

UNIT 3

1. State second law of thermodynamics
2. Define a heat engine
3. What is efficiency of heat?
4. Define cyclic process
5. What is the efficiency of Carnot engine always less than one?
6. State Carnot's theorem
7. Define Gibb's free energy and Helmholtz free energy
8. State Nernst heat theorem
9. What is meant by feasibility of a reaction
10. Why are exothermic reactions generally spontaneous?
11. Briefly discuss the limitations of the first law of thermodynamics
12. What is need for the second law of thermodynamics?
13. Derive an expression for the variation of entropy with volume at a constant temperature
14. How do Helmholtz free energy and Gibb's free energy differ?
15. Show that ΔH values alone donot determine the feasibility of reaction
16. Explain Carnot theorem
17. Write a note on concept of entropy, Trouton's rule and physical significance of entropy
18. Derive Maxwell equation.

Need for First law:

The first law gives a definite relationship between the heat absorbed Q , and the work done W , by a system in a given process. But it does not give the direction of the flow of heat.

According to first law the energy of an isolated system remains constant during a particular change of state. But it is unable to predict the feasibility of a reaction. According to first law one form of energy can be converted into another. But it does not indicate the fact that heat energy cannot be converted completely into work. Because of the limitations of the first law we need another law to predict direction of flow of heat absorbed that could be converted into work. That is why we need II law of thermodynamics which gives answer to all the above mentioned points. From second law, we define a thermodynamic property called entropy. Also we define some other related properties. Studying the changes of these properties in a system, we propose certain conditions for irreversible and reversible processes. These conditions are used to predict the feasibility of a chemical reaction.

Different statements of the second law:

It is impossible to construct a machine working in cycles which can convert heat completely into an equivalent amount of work without producing changes elsewhere. It is impossible for a self acting machine, without the help of some external agency, to transfer heat from one body at a lower temperature to a higher temperature.. All other forms of energy can be completely converted into heat whereas complete conversion of heat into any other form of energy is not possible. All spontaneous process are irreversible. In a reversible process the entropy change ΔS , of the system and the surrounding taken together remains constant. In an irreversible process it increases $\Delta S > 0$. In a reversible process the free energy change ΔG of

the system and surrounding taken together remains constant. In an irreversible process it decreases $\Delta G < 0$.

Heat engine Carnot cycle and its efficiency:

A machine which can do work by using heat that flows out spontaneously from a high temperature source to a low temperature sink is called heat engine. The hypothetical heat engine designed by Carnot is known as Carnot engine. In a Carnot engine the working substance is one mole of an ideal gas. The engine is capable of working reversible between two temperature T_2 and T_1 where $T_2 > T_1$. When a system after completing a series of changes returns to its original state, it is said to have completed a cycle. Such a process is known as a cyclic process. We know that internal energy E – depends only upon the state of a system. In a cyclic process, as the system returns back to its original state, $\Delta E = 0$; $\Delta E = Q - W = 0$; $Q = W$

A single cycle of the Carnot engine is referred to as Carnot cycle. For a single cycle of Carnot engine, the ideal gas undergoes the following changes.

1. Reversible isothermal expansion
 2. Reversible adiabatic expansion
 3. Reversible isothermal compression
 4. Reversible adiabatic compression.
- Carnot cycle is used to show the maximum convertibility of heat into work. One mole of the ideal gas absorbs heat from reservoir at T_2 and expands isothermally and reversibly. The volume of the gas changes from V_1 to V_2 . During this change

Heat change = Q_2 ; work done = W_1 ; $W_1 = R \ln V_2 / V_1$

In the second stage, the ideal gas at T_2 is allowed to expand adiabatically. The volume changes from V_2 to V_3 and temperature reduce to T_1 .

Work done $W_2 = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = - C_V (T_1 - T_2)$; $W_2 = C_V (T_2 - T_1)$

In the third stage. The gas is placed in the reservoir at T_1 and is compressed isothermally and reversibly such that it gives heat Q_1 to the reservoir. There by the volume decreases from V_3 to V_4 .

$W_3 = RT_1 \ln V_4 / V_3$

In the fourth stage the gas is compressed adiabatically and the temperature increases from T_1 to T_2 . The volume reduces from V_4 to V_1 . Thus one cycle is completed and the gas returns to the initial state. During the fourth stage. $W_4 = - C_V (T_2 - T_1)$

The total work done in the cycle is the sum of works done in the four stages.

$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

$W = RT_2 \ln V_2/V_1 - C_V (T_2 - T_1) + RT_1 \ln V_4/V_3 - C_V (T_2 - T_1)$

$W = RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_4/V_3$

$Q_2 = RT_2 \ln V_2/V_1$

$RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_4/V_3$

$W/Q_2 = \frac{RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_4/V_3}{RT_2 \ln V_2/V_1}$

$RT_2 \ln V_2/V_1$

$V_3/V_2 = V_4/V_1$

Substituting these in equation

$$W/Q_2 = \frac{RT_2 \ln V_2/V_1 + RT_1 \ln V_1/V_2}{RT_2 \ln V_2/V_1}$$

$$W/Q_2 = (T_2 - T_1) \frac{R \ln V_2/V_1}{T_2 R \ln V_2/V_1}$$

$$W/Q_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

thus the efficiency of the Carnot engine is given by the working temperature. Any other heat engine working reversibly between these temperatures will have the same efficiency.

This efficiency does not depend upon the working substance design of the engine because as per the above equation efficiency depends on only the temperature of source and sink and nothing else.

Efficiency of a heat engine is always less than one:

We know that proof: $\eta = T_2 - T_1 / T_2 = T_2 / T_2 - T_1 / T_2$ $\eta > 1$

Reason: We know that $\eta = T_2 - T_1 / T_2$; $T_1 = 0$ then $\eta = T_2 - 0 / T_2 = T_2 / T_2 = 1$

If we use a sink in the Carnot cycle, whose temperature is absolute zero, and then efficiency will be 1. But 0 K is unattainable. So η will always be less than 1.

A heat engine cannot work between two reservoirs with same temperature. Reason: if $T_2 = T_1$ then efficiency is zero. That means the machine cannot work.

Carnot's theorem:

All reversible heat engines operating between two given temperature have the same efficiency. No engine can be more efficient than Carnot engine. The efficiency of a heat engine $\eta = T_2 - T_1 / T_2$. The efficiency is independent of nature of the working substance in engine or the design of the engine. It depends only on T_2 , the temperature of the heat reservoir and on T_1 the temperature of the sink. This means that any engine working reversibly between these two temperatures will have the same efficiency. All process in Carnot have been carried out reversibly. So work obtained will be maximum. In actual engines, there is an element of irreversibility. So work done by any engine will be less than the work done by Carnot engine. Work done = $W_1 - W_2$

Heat absorbed = $(Q - W_2) - (Q - W_1)$

= $W_1 - W_2$ this means that the heat taken up from the sink has been completely converted into work. This according to second law of thermodynamics cannot happen. So engine E_1 cannot be more efficient than E_2 or vice versa. That is both engines are equally efficient. So all reversible engine working between the same two temperatures must have equal efficiency. Carnot's theorem helps us to fix the working conditions for obtaining maximum efficiency from a particular type of heat engine.

Kelvin Temperature scale:

It is a scale which is independent of the properties of any particular substance. Or it is a scale whose zero is the temperature of the sink at which no heat is given out and all the heat taken from the source is converted into work by a reversible engine. The

efficiency of a reversible engine can be used as a basis of a temperature scale. Let a reversible machine operate between two reservoir with two temperatures. The temperature of each reservoir on, the thermodynamic scale is then defined as proportional to the quantity of heat transferred to or from it in a reversible cycle. For getting for a movement, the signs of the heat quantities, let Q_2 be the amount of the reservoir of the higher temperature and Q_1 be the amount of the reservoir lower temperature. Let the thermodynamic temperature of the reservoir higher temperature be θ_2 and the thermodynamic temperature of the reservoir at lower temperature be θ_1 then from the definition.

Concept of entropy:

Based on second law, we define a new thermodynamic property called entropy. We express the efficiency of a heat engine by the following expression.

$W/Q_2 = T_2 - T_1 - T_1/T_2$ we know $W = Q_2 - Q_1$ neglecting the signs of heat quantities it may be said that W is equal to the algebraic sum of Q_2 and Q_1 . Therefore,

$$W = Q_2 + Q_1$$

$$\frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{1 + Q_1/Q_2}{1 - T_1/T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_1} = 0$$

This tells that in a reversible cycle sum of Q/T term is equal to zero.

Entropy as a state function:

$$dS = 1/T dE + P/T dV$$

If we consider internal energy as a function of temperature and volume, $E = f(T, V)$

$$dE = (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV$$

Substituting this value of dE in equation. $dS = 1/T [C_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV] + P/T dV$

$$dS = C_V/T dT + 1/T(\partial E/\partial V)_T dV + P/T dV$$

$$dS = C_V/T dT + [1/T P + (\partial E/\partial V)_T] dV$$

This relation gives the entropy change of the system at constant volume. At constant temperature $dT = 0$

$(\partial S / \partial V)_T = 1/T [P + (\partial E/\partial V)_T]$ from this expression we can get the following equation.

$(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\beta$. This relates entropy change with volume at constant temperature α is coefficient of expansion and β is coefficient of compressibility.

Trouton’s rule :

Trouton’s rule states that the entropy of vapourisation of many liquids at their normal boiling point has approximately the same value $\Delta S_v = 21 \text{ e.u./mole}$ (1cal/ degree = 1e.u)

$$\Delta H_v / T_b = 21 \text{ e.u./mole}$$

Associated liquids like water, alcohols and amines do not obey trouton’s rule. Also liquids with low boiling points do obey this rule. Trouton’s rule is useful to calculate the approximate heat of vapourisation from the boiling points.

Physical significance of entropy:

According to second law heat cannot completely converted into work. That means a certain amount of heat is not available for converting into work. Entropy is measure of that unavailable energy. Let us consider some spontaneous processes like diffusion of one gas into another or flow of heat from a hot end to a cold of a metal bar. In all the spontaneous processes there is an increase in disorderliness or randomness of molecule constituting the system. We also know that for spontaneous processes the entropy increases. Thus entropy is measure of disorderliness of the system. For example the entropy of water will be more than that of ices. The entropy of steam at 100°C will be more than water at 100°C. The entropy of closely packed metals will be more than that of covalent crystals. Because randomness or disorderliness increases as we go from ice to water or from water at 100°C to steam at 100°C or from covalent crystals to close packed metals.

Nernst heat theorem:

The value of $\Delta G/dT$ approaches zero gradually as the temperature is lower towards absolute zero. Consider Gibbs – Helmholtz equation.

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]_P$$

At absolute zero, $T = 0$; $\Delta G - \Delta H = 0$ or $\Delta G = \Delta H$

As the temperature is lowered ΔG and ΔH tend to approach each other and at absolute zero they become equal. This means that $d(\Delta G)/dT$ approaches zero as we approach absolute zero.

Gibbs and Helmholtz functions:

Gibbs function G is otherwise called Gibbs free energy and it is the net work function. Helmholtz function A is otherwise called Helmholtz free energy and it is the maximum work function. Definition: $G = H - TS$

Gibb's free energy G is defined as a thermodynamic property, a decrease in which $-\Delta G$ gives the net work that can be obtained from a system during a change. $-\Delta G = W - P\Delta V$

Since H , T and S are state property, G is also a state property. For a change at constant temperature, change in G is given as $dG = dH - TdS$

For a finite change $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Relationship between Helmholtz free energy and Gibbs free energy

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V; \Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S; \Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

To show that the decrease in Gibb's free energy gives the net work.

Feasibility of a reaction:

If a reaction can take place spontaneously or on its own accord it is said to be feasible. Second law gives a method in predict the feasibility of a reaction. According to second law, if $\Delta G < 0$ or if $\Delta S > 0$ the reaction will be feasible. Normally exothermic reactions are spontaneous.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ for exothermic reactions ΔH is negative. So ΔG will be invariably negative provided ΔS is positive. So normally exothermic reactions are spontaneous. However, for exothermic reactions are spontaneous. However, for an exothermic

reaction where ΔH is negative, if ΔS also is negative, $T\Delta S$ will be negative. Now ΔG will be negative only if $-\Delta H > T\Delta S$; if $T\Delta S > -\Delta H$ then ΔG will be positive. This means that the reaction cannot take place. Thus we see that ΔH values also cannot determine the feasibility of a reaction. For an endothermic reaction ΔH is positive. If ΔS is negative then $T\Delta S$ becomes negative. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 $= \text{positive} - [\text{negative}] = \text{positive} + \text{positive} = \text{positive}$
 That means such a reaction cannot take place. For an endothermic process to take place ΔS must be highly positive so that $-\Delta S$ is greater than ΔH which is positive.
 $-T\Delta S > \Delta H$ then only ΔG will become negative.

Variation of G and A with P, V and T:

Change in Helmholtz free energy is given by the following fundamental equation.
 $dA = -SdT - PdV$ at constant $PdV = 0$ entropy of a system is always positive. Therefore the free energy is inversely related to temperature. Since the entropy of a gas is very high free energy of the gas decreases drastically with an increase in temperature. At constant temperature, $(\partial A / \partial V)_T = -P$. Gibb's free energy is related to T and P . The following fundamental equation related Gibb's free energy change with change in T and P
 $dG = -SdT + VdP$. At constant pressure $dP = 0$; $(\partial A / \partial V)_T = -P$ $(\partial G / \partial T) = -S$
 At constant temperature $dT = 0$ $(\partial G / \partial P)_T = V$ at constant pressure ΔG is inversely related to temperature. But at constant temperature ΔG is directly related to pressure. $dG = -SdT + VdP$

At constant temperature $dT = 0$; $dG = VdP$ But for an ideal gas $PV = nRT$ $dG = nRTdP/P$
 integrating $\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$

$$G_2 - G_1 = nRT \ln P_2/P_1$$

$$\Delta G = 2.303 nRT \log P_2/P_1 \text{ or}$$

$$\Delta G = 2.303 nRT \log V_1/V_2.$$

Maxwell's relation:

From the first law of thermodynamics $q = dE + w$ if the process is reversible and the work is restricted to work expansion alone $W = PdV$; $q_{rev} = dE + PdV$ dividing throughout by T

$$\frac{q_{rev}}{T} = \frac{dE + PdV}{T}; dS = \frac{dE + PdV}{T}; dE = TdS - PdV \text{ -----1}$$

The definitions of H, A and G are $H = E + PV$; $A = E - TS$; $G = E + PV - TS$

On differentiation:

$$dH = dE + PdV + VdP \text{-----2}$$

$$dA = dE + TdS - SdT \text{-----3}$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \text{-----4}$$

Let us take equation 1 $dE = TdS - PdV$; At const. V , $dE = TdS$ (or) $(\partial E / \partial S)_V = T \text{-----5}$

At const. S , $dE = - PdV$ (or) $(\partial E/\partial V)_S = -P$ -----6

Differentiating 5 with respect to V at constant S

$$\partial^2 E/(\partial S)(\partial V) = -(\partial T/\partial V)_S$$
-----7

Differentiating 6 with respect to S at constant V

$$\partial^2 E/(\partial V)(\partial S) = -(\partial P/\partial S)_V$$
-----8

Comparing 7 and 8 we have $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ -----9

Following the same mathematical procedure 10,11 and 12 can be derived from 2,3 and 5 respectively

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$
-----10

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$
-----11

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$
-----12

Equation 9 to12 are known as Maxwells relation. Similarly 1 to 4 we can derive

From 1 and 2we can derive

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$
-----13

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$
-----14

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$
-----15

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$
-----16

Equation 13 to 16 are also known as Maxwells relations.

1. வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை கூறு?
2. வெப்ப இயந்திரம் வரையறு
3. வெப்ப இயந்திரத்தின் செயல்திறன் என்றால் என்ன?
4. வரையறு சுழற்சிமுறை
5. கார்னாட் இயந்திரத்தின் செயல்திறன் எப்போதும் ஒன்றை விட குறைவாக உள்ளது ஏன்?
6. கார்னாட் கொள்கையை கூறு?
7. கிப்ஸ் கட்டிலா ஆற்றல் மற்றும் ஹெல்மெட்ஸ் காட்டில ஆற்றல் வரையறு
8. நெர்ன்ஸ்ட்; வெப்ப தோற்றம் வரையறு
9. ஒரு வினை நிகழக்கூடிய வாய்ப்பு உள்ளது என்றால் என்ன?
10. வெப்ப உமிழ் வினைகள் ஏன் பொதுவாக தானாக இயங்குகின்றன?
11. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின் குறைபாடுகளை பற்றி சுருக்கமாக ஆய்வு செய்க
12. இப்போ இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதியை கூறுக?
13. மாறாத வெப்பநிலையில் கன அளவு என்ட்ரோபி மாற்றத்துக்கான கோர்வையை வருவி
14. ஹெல்மெட்ஸ் காட்டில ஆற்றல் மற்றும் ஹிப்ஸ் காட்டில ஆற்றல் எவ்வாறு வேறுபடுகின்றன?
15. ஒரு வினை நிகழ ஏதுவாக இருப்பதற்கு ΔH இன் மதிப்பு மட்டுமே போதாது என்பதை காட்டுக?
16. கார்னாட் தேற்றம் பற்றி எழுதுக
17. கார்னோ இயந்திரத்தின் திறனில் இருந்து என்ட்ரோபியின் வரையறை, ரெளட்டன்விதி மற்றும் என்ட்ரோபியின் முக்கியத்துவம் ஆகியவற்றைப் பற்றி சிறுகுறிப்பு வரைக
18. மேக்ஸ்வெல் தொடர்பை வருவி

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதியின் வரையறைகள்- குறைபாடுகள்:

குறிப்பிட்ட செயல்முறை ஒன்றில் ஒரு அமைப்பு உறிஞ்சும் வெப்பம் மற்றும் அது செய்யும் வேலை ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தெளிவான தொடர்பை முதல் விதி தருகிறது. ஆனால் அது வெப்பம் பாயும் திசையைக் தருவதில்லை. முதல் விதியின்படி ஒரு குறிப்பிட்ட நிலை மாற்றத்தின் போது தனிமைப்படுத்தப்பட்ட அமைப்பொன்றின் ஆற்றல் மாறாத மதிப்பு கொண்டிருக்கும். ஆனால் அவ்விதியால் ஒரு வினை நடைபெறும் சாத்தியக்கூறுகளை கவனிக்க இயலுவதில்லை. அதாவது ஒரு நிலை மாற்றமோ அல்லது ஒரு வினையோ தன்னிச்சையாக நிகழுமா என்பதை அவ்விதியால் கூறமுடிவதில்லை. முதல் விதியின்படி ஆற்றலின் ஒரு வடிவம் மற்றதாக மாற்றப்படலாம். ஆனால் வெப்ப ஆற்றலை முழுமையாக வேலையாக மாற்ற இயலாது என்ற உண்மை அவ்விதி சுட்டிக் காட்டவில்லை. முதல் விதியின் இந்த எல்லை வரையறைகளின் காரணமாக வெப்பம் பாயும் திசையை கணிக்கவும் ஒரு வினை நிகழுமா நிகழாதா என்பதை கணிக்கவும் வேலையாக மாற்றப்படக் கூடிய வெப்பத்தின் அளவை கண்டுபிடிக்கவும் நமக்கு மற்றொரு

விதி தேவைப்படுகிறது. இதுவே வெப்ப இயக்கவியல் இரண்டாம் விதிகான தேவையாகும். இரண்டாம் விதியிலிருந்து ஒரு புதிய வெப்ப இயக்கவியல் பண்பாக என்ட்ரோபி என்பதை நாம் வரையறுக்கிறோம். இதனுடன் தொடர்புடைய வேறு சில பண்புகளையும் வரையறுக்கிறோம். ஒரு அமைப்பில் இப்பண்புகள் ஏற்படும் மாற்றங்களை ஆராய்ந்து மேலும் மீளும் மற்றும் மீளா செயல் முறைகளுக்கான நிபந்தனைகளை நாம் முன்மொழிவோம். இந்த நிபந்தனைகளை ஒரு வேதிவினை நிகழும் நிகழாதா என்பதை கணிக்க பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

பல்வேறு வகைகளில் இரண்டாம் விதியை கூறுதல்:

வேறெங்கும் மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாத வகையில் வெப்பத்தை முழுமையாக சமமான அளவு வேலையாக மாற்றவல்ல சுற்றுக்களில் வேலை செய்யும் ஒரு இயந்திரத்தை கட்டமைக்க முடியாது. தாழ்வெப்ப நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளிலிருந்து உயர் வெப்பநிலையிலுள்ள பொருள் ஒன்றிற்கு தானே இயங்கும் இயந்திரம் ஒன்றினால் சில வெளிப்பொறிகளின் உதவி இன்றி வெப்பத்தை மாற்ற இயலாது. ஆற்றலின் ஏனைய வடிவங்கள் அனைத்தையும் முழுமையாக வெப்பமாக மாற்ற இயலும். ஆனால் வெப்பத்தை ஆற்றலின் வேறெந்த வடிவமாகவும் முழுமையாக மாற்ற இயலாது. மீளும் செயல்முறை ஒன்றில் அமைப்பு மற்றும் சூழல் ஆகியவற்றின் மொத்த என்ரோபி மாற்றம், ΔS மாறாத மதிப்பு கொண்டிருக்கும். மீளாச் செயல்முறை ஒன்றில் அது அதிகரிக்கும் அதாவது $\Delta S > 0$. மீளும் செயல்முறை ஒன்றில் அமைப்பு மற்றும் சூழல் ஆகியவற்றின் மொத்த காட்டிலா ஆற்றல் மாற்றம், ΔG மாறாத மதிப்பு கொண்டிருக்கும். மீளாச் செயல்முறை ஒன்றில் அது குறையும் அதாவது $\Delta G < 0$. தன்னிச்சையான செயல்முறைகள் அனைத்தும் மீளாச் செயல்முறைகளே.

வெப்ப இயந்திரம் கார்னோ சுற்று மற்றும் அதன் திறன்:

உயர் வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வெப்ப மூலத்திலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு தொட்டிக்கு தன்னிச்சையாக பாயக்கூடிய வெப்பத்தை பயன்படுத்தி வேலை செய்யக்கூடிய ஒரு இயந்திரமே வெப்ப இயந்திரம் எனப்படும். கார்னோ இயந்திரம் கார்னோ அவர்களால் வடிவமைக்கப்பட்ட கொள்கை அளவிலான ஒரு இயந்திரம் கார்னோ இயந்திரம் எனப்படுகிறது. இதில் வேலை செய்யும் பொருள் ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயுவாகும். $T_2 > T_1$ என்ற வகையில் இருக்கும் T_2 மற்றும் T_1 ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளுக்கிடையே மீளும் வகையில் இவ்வியந்திரம் வேலை செய்யக்கூடியதாகும். ஒரு அமைப்பு பல மாற்றங்களுக்கு உள்ளாகிப் பின்னர் துவக்க நிலையை அடையுமாயின் அது ஒரு சுற்றினை முடித்ததாகக் கூறப்படும். இத்தகைய செயல் முறையே சுற்றுச் செயல்முறை எனப்படும். ஒரு அமைப்பின் அதன் E நிலையைப் பொருத்தது. கார்னோ இயந்திரத்தின் ஒரு சுற்று கார்னோ சுற்று எனப்படுகிறது. கார்னோ இயந்திரத்தில் ஒரு சுற்றின் போது அதில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட நல்லியல்பு வாயு பின்வரும் மாற்றங்களுக்கு உள்ளாகிறது. $\Delta E = 0$; $\Delta E = Q - W = 0$; $Q = W$

மீளும், வெப்பநிலை மாறா விரிதல், மீளும் வெப்பமாறா விரிதல், நிலைமாறா இறுக்கம் மற்றும் மீளும் வெப்பமாறா இறுக்கம். உச்சபட்சமாக எவ்வளவு வெப்பத்தை வேலையாக மாற்ற இயலும் என்பதை காட்ட கார்னோ சுற்று பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயுவில் T_2 வில் உள்ள தேக்கியிலிருந்து வெப்பத்தை மாறாமலும் மீளும் வகையிலும் விரிவடைகிறது. வாயுவின் கன அளவு V_1 னிலிருந்து V_3 வுக்கு மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தின் போது

வெப்ப மாற்றம் Q_2

செய்யப்பட்ட வேலை W_1 ; $W_1 = R \ln V_2 / V_1$

வாயு நல்லியல்பு வாயுவாதலால் $Q_2 = W_1$

இரண்டாவது படியில் T_2 வில் உள்ள நல்லியல்பு வாயு வெப்பமாறா முறையில் விரிவடையும்படி விடப்படுகிறது. கனஅளவு V_2 விலிருந்து V_3 க்கு மாறுகிறது. வெப்பநிலை ஆகக் குறைகிறது. $W_2 = \int_{T_2}^{T_1} dT = -C_v (T_1 - T_2)$; $W_2 = C_v (T_2 - T_1)$

மூன்றாவது படியில் வாயு T_1 -ல் இருக்கும் தேக்கி வைக்கப்பட்டு வெப்பநிலை மாறாமலும், மீளும் வகையிலும் இறுக்கப்படுகிறது. இப்போது தேக்கிக்கு Q_1 வெப்பம் தரப்படுகிறது. கனஅளவு V_3 யிலிருந்து V_4 க்கு குறைகிறது.

$$W_3 = RT_1 \ln V_4 / V_3$$

நான்காம் படியில் வாயு வெப்பமாறா முறையில் இறுக்கப்படுகிறது. வெப்பநிலை T_1 -லிருந்து T_2 -வுக்கு உயர்கிறது. கனஅளவு V_4 -லிருந்து V_3 -க்குக் குறைகிறது. இவ்வாறாக சுற்று முடிக்கப்பட்டு வாயு துவக்க நிலைக்கு திரும்புகிறது.

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$W = RT_2 \ln V_2 / V_1 - C_v (T_2 - T_1) + RT_1 \ln V_4 / V_3 - C_v (T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2 \ln V_2 / V_1 + RT_1 \ln V_4 / V_3$$

$$Q_2 = RT_2 \ln V_3 / V_1$$

$$W/Q_2 = \frac{RT_2 \ln V_2 / V_1 + RT_1 \ln V_4 / V_3}{RT_2 \ln V_3 / V_1}$$

$$V_3 / V_2 = V_4 / V_1$$

$$W/Q_2 = \frac{RT_2 \ln V_2 / V_1 + RT_1 \ln V_1 / V_2}{RT_2 \ln V_3 / V_1}$$

$$W/Q_2 = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \times \frac{R \ln V_2 / V_1}{R \ln V_3 / V_1}$$

$$W/Q_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

இவ்வாறாக கார்னாட் இயந்திரத்தின் திறன் அது வேலை செய்யும் வெப்பநிலைகளால் தரப்படுகிறது. இதே வெப்பநிலையில் மீளும் வகையில் வேலை செய்யும் வேறொரு இயந்திரமும் இதே திறனைத்தான் பெற்றிருக்கும். திறன், வேலை செய்யும் பொருள், இயந்திரத்தின் வடிவமைப்பு ஆகியவற்றை பொருத்ததல்ல. ஏனெனில் மேலே உள்ள

சமன்பாட்டின்படி, திறன், வெப்ப மூலம் மற்றும் வெப்ப கழிவு தொட்டி ஆகியவற்றின் வெப்பநிலைகளை மட்டும் பொருத்துள்ளது. வேறொன்றையும் பொறுத்ததல்ல.

வெப்ப இயந்திரத்தின் திறன் எப்போதுமே உன்னை 1 ஐவிடக்குறைவு:

$$\text{நிறுவதல்: } \eta = T_2 - T_1 / T_2 = T_2 / T_2 - T_1 / T_2 \quad \eta > 1 \text{ எனத் தெரியும்}$$

$$\text{அதாவது } \eta > 1$$

$$\text{காரணம்: } \eta = T_2 - T_1 / T_2; T_1 = 0 \text{ என்பது தெரியும்}$$

$$\text{ஆனால்; } \eta = T_2 - 0 / T_2 = T_2 / T_2 = 1$$

அதாவது, ஒரு கார்னோட்சுற்றின் வெப்ப கழிவுத் தொட்டியின் வெப்பநிலை 0 K யாக இருந்தால் அதன் திறன் 1ஆக இருக்கும். ஆனால் 0 K என்பதை அடைய முடியாது. எனவே η எப்போதுமே 1 விடக் குறைவாகவே இருக்கும்.

கார்னோ தேற்றம்:

தரப்பட்ட இரு வெப்பநிலைகளுக்கிடையே செயல்படும், மீளும் வெப்ப இயந்திரங்கள் அனைத்தின் திறன்களும் சமமாக இருக்கும். கார்னோட் இயந்திரத்தின் திறனைவிடக் கூடுதலான திறன் கொண்ட வேறு இயந்திரம் இருக்கமுடியாது. வெப்ப இயந்திரம் ஒன்றின் திறன், அதாவது திறன் என்பது வேலை செய்யும் பொருளின் தன்மையோ அல்லது இயந்திரத்தின் வடிவமைப்பையோ பொருத்ததல்ல. அது வெப்ப தேக்கியின் வெப்பநிலையையும் வெப்பம் ஏற்கும் வெப்பக் கழிவுத் தொட்டியின் வெப்பநிலையையும் மட்டுமே பொருத்ததாகும். இதன் பொருள் இவ்விரு வெப்பநிலைகளுக்கிடையே மீளும் வகையில் வேலை செய்யும் எந்த ஒரு இயந்திரமும் ஒரே திறனைத்தான் பெற்றிருக்கும் என்பதாகும். கார்னோ சுற்றில் அனைத்து செயல்முறைகளும் மீளும் வகையிலேயே நிகழ்த்தப்படுகின்றன. எனவே பெறப்படும் வேலை உச்சபட்சமாக இருக்கும். உண்மையான இயந்திரங்களில் சிறிதளவு மீளாத்தன்மை இருந்தே தீரும். எனவே எந்த இயந்திரமும் செய்யும் வேலையும் கார்னோட் இயந்திரம் செய்யும் வேலையை விடக் குறைவாகவே இருக்கும். E_1, E_2 ஆகிய இரு மீளும் இயந்திரங்கள் $T_2 K$ உள்ள வெப்பம் மூலம் ஒன்றிற்கு $T_1 K$ உள்ள வெப்ப கழிவுத் தொட்டி ஒன்றிருக்கும் இடையே வேலை செய்கின்றன. E_1, E_2 வை விட திறன் மிக்கது. இவை இரண்டையும் இணைத்து சுற்று செயல்முறையை நிகழ்த்துமாறு செய்வோம். E_1 வெப்ப மூலத்திலிருந்து Q வெப்பம் எடுத்துக்கொண்டு W_1 வேலை செய்து $Q - W_1$ வெப்பத்தை வெப்ப கழிவு தொட்டிக்குத் தருகிறது. E_2 வெப்ப கழிவு தொட்டியில் $Q - W_1$ வெப்பம் எடுத்துக்கொண்டு W_2 வேலை செய்து Q வெப்பத்தை வெப்ப மூலத்திற்கு தருகிறது. $W_1 > W_2$ சுற்று நிறைவடைந்த பின் வெப்ப மூலத்தில் வெப்ப இழப்பு ஏதுமில்லை. நிகர விளைவு பின்வருமாறு

$$\text{செய்யப்பட்ட வேலை} = W_1 - W_2$$

$$\text{உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம்} = (Q - W_2) - (Q - W_1); = W_1 - W_2$$

கெல்வின் வெப்பநிலை அளவுகோல்:

மீள் இயந்திரம் ஒன்று வெப்ப மூலத்திலிருந்து எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம் முழுவதையும் வேலையாக மாற்றி அதன் காரணமாகவே வெப்பக் கழிவுத் தொட்டிக்கு வெப்பம் ஏதும் தராத செயல்முறை ஒன்றில் உள்ள வெப்ப கழிவு தொட்டியில் வெப்ப

நிலையை தன்னுடைய பூஜ்யமாக கொண்ட ஒரு அளவுகோல் வெப்பநிலைக்கான வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலாகும். மீள் இயந்திரம் ஒன்றின் திறனை, வெப்பநிலை அளவுகோல் ஒன்றில் அடிப்படையாக பயன்படுத்தலாம். இரு வெப்ப நிலைகளில் உள்ள இரு தேக்கிகளுக்கிடையே ஒரு மீள் இயந்திரம் செயல்படுவதாக இருக்கட்டும். வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலில், ஒவ்வொரு தேக்கியின் வெப்பநிலையும் அதிலிருந்து அல்லது அதற்கு மீள் சுற்று ஒன்றில் மாற்றப்படும் வெப்பத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்குமென வரையறுக்கப்படுகிறது. மாற்றப்படும் வெப்பத்தின் குறியைக் கணக்கில் எடுக்காமல் உயர் வெப்பநிலையிலுள்ள தேக்கியிலிருந்து மாற்றப்படும் வெப்பம் Q_2 எனவும் தாழ்வெப்பநிலையிலுள்ள தேதியிலிருந்து மாற்றப்படும் வெப்பம் Q_1 எனவும் கொள்வோம். உயர் வெப்பநிலையில் உள்ள தேக்கியின் வெப்ப இயக்கவியல் வெப்பநிலை θ_2 எனவும் தாழ் வெப்பநிலையிலுள்ள வெப்ப இயக்கவியல் வெப்பநிலை θ_1 எனவும் கொள்வோம். வரையறையின் படி

$$Q_1/Q_2 = \theta_2/\theta_1 ; Q_1/Q_2 = \theta_1/\theta_2 ;$$

$$1- Q_1/Q_2 = 1- \theta_1/\theta_2$$

திறன் 1 கொண்டுள்ள ஒரு மீள் சுற்றின் தாழ்வெப்ப நிலையை வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலின் பூஜ்ஜியமாக வரையறுக்கலாம். அதாவது வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலின் பூஜ்யம் என்பது, வெப்பத்தை முழுவதுமாக வேலையாக மாற்றவல்ல ஒரு மின்சுற்றின்தாழ்வெப்ப நிலையாகும். இவ்வாறாக கார்னாட் இயந்திரத்தின் திறன் வெப்பநிலை கான கெல்வின் அளவுகோலின் வரையறைக்கு வழிவகுக்கிறது.

கார்னோ இயந்திரத்தின் திறனில் இருந்து எண்ட்ரோப்பியின் வரையறை:

இரண்டாம் விதியின் அடிப்படையில் எண்ட்ரோப்பி எனப்படும் ஒரு புதிய வெப்ப இயக்கவியல் பன்ம்ப வரையறுப்போம். வெப்ப இயந்திரம் ஒன்றின்திறனைப் பின்வரும் சமன்பாடு மூலம் குறிப்பிடுகிறோம்.

$W = Q_2 - Q_1$. வெப்ப அளவுகளின்குறிகளை w எனப்பதை Q_2 மற்றும் Q_1 ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகை என்று குறிப்பிடலாம். எனவே

$$\begin{aligned} W &= Q_2 + Q_1 \\ \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{1 + Q_1/Q_2}{1} = \frac{1 - T_1/T_2}{1} \\ \frac{Q_1}{Q_2} - T_1/T_2 &= \frac{Q_1}{Q_2} - \frac{Q_2}{T_2} \\ \frac{Q_1}{Q_2} - \frac{T_1}{T_2} &= \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \end{aligned}$$

இதன் பொருள் மீள் சுற்று ஒன்றில் Q/T உறுப்புகளின் கூட்டுத்தொகை பூஜ்ஜியம் என்பதாகும்.

எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கும் அமைப்பின் பிற பண்புகளில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு:

$$\begin{aligned} dS &= 1/T dE + P/T dV \\ E &= f(T, V) \\ dE &= (\partial E/\partial T)_V dT + (\partial E/\partial V)_T dV \\ dS &= 1/T [C_V dT + (\partial E/\partial V)_T dV] + P/T dV \end{aligned}$$

$$dS = C_v/T dT + 1/T(\partial E/\partial V)_T dV + P/T dV$$

$$dS = C_v/T dT + [1/T P + (\partial E/\partial V)_T] dV$$

மாறாத வெப்பநிலையில் $dT = 0$

$$(\partial S/\partial V)_T = 1/T [P + (\partial E/\partial V)_T]$$

$$(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\beta.$$

ரெளட்டனின்விதி :

தத்தம் கொதிநிலையில் உள்ள பல நீர்மங்களின் ஆவியாதல் எண்ட்ரோபி கிட்டத்தட்ட ஒரே மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன.

$$\Delta S_v = 21 \text{ e.u./மோல் (1கலோரி/ டிகிரி = 1e.u)}$$

$$\Delta H_v/T_b = 21 \text{ e.u./மோல்}$$

நீர் ஆல்கஹால்கள் மற்றும் அமீன்கள் போன்ற இணக்கமடைந்த நீர்மங்கள் ரெளட்டன் விதிக்கு கட்டுப்படுவதிமோல். இதேபோல் குறைந்த கொதிநிலைகளை கொண்ட நீர்மங்கள் இவ்விதிக் கட்டுப்படுவதில்லை. கொதிநிலைகளிலிருந்து ஆவியாதல் வெப்பத்தைச் சுமாராக கணக்கிட ரெளட்டன்விதி பயனாகிறது.

எண்ட்ரோப்பின் பெளதீக முக்கியத்துவம்:

இரண்டாம் விதியின் படி வெப்பத்தை முழுமையாக வேலையாக மாற்ற இயலாது. இதன் பொருள் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு வெப்பத்தை வேலையாக மாற்ற இயலாது என்பதாகும். எண்ட்ரோப்பி என்பது வேலையாக மாற்ற இயலாத அந்த ஆற்றலின் அளவு ஆகும். ஒரு வாயு மற்றொரு வாயுவிற்கு விரவுதல் ஒரு உலோகத்தின் எண்ட்ரோப்பி ஒரு முனையிலிருந்து குளிர்ச்சியான அதன் மற்றொரு முனைக்கு வெப்பம் பாய்தல் போன்ற சில தன்னிச்சையான செயல்முறைகள் எடுத்துக்கொள்வோம். தன்னிச்சையான செயல் முறைகள் அனைத்திலும் அமைப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளில் ஒழுங்கற்ற தன்மை அதிகரிக்கிறது. தன்னிச்சையான செயல் முறைகளுக்கு எண்ட்ரோப்பி அதிகரிக்கிறது. இவ்வாறாக எண்ட்ரோப்பி என்பது ஒரு அமைப்பில் உள்ள ஒழுங்கற்ற தன்மையின் அளவு ஆகும். எப்பொழுதும் நிகழ்தகவு குறைவாக உள்ள நிலையில் இருந்து நிகழ்தகவு கூடுதலாக உள்ள நிலைக்கு ஒரு தன்னிச்சையான செயல் முறை ஒரு செல்கிறது. தன்னிச்சையான வினைகளில் எண்ட்ரோப்பி அதிகரிக்கிறது. எனவே எண்ட்ரோப்பி ஒரு வெப்ப இயக்கவியல் நிலைக்கான நிகழ்தகவின் அளவாக எடுத்துக் கொள்வோம்.

நெர்ன்ஸ்ட் வெப்பத் தோற்றம்:

வெப்பநிலை, தனி வெப்பநிலை அலகில் பூஜ்ஜியத்தை நோக்கி குறைக்கப்படும்போது யின்மதிப்பு மெல்ல மெல்ல பூஜ்ஜியத்தை அடைகிறது. கிப்ஸ்ஹெல்மோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டை எடுத்துக் கொள்வோமாயின் $\Delta G = \Delta H + T [(\Delta G)/T]_P$

$$\text{தனி பூஜ்ஜியத்தில் } T=0 ; \Delta G - \Delta H = 0 \text{ or } \Delta G = \Delta H$$

அதாவது வெப்பநிலை குறைக்கப்படும் போது ΔG மற்றும் ΔH ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் ஒன்றையொன்று நெருங்கி தனி பூஜ்ஜியத்தில் அவை சமமா கின்றன. இதன் பொருள் தனி பூஜ்ஜியத்தை நெருங்கும்போது யின்மதிப்பு பூஜ்ஜியத்தை நெருங்கும் என்பதாகும்.

கிப்ஸ் மற்றும் ஹெல்மோல்ட்ஸ் சார்புகள்:

கிப்ஸ்வேலைசார்புகிப்ஸ்காட்டிலா ஆற்றல் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. இது நிகர வேலை சார்பாகும். ஹெல்மோல்ட்ஸ் வேலை சார்பு Aஹெல்மோல்ட்ஸ்காட்டிலா ஆற்றல் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. இது உச்சபட்ச வேலை சார்பாகவும் கிப்ஸ் காட்டில் ஆற்றல் ஒரு

வெப்ப இயக்கவியல் பண்பாகும். இதில் ஏற்படும் இழப்பு ஒரு மாற்றத்தின் போது ஒரு அமைப்பில் இருந்து பெறப்படும் நிகர வேலையை தருகிறது.

வரையறையிலிருந்து

$$dG = dH - TdS$$

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

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

H,T மற்றும் S ஆகிய நிலை பண்புகள், எனவே G-யும் நிலை பண்பாகும். மாறாத வெப்பநிலையில், ஒரு அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் போது G-யில் ஏற்படும் மாற்றம் மாறாத வெப்பநிலையிலும், மாறாத அழுத்தத்தில் நிகழும் மாற்றங்களை ஆராய கிப்ஸ் காட்டிலா ஆற்றல் பயன்படுகிறது.

வினை நடைபெறக்கூடியதா என நிர்ணயித்தல்:

ஒரு வினை நடைபெறக்கூடிய வினையா என்பதை நிர்ணயிக்க இரண்டாம் விதி ஒரு முறையை தருகிறது. இரண்டாம் விதிப்படி $\Delta G < 0$ அல்லது $\Delta S > 0$ ஆக இருப்பின் அதனை நடைபெறக்கூடிய வினையாகும். பொதுவாக வெப்ப உமிழ்வுகள் தன்னிச்சையானவை $\Delta S = \Delta H - T\Delta S$

உமிழ்வினைகளுக்கு ΔH எதிர்க்குறி பெற்றிருக்கும். எனவே ΔS நேர்க்குறியானால் ΔG எதிர்க்குறி பெற்றிருக்கும். எனவே பொதுவாக வெப்ப உமிழ்வினைகள் தன்னிச்சையானவை. இருந்தபோதிலும் ΔH -யை எதிர்க்குறியாக கொண்ட வெப்ப உமிழ் வினைகளில் ΔS ம் எதிர்க்குறியாக அமைந்து விடுமாயின் $T\Delta S$ எதிர்க்குறி கொண்டதாகிவிடும். அவ்வகை ஒன்றில் $\Delta G = -\Delta H - (-T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S$

இப்போது $-\Delta H > T\Delta S$ என்றிருந்தால் தான் ΔG எதிர்க்குறி கொண்டிருக்கும். மாறாக $T\Delta S > \Delta H$ என்று அமைந்துவிடும் அப்போது ΔG நேர்க்குறி கொண்டதாகிவிடும். இதன் பொருள் அவ்வினைநிகழாது என்பதாகும். இவ்வாறாக ΔH மதிப்புகளை மட்டும் வைத்துக்கொண்டு ஒரு வினை நிகழக்கூடிய தான் என்பதை நிர்ணயிக்க இயலாது.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \text{நேர்க்குறி} - (\text{எதிர்க்குறி})$$

$$= \text{நேர்க்குறி} + \text{நேர்க்குறி} = \text{நேர்க்குறி}$$

இத்தகையவினை நிகழாது என்பது பொருள். வெப்பம் உறிஞ்சும் வினை ஒன்று நிகழ வேண்டுமாயின் ΔS அதிக நேர்மதிப்பு பெற்றிருக்க வேண்டும். அப்போதுதான் நேர்க்குறி கொண்டாள் ΔH யைவிட $-T\Delta S$ -ன் மதிப்பு கூடுதலாக அமையும். அதாவது $-T\Delta S > \Delta H$ என்றாகும். ΔG அப்போதுதான் எதிர்க்குறி பெறும்.

P, V மற்றும் T ஐப் பொருத்து G மற்றும் A மாறுபடுத்தல்:

ஹெலமோல்ட்ஸ் காட்டில ஆற்றல் மாற்றம் பின்வரும் அடிப்படை சமன்பாட்டை தரப்படுகிறது. $dA = -SdT - PdV$

ஒரு அமைப்பின் என்ட்ரோபி எப்போதுமே நேர்க்குறிக்கொண்டிருக்கும். எனவே கட்டிலா ஆற்றல் வெப்பநிலையுடன் எதிர் விகிதத்தில் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. ஒரு வாயுவின்

என்ட்ரோப்பி மிக அதிகம். எனவே வாயுவின் காட்டில் ஆற்றல் வெப்பநிலை உயரும்போது வெகுவாக குறைகிறது வெப்பநிலை மாறா போது $dA = -SdT - PdV$

கன அளவு குறைந்தால் காட்டில் ஆற்றல் குறைகிறது. கிப்ஸ் கட்டிலா ஆற்றல் T மற்றும் P ஆகியவற்றுடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. T மற்றும் P ஆகியவற்றில் ஏற்படும் மாற்றங்களுக்கு கிப்ஸ் காட்டில் ஆற்றல் மாற்றத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு பின்வருமாறு பின்வரும் அடிப்படை சம்பளம் தரப்படுகிறது. $dG = -SdT + VdP$

மாறாத அழுத்தத்தில் $PdV = 0$

$$(\partial A / \partial T)_P = -S$$

மாறாத வெப்பநிலையில் $SdT = 0$

$$(\partial A / \partial V)_T = -P$$

$$dG = -SdT + VdP$$

மாறாத அழுத்தத்தில் $dP = 0$

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

மாறாத வெப்பநிலையில் $dT = 0$

$$(\partial G / \partial P)_T = V$$

ஆனால் நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு $PV = nRT$

தொகையிட $dG = nRTdP/P$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$G_2 - G_1 = nRT \ln P_2/P_1$$

$$\Delta G = 2.303 nRT \log P_2/P_1 \text{ அல்லது}$$

$$\Delta G = 2.303 nRT \log V_1/V_2$$

வெப்ப இயக்கவியல் நிலை சமன்பாடுகள் மேக்ஸ்வெல் தொடர்புகள்:

வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியிலிருந்து, $q_{rev} = dE + PdV$

முழு சமன்பாட்டையும் T ஆல் வகுக்க

$$q_{rev} \quad dE + PdV \quad dE + PdV$$

$$\text{-----} = \text{-----}; \quad dS = \text{-----}; \quad dE = TdS - PdV \text{ -----}.>1$$

$$T \quad T \quad T$$

ஆனால் வரையறையின் படி H,A மற்றும் G ; $H = E + PV$; $A = E - TS$; $G = E + PV - TS$

$$dH = dE + PdV + VdP \text{-----}.>2$$

$$dA = dE + TdS - SdT \text{-----}.>3$$

$$dG = dE + PdT + VdP - TdS - SdT \text{-----}>4$$

மாறாத V - யில், $dE = TdS$; $(\partial E / \partial S)_V = T \text{-----}> 5$

மாறாத S - யில், $dE = - PdV$; $(\partial E / \partial V)_S = -P \text{-----}>6$

மாறாத V -யில் சமன்பாடு 5 ஐ S ஐப் பொருத்து வகையிட

$$\partial^2 E / (\partial S)(\partial V) = -(\partial T / \partial V)_S \text{-----}>7$$

மாறாத S -யில் சமன்பாடு 6 ஐ V ஐப் பொருத்து வகையிட

$$\partial^2 E / (\partial V)(\partial S) = -(\partial P / \partial S)_V \text{-----}>8$$

7 ஐயும் 8 ஐயும் ஒபிடக்

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V \text{-----}>9$$

இதே கணிதச் செய்முறையைச் 10,11 மற்றும் 12 ஆகிய சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்தி முறையே 2,3 மற்றும் 5 ஆகியவற்றை வருவிக்கலாம்.

சமன்பாடுகள் முதல் வரை மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் எனப்படுகின்றன இதேபோல் மற்றும் ஆகியவற்றிலிருந்து பின்வரும் சமன்பாட்டை வருவிக்கலாம்.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \text{-----}>10$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{-----}>11$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{-----}>12$$

9 முதல் 12 வரை பின்வரும் சமன்பாட்டை வருவிக்கலாம்.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \text{-----}>13$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \text{-----}>14$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{-----}>15$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{-----}>16$$

முதல் 13 வரை 16 உள்ள சமன்பாடுகளும் மேக்ஸ்வெல் சமன்பாடுகள் ஆகும்.

UNIT 4

1. What is Photochemistry?
2. What is quantum yield?
3. What you mean by Photosentization?
4. What are fluorescences ?
5. What is Chemiluminescence?
6. Define actinometry
7. What is kinetic photochemical reaction?
8. What are photo luminesces?
9. What is thermopile?
10. Define dimerisation
11. Write a note on Photochemical combination of H_2 and Cl_2
12. Write short on quantum yield
13. Explain the Law of photochemistry
14. Write note on Chemiluminescence and Photosentization
15. Write a note on Photochemical combination of H_2 and Br_2
16. Derive the Stern–Volmer relationship

Photochemistry:

Photochemistry is the branch of chemistry concerned with the chemical effects of light. Generally, this term is used to describe a chemical reaction caused by absorption of ultraviolet, visible light or infra radiation .In nature, photochemistry is of immense importance as it is the basis of photosynthesis, vision, and the formation of vitamin D with sunlight. Photochemical reactions proceed differently than temperature-drive Photochemistry is also destructive, as illustrated by the photo degradation of plastics. Photochemistry is the study of light-induced chemical reaction and physical processes. A photochemical event involves the absorption of light to create an excited species that may subsequently undergo a number of different reactions. These include unimolecular reactions such as dissociation, ionization, and isomerisation; bimolecular reactions, which involve a reaction with a second molecule or atom to form a new compound; and reactions producing an emission of

light, or luminescence. A photochemical reaction differs notably from a thermally, or heat, induced reaction in that the rate of a photochemical reaction is frequently greatly accelerated, and the products of the photochemical reaction may be impossible to produce otherwise. With the advent of lasers (powerful, single-colour light sources) the field of photochemistry has advanced tremendously over the past few decades. An increased understanding of photochemistry has great implications outside of the laboratory, as photochemical reactions are an extremely important aspect of everyday life, underlying the processes of vision, photosynthesis, photography, atmospheric chemistry, the production of smog, and the destruction of the ozone layer.

Law of photochemistry:

There are two basic laws of photochemistry. In 1817 Grotthus and later Draper stated that only that radiation which is absorbed by a substance is effective in producing a photochemical reaction. This is known as the Grotthus-Draper law. It does not follow, however, that all the light that is absorbed will produce a reaction.

A significant advance was made by Einstein and later by Stark who applied the concept of the quantum of energy to photochemical reactions of molecules. They formulated a law, known as the law of photochemical equivalence, which states that – each molecule taking part in a reaction induced by exposure to radiant energy absorbs one quantum of radiation causing the reaction. It should be emphasized that this applies only to the primary process of light absorption. A molecule on the absorption of energy does not necessarily undergo reaction; again one activated molecule may cause the reaction of a large number of molecules through a chain mechanism.

Grotthus-Draper law (The First Law of photochemistry): states that light must be absorbed for photochemistry to occur. This is a simple concept, but it is the foundation for performing photochemical and photo biological experiments correctly. This law also is known as the Grotthus-Draper law, states that light must be absorbed by a compound in order for a photochemical effect to take place.

Stark-Einstein law (The second Law of photochemistry): states that for each photon of light absorbed by a chemical system, only one molecule is activated for a photochemical reaction. This law also is known as, the Stark-Einstein law, states that for each photon of light absorbed by a chemical system, only one molecule is activated for a consequent reaction.

Hence the law should not be taken as to mean that one molecule reacts for each quantum absorbed. The ratio of the number of molecules reacted to the number of quanta of radiation absorbed is called the quantum efficiency or quantum yield (Φ).

$$\Phi = \text{Number of molecules reacted} / \text{Number of quanta absorbed}$$

This then is the relation between the amount which undergoes photochemical reaction and the amount of radiant energy absorbed. In an idealized system, the quantum yield should be unity. For several reactions, $\Phi = 1$, for many reactions $\Phi > 1$, while for other $\Phi < 1$.

As a matter of fact, on one from the law of photochemical equivalence are considered to be due to one or more side-effects and explanations for these have been offered. In some cases, quantum yield of 2 is in accordance with the Einstein-Stark law. For example, the

photochemical reaction between hydrogen and iodine takes place according to the following scheme:

Each quantum of absorbed radiation forms two hydrogen iodide molecules, yielding a Φ value of 2. However, in the reaction between hydrogen and chlorine θ is very large and may assume a value of 10^6 . Such high values of θ definitely indicate a chain mechanism in the reaction. Several reactions are also known where θ assumes values much lower than unity. These low values are mainly due to fluorescence, phosphorescence and other side-effects. When a solution of anthracene in benzene is exposed to ultraviolet radiation, two molecules of anthracene combine to form anthracene, $2C_{14}H_{10} \rightarrow C_{28}H_{20}$. The reaction is accompanied by fluorescence and the quantum yield is low in dilute solution due to de-excitation. When the concentration of anthracene is increased in the solution the quantum yield increases where as fluorescence decreases. At sufficiently high concentration the quantum yield assumes a limiting constant value and fluorescence

quantum yield (Φ): The quantum yield (Φ) of a radiation-induced process is the number of times a specific event occurs per photon absorbed by the system. The "quantum efficiency" (Q.E.) is the ratio of the number of carriers collected by the solar cell to the number of photons of a given energy incident on the solar cell. The quantum efficiency may be given either as a function of wavelength or as energy. If all photons of a certain wavelength are absorbed and the resulting minority carriers are collected, then the quantum efficiency at that particular wavelength is unity. The quantum efficiency for photons with energy below the band gap is zero. While quantum efficiency ideally has the square shape shown above, the quantum efficiency for most solar cells is reduced due to recombination effects. The same mechanisms which affect the collection probability also affect the quantum efficiency. For example, front surface passivation affects carriers generated near the surface, and since blue light is absorbed very close to the surface, high front surface recombination will affect the "blue" portion of the quantum efficiency. Similarly, green light is absorbed in the bulk of a solar cell and a low diffusion length will affect the collection probability from the solar cell bulk and reduce the quantum efficiency in the green portion of the spectrum. The quantum efficiency can be viewed as the collection probability due the generation profile of a single wavelength, integrated over the device thickness and normalized to the incident number of photons.

The "external" quantum efficiency of a silicon solar cell includes the effect of optical losses such as transmission and reflection. However, it is often useful to look at the quantum efficiency of the light left after the reflected and transmitted light has been lost. "Internal" quantum efficiency refers to the efficiency with which photons that are not reflected or transmitted out of the cell can generate collectable carriers. By measuring the reflection and transmission of a device, the external quantum efficiency curve can be corrected to obtain the internal quantum efficiency curve.

Kinetic Photochemical reactions:

Absorption of radiant energy by reactant molecules brings in photo physical as well as photochemical changes. According to Einstein's law of photochemical equivalence, the basic principle of photo processes, each reactant molecule is capable of absorbing only one photon of radiant energy. The absorption of photon by a reactant molecule may lead to any of the photo process. The chemical reactions, which are initiated as a result of absorption of light, are known as photochemical reactions. In such cases, the absorbed energy is sufficient to

activate the reactant molecules to cross the energy barrier existing between the reactants and products or in other words, energy associated with each photon supplies activation energy to reactant molecule required for the change.

(1) Characteristics of photochemical reactions

(i) Each molecule taking part in a photo process absorbs only one photon of radiant energy

thereby increasing its energy level by $h\nu$ or $\frac{hc}{\lambda}$

(ii) Photochemical reactions do not occur in dark.

(iii) Each photochemical reaction requires a definite amount of energy which is characteristic of a particular wavelength of photon. For example, reactions needing more energy are carried out in presence of UV light (lower λ , more E/Photon). A reaction-taking place in UV light may not occur on exposure to yellow light (lower λ and lesser E/Photon)

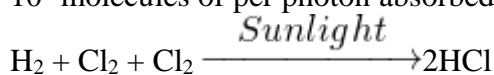
(iv) The rate of photochemical reactions depends upon the intensity of radiation's absorbed.

(v) The ΔG values for light initiated reactions may or may not be negative.

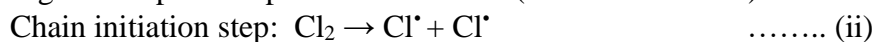
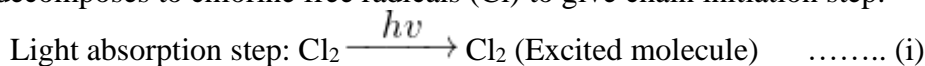
(vi) The temperature does not have marked effect on the rate of light initiated reactions.

(2) Mechanism of some photochemical reactions

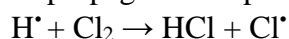
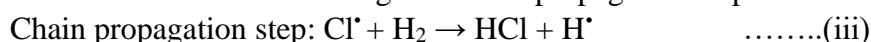
(i) **Photochemical combination of H₂ and Cl₂:** A mixture of H₂ and Cl₂ on exposure to light give rise to the formation of HCl, showing a chain reaction and thereby producing 10⁶ to 10⁸ molecules of per photon absorbed.



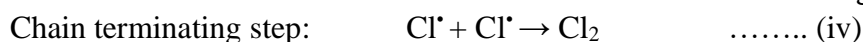
The mechanism leading to very high yield of HCl as a result of chemical change can be as follows. Chlorine molecules absorb radiant energy to form an excited molecule which decomposes to chlorine free radicals (Cl) to give chain initiation step.



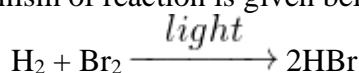
The chlorine free radical then combines with H₂ molecule to form HCl and H^{*} free radical. The H^{*} free radical so formed again combines with another Cl₂ molecule to give HCl and Cl^{*} free radical back resulting into chain propagation step.



The combination of two Cl^{*} free radicals leads to chain terminating step.



(ii) **Photochemical combination of H₂ and Br₂:** The combination of H₂ and Br₂ to form HBr in presence of light is also an example of chain reaction like combination of H₂ and Cl₂. Here two molecules absorb photon, however, in spite of chain reaction only one molecule of HBr is formed for each 100 photon absorbed by 100 molecules of Br₂. The mechanism of reaction is given below



Mechanism:



Chain propagation step:



The lower values of HBr formation per photon of light absorbed has been attributed to the fact that step (III) is highly endothermic and thus before step (III) can take place most of the bromine free radicals recombine as per step (V) to give molecule and thus providing less feasibility for step (IV) i.e. steps regenerating free radicals. Also the decomposition of HBr increases with increase in temperature.

Photosensitization:

Photosensitization, the process of initiating a reaction through the use of a substance capable of absorbing light and transferring the energy to the desired reactants. The technique is commonly employed in photochemical work, particularly for reactions requiring light sources of certain wavelengths that are not readily available. A commonly used sensitizer is mercury, which absorbs radiation at 1849 and 2537 angstroms; these are the wavelengths of light produced in high-intensity mercury lamps. Also used as sensitizers are cadmium; some of the noble gases, particularly xenon; zinc; benzophenone; and a large number of organic dyes. In a typical photosensitized reaction, as in the photodecomposition of ethylene to acetylene and hydrogen, a mixture of mercury vapour and ethylene is irradiated with a mercury lamp. The mercury atoms absorb the light energy, there being a suitable electronic transition in the atom that corresponds to the energy of the incident light. In colliding with ethylene molecules, the mercury atoms transfer the energy and are in turn deactivated to their initial energy state. The excited ethylene molecules subsequently undergo decomposition. Another mode of photosensitization observed in many reactions involves direct participation of the sensitizer in the reaction itself.

Chemiluminescence:

Chemiluminescence is the generation of electromagnetic radiation as light by the release of energy from a chemical reaction. While the light can, in principle, be emitted in the ultraviolet, visible or infrared region, those emitting visible light are the most common. They are also the most interesting and useful. Chemiluminescent reactions can be grouped into three types:

1. Chemical reactions using synthetic compounds and usually involving a highly oxidized species such as peroxide are commonly termed chemiluminescent reactions.
2. Light-emitting reactions arising from a living organism, such as the firefly or jellyfish, are commonly termed bioluminescent reactions.
3. Light-emitting reactions which take place by the use of electrical current are designated electro chemiluminescent reactions.

Fluorescence

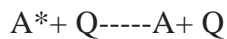
Fluorescence is the emission of light by a substance that has absorbed light or other electromagnetic radiation. It is a form of luminescence. In most cases, the emitted light has a longer wavelength, and therefore lower energy, than the absorbed radiation. The most striking

example of fluorescence occurs when the absorbed radiation is in the ultraviolet region of the spectrum, and thus invisible to the human eye, while the emitted light is in the visible region, which gives the fluorescent substance a distinct colour that can be seen only when exposed to uv light. Fluorescent materials cease to glow nearly immediately when the radiation source stops, unlike phosphorescent materials, which continue to emit light for some time after.

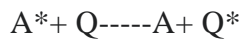
Stern–Volmer relationship:

The Stern–Volmer relationship, named after Otto stren and max volmer, allows the kinetics of a photophysical intermolecular deactivation process to be explored.

Processes such as fluorescence and phosphorescence are examples of intramolecular deactivation processes. An intermolecular deactivation is where the presence of another chemical species can accelerate the decay rate of a chemical in its excited state. In general, this process can be represented by a simple equation



Or



Where A is one chemical species, Q is another and designates an excited state.

The kinetics of this process follows the Stern–Volmer relationship:

$$I_0f/I_f = 1 + K_q T_0 [Q]$$

$$K_q = 8 RT/3 \eta$$

$$K_q = 2RT/3 \eta [r_b + r_a/r_b r_a] dC_c.$$

1. ஒளி வேதியியல் என்றால் என்ன?
2. ஒளிவழி ஒளிர்வு என்றால் என்ன?
3. வேதி ஒளிர்வு வரையறு
4. கிளர்ஒளி வீசல் என்றால் என்ன?
5. ஆந்திரசீன் -ன் ஒளி இருபடி வரையறு
6. குவாண்டம் விளைச்சல் வரையறு
7. பாஸ்பரஸன்ஸ் என்றால் என்ன?
8. ஒளிச்சேர்க்கை வரையறு
9. ஒளிர்வு என்றால் என்ன?
10. ஆக்டட்டினோ மெட்ரி வரையறு
11. உயர் குவாண்டம் விளைச்சலுக்கான காரணங்களை கூறு?
12. ஒளிவேதி சங்கிலித்தொடர் வினைகள் யாவை?
13. H₂ மற்றும் Cl₂ உருவாதல் வினைகளை விளக்குக
14. ஒளிச்சேர்க்கை மற்றும் ஒளிர்வு பற்றி சிறுகுறிப்பு வரைக
15. குவாண்டம் செயல்திறன் பற்றி குறிப்பு வரைக
16. ஒளி வேதியியல் விதிகளைப் பற்றி குறிப்பு வரைக
17. H₂ மற்றும் Br₂ சிதைதல் வினையை பற்றிவிவாதி
18. ஒளி உணர்வூட்டுகை பற்றி குறிப்பு வரைக

ஒளிவேதியியல்:

ஒளிவேதியியல் என்பது ஒளியின் வேதி விளைவுகளைப் பற்றிய வேதியியலின் ஒரு பிரிவாகும். சாதாரண வேதிவினைகளில் வெப்பத்தின் ஆற்றல் மூலமாக கிளர்வுகொள் ஆற்றல் வழங்கப்படுகிறது. இவ்வகை வினைகளை வெப்பவினைகள் என்று அழைக்கிறோம். தேவையான கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெறுவதற்கு உரிய மற்றொரு வழி ஒளி உறிஞ்சலாகும். தகுந்த குவாண்டம் அளவு புறஊதா ஒளியை உறிஞ்சுவதாலும் ஆற்றலைப் பெறலாம். பொதுவாக, புறஊதா, கட்புலனாகும்ஒளி அல்லது அகச்சிவப்புக்கதிர்கள் போன்றவை உறிஞ்சப்படுவதாலும் ஆற்றல் பெறப்படலாம். இத்தகைய வினைகளையே ஒளிவேதியியல் வினைகள் என்று அழைக்கிறோம். இந்த ஒளிவேதியியல் வினை நடைபெறும் போது நிகழும் வேதிவிளைவுகளைப் பற்றி விளக்குவதே ஒளிவேதியியல் துறையாகும். இயற்கையில் ஒளிச்சேர்க்கை, பார்வை மற்றும் சூரிய ஒளியுடன் வைட்டமின் டி உருவாக்கம் ஆகியவற்றுக்கு அடிப்படையாக இருப்பதால் இயற்கையிலேயே ஒளிவேதியியல் துறை மகத்தான் முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாக உள்ளது. ஒளிவேதி வினைகள் வெப்ப வேதியியல் வினைகளில் இருந்து முற்றிலும் வேறுபட்டவையாகும். இதனால் இவ்வினைகள் கனிம மற்றும் கரிம வேதியியலில் முக்கியத்துவம் பெறுகின்றன. ஒளிவேதியியல் பாதைகள் உயர் ஆற்றல் இடைநிலைகளை அணுகுகின்றன. குறுகிய காலத்திற்குள் பெரிய தடைகளை எதிர்கொண்டு வெப்பவியலால் அதை உருவாக்க முடியாது. மற்றும் வெப்ப செயல்முறைகளால் இயலாமல் போகின்ற

நிகழ்வுகளில் வினைகள் நடைபெற ஒளிவேதியியல் அனுமதிக்கிறது. நெகிழிகளின் ஒளிச்சிதைவு நோக்கில் பார்த்தால் ஒளிவேதியியல் என்பது அழிக்கவும் செய்யும் ஆற்றல் ஆகும்.

குரோத்தஸ்-டிராப்பர்விதி:

இவ்விதியின் படி உறிஞ்சப்பட்ட கதிர்வீச்சினால் மட்டுமே ஒரு அமைப்பில் வேதிமாற்றம் உண்டாக்கப்படுகிறது. வேறு வகையில் கூறின் கதிர்வீச்சு உறிஞ்சப்படவில்லையானால் ஒளி வினையே நிகழ முடியாது. இதன் மூலம் உறிஞ்சப்பட்ட அனைத்து கதிர்வீச்சுகளுமே வேதிவினையை நிகழ்த்துகின்றன என்று பொருள் கொள்ளக்கூடாது. உறிஞ்சப்பட்டதில் ஒரு பகுதி வெப்ப ஆற்றலாக மாற்றலாம். அல்லது கதிர்வீச்சாகவே மீண்டும் வெளியிடப்படலாம். வெளியிடப்படும் கதிர்வீச்சின் அதிர்வு எண் உறிஞ்சப்பட்ட கதிர்வீச்சின் அதிர்வு எண்க்குச் சமமாக அல்லது மாறுபட்டிருக்கலாம். இவ்வாறு கதிர்வீச்சு வெளியிடப்படுவது கிளர் ஒளி வீசல் எனப்படும். ஒளி மூலம் நீக்கப்பட்ட பின்னர் கூட சிறிது நேரத்திற்கு கதிர்வீச்சு வெளியீடு தொடருமானால் அது பாஸ்பரஸன்ஸ் எனப்படும். இந்த குரோத்தஸ் -டிராப்பர் விதி ஒளி வேதியியலின்விதி என்று அழைக்கப்படுகிறது.

லாம்பர்ட்விதி:

லாம்பர்ட் விதியின்படி ஒருபடித்தான உறிஞ்சி ஊடகத்தின் மீது ஒற்றை நிற ஒளிக்கற்றையை கதிர்வீச்சு செலுத்தப்படுவதாக கொள்ளுவோம். உறிஞ்சு ஊடகத்தின் தடிமனோடு ஒப்பு நோக்குகையில் கதிர்வீச்சு சரிவில் குறைவு வீதம் கதிர்வீச்சின் சரிவுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். $-dI/dX = -kI$

dx என்ற சிறிய தடிமன் கொண்ட ஊடகத்தின் வழியாக கதிர்வீச்சு உட்புகுந்து வரும்போது உள்ள செறிவு 1ஆகும். k என்பது மாறிலி.அது உறிஞ்சுதல் குணகம் எனப்படும்.

லாம்பர்ட்-பீர்விதி:

பீர் விதி என்பது ஒரு கரைசலின் வழியாக ஒற்றை நிற கதிர்வீச்சு செலுத்தப்படுவதாக கொள்வோம். உறிஞ்சு ஊடகத்தின் தடிமனோடு ஒப்பு நோக்குகையில் கதிர்வீச்சு செறிவு மற்றும் கரைசலினுடைய செறிவு குறைவு வீதம் படுகதிர்வீச்சின் செறிவு மற்றும் கரைசலினுடைய செறிவு ஆகியவற்றுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். C என்பது கரைசலினுடைய செறிவு k என்பது மாறிலி. இது மோலார் உறிஞ்சல் குணகம் எனப்படும்.

ஒளி வேதி சமநிலைக்கான ஸ்டார்க் ஐன்ஸ்டீன் விதி:

இது ஒளி வேதியியல் இரண்டாவது விதியாகும். இவ்விதியின் படி ஒளியின் பங்கு பெறக் கூடிய ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் கதிர்வீச்சில் ஒரு குவாண்டம் அளவை உறிஞ்சுகிறது. உறிஞ்சப்பட்ட கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் γ ஒவ்வொரு மூலக்கூறு மூலக்கூறு உறிஞ்சக்கூடிய $h\gamma$ ஆற்றலின் அளவு ஆகும்.

$E = Nh\nu / 4.185 \times 10^7$ கலோரி/மோல்.

குவாண்டம் விளைச்சல்:

வினைபடு பொருளின் ஒரு மோல் உறிஞ்சும் ஆற்றல் அளவு ஒரு ஐன்ஸ்டீன். ஒவ்வொரு ஐன்ஸ்டீன் ஒளி உறிஞ்சப்பட்டு அதற்கு எவ்வளவு மோல் பொருள் வினைபடுகிறது என்பதே குவாண்டம் விளைச்சல் எனப்படுகிறது. அதாவது குவாண்டம் விளைச்சல் அல்லது குவாண்டம் திறன் என்பது வேதிவினைக்கு உள்ளான பொருள்களில் மோல்களில் எண்ணிக்கைக்கும் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி ஆற்றல் ஆற்றலில் ஐன்ஸ்டீன் அளவுக்கும் உள்ள விகிதம் ஆகும்.

வேதிவினைகள் உள்ளான பொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கை/ உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்டீன்களின் எண்ணிக்கை

முதலிலைவினை:

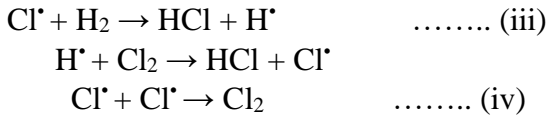
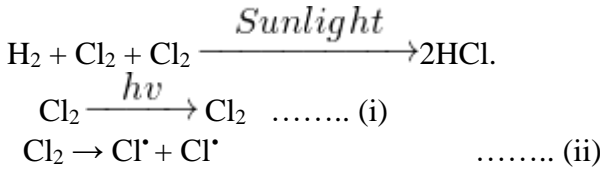
முதல்நிலை வினையில் ஒரு அணுவியினால் அல்லது ஒரு மூலக்கூறினால் ஒளி உறிஞ்சப்படுகிறது. இதனால் கிளவுவுற்ற அணு அல்லது மூலக்கூறு A* உருவாகிறது. கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு அணுக்களையோ தனி உறுப்புகளையோ கொடுக்கலாம்.

இரண்டாம் நிலை வினை :

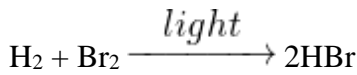
முதல் நிலை வினையின் வினைபொருட்களாகிய கிளர்வுற்ற அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் A* கீழ்க்கண்ட மூன்று படிகளில் ஏதாவது ஒன்றிற்கு உள்ளாகலாம். அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளால் பொருட்களை கொடுக்கலாம்.

மூலக்கூறுகள் வினைபடு பொருட்கள் இறக்கலாம் மூலக்கூறுகள் ஆற்றல் வெளியிட்டு அவற்றின் சாதாரண நிலைக்கு திரும்பலாம் இது கிளர் ஒளி வீசும் ஆற்றல் எனப்படும் இந்த படிகள் குவாண்டம் விளைச்சலை பாதிக்கின்றன. ஒரு வினை இன்றைய குவாண்டம் விளைச்சல் அதன் முதல் நிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை ஆகியவற்றின் மொத்த விளைவாகவே அமையும் நாம் ஹைட்ரஜனும் புரோமினும் வினைபடக்கூடிய ஒளி வேறு வினையை எடுத்துக்கொள்வோம்.

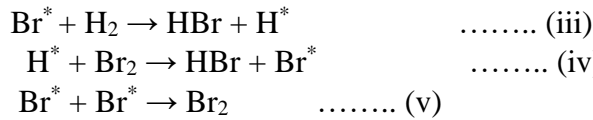
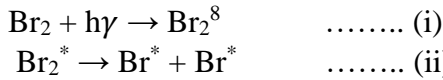
H₂ மற்றும் Cl₂ உருவாதல் வினை:



(ii) **H₂ - Br₂ உருவாதல் வினை:**



Mechanism :



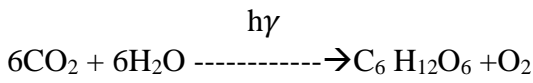
ஒளி உணர்வூட்டுகை:

தேவையான அளவு உயர் ஆற்றல் கொண்ட ஒளியைக் கொடுக்கும் போதெல்லாம் ஒரு ஒளி வேதி வினை நடக்கும் என்று நிச்சயமாக சொல்ல முடியாது. சில நேரங்களில்

வினைபடு மூலக்கூறுகளால் தானாக படு கதிர்வீச்சை உறிஞ்ச முடிவது இல்லை. ஆயினும் உணர்வு எனப்படும் அல்லது மூலக்கூறு உடன் இருக்குமாயின் அவை உணர்வு கதிர்வீச்சு உறிஞ்சப்பட்டு வினை நடைபெறுகிறது உணர்வூட்ட வினைகள் எனப்படும். பாதரச ஆவியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு செய்யக்கூடிய வினை ஒளி உணர்வு ஊட்டப்பட்ட வினைக்கு ஒரு எடுத்துக்காட்டாகும்.

ஒளிச்சேர்க்கை:

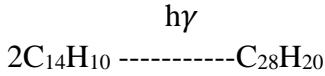
ஒளிச்சேர்க்கை பல உயிர்வாழ் பொருட்களின் செயல்பாடுகளுக்கு தேவையான ஆற்றல் நேரடியாகவோ அல்லது மறைமுகமாகவோ சூரிய ஒளி ஆற்றலில் இருந்து பெறப்படுகிறது இதுவே ஒளிச்சேர்க்கை எனப்படும். சூரிய ஒளியின் முன்னிலையில் குளோரோபில் கொண்டுள்ள தாவரங்கள் நீரையும் கார்பன் டை ஆக்சைடு கொண்டு எளிய கார்போஹைட்ரேட்களை தொகுக்கின்றன. இம்முறையில் உடன் விளை பொருட்களாக கிடைக்கும் ஆக்ஸிஜன் வெளியேறுகிறது.



இவ்வினையில் குளோரோபில் ஒளி உணர்வுட்டியாக செயல்படுகிறது.

ஆந்திரசீன் ஒளி இருபடி:

பென்சீனில் அல்லது தொழிலில் உள்ள ஆந்திரசீன் கரைசல் புற ஊதா கதிர் வீச்சுக்கு உட்படும்போது ஆந்திரசீன் பல படிகளில் இதன் எதிர்வினை நிகழ்கிறது. அதாவது டைஆந்திரசீன் உடைந்து எளிய ஆந்திரசீன் மூலக்கூறுகளாகிறது.



ஆகவே முடிவாக ஒரு நிலையான நிலை உண்டாகிறது. அதாவது ஒளியின் விளைவால் ஆந்திரசீன் உருவாவது போன்று அதே நேரத்தில் வினையால் சிதைந்து ஒரு நிலையான நிலை ஏற்படுகிறது. முதல் நிலையில் உறிஞ்சப்படும் ஒரு ஒவ்வொரு குவாண்டா ஒளி ஆற்றலும் ஆந்திரசீன் கீழ் அழுத்த மூலக்கூறுகளை உருவாக்குகிறது.

ஒளிர்வு:

பொதுவான முறைகளில் ஒளியைப் பெற திண்மங்களோ அல்லது திண்ம துகள்களோ தேவையான அளவு உயர் வெப்பநிலைகளுக்கு சூடு செய்யப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக டங்ஸ்டன் அல்லது பிளாட்டினம் கம்பியை அல்லது கார்பன் இழையை சூடு செய்து பிரகாசமான ஒளி பெறுகிறது பெறப்படுகிறது. வெப்ப ஆற்றல் ஒளியாக மாற்றப்படும் கனல் ஒளிர்வுக்கு இவை எடுத்துக்காட்டுகளாகும். ஆயினும் வெப்ப ஈடுபாடு இல்லாத முறைகளில் கூட ஒளிர்வு உருவாக்கப்படும். ஆனால் அவ்வித ஒளியே ஒளிர்வு விதி அல்லாத குளிர்ந்த ஒளி எனப்படுகிறது. வெப்பநிலையை தவிர வேறு ஏதாவது காரணத்தால் கட்டிலனாகும் கதிர்வீச்சு வெளிப்படுமாயின் வெளிப்படும் ஆனால் செயல்பாடு ஒளிர்வு எனப்படுகிறது. ஒளி குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் உருவாக்கப்படுவதால் உருவாக்கப்படும் அதனால் ஒளி வெப்பம் இல்லா ஒளி உண்டாகும். ஒளி அல்லது குளிர்ந்த ஒளி எனலாம். கனல் ஒளிர்வு மற்றும் ஒளிர்வு ஆகிய இரண்டிலுமே கிளர்வு ஏற்ற வெளி நிலையிலிருந்து குறைந்த தாழ் நிலைகளுக்கு அல்லது தரைமட்ட நிலைக்கு எலக்ட்ரான் இருப்பதனாலேயே ஒளி வெளியிடப்படுகிறது. ஒளிர்வு பின்வருமாறு வகை இடப்படுகிறது

ஒளிவழிஒளிர்வு:

ஒளியினால் நிகழ்த்தப்படும் ஒளிர்வு ஒளிவழி ஒளிர்வு எனப்படும். கிளர்ச்சிக்கு காரணமாக அமையும் மூலத்தை நீக்கியவுடன் நிகழும் ஒளிர்வு ஒளிவீசு எனப்படும் செய்வதற்கு

காரணமாக மூலம் நீக்கப்பட்ட பிறகு ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்திற்கு பிறகும் ஒளிர்வல் நிகழாமையின் அது பாஸ்பரன்ஸ் எனப்படுகிறது.

வேதிஒளிர்வு:

வேதிவினைகள் நிகழ்வதால் ஒளிர்வு ஏற்படுமானால் அதுவேதி ஒளிர்வு எனப்படும்.

எதிர்மின்முனைஒளிர்வு:

எலக்ட்ரான் தாக்குவதால் தூண்டப்பட்ட ஒளிர்வு எதிர்முனை ஒளிர்வு எனப்படும்.

மின் ஒளிர்வு:

பொருளின் மீது மின்புலம் செயல்படுவதனால் உண்டாகும் ஒளிர்வு ஒளிர்வு எனப்படும். கிளர்ஒளிவீச்சல் மற்றும் பாஸ்பாரன்ஸ் உறிஞ்சுஒளிவீச்சல்.

கிளர் ஒளிவீச்சல்:

சில பொருட்களின் மீது ஒரு ஒளிக்கற்றை செலுத்தப்படுமாயின் அவை கட்டிலனாகும் ஒளி அல்லது கதிர்வீச்சை அவை வெளியிடப்படுகின்றன. ஒளியை நிறுத்திய உடனே வெளிப்படும் ஒளியை அல்லது கதிர்வீச்சுகளை வெளியிடப்படுவதை நிறுத்தி விடுகின்றன. ஒளிவீச்சு எனப்படும் ஒளி செயல்படும்போது கதிர்வீச்சுகளை வெளியிடக்கூடிய பொருட்கள் ஒளிவீச்சும் பொருள்கள் எனப்படும். ஒரு பொருள் ஒளி ஆற்றலை உறிஞ்சும் போது அது ஒரு அணுவை அல்லது மூலக்கூறாக நிலைக்கு கொண்டு செல்கிறது. உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி ஒரு எலக்ட்ரானை வெளித்தள்ள கூடி அதற்குத் தேவையான ஆற்றல் அது பெறுவதில்லை. ஆனால் அதை எலக்ட்ரான்களை உள் மாவட்டங்களில் இருந்து வெளி கட்டங்களுக்கு செல்ல வழி வழிகோலுகிறது. இவ்வாறு எலக்ட்ரான்கள் தரைமட்ட நிலைக்குத் திரும்பும் போது ஒளி வெளியிடப்படுகிறது. இந்த வெளிப்படும் வெளியிடப்படும் ஒளியின் அதிர்வை விட வேறுபட்ட அதிர்வை கொண்டிருக்கலாம்.

UNIT 5

1. State Joule Thomson co- efficient
2. What you mean by inversion temperature?
3. State Joule's law
4. Define Joule Thomson effect
5. Define standard state
6. Define standard enthalpy of formation
7. Define enthalpy of neutralisation
8. Define integral and differential heats of solution

9. Define Bond dissociation energy
10. State Kirchoff's equation
11. Estimate the enthalpy of hydrogen iodide formation. Is the reaction endothermic or exothermic?
12. Drive Kirchoff's equation
13. Application of Hess's law explain
14. Discuss the Bond dissociation energy
15. Discuss the Joule Thomson effect
16. Briefly and discuss the Joule Thomson experiment
17. Explain the Integral and differential heat of solution and dilution
18. Discuss the Hess's law

Joule–Thomson effect:

In thermodynamic, the Joule–Thomson effect describes the temperature change of a real gas or liquid when it is forced through a valve or porous plug while keeping it insulated so that no heat exchange with the environment. This procedure is called a throttling process or Joule–Thomson process. At room temperature, all gases except hydrogen, helium, and neon cool upon expansion by the Joule–Thomson process when being throtled through an orifice; these three gases experience the same effect but only at lower temperatures. Most liquids such as hydraulic oils will be warmed by the Joule–Thomson throttling process. The gas-cooling throttling process is commonly exploited in refrigeration such as conditioners, heat pump, and liquefier. In hydraulics, the warming effect from Joule–Thomson throttling can be used to find internally leaking valves as these will produce heat which can be detected by thermocouple or . Throttling is a fundamentally irreversible process. The throttling due to the flow resistance in supply lines, heat exchangers, regenerators, and other components of machines is a source of losses that limits the performance.

Joule-Thomson experiment:

The experiment is also known as the Joule-Kelvin experiment. William Thomson was created Lord Kelvin. The experiment is also known as the porous plug experiment.

In the Joule-Thomson experiment a constant flow of gas was maintained along a tube which was divided into two compartments separated by a porous plug, such that the pressure and molar volume on the upstream side were P_1 , V_1 , and the pressure and molar volume on the downstream side were P_2 , V_2 . Under such circumstances the *net* work done *on* a mole of gas in passing from one compartment to the other is $P_1V_1 - P_2V_2$. (Imagine, for example, that a piston pushes a mole of gas towards the plug from the upstream side, through a distance x_1 ; if A is the cross-sectional area of the tube, the work done *on* the gas is $P_1Ax_1 = P_1V_1$. Imagine also that the gas on the downstream side pushes a piston away from the plug through a distance x_2 . The work done by the gas is $P_2Ax_2 = P_2V_2$. Therefore the net external work done *on* the gas is $P_1V_1 - P_2V_2$.) If no heat is supplied to or lost from the system, the increase in internal energy of this gas is just equal to this work done on it:

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2, \text{ Or}$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

That is, there is no change in enthalpy. Therefore, we want to find $(\partial T / \partial P)_H$, which is the Joule-Thomson coefficient, for which I shall be using the symbol μ .

Joule-Thomson coefficient:

The Joule Thomson coefficient is the ratio of the temperature decrease to the pressure drop, and is expressed in terms of the thermal coefficient and the heat capacity. $H = f(T, P)$

$$dH = (dG/dT)_P dT + (dH/dP)_T dP$$

$$dH = C_p dT + (dH/dP)_T dP$$

$$(dT/dP) = - (dH/dP)_T / C_p$$

Inversion temperature:

The inversion temperature in thermodynamic and cryogenic is the critical temperature below which a non-ideal gas that is expanding at constant enthalpy will experience a temperature decrease, and above which will experience a temperature increase. This temperature change is known as the Joule Thomson effect, and is exploited in the liquefaction of gases. Inversion temperature depends on the nature of the gas.

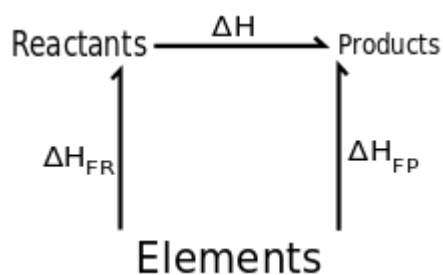
Thermo chemistry:

Thermo chemistry is the study of the heat energy which is associated with reactions and/or physical transformations. A reaction may release or absorb energy, and a phase change may do the same, such as in melting and boiling. Thermo chemistry focuses on these energy changes, particularly on the system's energy exchange with its surrounding. Thermo chemistry is useful in predicting reactant and product quantities throughout the course of a given reaction. In combination with entropy determinations, it is also used to predict whether a reaction is spontaneous or non-spontaneous, favourable or unfavourable.

Endothermic reactions absorb heat, while exothermic reactions release heat. Thermo chemistry coalesces the concepts of thermodynamics with the concept of energy in the form of chemical bonds. The subject commonly includes calculations of such quantities as heat capacity, heat of combustion, heat of formation, enthalpy, entropy, free energy, and calories, enthalpy.

Hess' law:

Hess' law of constant heat summation, also known as Hess' law, is a relationship in physical chemistry. The law states that the total enthalpy change during the complete course of a chemical reaction is the same whether the reaction is made in one step or in several steps.



Hess' law is now understood as an expression of the principle of conservation of energy, also expressed in the first law of thermodynamics, and the fact that the enthalpy of a chemical process is independent of the path taken from the initial to the final state. Reaction enthalpy changes can be determined by calorimetric for many reactions. The values are usually stated for processes with the same initial and final temperatures and pressures, although the conditions can vary during the reaction. Hess' law can be used to determine the overall energy required for a chemical reaction, when it can be divided into synthetic steps that are individually easier to characterize. This affords the compilation of standard enthalpies of formation that may be used as a basis to design complex syntheses.

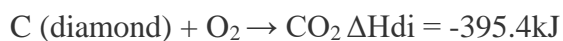
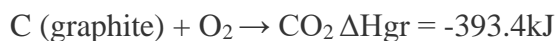
Application of Hess' s law:

Hess' law of heat summation is an efficient way to estimate heat changes that cannot be measured experimentally.

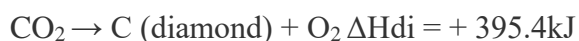
1. Enthalpy change in a physical change

Carbon and diamond are allotropes of carbon. But measuring the energy change in the conversion of graphite to diamond cannot be determined, as the process cannot be carried out. Still, the heat changes for this hypothetical physical change can be calculated using Hess law.

Graphite and diamond combine with oxygen with the heat of reaction as -393.4kJ and -395.4kJ respectively.



Reversing the combustion reaction of diamond as-



Adding,

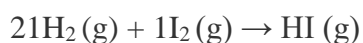


Enthalpy change in the allotrope transition of graphite to diamond is endothermic of 2kJ .

2. Enthalpy change of chemical reaction

The bond energy of hydrogen, iodine and hydrogen iodide are 218, 107kJ and 299kJ respectively.

Formation of hydrogen iodide from hydrogen and iodine follows the reaction-



Enthalpy of formation of hydrogen iodide is the heat changes occurring when one atom of hydrogen and one atom of iodine react to form one mole of hydrogen iodide in standard conditions (as gas). To get one atom of hydrogen or iodine the molecular bond has to be broken.

Heat of formation = Bond energy of HI – Bond dissociation of H₂ – Bond dissociation energy of I₂.

$$= 299 - (218 + 107) = 299 - 325 = -26\text{kJ}$$

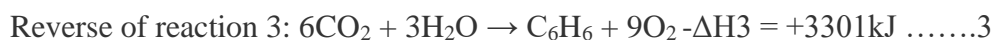
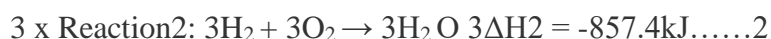
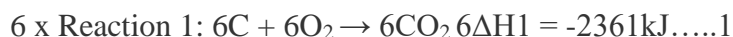
As the heat of formation is negative, the reaction is exothermic.

3. Enthalpy of formation

When carbon combines with hydrogen, many hydrocarbons can be formed. Hence, the heat of formation of benzene cannot be determined experimentally. The heat change can be calculated by Hess law.



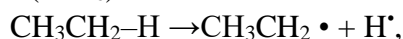
Heat of formation of carbon dioxide and water are -393.5kJ and -285.8kJ respectively. Heat of combustion of benzene is -3301kJ.



Heat of formation of benzene is 82.6kJ.

Bond-dissociation energy:

The bond-dissociation energy is one measure of the strength of a chemical bond A–B. It can be defined as the standard enthalpy energy when A–B is cleaved by homolysis to give fragments A and B, which are usually radical species. The enthalpy change is temperature-dependent, and the bond-dissociation energy is often defined to be the enthalpy change of the homolysis at 0 K, although the enthalpy change at 298, is also a frequently encountered parameter. As a typical example, the bond-dissociation energy for one of the C–H bonds in Ethan (C₂H₆) is defined as the standard enthalpy change of the process



$$DH^{\circ}_{298}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}) = \Delta H^{\circ} = 101.1(4) \text{ kcal/mol} = 423.0 \pm 1.7 \text{ CH}_3\text{CH}_2 \text{ kJ/ mole} = 4.40(2) \text{ eV (per bond)}$$

To convert a molar BDE to the energy needed to dissociate the bond per molecule, the conversion factor 23.060 kcal/mol .for each eV can be used.

A variety of experimental techniques, including spectrometric determination of energy levels, generation of radicals by pyrolysis or photolysis, measurements of chemical and equilibrium, and various calorimetric and electrochemical methods have been used to measure bond dissociation energy values. Nevertheless, bond dissociation energy measurements are challenging and are subject to considerable error. The majority of currently known values are accurate to within ± 1 or 2 kcal/mol. Moreover, values measured in the past, especially before the 1970s, can be especially unreliable and have been subject to revisions on the order of 10 kcal/mol. Even in modern times, the O–H bond of phenol has been reported to be anywhere from 85.8 to 91.0 kcal/mol On the other hand, the bond dissociation energy of H_2 at 298 K has been measured to high precision and accuracy: $dH^{\circ}_{298}(\text{H-H}) = 104.1539$ kcal/mol.

Enthalpy of neutralization:

The enthalpy of neutralization (ΔH_n) is the change in enthalpy that occurs when one equivalent of an acid and one equivalent of a base undergo a reaction to form water and a salt. It is a special case of the enthalpy of reaction. It is defined as the energy released with the formation of 1 mole of water.

When a reaction is carried out under standard conditions at the temperature of 298 K and 1 atm of pressure and one mole of water is formed it is called the standard enthalpy of neutralization.

The heat (Q) released during a reaction is

$$Q = mC_p \Delta T$$

Where m is the mass of the solution, c_p is the specific heat capacity of the solution, and ΔT is the temperature change observed during the reaction. From this, the standard enthalpy change (ΔH) is obtained by division with the amount of substance involved.

Standard enthalpy of formation:

The standard enthalpy of formation or standard heat of formation of a compound is the change of enthalpy during the formation of 1 mole of the substance from its constituent elements, with all substances in their standard states.

Integral and differential heat of solution and dilution:

Integral Enthalpy of Solution which is the heat absorbed or released when a solute is dissolved in a definite amount of solvent. The heat of the solution depends on the nature of the solute and on its concentration in the final solution. The solution of the differential heat is the partial derivative which of the total heat of the solution with respect to the molal concentration of one component of the solution, whenever the concentration of the other component or components, the pressure, then the temperature are held constant. Enthalpy of dilution is most often expressed in kJ/mol at a constant temperature. The heat of dilution,

or enthalpy of dilution, refers to the enthalpy change associated with the dilution process of a component in a solution at a constant pressure. If the initial state of the component is a pure liquid, the dilution process is equal to its dissolution process and the heat of dilution is the same as the heat of solution. Generally, the heat of dilution is normalized by the mole number of the solution and its dimension units are energy per unit mass or amount of substance, commonly expressed in the unit of kJ/mol (or J/mol).

Kirchhoff's equation:

The variation of heat of reaction with temperature is given in terms of Kirchhoff's equation. Kirchhoff's Law describes the enthalpy of a reaction's variation with temperature changes. In general, enthalpy of any substance increases with temperature, which means both the products and the reactants' enthalpies increase. The overall enthalpy of the reaction will change if the increase in the enthalpy of products and reactants is different. Equality expressing the temperature dependence of the thermal quantities associated with a chemical reaction through the difference in heat capacities between the products and reactants. Specifically, for reactions occurring at constant volume, Kirchhoff's equation relates the temperature dependence of the change in internal energy ΔU of a reaction to the difference in isochoric heat capabilities C_v in the following form: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$. Kirchhoff's law describes the variation of enthalpy of a reaction with the change in temperature. And at constant pressure, if the heat capacities (c_p) do not vary with temperature then the change in enthalpy is a function of the difference in temperature and the heat capacities.

$$\Delta H_p = H_p - H_r$$

$$d\Delta H_p/dT = dH_p/dT - dH_r/dT$$

$$d\Delta H/dT = (C_p)_p - (C_p)_r$$

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p(T_2 - T_1).$$

1. வரையறு ஜூல் விதி
2. ஜூல் தாம்சன் விளைவை வரையறு
3. திரும்பு வெப்பநிலை என்றால் என்ன?
4. ஜூல் தாம்சன் குணகம் வரையறு
5. திட்டநிலை என்றால் என்ன?
6. திட்ட உருவாதல் எந்தால்பி வரையறு
7. ஹெஸ்ஸின் வெப்ப மாறா கூட்டல் விதியைக் கூறு.
8. வரையறு பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல்
9. நடுநிலையாக்கல் எந்தால்பி என்றால் என்ன?
10. ஹெஸ்ஸின் வெப்பமாறாகூட்டல் விதியின் முக்கியத்துவத்தை கூறு
11. கிரகாப் சமன்பாட்டை தருவி
12. ஜூல் தாம்சன் விளைவு பற்றி விரிவாக விவரி
13. ஜூன் தாம்சன் சோதனை பற்றி விவாதி

14. ஹெஸ்ஸின் வெப்பம் மாறாக்கூட்டல் விதியின் பயன்களை கூறுக
15. வெப்ப வேதியியல் பற்றி விரிவாக விவரி
16. ஜூல் விதி மற்றும் அவற்றின் குறைபாடுகளை பற்றி விரிவாக விவாதி
17. ஜூல் தாம்சன் குணகம் பற்றி விளக்குக
18. தொகையீடு மற்றும் வகையீடு கரைசல் வெப்பங்கள் தொகையீடு நீர்த்தல் வெப்பம் பற்றி சிறுகுறிப்பு வரைக

ஜூல் விதி:

ஒரு வாயுவின் ஆற்றல் வெப்பநிலையின் சார்பாக மட்டுமே இருக்கும். அது அதன் கன அளவை பொருத்து இராது இவ்விதியை கணித வடிவில் பின்வருமாறு கூறப்படுகிறது.

$(dE/dV)_T = 0$ எனில் அளவிடக்கூடிய பண்புகளின் மூலம் $(dE/dV)_T = 0$ அளவிடல் என்பது அவ்வளவு எளிதல்ல வாயுக்களை பொருத்த அளவில் கொள்கையால் வடிவமைத்த ஒரு சோதனை உபகரணம் மூலம் அதை அளவிடலாம். A மற்றும் B ஆகிய இரு கொள்கலன்கள். SC என்னும் அடைப்பான் கொண்ட குழாய் மூலம் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. A யில் P என்னும் அழுத்தத்தில் ஒரு வாயு நிரப்பப்பட்டுள்ளது. B வெறுமையாக்கப்படுகிறது. உபகரணம் பெரிய நீர் தொட்டியொன்றில் அமிழ்த்திவைக்கப்பட்டு அதில் உள்ள நீரின் வெப்பநிலையாகிய T ஐ அடையுமாறு விடப்படுகிறது. இந்த வெப்பநிலை TR எனும் வெப்பநிலைமானி மூலம் அளவிடப்படுகிறது. வெப்பசமநிலை அடைவதை விரைவுபடுத்த நீர் படுசுறுசுறுப்பாக கலக்கப்படுகிறது. விரும்பிய சமநிலை அடையப்பட்டவுடன் அடைப்பான் திறக்கப்படுகிறது. வாய்வு விரிவடைந்து A மற்றும் B ஆகியகொள்கலன்களை சீராக நீர் போகிறது தொட்டியில் உள்ள நீருடன் அமைப்பு சமநிலை அடையுமாறு விடப்படுகிறது. நீரின் வெப்பநிலை இப்போது குறிக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு சோதனை நிகழ்த்தியபோது திறப்பதற்கு முன்பும் திறந்தபின்பும் வெப்பநிலையில் எவ்வித மாற்றமும் இல்லை.

ஜூல் தாம்சன் விளைவு:

உயர் அழுத்த பகுதியில் இருந்து தாழ் அழுத்த பகுதி ஒன்றிற்கு ஒரு வாயுவை வெப்பமாறா முறையில் விரிவடையச் செய்யும் போது அதன் வெப்ப நிலை மாறுகிறது. இத்தோற்றப்பாடு ஜூல் தாம்சன் விளைவு எனப்படுகிறது. உயர் அழுத்தத்தில் உள்ள ஒரு வாயுவை நுண் துளைகள் உள்ள ஒரு அடைப்பின் மூலம் வெற்றிடத்திற்கோ அல்லது தாழ் அழுத்த பகுதி ஒன்றிற்கோ வெப்பம் மாறா நிபந்தனைகளில் விரிவடையும் படி செய்தால் அவை வெப்பநிலை கணிசமாக மாறுகிறது. ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹீலியம் தவிர ஏனைய வாயுக்கள் அனைத்தும் ஜூல் தாம்சன் விளைவிற்குட்படுத்தப்படும் போது குளிர்ப்பிடப்படுகின்றன. இதே நிபந்தனைகளில் ஹீலியமும் ஹைட்ரஜனும் துடுபடுத்தப்படுகின்றன. வாயுக்களை நீர்மமாக ஜூல் தாம்சன் விளைவு பயனுடையதாக உள்ளது. ஒரு வாயு அதன் கொதிநிலைக்குகீழ் வைக்கப்படும் போது அது நீர்மமாகிறது. அல்லது ஒரு வாயு அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலைக்கு கீழ் குளிர்ப்பிக்கப்படுகிறது. பின்னர் அழுத்தப்பட்டால் அதை நீர்மமாகிறது. மேலே குறிப்பிட்ட இரு முறைகளிலும் வாயு குளிர்ப்பிக்கப்பட வேண்டும். இதற்கு ஜூல் தாம்சன் விளைவு பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீர்மமாக்கப்பட வேண்டிய வாயு ஒரு உயர் அழுத்த பகுதியிலிருந்து தழ் அழுத்த பகுதி ஒன்றிற்கு ஒரு குழாய் முகப்பின் வழியாக விரிவடையுமாறு செய்யப்படுகிறது. அது குளிர்ந்துவிடுகிறது. வாயுவின் துவக்க வெப்பநிலை அதன் வெப்பநிலையை விட குறைவாக இருக்கும்போது தான் ஜூல் தாம்சன் விளைவைப் பயன்படுத்த முடியும்.

திரும்புவெப்பநிலை:

எந்த வெப்பநிலைக்கு கீழ் ஜூல்தாம்சன் விளைவு குளிர்விக்கும் விளைவாக இருக்குமோ அந்த வெப்ப நிலையே திரும்ப வெப்ப நிலை எனப்படுகிறது. வெப்பம் மாறா விரிதலின் போது எந்த வெப்பநிலைக்கு கீழ் ஒரு வாயு குளிர்ப்பிக்கப்படுகிறதோ அந்த வெப்பநிலை

இவ்வாய்வின் திரும்ப வெப்பநிலை எனப்படும். ஒரு வாயு ஜூல் தாம்சன் விளைவிற்கு உட்படுத்தப்படும் போது அது கணிசமாக குளிர்ப்பிக்கப்படுகிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜனும் ஹீலியமும் ஜூல் தாம்சன் விளைவிற்கு உட்படுத்தப்பட்ட போது அவை குளிர்ப்பிக்கபடுவதற்கு பதிலாக துடுபடுத்தப்படுகின்றன. ஆனால் மிகவும் குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் இவ்வாய்வுகள் குளிர்ப்பிக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் 80°Cக்குக் ஹீலியம் 240°C க்குக் கீழும் இவ்வாறு செயல்பட்டன. இவ்வாறாக ஒவ்வொரு வாயுவிற்கும், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலை உள்ளது என்று இவ்வெப்பநிலைக்கு கீழ் ஜூல் தாம்சன் விளைவு எப்போதுமே குளிர்விக்கும் விளைவாகவே இருக்கும் எனவும் இவ்வெப்ப நிலையே இவ்வாயுவின் திரும்ப வெப்ப நிலை எனப்படுகிறது.

ஜூல் தாம்சன் சோதனை:

ஜூல் மற்றும் தாம்சன் ஆகியோரால் ஒரு வாயு விரிவடையும் போது ஏற்படும் வெப்ப நிலை தாழ்விற்கும் அழுத்தத் தாழ்விற்கும் இடையே உள்ள தொடர்பு வடிவமைக்கப்பட்டுள்ளது. வெப்பம்கடத்தாக் குழாய் ஒன்றின் மையப்பகுதியில் நுண்துளைகளுள்ள அடைப்பான் X பொருத்தப்பட்டு அதன் இருபக்கங்களிலும் இரு உந்துதண்டுகள் A யும் B யும் பொருத்தப்படுகின்றன. வெப்பமாறா நிபந்தனைகளை உறுதிசெய்யும் வண்ணம் குழாய் வெப்பக்காப்பு இடப்படுகிறது. A க்கும் X க்கும் இடையே சோதனைக்கு உட்படுத்தப்பட்ட இருக்கும் வாயு நிரப்பப்படுகிறது. வாயுவின் இவ்விரிதல் வெப்ப மாறா முறையில் நிகழ்ந்துள்ளது. அதாவது அமைப்பினுள் வெப்பம் புகவுமில்லை. அதில் இருந்து வெப்பம் வெளியேறவும் இல்லை. எனவே வாயு தனது உள்ளூறை μ ஆற்றலை செலவிட்டு வேலையை செய்துள்ளது.

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2, \text{ Or}$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2.$$

அதாவது ஜூன் தாம்சன் விரிவு என்பது எந்தால்பி மாறா செயல்முறையாகும். அதாவது ஒரு உண்மை வாயுவின் வெப்பம் மாறா விரிவு மாறாத எந்தால்பியில் நிகழ்கிறது.

ஜூல் தாம்சன்குணகம்:

வெப்பநிலை தாழ்வு ΔT க்கும் அழுத்த தாழ்வு ΔP க்கும் இடையே உள்ள தொடர்பு ஜூல் தாம்சன் குணகம் μ எனப்படுகிறது. இது என குறிப்பிடப்படுகிறது இதனை பின்வருமாறு கணக்கிடலாம் வரையறையின் படி

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

$$dH = (dG/dT)_p dT + (dH/dP)_T dP$$

$$(dH/dP)_T dP$$

$$\therefore C_p dT + (dH/dP)_T dP$$

$$(dT/dP) = - (dH/dP)_T / C_p$$

இந்த $(dT/dP)_H$ என்ற உறுப்பு ஜூல் தாம்சன் குணகம் எனப்படுகிறது. ஜூல் தாம்சன் குணகம் என்பது ஒரு வாயு வெப்பமாறா முறையில் விரிவடையும் போது நிகழும் வெப்ப நிலை தாழ்விற்கும் அழுத்தத்தாழ்விற்கும் இடையே உள்ள விகிதம் ஆகும்.

திட்டநிலை:

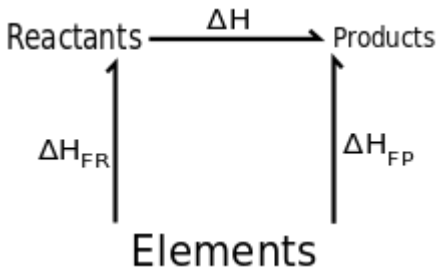
வெவ்வேறு பொருள்களினுடைய வினைகளுக்கான என்த்தால்பிகளை ஒப்பிடுவதற்கு திட்ட நிலை தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது. ஒரு பொருளுக்கான திட்ட நிலை என்பது 1 வளிமண்டல அழுத்தத்திலும் ஒரு நிச்சயமான வெப்பநிலையில் அதாவது 298K யிலும் அப்பொருள் மிகவும் நிலையாக கிடைக்கக்கூடிய நிலையாகும். ஒரு வாயுவினுடைய திட்டநிலை என்பது எந்த ஒரு நிலையில் அவ்வாயுவின் பியூகாசிட்டி ஒரு வளிமண்டலமாக இருக்குமோ அதுவே ஆகும். ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை மற்றும் ஒரு வளிமண்டல அழுத்தத்தில் நீர்ம நிலையில் அல்லது திண்ம நிலையில் இருக்கக்கூடிய தூய பொருளை அதன் திட்ட நிலையாகும். தூய நீர்ம அல்லது தூய திண்ம நிலையில் இருக்கக்கூடிய இப்பொருளின் வினைவலிவு ஒன்று என கொள்ளப்படுகிறது. கரைப்பான் மற்றும் கரைபொருளை கொண்டுள்ளவையே கரைசல் ஆகும். சாதாரணமாக கரைப்பான் நீர்மமாகவோ அல்லது திண்மமாகவோ இருக்கும். ஒரு கரைந்துள்ள பொருளின் திட்ட நிலை என்பது கரைசலினுடைய வினைவலிவு ஒன்றாக இருக்குமாறு செறிவைக் கொடுக்கக்கூடிய நிலையாகும்.

திட்ட உருவாதல் என்த்தால்பி:

ஒரு மோல் சேர்மம் அதன் தனிமங்களில் இருந்து உருவாகும் போது உடன் நிகழும் என்த்தால்பி மாற்றம் அச்சேர்மத்தின் உருவாதல் என்த்தால்பி ஆகும். திட்டநிலையில் ஒரு மோல் சேர்மம் திட்ட நிலைகளில் உள்ள அதன் தனிமங்களில் இருந்து உருவாகும் போது உடன் நிகழும் என்த்தால்பி மாற்றம் திட்ட உருவாதல் என்த்தால்பி ஆகும்.

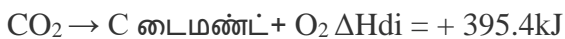
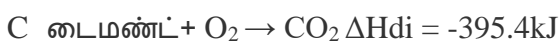
ஹெஸ்ஸின்வெப்பமாறாகூட்டல்விதி:

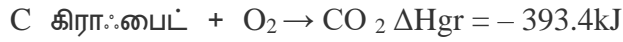
பெறப்பட்ட ஒரு வினையில் மாறாத அழுத்தத்தில் அல்லது மாறாத கன அளவில் உடன் நிகழும் வெப்ப மாற்றம் அவ்வினை ஒரே படியில் நிகழ்ந்தாலும் பல படிகளில் நிகழ்ந்தாலும் சமமாகவே இருக்கும்.



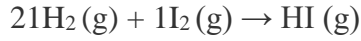
முக்கியத்துவம் / பயன்கள்:

சேர்மங்களின் உருவாதல் என்த்தால்பிகள், வினைகளின் என்த்தால்பிகள் மற்றும் உடனிசைவு ஆற்றல் ஆகியவற்றை நிர்ணயிக்கப் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் பயன்படுகின்றன.





218, 107kJ and 299kJ



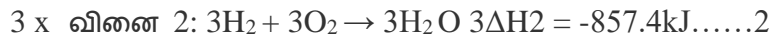
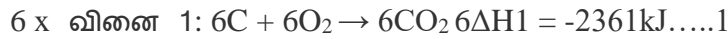
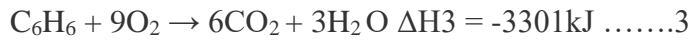
வெப்ப உருவாதல் = பிணைப்புப் பிரிகை ஆற்றல் HI - பிணைப்புப் பிரிகை ஆற்றல் H₂ - பிணைப்புப் பிரிகை ஆற்றல் I₂.

$$= 299 - (218 + 107) = 299 - 325 = -26\text{kJ}$$

3. உருவாதல். எந்தால்பி:



-393.5kJ and -285.8kJ -3301kJ.



பென்சீனின் வெப்ப உருவாதல் 82.6kJ.

நடுநிலையாக்கல் எந்தால்பி:

ஒரு கிராம் சமான எடை அமிலம் ஒரு காரத்தால் முழுமையாக நடுநிலையாக்கப்படும் போது உடன்திகழும் எந்தால்பி மாற்றம் நடுநிலையாக்கல் எந்தால்பி எனப்படும்.

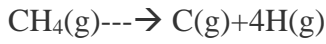
தொகையீடு மற்றும் வகையீடு கரைசல் வெப்பங்கள்:

கரைசல் எந்தால்பி இருவகைப்படும் 1) தொகையீடு கரைசல் எந்தால்பி அல்லது தொகையீடு கரைசல் வெப்பம் மற்றும் 2) வகையீடுகரைசல் எந்தால்பி அல்லது வகையீடு கரைசல் வெப்பம். ஒரு மோல் கரைபொருள் தூய கரைப்பானில் கரைக்கப்பட்டு குறிப்பிட்ட செறிவுடைய ஒரு கரைசலை தரும் போது ஏற்படும் எந்தால்பி மாற்றம் தொகையீடு கரைசல் வெப்பம் அல்லது தொகையீடு கரைசல் எந்தால்பி எனப்படும். ஒரு குறிப்பிட்ட

செறிவுள்ள மிக அதிக கனஅளவு உள்ள கரைசலில் கணிசமான மாற்றம் ஏதும் ஏற்படாத வகையில் ஒரு மோல் கரைபொருள் கரைக்கப்படும் போது ஏற்படும் எந்தால்பி மாற்றம் வகையீடு கரைசல் வெப்பம் அல்லது வகையீடு கரைசல் எந்தால்பி எனப்படும். ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவு கொண்ட கரைசலை மேலும் கரைப்பானை சேர்த்து நீர்க்க செய்தால் மேலும் எந்தால்பி மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இரண்டு தொகையீடு கரைசல் வெப்பங்களுக்குக்கிடையே காணப்படும் எந்தால்பி வேறுபாடு தொகையீடு நீர்த்தல் வெப்பம் எனப்படுகிறது. இது நீரினால் ஏற்படும் வெப்பம் ஆகும். ஒரு கிராம் மோல் கரை பொருளை கொண்டுள்ள கரைசலை ஒரு செறிவிலிருந்து மற்றொரு செறிவிற்கு நீர்க்கச் செய்யும் போது ஏற்படும் எந்தால்பி மாற்றமே தொகையீடு நீர்த்தல் வெப்பமாகும்.

பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல்:

ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட பிணைப்பை பிளந்து பெறப்பட்ட அணுக்களை அல்லது உறுப்புகளை பிரிக்க தேவைப்படும் சராசரி ஆற்றல்/ மோல், பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல் எனப்படுகிறது. மீத்தேன் மூலக்கூறை எடுத்துக்கொள்வோம். அதில் நான்கு C-H பிணைப்புகள் உள்ளன. பின்வரும் செயல் முறையில் நிகழும் வெப்ப மாற்றம் மீத்தேனின் ஆற்றல்/ மோல் ஆகும். இந்த பிரிகை ஆற்றல் என்பது நான்கு C-H



பிணைப்புகளை பிளக்க தேவைப்படும் ஆற்றலுக்குச் சமம். எனவே மீத்தேனின் பிரிகை ஆற்றலை நான்கால் வகுத்தால் C-H பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் கிடைக்கும். இவ்வாறாக பிரிகை ஆற்றல் அல்லது திட்ட உருவங்களில் இருந்து பல்வேறு பிணைப்பு ஆற்றல்களின் மதிப்புகளை பெறலாம்.

கிரகாப்சமன்பாடு:

மாறாத அழுத்தத்தில் வினையின் வெப்பத்தை வினைபடு பொருள்கள் மற்றும் விளைபொருள்களின் மோலார் எந்தால்பிகளின் வாயிலாக குறிப்பிடலாம்.

$$\Delta H_p = H_P - H_R$$

இச்சமன்பாட்டை வெப்பநிலையைப் பொருத்துவகையிட

$$\Delta H_p = H_P - H_R$$

$$d\Delta H_p/dT = dH_p/dT - dH_R/dT$$

$$d\Delta H/dT = (C_p)_p - (C_p)_R$$

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p(T_2 - T_1).$$