கான அகவெப்பம்



(எதிர்மின்னிப்பெறும்மத்துக்காக)

T என்ற வெப்பநிலையில்

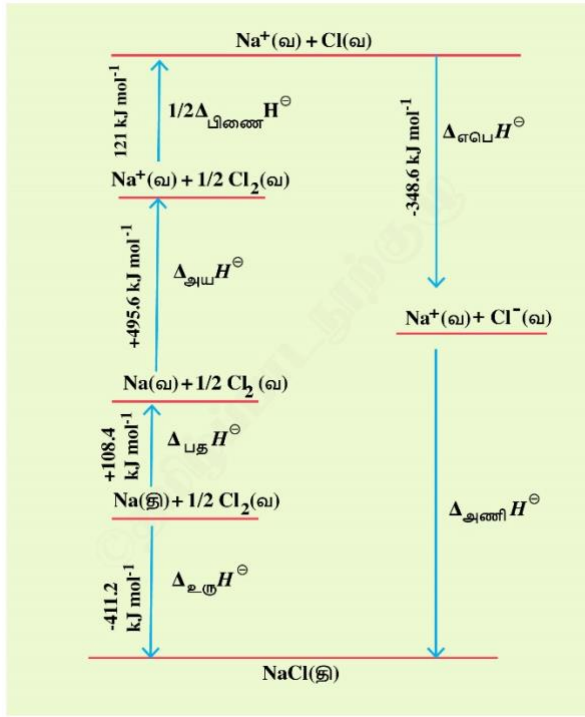
<sup>2</sup> வளிம அணுக்களிலிருந்து ஒரு மோல் அளவான ஒரு குறிப்பிட்ட வகையான பிணைப்பு உருவாகும்போது ஏற்படும் அகவெப்ப மாற்றமான பிணைப்புருவாதலின் அகவெப்பத்தை ( $\Delta_{\text{உரு}}H^0_{\text{பிணைப்பு}}$ ) பயன்படுத்தினால்,  $\Delta_{\text{உரு}}H^0 = \sum \Delta_{\text{உரு}}H^0_{\text{பிணை, விளைப்பொருள்}} - \sum \Delta_{\text{உரு}}H^0_{\text{பிணை, வினைப்பொருள்}}$

$$\Delta_{\text{வினை}} H^0(T) = \Delta_{\text{வினை}} H^0(0) + \int_0^T \Delta_{\text{வினை}} C_p^0 dT$$

மேற்கண்ட வினைகளில் ஒவ்வொரு வேதியினத்துக்கும்  $C_p = \frac{5}{2}R$ ;  $C_v = \frac{3}{2}R$ . எனவே,

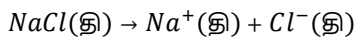
$$\Delta_{\text{வினை}} H^0(\text{அயனியாதலகவெப்பம்}) = E_0(\text{அயனியாதலாற்றல்}) + \frac{5}{2}RT$$

$$\Delta_{\text{வினை}} H^0(\text{எதிர்மின்னிபெறுவகவெப்பம்}) = -A(\text{எதிர்மின்னிநாட்டம்}) - \frac{5}{2}RT$$



படம் 6.9 NaCl இன் அணிக்கட்டகவெப்பத்தின் வரைபடம்

- 5)  $Na^+(வ) + Cl^-(வ) \rightarrow Na^+Cl^-(சு)$
- 6) படிகளின் தொடரை படம் 6.9 காட்டுகிறது, இதை பாணேபரின் சுழற்சி என்று அழைக்கிறோம். சுழற்சியின் முக்கியத்துவம் என்னவென்றால், ஒரு சுழற்சியின் அகவெப்பமாற்றம் சுழியம் என்பது. எசுவின் விதியை பயன்படுத்துவதன்மூலம்,



என்ற மாற்றத்துக்கு

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{அணி}} H^0 &= (411.2 + 108.4 + 121 + 496 \\ &\quad - 348.6) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +788 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

என்று பெறுகிறோம்.  $\Delta n_g = 2$  ஆக இருப்பதால் அகவாற்றல்  $2RT$  அளவு குறைவாயிருந்து  $+783 \text{ kJ mol}^{-1}$  க்கு சமமாகிறது.

இப்போது அணிக்கட்டகவெப்பத்திலிருந்து கரைதலகவெப்பத்தை கணக்கிடலாம்.

$$\Delta_{\text{கரை}} H^0 = \Delta_{\text{அணி}} H^0 + \Delta_{\text{நீரே}} H^0$$

ஒரு மோல் NaCl(சு)க்கு அணிக்கட்டகவெப்பம்  $= +788 \text{ kJ mol}^{-1}$

அறிவியலின் இலக்கியத்திலிருந்து  $\Delta_{\text{நீரே}} = -784 \text{ kJ mol}^{-1}$  என்று அறிகிறோம். எனவே,

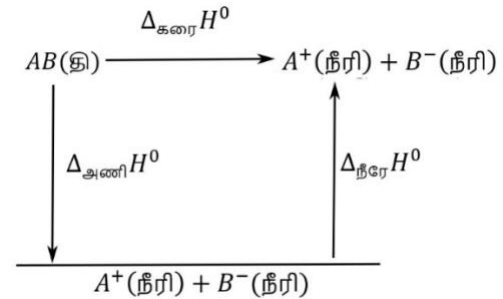
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{கரை}} H^0 &= +788 \text{ kJ mol}^{-1} - 784 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= +4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

NaCl இன் கரைதல் மிகக்குறைந்த வெப்பமாற்றத்துடன் நடைபெறுகிறது.

### (உ) கரைதலகவெப்பம் ( $\Delta_{\text{கரை}} H^0$ )

ஒரு பொருளின் கரைதலகவெப்பம் என்பது ஒரு மோல் அளவான கரைபொருள் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவான கரைப்பியில் கரையும் போது ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றம். முடிவிலி அளவுள்ள (பெருமளவான) கரைப்பியில் ஒரு பொருளை கரைக்கும்போது அயனிகளின் (அல்லது கரைபொருள்மூலக்கூறுகளின்) இடைவினைகள் புறக்கணிக்கத்தக்கவை. இவ்வாறான கரைத்தலில் ஏற்படும் அகவெப்பமாற்றத்தை முடிவிலிநீர்த்தலில் கரைதலகவெப்பம் என்கிறோம்.

அயனிச்சேர்மம் கரைப்பியில் கரையும் போது, அயனிகள் அணிக்கட்டகவெப்பம் தங்கள் முறைமையான இடங்களிலிருந்து விடுபட்டு கரைசலில் கட்டின்று நகர்கின்றன. ஆனால் இந்த அயனிகளின் கரைப்பானேற்றம் (நீர் கரைப்பானாயிருக்கும்போது இது நீரேற்றம்) அதேநேரத்தில் நிகழ்கிறது. இதை AB என்ற ஒரு அயனிச்சேர்மத்துக்கு வரைபடம் காட்டுகிறது.



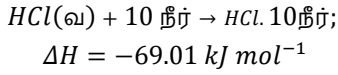
எனவே, AB(சு) இன்  $\Delta_{\text{கரை}} H^0$  என்ற கரைதலகவெப்பத்தை  $\Delta_{\text{அணி}} H^0$  என்ற அணிக்கட்டகவெப்பமும்  $\Delta_{\text{நீரே}} H^0$  என்ற நீரேற்றகவெப்பமும் தீர்மானிக்கின்றன.

பெரும்பாலான அயனிச்சேர்மங்களுக்கு  $\Delta_{\text{கரை}} H^0$  நேர்மமாகவும் பிரிதனிகழ்முறை வெப்பங்கொள்வதாகவும் இருக்கின்றன. எனவே,

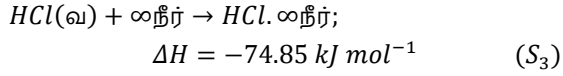
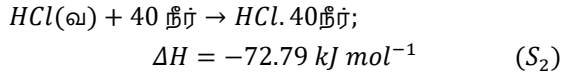
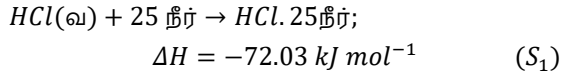
வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது நீரில் உப்புக்களின் கரைவுமை அதிகரிக்கிறது. அணிக்கட்டகவெப்பம் மிக அதிகமாக இருந்தால், சேர்மத்தின் கரைப்பு நடைபெறுவதே யில்லை. பல புளோரைடுகளின் கரைவுமை நிகரான குளோரைடுகளைவிட குறைவாயிருப்பது எதனால்? பிணைப்பாற்றல்கள் (அகவெப்பங்கள்), அணிக்கட்டாற்றல்கள் (அகவெப்பங்கள்) ஆகியவற்றின் அட்டவணைகளை பயன்படுத்தி அகவெப்பமாற்றங்களின் அளவுகளை மதிப்பிடலாம்.

### (ஊ) எரித்தலகவெப்பம்

கரைதலகவெப்பம் என்பது ஒரு மாறாவெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பியினுடன் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கரைபொருளைச் சேர்ப்பதன் அகவெப்பமாற்றம் என்று அறிந்தோம். இது எந்த கரைப்பிக்கும் பொருந்தும். 10 மோல் நீரில் ஒரு மோல் வளிம ஐதரசக்குளோரைட்டை கரைப்பதற்கான அகவெப்பமாற்றத்தை பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

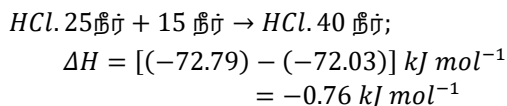


பின்வரும் அகவெப்பமாற்றங்களை கருதுவோம்.



இந்த  $\Delta H$  மதிப்புகள் கரைசலகவெப்பம் பொதுவாக கரைப்பியின் அளவுடன் சார்ந்திருப்பதை காட்டுகின்றன. கரைப்பியின் அளவு அதிகரிக்க, கரைதலகவெப்பம் ஒரு எல்லையை நெருங்குகிறது; அதாவது முடிவிலிநீர்த்தலில் கரைதலகவெப்பத்தின் மதிப்பை நெருங்குகிறது. ஐதரசக்குளோரிக வமிலத்தின் இந்த  $\Delta H$  மதிப்பை மேலுள்ள மூன்றாம் சமன்பாடு தருகிறது.

மேலுள்ள சமன்பாட்டுத்தொகுப்பிலுள்ள இரண்டாவது சமன்பாட்டிலிருந்து முதல் சமன்பாட்டை கழித்தால், நாம் பெறுவது



இந்த மதிப்பு ( $-0.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) நீர்த்தலகவெப்பம். இது கரைசலுடன் மேலும் கரைப்பியை சேர்க்கும்போது சூழிடத்திலிருந்து அமைப்பு பெறும் வெப்பம். கரைசலின்

நீர்த்தலகவெப்பம் மூலக்கரைசலின் செறிவையும் கரைப்பியின் அளவையும் சார்ந்துள்ளது.

## 6.6 தானிகழ்மை

ஆற்றலியக்கத்தின் முதல் விதி அமைப்பு உட்கவரும் வெப்பத்துக்கும் அது செய்யும் வேலைக்குமிடையான உறவைப்பற்றி சொல்கிறது. இது வெப்பவோட்டத்தின் திசையில் எந்த கட்டுப்பாட்டையும் வைக்கவில்லை. இருப்பினும், வெப்பம் அதிக வெப்பநிலையிலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலைக்குச் செல்வதையே நாம் காண்கிறோம். உண்மையில், எல்லா இயற்கையான நிகழ்முறைகளிலும் இயன்மாற்றமோ வேதிமாற்றமோ ஒரு திசையில் மட்டுமே தாமாக நிகழ்கின்றன. ஒரு வளிமத்துக்கு கிடைக்கும் பருமனை நிரப்பும்வகையில் அது விரிவடைவது ஒரு சான்று. கரிமம் ஈராக்குசிசனில் எரிந்து கரிமவீராக்குசைட்டை அளிப்பது மற்றொன்று.

ஆனால் வெப்பம் குளிர்ந்த பொருளிருந்து வெப்பமான பொருளுக்கு தானாகவே பாயாது; ஒரு கொள்கலனிலுள்ள வளிமம் தானாக ஒரு மூலையில் ஒடுங்காது; கரிமவீராக்குசைடு தானாக கரிமமாகவும் ஈராக்குசிசனாகவும் பிரியாது. இவையும் தாமாக நிகழும் பல மாற்றங்களும் ஒருதிசை மாற்றங்களாகவே இருக்கின்றன. தாமாக நிகழும் மாற்றங்களின் உந்துவிசை என்ன என்று நாம் கேட்கலாம். தானிகழ்மாற்றத்தின் திசையை எது தீர்மானிக்கிறது? இந்தப்பகுதியில், ஒரு நிகழ்முறை தானாக நடைபெறுமா இல்லையா என்பதற்கு சில முடிவளவைகளை நிலைநாட்டுவோம்.

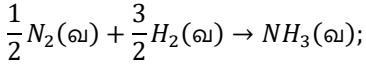
தானிகழும் மாற்றம், தானிகழ்வேதிவினை என்பவை என்ன என்பதை முதலில் புரிந்து கொள்வோம். வினைப்பொருள்களுக்கிடையில் தொடுகை ஏற்படும்போது, தானிகழ்வினை உடனடியாக நிகழும் என்று உங்கள் பொதுவான கண்டறிதல் மூலம் நீங்கள் நினைக்கலாம். ஐதரசனும் ஆக்குசிசனும் அடங்கிய கலவையை கருதுவோம். இந்த வளிமங்களை கலந்து அறைவெப்பநிலையில் வைத்தால், அது புலப்படத்தக்க மாற்றம் ஏதுமில்லாமல் பல ஆண்டுகள் இருக்கலாம். அவற்றுக்கிடையில் வேதிவினை நிகழ்ந்துகொண்டிருந்தாலும், அது மிகவும் மெதுவான வேகத்தில் நடைபெறுகிறது. இதுவும் தானிகழ்வேதிவினை என்று அழைக்கப்படுகிறது. எனவே தானிகழ்மை என்பது வெளிப்புற முகவத்தின் உதவியின்றி முன்செல்லும் இயன்மையுள்ளது. ஆனால், இது வேதிவினையின் வினைவேகத்தைப்பற்றி ஏதும் சொல்லவில்லை. தானிகழ்வேதிவினையின் மற்றொரு பண்புக்கூறு என்னவென்றால், இவை தங்கள் திசையை தாமாகவே மாற்றவியலாது.

இதை பின்வருமாறு சுருங்குவரைக்கலாம். தானிகழ்நிகழ்முறை என்பது ஒரு மீட்டிருப்பத

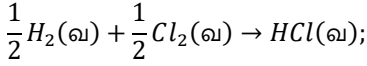
தகாநிகழ்முறை; அதன் திசையை மாற்ற வெளிப்புற முகவத்தின் உதவி தேவைப்படும்.

**(அ) அகவெப்பம் குறைவது தானிகழ்மையின் முடிவளவையா?**

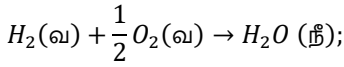
மலையிலிருந்து கீழ்நோக்கி நீர் பாய்வது, ஒரு கல் தரையில் விழுவது போன்ற நிகழ்வுகளை நாம் ஆராய்ந்தால், மாற்றத்தின் திசையில் நிலைம வாற்றலின் நிகர அளவு குறைவதை காண்கிறோம். ஒப்புமையால், ஒரு வெப்பமுயிழ்வேதிவினையில் அமைப்பின் ஆற்றல் குறைவதால் இந்த வேதிவினை ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் தானிகழ்வது என்று கூற நாம் துணியலாம். சான்றாக,



$$\Delta_{வினை}H^0 = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



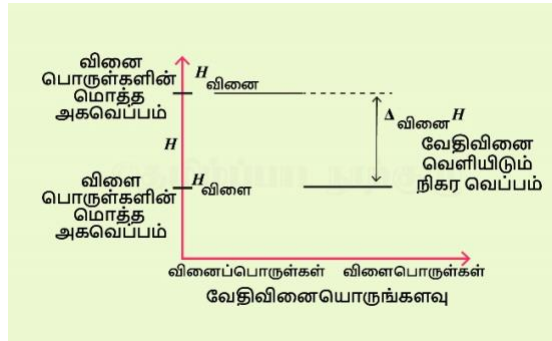
$$\Delta_{வினை}dH^0 = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{வினை}H^0 = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

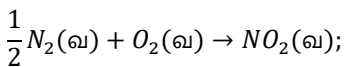
வினைப்பொருள்களிலிருந்து வினை பொருள்களுக்கு செல்லும்போது அகவெப்பம் குறைவதை படம் 6.12இல் ஒரு வெப்பமுயிழ் வேதிவினைக்கு காட்டியது போன்ற ஒரு அகவெப்பப்படவரைவில் காட்டலாம்.

எனவே, நாம் இதுவரை கண்டிருக்கும் ஆதாரங்களின் அடிப்படையில் ஆற்றல் குறை வது ஒரு வேதிவினையின் உந்துவிசையாகலாம் என்ற உரைகோள் நியாயமானதாக தோன்று கிறது.

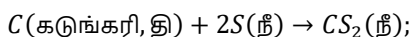


**படம் 6.10 வெப்பமுயிழ்வேதிவினைக்கான அகவெப்பப்படவரைவு**

இப்போது பின்வரும் வேதிவினைகளை ஆராய்வோம்:

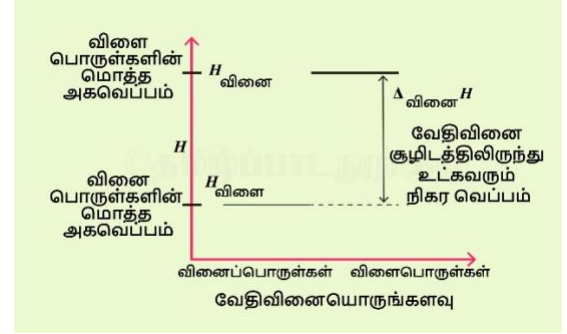


$$\Delta_{வினை}H^0 = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{வினை}H^0 = +128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

இவை வெப்பங்கொள்வேதிவினைகள் எனினும், தானிகழ்பவை. அகவெப்பப்படவரைவில் (படம் 6.13) அகவெப்பம் அதிகரிப்பதை காணலாம்.



**படம் 6.11 வெப்பங்கொள்வேதிவினைக்கான அகவெப்பப்படவரைவு**

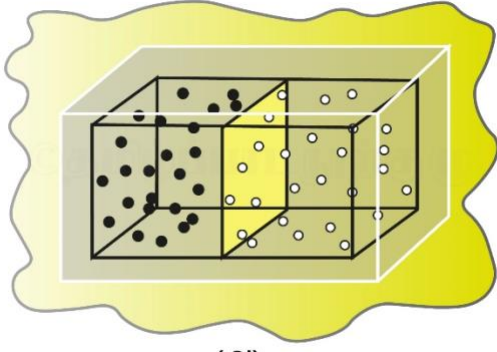
எனவே, அகவெப்பம் குறைவது தானிகழ் மைக்கு ஒரு பங்களிப்புக்காரணியாக இருக்க லாம், ஆனால் அது எல்லாச்சூழ்மைவுகளிலும் உண்மையாக வில்லை என்பது தெளிவு.

**(ஆ) சீர்குலைவும் தானிகழ்மையும்**

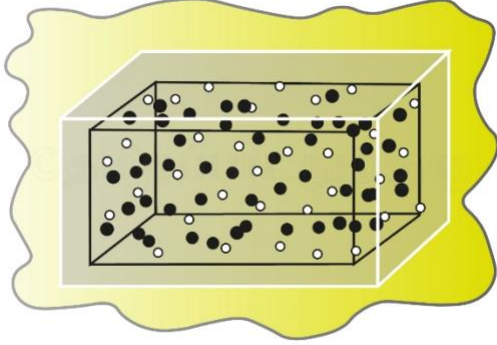
தானிகழும் நிகழ்முறையை ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் இயக்குவது எது?  $\Delta H = 0$  என்றிருக்கும் ஒரு வேற்றுவத்தில், அதாவது அகவெப்பத்தில் எந்த மாற்றமும் இல்லாதபோதும், தானிகழும் ஒரு நிகழ்முறையை கருதுவோம்.

படம் 6.12இல் காட்டியபடி சூழிடத்திலிருந்து தனிமையாகும்படி மூடிய கொள்கலனில் இரண்டு வளிமங்கள் பரவுவதை கருதுவோம். நகர்த்தக்கூடிய ஒரு தட்டியால் பிரிக்கப்பட்ட A, B என்ற இரண்டு வளிமங்களை படம் 6.12இல் முறையே கருப்புப்புள்ளிகளாலும் வெள்ளைப்பு ள்ளிகளாலும் காட்டுகிறோம். பிரிப்புத்தட்டியை எடுத்து விடும்போது வளிமங்கள் ஒன்றுக் கொன்று பரவத்தொடங்கி, ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்துக்குப்பிறகு பரவல் நிறைவடைகிறது (படம் 6.12(ஆ)).

இந்நிகழ்முறையை ஆராய்வோம். பிரிவினைக்குமுன், நாம் கொள்கலனின் இடப்பக்கத்திலிருந்து வளிம மூலக்கூறுகளை எடுத்தால், இவை Aயின் மூலக்கூறுகளாக இருக்கும் என்று நாம் உறுதியாக நம்பலாம். இதேபோல் வலது பக்கத்திலிருந்து வளிம மூலக்கூறுகளை எடுத்தால், இவை Bயின் மூலக்கூறுகளாக இருக்கும் என்றும் நாம் உறுதியாக நம்புகிறோம். ஆனால், பிரிப்புத் தட்டியை அகற்றியபின் கொள்கலனிலிருந்து மூலக்கூறுகளை நாம் எடுத்தால், எடுக்கப்பட்ட மூலக்கூறுகள் Aயா Bயா என்று நிச்சயமாக சொல்லவியலாது. இந்த அமைப்பின் முன்னறிமை குறைந்துவிட்டதாக சொல்கிறோம்.



(அ)



(ஆ)

#### படம் 6.12 இரண்டு வளிமங்களின் பரவல்

நாம் இப்போது மற்றொரு உரைகோளை உருவாக்கலாம். ஒரு தனித்த அமைப்பின் ஆற்றல் முறைமையற்றதாக மாறும் ஒரு போக்கு எப்போதும் உள்ளது. இது தானிகழ்மாற்றத்துக்கான முடிவளவையாகலாம்!

இந்த கட்டத்தில், நாம் சீர்குலைவு என்பதும்  $S$  என்று குறிப்பதுமான மற்றொரு ஆற்றலியக்க விவச்சார்பனை அறிமுகமாக்குகிறோம். மேலே குறிப்பிட்ட முறைமையின்மை சீர்குலைவின் துலங்கல். இதை மனங்காண, சீர்குலைவு என்பதை அமைப்பிலுள்ள முறைமையின்மையின் ஒரு அளவீடாக நாம் கருதலாம். ஒரு தனித்த அமைப்பில் முறைமையின்மை (ஒழுங்கின்மை) அதிகமாக இருந்தால், சீர்குலைவு அதிகமாக உள்ளது. ஒரு வேதிவினையின் வேற்றுமையில், இந்த சீர்குலைவுமாற்றத்துக்கு வினைப்பொருள்களிலுள்ள அணுக்களோ அயனிகளோ ஒரு பாங்கிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு (வினை பொருள்களில்) மறுசீரமைவதே காரணம் என்று கூறலாம். வினைப்பொருள்களின் கட்டமைப்பை விட வினைப்பொருள்களின் கட்டமைப்பு அதிக முறைமையற்றதாக (ஒழுங்கற்றதாக) இருந்தால், வேதிவினையால் சீர்குலைவு அதிகரிக்கிறது. ஒரு வேதிவினையில் பங்கேற்கும் வேதியினங்களின் கட்டமைப்புகளை கருதி அந்த வேதிவினையில் ஏற்படும் சீர்குலைவுமாற்றத்தை பண்பியமாக மதிப்பிடலாம். கட்டமைப்பில் ஒழுங்குமை

குறைவது சீர்குலைவின் அதிகரிப்பை குறிக்கும். ஒரு குறிப்பிட்ட பொருளுக்கு, படிக்கதிண்ம நிலை மீக்குறைந்த சீர்குலைவுநிலை (அதிக முறைமையானது); வளிமநிலை மீயதிக சீர்குலைவுநிலை.

இப்போது சீர்குலைவை அளவுரைக்க முயல்வோம். மூலக்கூறுகளிடையில் ஆற்றல் ஒழுங்கின்றி அதாவது ஒழுங்குலைவாக பரவியிருப்பதை கணக்கிடுவதற்கான ஒரு வழி புள்ளிவிவரத்தின் அடிப்படையிலானது; அது, இந்த நூலின் நோக்கவீச்சுக்கு அப்பாற்பட்டது. மற்றொரு வழி நிகழ்முறையில் பங்குபெறும் வெப்பத்துடன் தொடர்புறுத்துவது; இதனால் சீர்குலைவு ஒரு ஆற்றலியக்கக்கருத்துருவாகிறது. அகவாற்றல், அகவெப்பம் போன்ற மற்ற ஆற்றலியக்கப்பண்பைப்போலவே சீர்குலைவும் ஒரு நிலைச்சார்பனாகி,  $\Delta S$  பாதைசாராதாகிறது.

ஒரு அமைப்புக்குள் வெப்பம் வரும்போது அது மூலக்கூறுகளின் அசைவுகளை அதிகரித்து முறைமையின்மையையும் அதிகரிக்கிறது. இவ்வாறு, வெப்பம் அமைப்பில் சீர்குலைவை உண்டாக்குவதாகிறது. அப்படியெனில்  $\Delta S$  டுக்கு சமமாக்கலாமா? சற்றுப்பொறுங்கள்! வெப்பத்தின் பரவல் அமைப்பின் வெப்பநிலையையும் சார்ந்திருப்பதை பட்டறிவால் கண்டிருக்கிறோம். அதிக வெப்பநிலையிலுள்ள அமைப்பில் அதிக முறைமையின்மை இருக்கிறது. இவ்வாறு, அமைப்பிலுள்ள துகள்களின் நேர்ந்தவாறான அசைவுகளின் ஒரு சராசரி அளவீட்டை வெப்பநிலை தருகிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் சேர்க்கப்படும் வெப்பம் அதிக வெப்பநிலையில் சேர்க்கப்படும் அதே அளவு வெப்பத்தைவிட அதிகமான நேர்ந்தவாறுமையை உண்டாக்குகிறது. இது சீர்குலைவு மாற்றம் வெப்பநிலையின் புரட்டுவிழுக்காட்டில் இருப்பதாக சொல்கிறது. ஒரு மீட்டிருப்பத்தகு நிகழ்முறைக்கு

$$\Delta S = \frac{q_{\text{மீதகு}}}{T} \quad (6.18)$$

என்றவாறு சீர்குலைவுமாற்றம் வெப்பத்துடனும் வெப்பநிலையுடனும் தொடர்புள்ளது.

ஒரு தானிகமும் நிகழ்முறையில், அமைப்புக்கும் சூழிடத்துக்குமான மொத்த சீர்குலைவுமாற்றம்

$$\Delta S_{\text{மொ}} = (\Delta S_{\text{அமை}} + \Delta S_{\text{சூ}}) > 0 \quad (6.19)$$

ஒரு அமைப்பு சமநிலையில் இருக்கும்போது, சீர்குலைவு மீப்பெரும நிலையை அடைகிறது. அப்போது சீர்குலைவு மாற்றம் சுழியம் ( $\Delta S = 0$ ).

ஒரு தானிகமும் நிகழ்முறைக்கு சீர்குலைவு அதிகரித்து சமநிலையில் மீப்பெரும நிலையை அடைகிறது; சமநிலையில் சீர்குலைவுமாற்றம் சுழியம். சீர்குலைவு ஒரு நிலைப்பண்பாதலால்,

மீட்டிருப்பதற்கு நிகழ்முறைக்கு சீர்குலைவில் ஏற்படும் மாற்றத்தை

$$\Delta S_{\text{அமை}} = \frac{q_{\text{அமை, மீதகு}}}{T}$$

என்றவாறு கணக்கிடலாம்.

ஒரு நல்லியல்புவளிமம் சமவெப்பநிலைமைகளில் மீட்டிருப்பதற்குமாயும் மீட்டிருப்பதற்காதவாறும் விரிவடையும் நிகழ்முறைகளுக்கு  $\Delta U = 0$ . ஆனால்,  $\Delta S_{\text{மொ}} (\Delta S_{\text{அமை}} + \Delta S_{\text{கூ}})$  மீட்டிருப்பதற்கான நிகழ்முறையில் சுழியமன்று. இதனால்,  $\Delta U$  மீட்டிருப்பதற்கு நிகழ்முறையையும் மீட்டிருப்பதற்காத நிகழ்முறையையும் வேறுபடுத்த வில்லை; எனினும்,  $\Delta S$  வேறுபடுத்துகின்றது.

### சிக்கல் 6.10

பின்வருவனவற்றில் எதில் சீர்குலைவு மாறுகிறது என்றும் அது அதிகரிக்கிறதா குறைகிறதா என்றும் முன்னறிக்க.

(i) ஒரு நீர்மம் திண்மமாக படிகமாகிறது.

(ii) படிகத்திண்மத்தின் வெப்பநிலை 0 K இலிருந்து 115 K க்கு உயர்த்தப்படுகிறது.

(iii)  $2\text{NaHCO}_3(\text{கி}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{கி}) + \text{CO}_2(\text{வ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{வ})$

(iv)  $\text{H}_2(\text{வ}) \rightarrow 2\text{H}(\text{வ})$

### தீர்வு

(i) உறைந்தபின் மூலக்கூறுகள் ஒரு முறைமையான நிலையை அடைகின்றன; எனவே, சீர்குலைவு குறைகிறது.

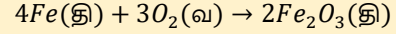
(ii) 0 K இல், உள்ளடக்கத்துக்கள் நிலை மமானவை; சீர்குலைவு மீச்சிறுமமானது. வெப்ப நிலை 115 K க்கு உயரும் போது இவை நகரத் தொடங்கி அணிக்கட்டில் தம் சமநிலையான இடநிலைகளைப்பற்றி அலைவுற தொடங்குவதால் அமைப்பின் முறைமையின்மை அதிகரிக்கிறது. எனவே சீர்குலைவு அதிகரிக்கிறது.

(iii) வினைப்பொருளான  $\text{NaHCO}_3$  ஒரு திண்மமாதலால் குறைந்த சீர்குலைவுள்ளது. விளைபொருள்களில் ஒரு திண்மமும் இரண்டு வளிமங்களும் உள்ளன. எனவே, விளைபொருள்கள் அதிக சீர்குலைவான நிலையை குறிக்கின்றன.

(iv) இங்கு ஒரு மூலக்கூறு இரண்டு அணுக்களை கொடுக்கிறது. அதாவது துகள்களின் எண்ணிக்கை அதிகரித்து மேலும் ஒழுங்கற்ற நிலைக்கு வழிவகுக்கிறது. ஐதரச் (H) வணுக்களின் இரண்டு மோல்கள் ஈரைதரச் மூலக்கூறின் ஒரு மோலை விட அதிக சீர்குலைவுள்ளவை.

### சிக்கல் 6.11

298 K இல்



என்ற இரும்பின் ஆக்குசிசனேற்றத்துக்கு சீர்குலைவுமாற்றம்  $-549.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . இந்த வெப்பநிலையில் வேதிவினைக்கு சீர்குலைவுமாற்றம் எதிர்மமெனினும், வேதிவினை ஏன் தானிகழ்கிறது?

(இந்த வேதிவினையின்  $\Delta H^0 - 1648 \times 103 \text{ J mol}^{-1}$ )

### தீர்வு

வேதிவினையின் தானிகழ்மையை காண நாம் கருதவேண்டியது  $\Delta S_{\text{மொ}} (\Delta S_{\text{அமை}} + \Delta S_{\text{கூ}})$ .  $\Delta S_{\text{கூ}}$ வை காண சூழமைவிலிருந்து உட்கவரப்படும் வெப்பமான  $-\Delta_{\text{வினை}} H^0$  கருதவேண்டும். T என்ற வெப்பநிலையில் சூழலின் சீர்குலைவு மாற்றம்

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{கூ}} &= -\frac{\Delta_{\text{வினை}} H^0}{T} \text{ (மாறா அழுத்தத்தில்)} \\ &= -\frac{1648 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} \\ &= -5530 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

இவ்வாறு, இந்த வேதிவினைக்கான மொத்த சீர்குலைவு மாற்றம்

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{மொ}} &= 5530 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad + (-549.4) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 4980.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

மேற்கண்ட வேதிவினை தானிகழ்வது என்பதை இது காட்டுகிறது.

### (இ) கிப்பசாற்றலும் தானிகழ்மையும்

ஒரு அமைப்புக்கு மொத்தச்சீர்குலைவுமாற்றமே ( $\Delta S_{\text{மொ}}$ ) நிகழ்முறையின் தானிகழ்மையை தீர்மானிக்கிறது என்பதை நாம் பார்த்தோம். ஆனால் பெரும்பாலான வேதிவினைகள் மூடிய அமைப்புகளிலோ திறந்த அமைப்புகளிலோ நடைபெறுகின்றன. எனவே, பெரும்பாலான வேதிவினைகளுக்கு அகவாற்றலும் சீர்குலைவு மாறுகின்றன. அகவாற்றல் குறைவதோ சீர்குலைவு அதிகரிப்பதோ மட்டுமே இந்த அமைப்புகளுக்கான தானிகழ்மாற்றத்தின் திசையை தீர்மானிக்க வியலாது என்பது முந்தைய பிரிவுகளின் உரையிலிருந்து தெளிவாகிறது.

இந்த நோக்கத்துக்காக, கிப்பசாற்றல் (G) என்ற ஒரு புதிய ஆற்றலியக்க நிலைச்சார்பனை வரையறுக்கிறோம்.

$$G = H - TS \quad (6.20)$$

கிப்பசுச்சார்பன் ஒரு பரந்த பண்பு; அது ஒரு நிலைச்சார்பன். அமைப்பின் கிப்பசாற்றன் மாற்றத்தை,  $\Delta_{\text{அமை}}G$  என்று எழுதலாம்.

$$\Delta G_{\text{அமை}} = \Delta H_{\text{அமை}} - T\Delta S_{\text{அமை}} - S_{\text{அமை}}\Delta T$$

மாறாவெப்பநிலையில்  $\Delta T = 0$  என்பதால்

$$\Delta G_{\text{அமை}} = \Delta H_{\text{அமை}} - T\Delta S_{\text{அமை}}$$

பொதுவாக, கீழொட்டை விட்டுவிட்டு வெறுமனே

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.21)$$

என்று எழுதுகிறோம். அதாவது,

$$\begin{aligned} \text{கிப்பசாற்றன்மாற்றம்} &= \\ \text{அகவாற்றன்மாற்றம்} - \text{வெப்பநிலை} \times \\ &\text{சீர்குலைவு.} \end{aligned}$$

கிப்பசுச்சமன்பாடு எனப்படும் இந்த சமன்பாடு வேதியியலில் மிக முக்கியமான சமன்பாடுகளுள் ஒன்று. இங்கு, தானிகழ்மையை தீர்மானிக்க,  $\Delta H$  இன்வழியாக ஆற்றலையும்  $\Delta S$  இன்வழியாக சீர்குலைவையும் (முறைமையின்மையின் அளவாக) இங்கு ஒன்றுசேர்த்து கருதுகிறோம். பருமானப்பகுப்பாய்வால்,  $\Delta G$  க்கு ஆற்றலின் அலகுகள் இருப்பதை காண்கிறோம்; ஏனெனில்,  $\Delta H$  க்கும் ( $J$ )  $T\Delta S$  க்கும் ( $(K)(J K^{-1}) = J$ ) ஆற்றலின் அலகுகள் உள்ளன.

இப்போது  $\Delta G$  க்கும் தானிகழ்மைக்குமுள்ள தொடர்பை கருதுவோம்.

$$\Delta S_{\text{மொ}} = \Delta S_{\text{அமை}} + \Delta S_{\text{கூ}}$$

என்பதை நாமறிவோம். அமைப்பு அதன் சூழிடத்துடன் வெப்பச்சமநிலையிலிருந்தால், அமைப்பின் வெப்பநிலை சூழிடத்தின் வெப்பநிலைக்குச்சமம். மேலும், சூழிடத்தில் அகவாற்றலின் அதிகரிப்பு அமைப்பில் அது குறையும் அளவுக்கு சமம். எனவே, சூழிடத்தின் சீர்குலைவுமாற்றம்

$$\Delta S_{\text{கூ}} = \frac{\Delta H_{\text{கூ}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{அமை}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{மொ}} = \Delta S_{\text{அமை}} + \left(-\frac{\Delta H_{\text{அமை}}}{T}\right)$$

அட்டவணை 6.5 வேதிவினைகளின் தானிகழ்மையில் வெப்பநிலையின் விளைவு

$\Delta_{\text{வினை}}H^0$	$\Delta_{\text{வினை}}S^0$	$\Delta_{\text{வினை}}G^0$	விவரம்
-	+	-	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் வேதிவினை தானிகழ்வது
-	-	- (தாழ் $T$ இல்)	தாழ்வெப்பநிலைகளில் வேதிவினை தானிகழ்வது
-	-	+ (உயர் $T$ இல்)	உயர்வெப்பநிலைகளில் வேதிவினை தானிகழாதது
+	+	+ (தாழ் $T$ இல்)	தாழ்வெப்பநிலைகளில் வேதிவினை தானிகழாதது
+	+	- (உயர் $T$ இல்)	உயர்வெப்பநிலைகளில் வேதிவினை தானிகழ்வது
+	-	+ (எல்லா $T$ இலும்)	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் வேதிவினை தானிகழாதது

**குறிப்பு:** ஒரு வினையில் நேர்ம அகவாற்றன் மாற்றமும் நேர்ம சீர்குலைவுமாற்றமும் இருந்தால்,  $\Delta H$  ஐ மிகையீடுசெய்யுமளவுக்கு  $T\Delta S$  அதிகமாயிருக்கும்போது வேதிவினை தானிகழ்

மேற்கூறிய சமன்பாட்டை மாற்றடுக்கி

$$T\Delta S_{\text{மொ}} = T\Delta S_{\text{அமை}} - \Delta H_{\text{அமை}}$$

என்று பெறுகிறோம். தானிகழும் நிகழ்முறைக்கு  $\Delta S_{\text{மொ}} > 0$  ஆதலால்

$$T\Delta S_{\text{அமை}} - \Delta H_{\text{அமை}} > 0$$

$$\Rightarrow -(\Delta H_{\text{அமை}} - T\Delta S_{\text{அமை}}) > 0$$

இதை (6.21) ஆம் சமன்பாட்டை பயன்படுத்தி இவ்வாறு எழுதலாம்.

$$-\Delta G > 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (6.22)$$

இதன் பொருள் என்ன?  $\Delta H_{\text{அமை}}$  வேதிவினையின் அகவெப்பமாற்றம்; மேலே நாம் உரையளித்தவாறு, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் வினைப்பொருள்களின் கட்டமைப்பை வினைப்பொருள்களின் கட்டமைப்பாக மாற்றியமைக்க  $T\Delta S_{\text{அமை}}$  அளவான ஆற்றல் தேவையாகிறது. எனவே, வேதிவினையில்  $\Delta H$  அளவான ஆற்றல் வெளிப்படினும், அதன் ஒரு பகுதியான  $T\Delta S$  முறைமைமாற்றங்களுக்கு சென்றுவிடுவதால் அது பயனுள்ள வேலையை செய்ய கிடைக்காத ஆற்றல். இவ்வாறு,  $\Delta G$  என்பது பயனுள்ள வேலையைச்செய்ய கிடைக்கும் நிகர ஆற்றலாகிறது. இக்காரணத்தினால், இதை வேதிவினையின் தனியாற்றல் என்றும் அழைக்கிறோம். ஆக, (6.22) ஆம் சமன்பாடு சொல்வது என்ன வென்றால், அமைப்பின் தனியாற்றலை குறைக்கும் திசையிலே நிகழ்முறைகள் தானிகழ்கின்றன.

மாறா அழுத்தத்திலும் வெப்பநிலையிலும் தானிகழ்மைக்கான முடிவளவைகளை  $\Delta G$  வழங்குகிறது.

(1)  $\Delta G$  எதிர்மம் ( $< 0$ ) எனில், நிகழ்முறை தானிகழ்வது.

(2)  $\Delta G$  நேர்மம் ( $> 0$ ) எனில், நிகழ்முறை தானிகழாதது..

அட்டவணை 6.5 வேதிவினைகளின் தானிகழ்மையில் வெப்பநிலையின் விளைவு

வதாகலாம். இது இரண்டு வழிகளில் சாத்தியம். (அ) அமைப்பின் நேர்மச்சீர்குலைவுமாற்றம் சிறிதாயிருப்பினும்  $T$  பெரியதாயிருக்கவேண்டும். (ஆ) அமைப்பின் நேர்மச்சீர்குலைவுமாற்றம்

பெரிதாயிருக்கும் போது  $T$  சிறிதாயிருக்கலாம். வேதிவினைகளை பெரும்பாலும் அதிக வெப்ப நிலையில் மேற்கொள்வதற்கு முந்தையது ஒரு காரணம். வேதிவினைகளின் தானிகழ்மையின் மீது வெப்பநிலையின் விளைவை அட்டவணை 6.5 சுருங்குவரைக்கிறது.

#### (ஈ) சீர்குலைவும் ஆற்றலியக்கவியலின் இரண்டாம் விதியும்

ஒரு தனித்த அமைப்புக்கு ஆற்றல் மாறாதது என்பதை நாம் அறிவோம். எனவே, இத்தகைய அமைப்புகளில் சீர்குலைவு அதிகரிப்பது தானிகழ்மாற்றத்தின் இயல்பான திசையாகிறது. இது உண்மையில் ஆற்றலியக்கத்தின் இரண்டாம் விதி எனப்படுகிறது. ஆற்றலியக்கத்தின் முதல் விதியைப்போலவே, இரண்டாம் விதியையும் பல வழிகளில் கூறலாம். தானிகழும் வெப்பமுமிழ் வேதிவினைகள் அதிகம் காணப்படுவதை ஆற்றலியக்கத்தின் இரண்டாம் விதி விளக்குகிறது. வேதிவினையால் வெளியிடப்படும் வெப்பம் சூழிடத்தின் முறைமையின்மையை அதிகரித்து சீர்குலைவின் ஒட்டுமொத்த மாற்றத்தை நேர்மமாக்குவதால் வேதிவினை தானிகழ்கிறது.

#### (உ) ஒப்பிலாச்சீர்குலைவும் ஆற்றலியக்கவியலின் மூன்றாம் விதியும்

மூலக்கூறுகள் எந்த திசையிலும் நேர்கோட்டில் நகரலாம்; அவை பம்பரம் போல் சுழலலாம்; மூலக்கூறுகளிலுள்ள பிணைப்புகள் நீண்டு குறுகலாம். மூலக்கூறின் இந்த இயக்கங்களை முறையே நகர்ச்சியசைவு, சுழற்சியசைவு, அதிர்வசைவு என்று அழைக்கிறோம். அமைப்பின் வெப்பநிலை உயரும்போது, இந்த இயக்கங்கள் மிகவும் வீரியமடைந்து சீர்குலைவு அதிகரிக்கிறது; வெப்பநிலை குறையும்போது சீர்குலைவு குறைகிறது.

வெப்பநிலை ஒப்பிலாச்சூழியத்தை நெருங்கும்போது எந்தவொரு தூயபடிகப்பொருளின் சீர்குலைவும் சூழியத்தை நெருங்குகிறது. இதை ஆற்றலியக்கத்தின் மூன்றாவது விதி என்று அழைக்கிறோம். ஒப்பிலாச்சூழியத்தில் ஒரு படிகத்தில் கச்சிதமான முறைமை இருப்பதே இதற்குக்காரணம். இந்தக்கூற்று தூய திண்மப்பொருள்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். கலவைகளுக்கும் மேக்குளிர்ந்த நீர்மங்களுக்கும் சூழிய வெப்பநிலையில் சீர்குலைவு சூழியமாக வில்லை என்று கோட்பாட்டு விவாதங்களும் பரிசோதனைகளும் காட்டுகின்றன. தூய பொருள்களின் சீர்குலைவை வெப்பத்தரவுகளிலிருந்தே கணக்கிட மூன்றாம்விதி உதவுவது அதன் முக்கியத்துவம். தூய பொருள்களுக்கு இதை செய்ய,  $0 K$ யிலிருந்து தேவையான வெப்பநிலைவரை  $\frac{q_{மீதகு}}{T}$ யின் அதிகரிப்பை தொகையிடுகிறோம்.

## 6.7 கிப்பசாற்றன்மாற்றமும் சமநிலையும்

ஒரு வேதிவினையின் தனியாற்றன்மாற்றத்தின் குறியையும் பருமனளவையும் அறிவதால்

(i) வேதிவினையின் தானிகழ்மையையும்

(ii) அதிலிருந்து பெறக்கூடிய பயனுள்ள வேலையையும்

எவ்வாறு முன்னறியலாம் என்று கண்டிருக்கிறோம்.

இதுவரை மீட்டிருப்பத்தகாத வேதிவினைகளில் தனியாற்றன்மாற்றங்களை கருதியிருக்கிறோம். இப்போது மீட்டிருப்பத்தகுந்த வேதிவினைகளில் தனியாற்றன்மாற்றங்களை ஆராய்வோம். 'மீட்டிருப்பத்தகுமை' என்பது அமைப்பு அதன் சூழமைவுடன் எல்லா நேரங்களிலும் சரியான சமநிலையில் இருக்கும்படி ஒரு நிகழ்முறையை மேற்கொள்வதற்கான ஒரு தனித்துவமான வழி. வேதிவினைக்கு பயன்படும் போது, 'மீட்டிருப்பத்தகுமை' என்ற சொல், கொடுக்கப்பட்ட வேதிவினை ஒரே நேரத்தில் இரண்டு திசைகளிலும் தொடரவியலும் என்பதை குறிக்கிறது. இதனால் ஒரு இயக்கச்சமநிலை நிலவுகிறது. இதன் பொருள் என்னவென்றால், இரண்டு திசைகளிலுமான வேதிவினைகள் தனியாற்றற்குறைவுடன் தொடரவேண்டும். இது சாத்தியமற்றதாகத் தோன்றுகிறது. சமநிலையில் அமைப்பின் தனியாற்றல் சிறுமமாயிருந்தால் மட்டுமே இது சாத்தியமாகும். இல்லாவிட்டால், அமைப்பு தானாகவே குறைந்த தனியாற்றலின் அமைவடிவத்துக்கு மாறும்.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

என்பதன் சமநிலைக்கான முடிவளவை

$$\Delta_{\text{வினை}} G = 0$$

எல்லா வினைப்பொருள்களும் விளைபொருள்களும் செந்தரநிலையிலிருக்கும்போது ஒரு வேதிவினைக்கான கிப்பசாற்றல் ( $\Delta_{\text{வினை}} G^0$ ) வேதிவினையின் சமநிலைமாறிலியுடன் தொடர்புள்ளது.

$$0 = \Delta_{\text{வினை}} G^0 + RT \ln K$$

அதாவது,

$$\Delta_{\text{வினை}} G^0 = -RT \ln K = 2.303 RT \log K \quad (6.23)$$

நாம் கீழ்க்காண்பதையும் அறிவோம்.

$$\Delta_{\text{வினை}} G^0 = \Delta_{\text{வினை}} H^0 - T \Delta_{\text{வினை}} S^0 = -RT \ln K \quad (6.24)$$

வலுவான வெப்பங்கொள்வேதிவினைகளுக்கு  $\Delta_{\text{வினை}} H^0$  இன் மதிப்பு பெரிதாயிருந்தால் அத்தகைய சூழமைவுகளில்,  $K$  மதிப்பு 1ஐவிட

மிகவும் சிறிதாயிருக்கலாம்; வேதிவினை அதிக விளைபொருளை உருவாக்கும் வாய்ப்பு குறைவு. வெப்பமுமியும்வேதி வினைகளில்,  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$  பெரியதாக (எதிர்மமாக) இருந்தால்  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$  பெரியதாகவும் எதிர்மமாகவும் இருக்க வாய்ப்புள்ளது. இத்தகைய சூழமைவுகளில்,  $K$  1ஐவிட மிகப்பெரியதாயிருக்கும். அதிகமாக வெப்பமுமியும் வேதிவினைகளில்  $K$  மிகப் பெரிதாயிருந்து வேதிவினைகள் கிட்டத்தட்ட முழுமையாக நடைபெறுவதை நாம் எதிர்பார்க்கலாம். வேதிவினையின் சீர்குலைவில் ஏற்படும் மாற்றங்களையும் கணக்கில் எடுத்துக்கொண்டால்  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$   $\Delta_{\text{வினை}}S^0$  ஐயும் சார்ந்துள்ளது.  $\Delta_{\text{வினை}}S^0$  நேர்மமா எதிர்மமா என்பதைச்சார்ந்து  $K$  இன் அளவோ வேதிவினையின் நீட்களமோ மாறுபடும்.

(6.24)ஆம் சமன்பாட்டை பயன்படுத்தி,

(i)  $\Delta_{\text{வினை}}H^0$ ,  $\Delta_{\text{வினை}}S^0$  ஆகியவற்றின் அளவீடுகளிலிருந்து  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$  மதிப்பீட்டைப் பெற்று, எந்த வெப்பநிலையிலும் விளைபொருளின் பொருளாதார விளைபயனைத்தரும்  $K$  ஐ கணக்கிடவியலும்.

(ii) சோதனைக்கூடத்தில்  $K$  ஐ நேரடியாக அளந்தால்,  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$  இன் மதிப்பை (6.24) ஆம் சமன்பாட்டால் கணக்கிடலாம்.

#### சிக்கல் 6.12

ஆக்குசிசனை ஒசோனுக்கு மாற்றுவதற்கான  $\frac{3}{2}O_2(\text{வ}) \rightarrow O_3(\text{வ})$  என்ற வேதிவினையின்  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$  ஐ 298 K வெப்பநிலையில் கணக்கிடுக. இந்த மாற்றத்துக்கான  $K_p$   $2.47 \times 10^{-29}$ .

#### தீர்வு

$$\Delta_{\text{வினை}}G^0 = -2.303 RT \text{ மட } K_p ;$$

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

என்பதை அறிவோம். எனவே,

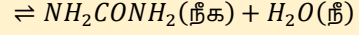
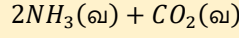
$$\Delta_{\text{வினை}}G^0 = -2.303 \times 8.314 J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\times (298 K) (\text{மட } 2.47 \times 10^{-29})$$

$$= 163000 J \text{ mol}^{-1} = 163 kJ \text{ mol}^{-1}$$

#### சிக்கல் 6.13

298 K இல் பின்வரும் வேதிவினைக்கு சமநிலைமாறிலியின் மதிப்பை கண்டறிக.



செந்தரக்கிப்பசாற்றன்மாற்றம் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில்  $\Delta_{\text{வினை}}G^0 = -13.6 kJ \text{ mol}^{-1}$

#### தீர்வு

$$\text{மட } K = \frac{-\Delta_{\text{வினை}}G^0}{2.303RT}$$

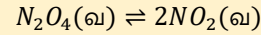
$$= \frac{-(-13.6 \times 10^3 J \text{ mol}^{-1})}{2.303(8.314 J K^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 K)} = 2.38$$

$$K = \text{எமட } 2.38 = 2.4 \times 10^2$$

#### சிக்கல் 6.14

60°C இல் இருநைற்றசநாலாக்குசைடு 50 நூற்று வீதம் பிரிகையடைகிறது. இந்த வெப்பநிலையிலும் ஒரு வளிக்கோளத்திலும் செந்தர ஆற்றன்மாற்றத்தை கணக்கிடுக.

#### தீர்வு



பிரிகையடையும்போது பொருட்களின் மோல்பின்னங்கள் கீழ்வருமாறு:

$$\chi_{N_2O_4} = \frac{1 - 0.5}{0.5 + 1}; \chi_{NO_2} = \frac{2 \times 0.5}{0.5 + 1}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm}; p_{NO_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}$$

சமநிலைமாறிலியான  $K_p$  யின் மதிப்பு

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}\right)^2}{\frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm}} = 1.33 \text{ atm}$$

$$\Delta_{\text{வினை}}G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_{\text{வினை}}G^0 = (-8.314 J K^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (333 K)$$

$$\times (2.303) \times (0.1239)$$

$$= -763.8 kJ \text{ mol}^{-1}$$

### சுருக்கவுரை

ஆற்றலியக்கம் வேதிநிகழ்முறைகளிலோ இயனிகழ்முறைகளிலோ ஏற்படும் ஆற்றன்மாற்றங்களை விவரிக்கிறது; இந்த மாற்றங்களை அளவியமாக ஆய்ந்தறிவதற்கும், பயனுள்ள முன்னறிதல்களுக்கும் உதவுகிறது. இந்த நோக்கங்களுக்காக, நாம் புடவியை அமைப்பாகவும் சூழிடமாகவும் பிரிக்கின்றோம். வேதிநிகழ்முறைகளும் இயனிகழ்முறைகளும் வெப்பத்தை ( $q$ ) வெளியிடவோ உட்கவரவோ செய்கின்றன. இதன் ஒரு பகுதி வேலையாக ( $w$ ) மாற்றப்படலாம். இவை ஆற்றலியக்கத்தின் முதல் விதியான  $\Delta U = q + w$  என்ற தொடர்புள்ளவை. அகவாற்றன்மாற்றமான  $\Delta U$  தொடக்கநிலையையும் இறுதிநிலையையும் மட்டுமே சார்ந்தது; பாதைசாராதது. எனவே அது ஒரு

நிலைச்சார்பன்.  $q$ வும்  $w$ வும் பாதைசார்ந்தவை; அவை நிலைச்சார்பன்கள் அல்ல.  $q$ வும்  $w$ வும் அமைப்புக்குள் செல்லும்போது அவற்றுக்கு நேரியக்குறியை இடும் வழக்கேற்பை பின்பற்றுகிறோம். ஒரு அமைப்பிலிருந்து மற்றொரு அமைப்புக்கு வெப்பத்தை மாற்றலாக்குவதன்மூலம் வெப்பநிலையில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தலாம். வெப்பநிலையுயர்வின் அளவு ஒரு பொருளின் வெப்பக்கொண்மையை ( $C$ ) சார்ந்தது. எனவே, வெப்பம் உட்கவரப்படும்போதும் வெளிப்படும்போதும்  $q = C\Delta T$  ஆகிறது. வளிமங்கள் விரிவாகும்போது செய்யும் வேலையை  $-p_{\text{வெளி}}\Delta V$  என்று அளவிடலாம். மீட்டிடுப்பத்தகு நிகழ்முறைகளில் பருமனில் ஏற்படும் சுழியெல்லைமாற்றங்களுக்கு  $p_{\text{வெளி}} = p$  என்று வைக்கலாம்; இதனால் வேலை  $w_{\text{மீதகு}} = -pdV$  என்றாகிறது. இந்த நிலைமையில் நாம்  $pV = nRT$  என்ற வளிமச்சமன்பாட்டை பயன்படுத்தலாம்.,

மாறாப்பருமனில்  $w = 0$  என்பதால்  $\Delta U = q_V$  ஆகிறது. ஆனால் வேதிவினைகள் வழக்கமாக மாறாத அழுத்தத்தில் நடைபெறுகின்றன. இதனால் **அகவெப்பம்** ( $H$ ) என்ற மற்றொரு நிலைச்சார்பனை வரையறுக்கிறோம்.  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{வ}}RT$  என்ற அகவெப்பமாற்றத்தை மாறாவழுத்தத்தில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்களிலிருந்து  $\Delta H = q_p$  என்று நேரடியாகக்காணலாம்.

அகவெப்பமாற்றங்களில் பல வகைகள் உள்ளன. உருகுதல், ஆவியாதல், பதங்கமாதல் போன்ற முகநிலைமாற்றங்கள் பொதுவாக மாறாவெப்பநிலையில் நிகழ்கின்றன. இவற்றின் அகவெப்பமாற்றங்கள் எப்போதும் நேர்மமானவை. **எசுவின் விதியை** பயன்படுத்தி உருவாதலகவெப்பம், எரிதலகவெப்பம் போன்றவற்றின் மாற்றங்களை கணக்கிடவியலும். வேதிவினைகளுக்கான அகவெப்பத்தை கணக்கிட

$$\Delta_{\text{வினை}}H = \sum_i (a_i \Delta_{\text{உரு}} H_{\text{விளைபொ}}) - \sum_j (b_j \Delta_{\text{உரு}} H_{\text{வினைப்பொ}})$$

என்ற சமன்பாடும் வளிமநிலையில் அகவெப்பத்தை கணக்கிட

$$\Delta_{\text{வினை}}H^0 = \sum \text{வினைப்பொருட்களின் பிணைப்பாற்றல்கள்} - \sum \text{விளைபொருட்களின் பிணைப்பாற்றல்கள்}$$

என்ற சமன்பாடும் பயன்படுகின்றன.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி வேதிவினைகளின் திசையைப்பற்றி நமக்கு வழிகாட்டவில்லை அதாவது, ஒரு வேதிவினையின் உந்துவிசை எது என்பதை அறியவியலாது இந்த நோக்கத்துக்காக **சீர்குலைவு** ( $S$ ) என்ற மற்றொரு நிலைச்சார்பனை வரையறுக்கிறோம். சீர்குலைவு என்பது ஒரு அமைப்பிலுள்ள முறைமை ஒரு தனித்த அமைப்புக்கு,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta S > 0$  என்பதால், ஒரு தானிகமும் நிகழ்முறையைசீர்குலைவுமாற்றம் காட்டுகிறது; வெப்ப மாற்றம் காட்டவில்லை. சீர்குலைவு மாற்றங்களை

$$\Delta S = \frac{q_{\text{மீதகு}}}{T}$$

என்ற சமன்பாட்டின் மூலம் அளவிடலாம்; இது பாதைசாராதது.

வேதிவினைகள் பொதுவாக மாறாத அழுத்தத்தில் நிகழ்கின்றன. இதற்காக கிப்பசாற்றல் என்ற மற்றொரு நிலைச்சார்பனை வரையறுக்கிறோம். இது அமைப்பின் சீர்குலைவுமாற்றத்துடனும் அகவெப்பமாற்றத்துடனும்

$$\Delta_{\text{வினை}}G = \Delta_{\text{வினை}}H - T\Delta_{\text{வினை}}S$$

என்ற தொடர்புள்ளது. ஒரு தானிகமும் மாற்றத்துக்கு,  $\Delta_{\text{அமை}}G < 0$ ; சமநிலையில்,  $\Delta_{\text{அமை}}G = 0$ . செந்தரக்கிப்பசாற்றன்மாற்றம் சமநிலைமாறிலியுடன் தொடர்பானது

$$\Delta_{\text{வினை}}G^0 = -RT \text{ மட } K$$

இந்த சமன்பாட்டிலிருந்து  $K$  கணக்கிடலாம்.  $\Delta_{\text{வினை}}G^0 = \Delta_{\text{வினை}}H^0 - T\Delta_{\text{வினை}}S^0$  என்பதிலிருந்து  $\Delta_{\text{வினை}}G^0$  ஐ அறிந்தால்  $K$  ஐ காணலாம். சமன்பாட்டில் வெப்பநிலை ஒரு முக்கிய காரணி. குறைந்த வெப்பநிலையில் தானிகழாத பல வினைகள் சீர்குலைவுமாற்றம் நேர்மமாயிருந்தால் உயர் வெப்பநிலையில் தானிகழ்கின்றன.

## பயிற்சிகள்

### 6.1. சரியான விடையை தேர்ந்தெடுக்க. ஆற்றலியக்க நிலைச்சார்பன்

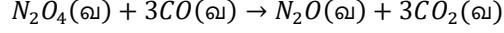
- a. வெப்ப மாற்றங்களை தீர்மானிக்க பயன்படுகிறது  
b. பாதைசாராத மதிப்புள்ளது  
c. அழுத்தப்பருமன் வேலையை தீர்மானிக்க பயன்படுகிறது  
d. வெப்பநிலையை மட்டும் சார்ந்த மதிப்புள்ளது
- 6.2. வெப்பமாறாத நிலைமைகளில் நிகழும் நிகழ்முறைக்கு சரியான நிலைமை  
a.  $\Delta T = 0$   
b.  $\Delta p = 0$   
c.  $q = 0$   
d.  $w = 0$
- 6.3. எல்லாத்தனிமங்களுக்கும் அவற்றின் தூய நிலைகளில் அகவெப்பம்  
a. ஒன்று  
b. சுழியம்  
c.  $< 0$   
d. ஒவ்வொரு தனிமத்துக்கும் வேறுபட்டது
- 6.4. மீத்தேனின் எரிதலுக்கு  $\Delta U^0 = -x \text{ kJ mol}^{-1}$  என்க.  $\Delta H^0$  இன் மதிப்பு  
a.  $= \Delta U^0$   
b.  $> \Delta U^0$   
c.  $< \Delta U^0$   
d.  $= 0$
- 6.5. மீத்தேன், கடுங்கரி, ஈரைதரசன் ஆகியவற்றின் எரிதலகவெப்பம்  $298 \text{ K}$  இல் முறையே  $-890.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  $\text{CH}_4$ (வ)இன் உருவாதலின் அகவெப்பம்  
a.  $-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$   
b.  $-52.27 \text{ kJ mol}^{-1}$   
c.  $+74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$   
d.  $+52.26 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 6.6.  $A + B \rightarrow C + D + q$  என்ற வேதிவினைக்கு நேர்மச்சீர்குலைவுமாற்றம் இருப்பதாக காண்கிறோம். இந்த வேதிவினை  
a. உயர் வெப்பநிலையில் சாத்தியம்  
b. தாழ் வெப்பநிலையின் மட்டுமே சாத்தியம்  
c. எந்த வெப்பநிலையிலும் சாத்தியமன்று  
d. எந்த வெப்பநிலையிலும் சாத்தியம்
- 6.7. ஒரு நிகழ்முறையில், அமைப்பு  $701 \text{ J}$  வெப்பத்தை உட்கவர்ந்து  $394 \text{ J}$  வேலையை செய்கிறது. இந்த நிகழ்முறைக்கு அகவாற்றன்மாற்றம் யாது?
- 6.8. சயனமைட்டுக்கும்  $(\text{NH}_2\text{CN})$  ஈராக்குசிசனுக்குமிடையான வேதிவினையை ஒரு சமப்பருமவெப்பளவியில் நிகழ்த்தி  $298 \text{ K}$  இல்  $\Delta U = -742.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  என்று காண்கிறோம். இந்த வேதிவினைக்கு  $298 \text{ K}$  இல் அகவெப்பமாற்றத்தை கணக்கிடுக.
- $$\text{NH}_2\text{CN} (\text{தி}) + \frac{3}{2} \text{O}_2 (\text{வ}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{வ}) + \text{CO}_2 (\text{வ}) + \text{H}_2\text{O} (\text{நீ})$$
- 6.9.  $60.0 \text{ g}$  அலுமினியத்தின் வெப்பநிலையை  $35^\circ\text{C}$  இலிருந்து  $55^\circ\text{C}$  க்கு உயர்த்தத்தேவையான வெப்பத்தின்  $\text{kJ}$  எண்ணிக்கையை கணக்கிடுக.  $\text{Al}$  இன் மோலிர் வெப்பக்கொண்மம்  $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- 6.10.  $10^\circ\text{C}$  இலிருக்கும்  $1.0$  மோல் நீரை  $-10^\circ\text{C}$  இலுள்ள பனிக்கட்டியாக மாற்றுவதின் அகவெப்ப மாற்றத்தை கணக்கிடுக.  $0^\circ\text{C}$  இல்  $\Delta_{\text{இள}} H = 6.03 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$C_p[H_2O(\text{நீ})] = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p[H_2O(\text{கி})] = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6.11. கரிமத்தை  $CO_2$ க்கு எரிப்பதன் அகவெப்பம்  $-393.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . கரிமத்திலும் ஈராக்குசிசன் வளிமத்திலுமிருந்து  $35.2 \text{ g CO}_2$  உருவாதலின்போது வெளியிடப்படும் அகவெப்பத்தை கணக்கிடுக.

6.12.  $CO(\text{வ}), CO_2(\text{வ}), N_2O(\text{வ}), N_2O_4(\text{வ})$  ஆகியவை உருவாதலின் அகவெப்பங்கள் முறையே  $-110, -393, 81, 9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

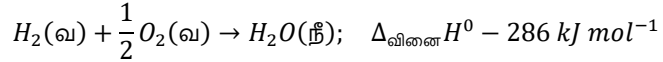
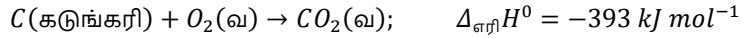
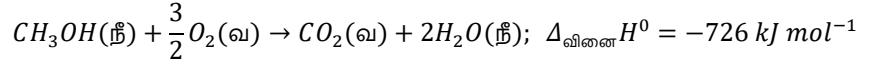


என்ற வேதிவினையின்  $\Delta_{\text{வினை}}H$ ஐ காண்க.

6.13.  $N_2(\text{வ}) + 3H_2(\text{வ}) \rightarrow 2NH_3(\text{வ}); \Delta_{\text{உரு}}H^0 = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  எனில்,

$NH_3$  வளிமத்தின் செந்தர உருவாதலகவெப்பம் என்ன?

6.14. கீழ்க்காணும் தரவுகளிலிருந்து  $CH_3OH(\text{நீ})$ இன் செந்தர உருவாதலகவெப்பத்தை கணக்கிடுக



6.15.  $CCL_4(\text{வ}) \rightarrow C(\text{வ}) + 4Cl(\text{வ})$  என்ற நிகழ்முறையின் அகவெப்பமாற்றத்தையும்  $CCL_4(\text{வ})$ இல்  $C - Cl$ இன் அகவெப்பத்தையும் கணக்கிடுக.

$$\Delta_{\text{ஆவி}}H^0(CCL_4) = 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{உரு}}H^0(CCL_4) = -135.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{அணு}}H^0(C) = 715.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{அணு}}H^0(Cl_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.16. ஒரு தனித்த அமைப்பில்  $\Delta U = 0$  எனில்  $\Delta S$  என்ன?

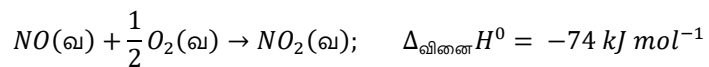
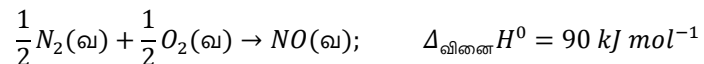
6.17.  $2A + B \rightarrow C$  என்ற வேதிவினைக்கு  $298 \text{ K}$ இல்  $\Delta H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . தேவையான வெப்பநிலையிடைவெளியில் இவை மாறிலிகள் என்ற எடுகோளுடன், எந்த வெப்பநிலையில் இந்த வேதிவினை தானிகழ்வதாகும்?

6.18.  $2Cl(\text{வ}) \rightarrow Cl_2(\text{வ})$  என்ற வேதிவினைக்கு  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ஆகியவற்றின் குறிகள் யாவை?

6.19.  $2A(\text{வ}) + B(\text{வ}) \rightarrow 2D(\text{வ})$  என்ற வேதிவினைக்கு  $\Delta U^0 = -10.5 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S = -44.1 \text{ J K}^{-1}$ . இந்த வேதிவினைக்கு  $\Delta G^0$ ஐ கணக்கிட்டு, இது தானிகமுமா என்று முன்னறிக.

6.20. ஒரு வேதிவினையின் சமநிலைமாறிலி 10.  $\Delta G^0$ இன் மதிப்பு என்ன?  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

6.21. கீழ்க்காணும் தரவுகளிலிருந்து  $NO(\text{வ})$ இன் நிலைப்புமையைப்பற்றி என்ன நினைக்கிறீர்கள்?



6.22. செந்தரநிலைமைகளில்  $1.00$  மோல்  $H_2O(\text{நீ})$  உருவாகும்போது சூழிடத்தில் ஏற்படும் சீர்குலைவுமாற்றத்தை கணக்கிடுக.  $\Delta_{\text{உரு}}H^0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .