

## அலகு - II

### வெப்ப இயக்கவியல் - II

(Thermodynamics - II)

வெப்ப இயக்கவியலின் இரண்டாம் விதி

இவ்விதிக்கான தேவை

(முதல் விதியின் எல்லை - வரையறைகள் - Limitations - குறைபாடுகள்)

1. குறிப்பிட்ட செயல்முறை ஒன்றில் ஒரு அமைப்பு உறிஞ்சும் வெப்பம்  $Q$ , மற்றும் அது செய்யும் வேலை  $W$ , ஆகியவற்றிற்கிடையேயுள்ள தெளிவான தொடர்பை முதல் விதி தருகிறது. ஆனால் அது வெப்பம் பாடும் திசையைத் தருவதில்லை.

(எ.கா) நமது அனுபவத்திலிருந்து தாழ் வெப்ப நிலையிலிருந்து உயர்வெப்ப நிலைக்கு ஆற்றலைச் செலவழிக்காமல், அதாவது தன்னிச்சையாக வெப்பத்தை மாற்ற இயலாது என்பதை அறிவோம். ஆனால் முதல் விதியின்படி, தாழ் வெப்ப நிலையிலிருந்து உயர்வெப்ப நிலைக்கும், உயர்வெப்ப நிலையிலிருந்து தாழ் வெப்ப நிலைக்கும் வெப்பத்தை மாற்ற இயலும். இது (உண்மையல்ல) இதன் பொருள் முதல் விதியால் வெப்பம் பாடும் திசையை தர இயலவில்லை என்பதாகும்.

2. முதல் விதியின்படி, ஒரு குறிப்பிட்ட நிலைமாற்றத்தின்போது தனிமைப்படுத்த பட்ட அமைப்பொன்றின் ஆற்றல் மாறாத மதிப்புக்கொண்டிருக்கும். ஆனால் அவ்விதியால் ஒரு விணை நடைபெறும் சாத்தியக் கூறுகளைக் கணிக்க இயலுவதில்லை. அதாவது ஒரு நிலைமாற்றமோ அல்லது ஒரு விணையோ தன்னிச்சையாக நிகழுமா நிகழாதா என்பதை அவ்விதியால் கூறமுடிவதில்லை.

(எ.கா) நமது அனுபவத்திலிருந்து சீரான வெப்பநிலையை உடைய ஒரு உலோகத் தண்டு தன்னிச்சையாக (தானாகவே) ஒரு முனை குளிர்ந்ததாகவும் மறுமுனை குடானதாகவும் மாற இயலாது என அறிவோம். அதாவது செயல்முறை நடைபெறக் கூடியதல்ல (not feasible). ஆனால் முதல் விதியின்படி இது இயலாதது என்பதில்லை. அது கூறும் நிபந்தனை என்னவெனில் இச்செயல் முறை நிகழ்ந்தால் ஒரு முறையில் இழுக்கப்பட்ட வெப்பம் மற்றொரு முனையில் பெறப்பட்ட வெப்பத்திற்குச் சமம் என்பது மட்டுமே.

3. முதல் விதியின் படி ஆற்றலின் ஒரு வடிவம் மற்றதாக மாற்றப்படலாம். ஆனால் வெப்ப ஆற்றலை முழுமையாக வேலையாக மாற்ற இயலாது என்ற உண்மையை அவ்விதி கூட்டிக் காட்டவில்லை.

ஒதுக் விதியின் இந்த எண்ண வகைப்பறாகவின் (தூராடுகளின் காலாயாக, வெப்பம் பாயும் நிலையைக் கணிக்கவும், ஒரு விளை நிகழுமா நிகழாதா என்பதை கணிக்கவும், வேறொயாக மாற்றப்படக்கூடிய வெப்பத்தின் அளவைக் கணித்திக்கவும், நாக்கு ஏற்றொரு விதி தேவைப்படுகிறது, இதுவே வெப்ப இயக்கவியில் இரண்டாம் விதிக்கான தேவையாகும். இரண்டாம் விதி மேலே தாப்பட்ட விளைக்கருக்கு விடையளிக்கிறது.

இரண்டாம் விதியிலிருந்து ஒரு புதிய வெப்ப இயக்கவியல் பண்பாகிய எண்ட்ரோப்பி (entropy) என்பதை நாம் வரையறைக்கிறோம். இதைன் தொடர்புள்ளையை வேறு சில பஸ்புகளையும் வரையறைக்கிறோம். ஒரு அணுக்கூல் இப்பஸ்புகளில் ஏற்படும் மாற்றங்களை ஆராய்த்து மீணும் பற்றும் மீணுச் செயல்லுறைக்கருக்கான நிபந்தனைகளை நாம் முன்பொழுதிவோம். இந்த நிபந்தனைகளை ஒரு வேதியினை நிகழுமா, நிகழாதா என்பதைக் கணிக்க யென்படுத்தப்படுகின்றன.

**பல்வேறு வகைகளில் இரண்டாம் விதியைக் கூறுதல்**

1. வேறொங்கும் மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாத வகையின் வெப்பத்தை முழுமையாக சொல்ளான அளவு வேலையாக மாற்றவல்ல கற்றுகளில் (in cycles) வேலை செய்யும் ஒரு இயந்திரத்தை கட்டுப்பக்க (construct) முடியாது.
2. தாழ்வெப்ப நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளிலிருந்து உயர் வெப்ப நிலையிலிருள்ள பொருள் ஓன்றிற்கு, தானே இயங்கும் இயந்திரம் ஓன்றினால் சில வெளிப் பொறுப்புகளை வேறு விடுவதை மாற்ற இயலாது. பொறுப்புகளை (external agency) உதவியின்றி வெப்பத்தை மாற்ற இயலாது.
3. ஆற்றலின் தொலை வடிவங்கள் அனைத்தையும் முழுமையாக வெப்பமாக மாற்ற இயலும். ஆனால் வெப்பத்தை ஆற்றலின் வேறேந்த வடிவமாகவும் முழுமையாக மாற்ற இயலாது.
4. மீணும் செயல்லற ஓன்றில் அனைப்பு மற்றும் குழல் ஆகியவற்றின் பொத்த எண்ட்ரோப்பி மாற்றம்,  $\Delta S$  மாறாத மதிப்புக் கொண்டிருக்கும். மீணுச் செயல் முறை ஓன்றில் அது அதிகரிக்கும் அதாவது  $\Delta S \geq 0$
5. மீணும் செயல்லற ஓன்றில் அனைப்பு மற்றும் குழல் ஆகியவற்றின் பொத்த கட்டுளை ஆற்றல் மாற்றம்,  $\Delta G$  மாறாத மதிப்புக் கொண்டிருக்கும். மீணுச் செயல்லற ஓன்றில் அது குறையும் அதாவது  $\Delta G \leq 0$
6. தன்மீச்சொல்ல செயல்லறங்கள் அனைத்தும் மீணுச் செயல்லறங்களே.

**விளக்கம் :**

1. கற்றுக்களில் வேலை செய்யும் இயந்திரம் ஓன்று பகுதியளவு வெப்பத்தை யாட்டுமே வேலையாக மாற்றுகிறது. செய்யப்பட்ட வேலைக்கும் உறிஞ்சப்பட வெப்பத்திற்கும் இடையோன விகிதம்  $1/J$  லிடக் குறைவு.

$$\text{இது இயந்திரத்தின் திறன்} = \frac{W}{Q} < 1$$

2. வெளியிலுள்ள வேறு பொறிகளின் உதவியின்றி, ஒரு இயந்திரத்தால், நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளுக்கு வெப்பத்தை மாற்ற இயலாது.
3. மின்னாற்றல், வேதிஅழற்றல் போன்ற எவ்வகையான ஆற்றலையும் வெப்பாக ஆற்றலாகவும் மாற்ற இயலாது.
4. வேலையாக மாற்ற இயலாத ஆற்றல் மற்றும் ஒழுங்கற்ற தன்மை கொண்டே செல்கிறது.
5. வேலையாக மாற்றவெல்ல ஆற்றவின் அளவுகோலான கட்டளை ஆற்றல் இப்புவியில் குறைந்து கொண்டே வருகிறது.
6. இயற்கைச் செயல் முறைகள் அனைத்தும் மீளாக செயல் முறைகளே, (எ.கா) அது தன்னிச்சியாகப் பாய்கிறது. அது தன்னிச்சியாக மலையில் ஏற்கு முன்னிருந்து பீட்டுமிக்குத் தண்ணிர் தன்னிச்சியாகப் பாய்கிறது. முடியாது.
- (1) ஒரு பொருளின் குடான முனையிலிருந்து குளிர்ச்சியான முனைக்கு வெப்பம் பாய்கிறது. ஆனால் ஒரு பொருளின் குளிர்ச்சியான முனையிலிருந்து குடான முனைக்கு வெப்பம் பாய முடியாது.
- (2) ஒரு பொருளின் குடான முனையிலிருந்து குளிர்ச்சியான முனைக்கு வெப்பம் பாய்கிறது. ஆனால் ஒரு பொருளின் குளிர்ச்சியான முனையிலிருந்து குடான முனைக்கு வெப்பம் பாய முடியாது.
- (3) மின்னமுத்தம் கட்டுதலாக உள்ள புள்ளியிலிருந்து குறைவாக உள்ள புள்ளிக்கு மின்சாரம் தாணாகவே பாய்கிறது. எதிர்த்திசையில் தாணாகப் பாய்வதில்லை.

### வெப்ப இயந்திரம் (Heat Engine)

ஒரு குடான பொருளிலிருந்து ஒரு குளிர்ந்த பொருளுக்கு வெப்பம் பாய்வது தன்னிச்சியான முறையாகும். இவ்வாறு தன்னிச்சியாக பாயக்கூடிய வெப்பத்தை தக்க ஒரு (உபகாணத்தைக்) கருவியைக் கொண்டு ஒரு வேலையைச் செய்ய பயன்படுத்தலாம்.

உயர் வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வெப்ப மூலத்திலிருந்து குறைந்த வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு தொட்டிக்கு தன்னிச்சியாக பாயக்கூடிய வெப்பத்தைப் பயன்படுத்தி வேலை செய்யக்கூடிய ஒரு இயந்திரமே வெப்ப இயந்திரம் எனப்படும். நீராவி இயந்திரம் இதற்கான ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும். அது (உயர் வெப்ப நிலை மூலத்திலிருந்து) கொதி கலனிலிருந்து வெப்பத்தை ஏற்றுக் கொண்டு, ஒரு பகுதி வெப்பத்தை வேலையைக் காற்றி, பயன்படாமல் உள்ள வெப்பத்தை குழலுக்கு (குறைந்த வெப்ப நிலையில் உள்ள தொட்டிக்கு) திருப்பிக் கொடுக்கிறது.

8

ஈடுபாக கலை நலம் அதை போது  
உதவு (Carnot cycle) என்று

முறை என்று கூறுகிறோம் :

1. ஆய்வு முறைக் கூறுவது அதை அடிக்காட்டி விரும்புவதைக் கண்ணாமல்லோ ஏன் முறைக் கூறுவது முறைக் கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ? சிரை ஒரேங்கு ஒரேங்கு ஏன் சிரை முறைக் கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ?  $T_1 > T_2$ , என்ற அளவின் விளைவை  $T_1$  என்று  $T_2$  என்று அமைக்க விரும்புவதைக் கண்ணாமல்லோ? ஒரேங்கு ஒரேங்கு முறைக் கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ?
2. சுற்று செய்தியறி (Cycle process) : ஏன் முறையை என் அழிவுகளைக் கண்ணாமல்லோ என்று கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ ஏன் அழிவுகளைக் கண்ணாமல்லோ என்று கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ? ஏன் அழிவுகளைக் கண்ணாமல்லோ என்று கூறுவதைக் கண்ணாமல்லோ? ஏன் அழிவுகளைக் கண்ணாமல்லோ? ஏன் அழிவுகளைக் கண்ணாமல்லோ?

$$\Delta E = 0 \text{ அதாவது } \Delta E = Q - W = 0$$

$$Q - W = 0 \text{ அதாவது } Q = W$$

3. கால்சென் ஏற்று : கால்சென் இயநிலைத்திறன் ஏற்று ஏற்று கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து, கால்சென் இயநிலைத்திறன் ஏற்று ஏற்று கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து, கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து, கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து, கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து.

1. மீனும், செய்தியறி என்று அழிவுகள்
2. மீனும் செய்தியறி அழிவுகள்
3. நிலையறை இயநிலைகள் எழிவுகள்
4. மீனும், செய்தியறி இயநிலைகள்.

ஏதோ சமீகா எவ்வளவு செய்தியறி எழிவுகளை என்பதை கண்ணாமல்லோ என்று கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து, கால்சென் ஏற்று என்பதுமிருந்து.

4. செய்தி இயநிலைத்திறன் திருப்பு (η)

$$\eta = \frac{\text{செய்தி செலவு}}{\text{ஏற்குசென்ற செய்தி}} = \frac{W}{Q}$$

**கார்னோ இயந்திரத்தின் நிறுத்தான் சூதனையை வாங்கிறது**

**கார்னோவின் மீனும் கற்று :**

கார்னோ கற்றின்போது அதில் உள்ள நல்லியல்பு வாயுவின் அழுத்தமும் கண அளவும் படத்தில் காட்டியுள்ளபடி, மாறுகின்றன.

**மீனும், வெப்பநிலை மாறா விரிதல் :**

ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயு  $T_2$  வில் உள்ள தேக்கியிலிருந்து (reservoir) வெப்பத்தை மாறாமலும் மீனும் வகையிலும் விரிவடைகிறது.

வாயுவின் கண அளவு  $V_1$  யிலிருந்து  $V_2$  வுக்கு மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தின்போது

$$\text{வெப்பமாற்றம்} = Q_2$$

$$\text{செய்யப்பட்ட வேலை} = W_1 = R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

வாயு, நல்லியல்பு வாயுவாதலால்  $Q_2 = W_1$

**2. மீனும் வெப்பமாறா விரிதல் :**

இரண்டாவது படியில்  $T_2$  வில் உள்ள நல்லியல்பு வாயு வெப்பமாறா முறையில் விரிவடையும்படி விடப்படுகிறது. கண அளவு  $V_2$  யிலிருந்து  $V_3$  க்கு மாறுகிறது. வெப்பநிலை  $T_1$  ஆகக் குறைகிறது.

$$\text{வெப்ப மாற்றம்} = 0$$

$$\text{செய்யப்பட்ட வேலை} W_2 = C_v \int_{T_2}^{T_1} dT = -C_v (T_1 - T_2)$$

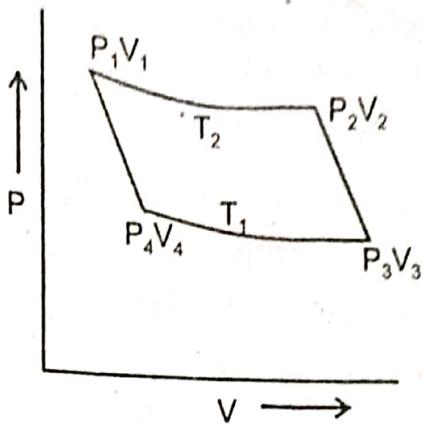
$$W_2 = C_v (T_2 - T_1)$$

**3. மீனும் வெப்பநிலை மாறா இறுக்கம் :**

மூன்றாவது படியில் வாயு  $T_1$ -ல் இருக்கும் தேக்கியில் வைக்கப்பட்டு வெப்பநிலை மாறாமலும், மீனும் வகையிலும் இறுக்கப்படுகிறது. இப்போது தேக்கிக்கு  $Q_1$ , வெப்பம் தரப்படுகிறது. கணஅளவு  $V_3$  யிலிருந்து  $V_4$  க்கு குறைகிறது.

$$\text{வெப்ப மாற்றம்} = -Q_1 \quad \underline{V_4}$$

$$\text{செய்யப்பட்ட வேலை} W_3 = R T_1 \ln \frac{V_5}{V_4} ; \quad W_3 = -Q_1$$



#### 4. மினும், வெப்பமாறா இறுக்கம் :

நான்காம்படியில் வாயு வெப்பமாறா முறையில் இறுக்கப்படுகிறது. வெப்பநிலை  $T_1$ -லிருந்து  $T_2$ -வுக்கு உயர்கிறது. கண்ணால்  $V_4$ -லிருந்து  $V_1$ -க்குக் குறைகிறது. இவ்வாறாக சுற்று முஷக்கப்பட்டு வாயு துவக்க நிலைக்குத் திரும்புகிறது. நான்காவது படியில்

$$\text{வெப்பமாற்றம்} = 0$$

$$\text{செய்யப்பட்ட வேலை} = W_4 = -C_V(T_2 - T_1)$$

இச்குற்றில் செய்யப்பட்ட மொத்த வேலை நான்கு படிகளிலும் செய்யப்பட்ட வேலையின் கூட்டுத் தொகைக்குச் சமம்.

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

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

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

$T_2$ -வில் இருக்கும் தேக்கியிலிருந்து உறிஞ்சிக்கொள்ளப்பட்ட வெப்பம்

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad \text{இயந்திரத்தின் திறன்} = \frac{W}{Q_2}$$

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{\frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{V_2} + \frac{RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}}{V_3}}{\frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{V_2}} \quad (1)$$

ஒரு சுற்றில் நிகழும் வெப்ப மாறா விரிதலுக்கு

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

உயிர் மாறு இருக்கத்திற்கு

$$T_1 V_4^{r-1} = T_2 V_1^{r-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{r-1} \quad (3)$$

(2) மற்றும் (3) ஐ ஒப்பு நோக்க

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}; \text{அதாவது} \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}; \text{அதாவது}$$

இதை (1) விட பதிலளிப்பு செய்ய

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

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

$$\frac{W}{Q} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

இல்லாராக, காரணம் இயந்திரத்தின் திறன் அது வேலை செய்யும் வெப்பநிலைகளால் நாம் படிக்கிறது. இதே வெப்பநிலைகளுக்கிணங்கில் மீண்டும் வகையில் வேலை செய்யும் வெறுத்த இயந்திரமும் இதே திறனாத்தான் பெற்றிருக்கும்.

திறன், வேலை செய்யும் பொருள், இயந்திரத்தின் வகுவிலையும் ஆகியவற்றைப் பொருத்தல்ல. ஏனெனில் மேலே உள்ள சமன்பாட்டின்படி, திறன், வெப்ப மூலம் (source) மற்றும் வெப்பக் குழிவு தொட்டி (sink) ஆகியவற்றின் வெப்பநிலைகளை மட்டும் பொருத்துவதைத் தொட்டி வெறுத்ததால்.



ஆக, திறன் 1 கொண்டுள்ள ஒரு மீன் சுற்றின் தாழ் வெப்ப நிலையை வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலின் பூஜ்யமாக வரையறுக்கலாம். அதாவது வெப்ப இயக்கவியல் அளவு கோலின் பூஜ்யம் என்பது, வெப்பத்தை முழுவதுமாக வேலையாக மாற்றவல்ல ஒரு மீன் சுற்றின் தாழ் வெப்ப நிலையாகும்.

இவ்வாறாக, கார்ணாட் எந்திரத்தின் திறன், வெப்ப நிலைக்கான கெல்வின் (வெப்ப இயக்கவியல்) அளவுகோலின் வரையறைக்கு வழிவகுக்கிறது.

**முக்கியத்துவம் :**

ஒரு மீன் சுற்றின் தாழ் வெப்பநிலை, நல்லியல்பு வாயுக்களின் தனி வெப்பநிலை அலகில் பூஜ்யமாக இருந்தால்தான் அதன் திறன் 1 ஆக இருக்குமென நாம் முன்னரோ கார்ணாட் சுற்றுல் கண்டுள்ளோம். அதாவது வெப்ப இயக்கவியல் அளவு கோலின் பூஜ்யம் என்பது, வெப்பத்தை முழுவதுமாக வேலையாக மாற்றவல்ல ஒரு மீன் சுற்றின் தாழ் வெப்ப நிலையாகும். எனவே வெப்பநிலைக்கான வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகோலும், நல்லியல்பு வாயு அளவுகோலும் ஒன்றே என்பது தெளிவாகிறது.

### எண்ட்ரோப்பி என்னும் கருத்து

கார்னோ இயந்திரத்தின் திறனிலிருந்து எண்ட்ரோப்பியின் வரையறை: இரண்டாம் விதியின் அடிப்படையில் எண்ட்ரோப்பி எனப்படும் ஒரு புதிய வெப்ப இயக்கவியல் பண்பை வரையறுப்போம். வெப்ப இயந்திரம் ஒன்றின் திறனைப் பின்வரும் சமன்பாடு மூலம் குறிப்பிடுகிறோம்.

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

$W = Q_2 - Q_1$  என்பது நமக்குத் தெரியும். வெப்ப அளவுகளின் குறிகளைப் பறக்கணித்து  $W$  என்பதை  $Q_2$  மற்றும்  $Q_1$  ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகை என்று குறிப்பிடலாம். எனவே

$$W = Q_2 + Q_1$$

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

$$\frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} ; = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

இதன் பொருள் மீன் சுற்று ஒன்றில்  $Q/T$  உறுப்புகளின் கூட்டுத்தொகை பூஜ்யம் என்பதாகும். இது  $\int \frac{q_{rev}}{0} = 0$  என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

திருத்தமான வகைக்கெழுக்களின் வட்டத்தொகையின் மதிப்பு பூஜ்யம் என்பது நமக்குத் தெரியும். (cyclic integral of exact differential is zero) எனவே  $q_{rev}/T$  ஒரு திருத்தமான வகைக்கெழு ஆகும்.  $q_{rev}/T \int dS$  என்று குறிப்பிடுகிறோம்.

$$\therefore dS = \frac{q_{rev}}{T}$$

இதில்  $S$  என்பது எண்ட்ரோப்பி எண்படுகிறது. இது ஒரு நிலைப் பண்பாகும்.  $S_1$ , என்பது அமைப்பின் துவக்க நிலை எண்ட்ரோப்பியாகவும்  $S_2$ , என்பது இறுதிநிலை எண்ட்ரோப்பியாகவும் இருந்தால்

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{q_{rev}}{T}$$

$\Delta S$  என்பது எண்ட்ரோப்பி மாற்றமாகும். மாற்றத்தின்போது அமைப்பு எந்தப் பாதையைப் பின்பற்றுகிறது என்பதைப் பொருத்து இது அமையாது. இது துவக்க மற்றும் இறுதி நிலைகளை மட்டுமே பொருத்தது. உள்ளுறை ஆற்றலை போன்று எண்ட்ரோப்பி ஒரு புறப்பண்பாகும்.

வரையறை :

அமைப்பின் உண்மையான எண்ட்ரோப்பியை வரையறுப்பது கடினம். ஒரு நிலை மாற்றத்தின்போது எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்தை வரையறுப்பது வசதியானது.

மீனாவழியில் நிகழ்த்தப்படும் செயல்முறையின் நுண்ணளவு சிறிய மாற்றத்தின்போது நிகழும் வெப்பமாற்றத்தை ( $q$  வை) தனி வெப்ப நிலையால் ( $T$ யால்) வகுக்கப்பட்டுள்ள அனைத்து உறுப்புகளின் தொகையாக, ஒரு அமைப்பின் எண்ட்ரோப்பி மாற்றம் ( $\Delta S$ ) வரையறுக்கப்படுகிறது.

கணித வடிவில்  $\Delta S = \int_1^2 \frac{q_{rev}}{T}$

மீனாவழியில் வேலை செய்யும் ஒரு இயந்திரத்திற்கு திறன் 1 - ஜ விடக் குறைவு. எனவே மீனும் சுற்று ஒன்றின்  $q_{irr}/T$  உறுப்புகளின் கூட்டுத்தொகை பூஜ்யத்தைவிடக் குறைவாக இருக்கும்.

$$\int \frac{q_{irr}}{T} < 0$$

எண்ட்ரோப்பியின் அலகுகள் : CGS அலகுகள் : கலோரி / டிகிரி.

இது எண்ட்ரோப்பி அலகு es எண்படும்.

SI அலகுகள் : ஜால்கள் / டிகிரி கெல்வின். அதாவது  $JK^{-1}$ .

எண்ட்ரோப்பியின் பண்புகள் :

எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கும் அமைப்பின் பிற பண்புகளில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு : மீனும் விரிதல் ஒன்றை எடுத்துக்கொள்வோம். வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி,

$$q_{rev} = dE + P_{op} dV$$

விரிதல் மீனும் தன்மையது. எனவே

$$P_{op} dV = P dV ; q_{rev} = dE + P dV$$

முழுச்சமன்பாட்டையும்  $T$ யால் வகுக்க

$$\frac{q_{rev}}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV$$

எண்ட்ரோப்பியின் வரையறையின்படி இச்சமன்பாடு பின்வருமாறு ஆகிறது.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

இச்சமன்பாடு முதல்விதி மற்றும் இரண்டாம் விதி ஆகியவற்றை உள்ளடக்கியதாகும். இது ஒரு அமைப்பில் ஏற்படும் அனைத்து மாற்றங்களுக்கான ஒரு பொதுவான கோர்வையாகும்.

(State) சார்பாக எண்ட்ரோப்பி  $V$  மற்றும்  $T$  சார்பாக, எண்ட்ரோப்பி எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கான பொதுக்கோவையை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (4)$$

உள்ளூறை ஆற்றலை வெப்பநிலை மற்றும் கன அளவின் சார்பாகக் கருதுவோமாயின்,

$$E = \int (T, V)$$

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

$$dE = C_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

$dE$ -யின் இம்மதிப்பை சமன்பாடு (4)ல் பதில்கொடு செய்ய

$$dS = \frac{1}{T} \left[ C_v dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

மாறாத கன அளவில்  $dV = 0$

$$\therefore dS_v = \frac{C_v}{T} dT; \quad \Delta S_v = \int_1^2 \frac{C_v}{T} dT$$

இக்கோர்வை மாறாத கன அளவில், அமைப்பின் எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்தைத் தருகிறது.

மாறாத வெப்பநிலையில்  $dT = 0$

$$dS_T = 0 + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV_T$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right]$$

இக்கோவையிலிருந்து பின்வரும் சமன்பாட்டைப் பெறலாம்.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$$

இச்சமன்பாடு மாறாத வெப்பநிலையில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்தைக் கன அளவுடன் தொடர்புபடுத்துகிறது.  $\alpha$  என்பது விரிதல் குணகம்,  $\beta$  என்பது இறுக்கக் குணகம்.

P மற்றும் T சார்பாக எண்ட்ரோப்பி

எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கான பொதுச் சமன்பாட்டை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

எந்ததால்ப்பியின் வரையறையின்படி,

$$E = H - PV ; \quad dE = dH - PdV - VdP$$

$dE$  யின் இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு (4) ல் பதில்கூடு செய்ய

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (5)$$

எந்ததால்ப்பியை வெப்பநிலை மற்றும் அழுத்தத்தின் சார்பாகக் கருதுவோமானால்

$$dH = C_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$dH$  ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு (5)ல் பதில்கூடு செய்ய

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP \quad (6)$$

மாறாத அழுத்தத்தில்  $dP = 0$

$$\therefore dS = \frac{C_P}{T} dT ; \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT$$

இச்சமன்பாடு மாறாத அழுத்தத்தில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்தை வெப்பநிலையுடன் தொடர்பு படுத்துகிறது.

மாறாத வெப்பநிலையில், சமன்பாடு (6)

$$dS = -V \alpha dP \text{ என்றாகிறது.}$$

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

$V$  என்பது மோலார் கன அளவு மற்றும்  $\alpha$  என்பது விரிதல் குணகம்.)

எண்ட்ரோப்பி வெப்பநிலையைச் சார்ந்திருத்தல் :  
அழுத்தமும் கண அளவும் மாறாதிருக்கும்போது அமைப்பின் எண்ட்ரோப்பி வெப்பநிலையுடன் மாறுபடுகிறது. மாறாத கண துளவில்

$$dS = \frac{C_v}{T} dT$$

$$\text{மற்றும் மாறாத அழுத்தத்தில் } dS = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\therefore C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V ; \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

(நல்லியல்பு வாயுக்களில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றங்கள் நல்லியல்பு வாயு ஒன்று வெப்பநிலை மாறாமல் விரியும்போது ஏற்படும் எண்ட்ரோப்பி மாற்றம்

$$\text{முதல் விதியிலிருந்து } \Delta E = Q - W$$

நல்லியல்பு வாயு வெப்பநிலைமாறா, மாறா மீணும் விரிதலுக்கு உள்ளாகும் போது  $\Delta E = 0$

$$Q_{rev} - W = 0 \text{ அதாவது, } Q_{rev} = W$$

இத்தகைய நிகழ்வுகளில் செய்யப்பட்ட வேலை,

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} ; \quad \therefore Q_{rev} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

சமன்பாடு முழுவதையும்  $T$  யால் வகுக்க

$$\frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

வரையறையின்படி,

$$\frac{Q_{rev}}{T} = \Delta S ; \quad \therefore \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V$  யும்  $T$ யும் மாறிகளாக உள்ளபோது ஏற்படும் எண்ட்ரோப்பி மாற்றம் ஒரு அமைப்பின் எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கான பொதுக் கோர்வை கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு  $dE = C_v dT$

$$\therefore dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

இரு மோல் நல்லியல்பு வாயவிற்கு,  $P = RT/V$ .  
பின் இம்மதிப்பை மேலே உள்ள சமன்பாட்டில் பதில்கு செய்ய,

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

இச்சமன்பாட்டை எல்லைகளுக்கிடையே தொகையிட

$$_1 \int^2 dS = T_1 \int^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + R \int_{V_1}^V dV$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$P$ யும்,  $T$ யும் மாறிகளாக உள்ளபோது ஏற்படும் எண்ட்ரோப்பி மாற்றம்  
வரையறையிலிருந்து  $E = H - PV$  என்று தெரியும்.

$$dE = dH - PdV - VdP$$

$dE$ -யின் மதிப்பை சமன்பாடு (4)-ல் பதில்கு செய்ய

$$dS = \frac{1}{T} (dH - PdV - VdP) + \frac{V_P}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$$

நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு  $dH = C_p dT$ .

$$\therefore dS = \frac{1}{T} C_p dT - \frac{R}{P} dP$$

இரு மோல் நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு  $V = RT/P$

$$\therefore dS = \frac{1}{T} C_p dT - \frac{R}{P} dP$$

எல்லைகளுக்கு இடையே தொகையிட

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

சுருக்கம் (Summary) :

வெப்பநிலை மாற்றச் (isothermal) செயல்முறைகளில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றங்கள்

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 R \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{அல்லது}$$

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

அழுத்தம் மாற்றச் (isobaric) செயல் முறைகளில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றங்கள்

$$\Delta S_P = C_p \ln (T_2 / T_1) = 2.303 C_p \log (T_2 / T_1)$$

கன அளவு மாற்றச் (isochoric) செயல் முறைகளில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றங்கள்.  $\Delta S_V = C_v \ln (T_2 / T_1) = 2.303 C_v \log (T_2 / T_1)$

நல்லியல்பு வாயுக்களின் கலத்தல் எண்ட்ரோப்பி

நல்லியல்பு வாயு ஒன்றின் எண்ட்ரோப்பி மாற்றத்திற்கான கோர்வையை எடுத்துக் கொள்வோம்.

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

மேலே உள்ள சமன்பாட்டை பொதுவாக தொகையிட்டால்

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \quad (7)$$

இங்கு  $S_0$  என்பது தொகையிட்டு மாறிலி.

ஒரு பாத்திரத்தில், தடுப்புகளைப் பயன்படுத்திப் பல நல்லியல்பு வாயுக்கள் தனித்தனியாக வைக்கப்பட்டிருப்பதாகக் கருதுவோம். கலவையிலுள்ள  $n_i$  வாயுவின் மோல்களின் எண்ணிக்கை  $n_i$ , எனவும் கன அளவு  $V_i$ , எனவும் இருக்கட்டும். எல்லா வாயுக்களும் ஒரே வெப்பநிலையில் இருக்கும்போது எண்ட்ரோப்பி பின்வருமாறு தரப்படுகிறது.

$$S_i = \sum n_i (C_v \ln T + R \ln V_i + S_i) \quad (8)$$

தடுப்புகளை நீக்கி விட்டால் வாயுக்கள் கலக்கின்றன. இப்போது ஒவ்வொரு