

## வெப்ப இயக்கவியல் (Thermodynamics)

### புறப்பண்புகளும், அகப்பண்புகளும் (Intensive and Extensive properties)

நேரடியாக உணரக்கூடிய அல்லது சோதனைகளின் மூலம் அளவிடக்கூடிய எதையும் ஒரு அமைப்பின் பண்பு எனலாம். அளவிடக்கூடிய பண்புகளை இரு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். (எந்தப் பண்புகளின் மதிப்புகள் அமைப்பிலுள்ள பொருளின் அளவைப் பொருத்து அமையுமோ அவை புறப்பண்புகள் (extensive properties) எனப்படுகின்றன.) (எந்தப் பண்புகளின் மதிப்புகள் அமைப்பிலுள்ள பொருளின் அளவைப் பொருத்து அமைந்திருப்பதில்லையோ அவை அகப்பண்புகள் (Intensive properties) எனப்படுகின்றன.)

சில புற மற்றும் அகப்பண்புகள் அல்லது மாறிகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

**புறப்பண்புகள் அல்லது மாறிகள் : (Extensive properties or variables)**

கன அளவு, மோல்களின் எண்ணிக்கை, பொருண்மை, கட்டிலா ஆற்றல், எண்ட்ரோப்பி, வெப்பக் கொள்ளளவு.

**அகப்பண்புகள் அல்லது மாறிகள் : (Intensive properties or variables)**

மோலார் கன அளவு, ஒளி விலகல் எண், அடர்த்தி, பரப்பு இழுவிசை, பாகுத் தன்மை, கட்டிலா ஆற்றல் / மோல், சுயவெப்பம், ஒப்பு அடர்த்தி, உள்ளூறை வெப்பம், அழுத்தம், வெப்பநிலை, கொதிநிலை, உறைநிலை.

### அமைப்புகளின் வகைகள் (Types of systems)

உலகில், நாம் கருத்தில் எடுத்துக்கொள்ளும் ஒரு குறிப்பிட்ட பகுதி ஒரு அமைப்பு என வரையறுக்கப்படுகிறது. உலகின் ஏனைய பகுதிகள் சூழல் எனப்படுகிறது. அமைப்புகள் மூன்று வகைப்படும் அவையாவன தனிமைப்படுத்தப்பட்ட, மூடிய மற்றும் திறந்த அமைப்புகளாகும்.

#### 1. தனிமைப்படுத்தப்பட்ட அமைப்பு : (Isolated system)

(தன் சூழலுடன் பொருண்மை மற்றும் ஆற்றல் இரண்டையுமே பரிமாற்றிக் கொள்ள இயலாத அமைப்பு தனிமைப்படுத்தப்பட்ட அமைப்பு ஆகும்) எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மூடிய கலனை எடுத்துக்கொள்வோம். அதில் நீர் அதன் ஆவியுடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கட்டும். கலன் மூடியதாக உள்ளதாகையால் பொருண்மை (நீர்மம் அல்லது ஆவி) கலனை விட்டு வெளியேறவோ உட்புகவோ முடியாது. மேலும் கலன் காப்பிடப்பட்டிருக்குமாயின், அது ஆற்றலை சூழ்நிலையிலிருந்து ஏற்கவோ அல்லது சூழ்நிலைக்கு வழங்கவோ

இயலாது. கருங்கக் சொல்லின் அமைப்பு சூழலுடன் ஆற்றலை பரிமாற்றிக் கொள்ள இயலாது. ஆக இது ஒரு தனிமைப் படுத்தப்பட்ட அமைப்பாகும்.

## 2. மூடிய அமைப்பு (Closed system)

தன் சூழலுடன் பொருண்மையைப் பரிமாற்றிக் கொள்ள இயலாத ஆனால் ஆற்றலை மட்டும் பரிமாற்றி கொள்ளவல்ல அமைப்பு மூடிய அமைப்பு ஆகும். மேற்கூறப்பட்ட எடுத்துக்காட்டில், கலன் மூடியதாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது, ஆனால் காப்பிடப்படவில்லை. எனவே அமைப்பு சூழலுடன் ஆற்றலை பரிமாற்றிக் கொள்ளும் ஆனால் பொருண்மையை பரிமாற்றிக் கொள்ள முடியாது. ஆக இது ஒரு மூடிய அமைப்பாகும்.

## 3. திறந்த அமைப்பு (Open system)

பொருண்மை மற்றும் ஆற்றல் ஆகிய இரண்டையும் சூழலுடன் பரிமாற்றிக் கொள்ள வல்ல அமைப்பு திறந்த அமைப்பு ஆகும். ஒரு திறந்த முகவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட நீர் ஆவியாக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். நீராவி (பொருண்மை) சூழலுக்குச் செல்லும். மேலும் ஆவியாவதற்கு தேவைப்படும் வெப்பத்தை (ஆற்றலை) அமைப்பு சூழலிருந்து எடுத்துக் கொள்கிறது. ஆக இது ஒரு திறந்த அமைப்பாகும்.

## வெப்ப இயக்கவியல் செயல்முறைகள் (Thermodynamic process)

அமைப்பொன்று ஒரு நிலையினின்று மற்றொரு நிலைக்கு மாறும் வகையில் நிகழ்த்தப்பெறும் நடவடிக்கையே செயல்முறை எனப்படுகிறது.

### 1. சுற்றுச் செயல்முறை : (Cyclic processes)

அமைப்பொன்று வரிசையான பல மாற்றங்களை முடித்துக் கொண்டு மீண்டும் அதன் துவக்க நிலைக்கே திரும்புமாயின் அது ஒரு சுற்றினை முடித்துவிட்டதெனக் கூறப்படுகிறது. இத்தகைய செயல்முறையே சுற்றுச் செயல்முறை எனப்படுகிறது.

### 2. மீளும் செயல்முறை : (Reversible processes)

செலுத்து விசை (driving force) எதிர்க்கும் விசையை (Opposing force) விட மீ நுண்ணளவு கூடுதலாக (infinitesimally greater) இருக்கும் வகையில் மீ நுண்ணளவு மெதுவாக (Infinitesimally slowly) நிகழ்த்தப்படும் செயல் முறை வெப்ப இயக்கவியல் நோக்கில் மீளும் செயல்முறை ஆகும்.

## வெப்ப இயக்கவியல் நோக்கில் மீளும் செயல் முறைகளுக்கான நிபந்தனைகள்

1. ஒரு செயல்முறையின் இடையிலுள்ள ஒவ்வொரு படி நிலையிலும் (stage) சமநிலை இருக்க வேண்டும்.
2. அச்செயல் முறை இரு திசைகளிலும் நிகழவல்லதாக இருக்க வேண்டும்.
3. செயல்முறை மீ நுண்ணளவு மெதுவாக நிகழ வேண்டும்.
4. சூழலில் எந்தவொரு நிரந்தரமான விளைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் செயல்முறையின் துவக்க நிலை மீண்டும் அடையத் தக்கதாக இருக்க வேண்டும்.

### 3. மீளாச் செயல்முறைகள் (Irreversible process)

மீ நுண்ணளவு மெதுவாக நிகழ்த்தப் பெறாத செயல்முறை ஒரு மீளாச் செயல்முறை ஆகும்.

மீளும் மற்றும் மீளாச் செயல்முறைகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

மீளும் செயல்முறைகள்	மீளாச் செயல்முறைகள்
1. பல சம நிலைகளை இடையில் வரிசையாகக் கொண்ட ஒரு மெதுவான செயல்முறை.	அளவிடத்தக்க அளவில் வேகத்தைக் கொண்ட செயல்முறை
2. செலுத்து விசை எதிர்க்கும் விசையை விட மீ நுண்ணளவே கூடுதலாக இருக்கும்.	பொதுவாக செலுத்து விசை எதிர்க்கும் விசையை விடக் கணிசமான அளவிற்குக் கூடுதலாக இருக்கும்.
3. இரு திசைகளிலும் நிகழும்.	ஒரே திசையில் முற்செல்லும்,
4. செய்யப்பட்ட வேலை அதிகமாக இருக்கும்.	செய்யப்பட்ட வேலை குறைவாக இருக்கும்.
5. சூழலில் எந்த ஒரு நிரந்தர விளைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் துவக்க நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டு வரலாம்.	சூழலில் எந்த ஒரு நிரந்தர விளைவையும் ஏற்படுத்தா வண்ணம் துவக்க நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டு வர இயலாது.

### இயற்கையான செயல்முறைகள் அனைத்தும் மீளாச் செயல்முறைகளே.

ஏனெனில் உண்மையான வெப்ப இயக்க இயல் நோக்கில் ஒரு மீளாச் செயல் முறையைச் செயலுருவாக்கிக் காண இயலாது. ஏனெனில் அதற்கு முடிவிலா நேரம் பிடிக்கும். வெப்ப இயக்கவியல் மீளும் தன்மைக்கான நிபந்தனைகள் செயல்படுத்த இயலாதவையாகும். எனவே அனைத்து இயற்கைச் செயல்முறைகளும் மீளாச் செயல்முறைகளே எனக் கருதப்படுகின்றன.

### 1. வெப்பநிலை மாறா முறை (Isothermal process)

முறையினுடைய ஒவ்வொரு படியிலும் அமைப்பின் வெப்பநிலை மாறாமல் இருக்குமேயானல் அந்த முறை வெப்பநிலை மாறா முறை எனப்படும்.

நாம் ஒரு முறையை அதாவது ஒரு வேதி வினையை ஒரு காப்பிடப்பட்ட கலனில் நிகழ்த்துவதாகக் கொள்வோம். அதாவது அமைப்பு சூழலுடன் வெப்ப சமநிலையில் உள்ளது. முறை வெப்பம் உமிழ்வதனால், முறையின்போது வெப்ப வெளிவிடப்படுகிறது. உடனுக்குடன் இந்த வெப்பம் சூழலுக்கு கொடுக்கப்படுகிறது ஆகவே அமைப்பினுடைய வெப்பநிலை மாறாமல் உள்ளது. மாறாக, வினை வெப்பம் உட்கவர்வதனால், தேவையான வெப்பம் உடனுக்குடன் சூழலிருந்து உறிஞ்சப்படுகிறது. இப்போதும் அமைப்பினுடைய வெப்பநிலை மாறாமலே உள்ளது. இவ்வகை அமைப்பே வெப்பநிலை மாறா அமைப்பு என்றும் இந்த முறை வெப்ப நிலை மாறா முறை என்றும் கூறப்படுகிறது.

## 2. வெப்பம் மாறா முறை (adiabatic process)

ஒரு முறையின் எந்த ஒரு படியிலும் வெப்பம் உட்செல்லாமலோ அல்லது வெளியேறாமலோ இருக்குமானால் அந்த முறை வெப்பம் மாறா முறை எனப்படும். நாம் ஒரு முறையை அதாவது ஒரு வேதி வினையை ஒரு காப்பிடப்பட்ட கலனில் நிகழ்த்துவதாகக் கொள்வோம். இந்த முறையில் சூழலிலிருந்து கலனுக்கோ அல்லது கலனிலிருந்து சூழலுக்கோ வெப்பம் செல்ல முடியாது. முறை, வெப்பம் உமிழ்வதனால், வெளிவிடப்படும் வெப்பம் அமைப்பின் உள்ளேயே இருக்கிறது. இதனால் அமைப்பின் வெப்பநிலை உயருகிறது. மாறாக, முறை, வெப்பம் உட்கவர்வதனால், தேவையான வெப்பத்தை அது அமைப்பிலிருந்தே எடுத்துக் கொள்கிறது. இதனால் அமைப்பின் வெப்பநிலை தாழ்கிறது. இவ்வகை அமைப்பு வெப்பம் மாறா அமைப்பு என்றும் இந்த முறை, வெப்பம் மாறா முறை என்றும் கூறப்படுகிறது.

## வெப்ப இயக்கவியல் சார்புகள் (Thermodynamic functions)

நிலை மற்றும் வழிச் சார்புகள் (State and path function)

ஒரு அமைப்பின் துவக்க நிலை மற்றும் இறுதிநிலை ஆகியவையை மட்டும் பொருத்து மாறிகளின் மதிப்பு அமையுமானால் அவை நிலைச்சார்புகள் எனப்படுகின்றன. துவக்க நிலையிலிருந்து இறுதி நிலைக்கு எவ்வழியில் இந்த மாற்றம் நிகழ்கிறது என்பதைப் பொருத்து இவற்றின் மதிப்பு அமைவதில்லை.

- (எ.கா.)
1. உள்ளூறை ஆற்றல் (E)
  2. என்ட்ரோப்பி (S)
  3. வேலைச்சார்பு (A)
  4. என்த்தால்பி (H)
  5. கட்டிலா ஆற்றல் (G)

வழிச்சார்புகள் என்பவை, ஒரு மாற்றம் எவ்வழியில் நிகழ்கிறது. என்பதைப் பொருத்து அமையும் பண்புகள் ஆகும். (எ.கா) உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பம் (Q), செய்யப்பட்ட வேலை (W).

**வெப்ப இயக்கவியலின் பூஜ்ய விதி (Zeroeth law of thermodynamics)**

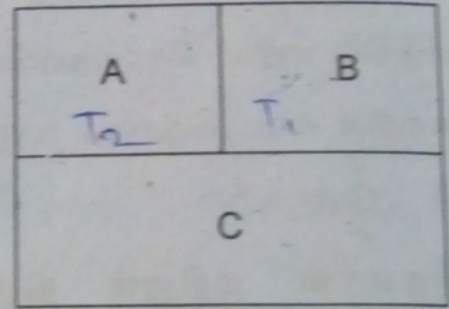
பூஜ்ய விதியானது வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி வெளியிடப்பட்ட பின்பே வகுக்கப்பட்டதாகும். எனினும் இவ்விதியின் அடிப்படை முக்கியத்துவத்தை கருதி பூஜ்ய விதி என அழைக்கப்படுகிறது.

**கூற்று :**

A, B என்ற இரு அமைப்புகள் வெப்பச் சமநிலையில் இருந்து, மூன்றாவது அமைப்பு C -யுடன் அவை தொடர்பு கொண்டிருந்தால், வெப்பச் சமநிலையை C-யும் எய்தும்.

விளக்கம் :

இரண்டு பொருள்கள் A, B யைக் கருதுவோம். இதில் A உயர்ந்த வெப்பநிலை  $T_2$  எனவும், B குறைவான வெப்பநிலை  $T_1$  எனவும் இருப்பதாக கொள்வோம். இவ்விரு பொருள்களை இணைத்து வைத்திருக்கும் போது உயர் வெப்பநிலையிலிருந்து குறைவான வெப்பநிலையை நோக்கி வெப்பம் கடத்தப்படுகிறது. இந்த நிகழ்ச்சி, இரு பொருள்களும் ஒரே வெப்பநிலையை எய்தும் வரை நிகழ்கிறது.



A, B என்ற பொருள்களை C -யுடன் வெப்பத் தொடர்பு வைத்திருக்கச் செய்வோம். அதே தருணத்தில் A மற்றும் B க்கு இடையிலான தொடர்பு இல்லையெனவும் கருதுவோம். சிறிது கால அவகாசத்திற்குப் பின் A-யும், C-யும் வெப்பசமநிலையை எய்தும் B-யும், C-யும் வெப்பச் சமநிலையை எய்தும், A-யும், B-யும் வெப்ப நேரிடத் தொடர்பு வைத்திராத போதிலும், இப்போது அவைகளுக்கு இடையிலும் வெப்பச் சமநிலை இருக்கும்.

பயன்கள் :

பூஜ்ய விதியின் அடிப்படையில் தான் வெப்ப நிலைமானிகள் உருவாக்கப்பட்டு பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதலாம் விதி  
ஆற்றலின் பல்வேறு வகைகள்

1. **இயக்க ஆற்றல்** : ஒரு பொருள் நகருவதன் காரணமாகப் பெற்றுள்ள ஆற்றல் இயக்க ஆற்றல் எனப்படும்.

2. **நிலை ஆற்றல்** : ஒரு பொருள் ஒரு புலத்தில் அமைந்துள்ள இடத்தின் காரணமாகப் பெற்றுள்ள ஆற்றல் நிலை ஆற்றல் எனப்படும் (எ.கா) தரைமட்டத்தை விட உயரமான இடத்தில் உள்ள ஒரு கிரிக்கெட்டுப் பந்து, மின்புலம் ஒன்றிலுள்ள, மின் சுமை உள்ள துகள்.

3. **வேதி ஆற்றல்** : எலக்ட்ரான் இடையீடுகள் (வேதிப் பிணைப்புகள்) காரணமாக ஒரு சேர்மம் பெற்றிருக்கக்கூடிய ஆற்றல் வேதி ஆற்றல் எனப்படுகிறது.

4. **அணுக்கரு ஆற்றல்** : ஒரு அணு அதன் அணுக்கருவின் அமைப்பின் காரணமாகப் பெற்றிருக்கக்கூடிய ஆற்றல் அணுக்கரு ஆற்றல் எனப்படும்.

5. **மின் ஆற்றல்**

6. **எந்திர ஆற்றல்**

## வெப்ப இயக்க இயலின் முதலாம் விதி (First law of Thermodynamics)

### கூற்று (statement)

1. குறிப்பிட்ட நிலையில் உள்ள ஒரு அமைப்பின் ஆற்றல் மாறாத மதிப்புக் கொண்டது. அதன் மதிப்பு அந்த அமைப்பு உருவான முறை, குறிப்பிட்ட நிலையை அது அடைந்த முறை ஆகியவற்றைப் பொருத்ததல்ல.

அல்லது

2. ஒரு வகையான ஆற்றல் மற்றொரு வகையான ஆற்றலாக மாற்றமடையலாம். தனிமைப்படுத்தப்பட்ட அமைப்பு ஒன்றின் மொத்த ஆற்றல் எப்போதுமே மாறாத மதிப்புக் கொண்டிருக்கும்.

அல்லது

3. ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகையாக மாற்ற முடிந்த போதிலும், ஆற்றலை அச்சுவோ, அழிக்கவோ முடியாது.

அல்லது

4. ஒரு வகை ஆற்றல் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு உருவாகும் போது மற்றொரு வகை (பிற வகைகள்) ஆற்றல் அதே அளவிற்குப் பயன்படுத்தப்பட்டிருக்கும்.

அல்லது

5. சமன்பாடு வடிவில் முதல் விதி வருமாறு :

$$dE = q - w \text{ அல்லது } \Delta E = Q - W$$

அதாவது  $dE = q - PdV$  அல்லது  $\Delta E = Q - P\Delta V$

### உள்ளுறை ஆற்றல் (E) (Internal Energy)

ஒவ்வொரு பொருளும் உள்ளுறை ஆற்றல் எனப்படும் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கின்றது. இது E எனக் குறிப்பிடப்படுகிறது. ஒரு பொருளின் உள்ளுறை ஆற்றல் என்பது அதன் மூலக்கூறு அமைப்பு, அதன் மூலக்கூறுகளின் இயக்கம் ஆகியவற்றின் காரணமாக ஏற்படுவதாகும். இக்காரணிகள் அளிக்கும் பங்கு முறையே உள்ளுறை நிலையாற்றல் மற்றும் உள்ளுறை இயக்க ஆற்றல் எனப்படுகின்றன. ஆக உள்ளுறை ஆற்றல் = உள்ளுறை நிலை ஆற்றல் + உள்ளுறை இயக்க ஆற்றல்

வெப்பநிலை, கன அளவு, அழுத்தம் மற்றும் வேதி இயைபு ஆகியவற்றைப் பொருத்து ஒரு அமைப்பின் உள்ளுறை ஆற்றல் மாறுபடும். ஒரு அமைப்பின் உள்ளுறை ஆற்றலின் தனி மதிப்பை நிர்ணயிக்க இயலாது. ஆனால் வெப்பநிலை, கன அளவு, அழுத்தம் மற்றும் இயைபு ஆகியவை மாறும்போது, ஒரு அமைப்பின்



உள்ளூறை ஆற்றில் ஏற்படும் மாற்றத்தை, அதாவது  $\Delta E$  ஐச் சோதனை மூலம் அளவிடலாம்.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

இங்கு  $E_1$  மற்றும்  $E_2$  ஆகியவை முறையே அமைப்பின் துவக்க நிலை மற்றும் இறுதி நிலை ஆகியவற்றில் உள்ள உள்ளூறை ஆற்றல்கள் ஆகும். ஒரு அமைப்பின் உள்ளூறை ஆற்றல் மாற்றம் அமைப்பின் துவக்கநிலை மற்றும் இறுதி நிலை ஆகியவற்றை மட்டுமே பொருத்தது. அது, அம்மாற்றம் நிகழ்ந்தவழி அல்லது முறையேப் பொருத்தல்ல. அதாவது அது ஒரு நிலைச்சார்பு (state function) ஆகும்.

வெப்ப இயக்க இயல் முதல் விதியின் படி

$$\Delta E = Q - W$$

இங்கு  $\Delta E$  என்பது அமைப்பின் உள்ளூறை ஆற்றல் மாற்றம்,  $Q$  என்பது அமைப்பு எடுத்துக்கொள்ளும் வெப்பத்தின் அளவு மற்றும்  $W$  என்பது அமைப்பு செய்த வேலையின் அளவு.

$W$  என்பது ஒரு வாயுவினால் செய்யப்பட்ட அழுத்த - கனஅளவு வேலையாயின் (Pressure - Volume Work) அப்போது,  $\Delta E = Q - P\Delta V$

என்தால்ப்பி அல்லது வெப்ப உள்ளடக்கம் - H - என்தால்பி  
(Enthalpy or Heat content)

வேதியியலில் பொதுவாக, செயல்முறைகள் திறந்த பாத்திரத்திலேயே அதாவது மாறாத அழுத்தத்தில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியிலிருந்து

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - P\Delta V \\ \text{அல்லது } E_2 - E_1 &= Q - P(V_2 - V_1) \\ &= Q - PV_2 + PV_1 \\ \text{அதாவது } Q - PV_2 + PV_1 &= E_2 - E_1 \\ \therefore Q &= E_2 + PV_2 - E_1 - PV_1 \\ &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \end{aligned}$$

மேற்கூறப்பட்ட சமன்பாட்டின் வலது புறமுள்ள பண்புகள் அமைப்பின் நிலைச்சார்புகள் ஆகும். எனவே என்தால்ப்பி எனப்படும் ஒரு புதிய நிலைச்சார்பு பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$\begin{aligned} H &= E + PV \\ \therefore Q &= H_2 - H_1 = \Delta H_p \end{aligned}$$

எனவே மாறாத அழுத்தத்தில் என்தால்ப்பி மாற்றம்,  $\Delta H_p$  என்பது, ஒரு செயல் முறையில், ஒரு அமைப்பினால், மாறாத அழுத்தத்தில் உறிஞ்சிக் கொள்ளப்படும் வெப்பத்திற்கு சமம்.

இவ்வாறாக ஒரு அமைப்பின் என்தால்ப்பி ஒரு நிலைச்சார்பாகும்.  $E$  ஐ போன்றே இதுவும் P.V.T மற்றும் செறிவைப் பொருத்து மாறுபடும். ஒரு அமைப்பின் தனி என்தால்ப்பியை நிர்ணயிக்க இயலாது. ஆனால் ஒரு அமைப்பின் மாறிகளில் (variables) எதேனும் ஒன்றில் மாற்றம் ஏற்படும்போது உடன் நிகழும் என்தால்ப்பி

மாற்றத்தை,  $\Delta H$  அளவிடலாம்.  $\Delta H$ -க்கும்  $\Delta E$ -க்கும் இடையே உள்ள தொடர்பு வருமாறு :

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

மாறாத அழுத்தத்தில், ஏற்படும் சிறிய மாற்றங்களுக்கு,

$$dH = dE + PdV$$

**E-யும் H-ம் வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளே எனக்காட்டுதல்**

$\Delta E = Q - P\Delta V$  எனக் கண்டோம், மாறாத

கன அளவில்  $\Delta V = 0$

$$\therefore \Delta E_V = Q_V$$

எனவே மாறாத கன அளவில் உள்ளூறை ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றம்  $\Delta E_V$ , மாறாத கன அளவில் ஒரு மாற்றம் ஏற்படும்போது ஒரு அமைப்பு உறிஞ்சிக்கொள்ளும் வெப்பத்திற்கு,  $Q_V$  க்குச் சமமாகும்.

மாறாத அழுத்தத்தில் என்த்தால்ப்பியில் ஏற்படும் மாற்றம்  $\Delta H_P$  மாறாத அழுத்தத்தில் ஒரு மாற்றம் ஏற்படும்போது ஒரு அமைப்பு உறிஞ்சிக்கொள்ளும் வெப்பத்திற்கு,  $Q_P$  க்குச் சமமெனவும் கண்டோம்.

இவ்வாறாக Eயும் Hம் வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளாகும்.]

வெப்பநிலை மாறா மாற்றங்களின் போது நல்லியல்பு வாயுக்களால் செய்யப்படும் வேலை (Isothermal process)

வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியின்படி,  $\Delta E = Q - W$

வெப்பநிலை மாறாச் செயல்முறைக்கு  $\Delta E = 0$

$$\therefore Q = W$$

அதாவது, வெப்பநிலை மாறாச் செயல்முறையில் உறிஞ்சப்பட்ட

வெப்பம் = செய்யப்பட்ட வேலை

Q அல்லது W-ன் எண்மதிப்பு, செயல்முறை மீளும் வகையில் நிகழ்த்தப்பெறுகிறது அல்லது மீளா வகையில் நிகழ்த்தப் பெறுகிறது என்பதைப் பொருத்து அமையும்.

ஒரு நல்லியல்பு வாயு வெப்பநிலைமாறா மீள் விரிதலின்போது செய்யும் வேலை

கோர்வைகள் :  $W = 2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1}$

அல்லது  $W = 2.303 n RT \log \frac{P_1}{P_2}$

ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயுவிற்கு

$n=1$   $W = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1}$

அல்லது  $W = 2.303 RT \log \frac{P_1}{P_2}$

வருவதால் :

வெப்பநிலைமாறா விரிதல் மீளும் வழியில் நிகழ்த்தப்படும் போது செய்யப்படும் வேலை பின்வருமாறு இருக்கும்.

$$W = P_{OP} dV$$

மீளும் விரிதல் ஒன்றிற்கு

$$P_{OP} = P$$

$$\therefore W = PdV$$

n மோல்கள் நல்லியல்பு வாயு எடுத்துக் கொள்ளப்படுமாயின்

$P = \frac{nRT}{V}$  P-யின் இம்மதிப்பை மேலே உள்ள சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்ய,

$$W = \frac{nRT}{V} dV$$

இச்சமன்பாட்டைத் தொகையிட்டால், ஒரு நல்லியல்பு வாயு மீளும் வெப்பநிலை மாறா விரிதலுக்கு உள்ளாகும் போது பெறப்படும் முற்றான அளவு வேலையின் மதிப்பு கிடைக்கிறது.

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$[L = \log 2.303]$$

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

V-ஐ RT/P ஆல், பதிலீடு செய்ய ஒரு நல்லியல்பு வாயு மீளும் வெப்பநிலை மாறா விரிதலுக்கு உள்ளாகும்போது செய்யப்படும் வேலைக்கான பின்வரும் கோர்வை கிடைக்கிறது.

$$W = 2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

வெப்பமாறா மாற்றங்களின்போது நல்லியல்பு வாயுக்கள் செய்யும் வேலை

வெப்பமாறாச் செயல்முறையில் வெப்பம் உறிஞ்சப்படுவதுமில்லை. உமிழப்படுவதுமில்லையாதலால்  $Q = 0$

வெப்ப இயக்கவியல் முதல் விதியிலிருந்து

$$\Delta E = Q - W \quad ; \quad Q = 0$$

எனவே  $\Delta E = -W$  ; அல்லது  $W = -\Delta E$

$$\Delta E = C_V \Delta T \text{ என்று தெரியும்} \quad (15)$$

$$\therefore W = -\Delta E = -C_V \Delta T \quad (16)$$

சமன்பாடுகள் (15), (16) மற்றும் (26)-லிருந்து. ஒரு வெப்பமாறா மாற்றத்தில் /

$\Delta E$ ,  $\Delta H$  மற்றும்  $W$  ஆகியவை  $\Delta T$ -யின் எண் மதிப்பைப் பொருத்தவை என்பது தெளிவாகிறது.  $\Delta T$  செயல்முறையின் இறுதி வெப்ப நிலையைப் பொருத்தது. இறுதி வெப்பநிலை, செயல்முறை மீள் வழியில் நிகழ்த்தப்படுகிறதா அல்லது மீள் வழியில் நிகழ்த்தப்படுகிறதா என்பதைப் பொருத்தது. ஆக  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  மற்றும்  $W$  ஆகியவற்றின் எண் மதிப்புகள் செயல் முறையின் தன்மையைப் பொருத்து மாறுபடையாகும்.

ஒரு நல்லியல்பு வாயு வெப்பமாறா, மீள் விரிதலின் போது செய்யும் வேலை

கோர்வை :

$$W = C_V(T_1 - T_2)$$

வருவித்தல் : முதல் விதியிலிருந்து

$$dE = q - W \quad (17)$$

$$\therefore q = dE + W$$

$$E = f(T, V) \text{ என்பது தெரியும்}$$

$$\therefore dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (18)$$

$$\text{மற்றும் } W = PdV \quad (19)$$

(18) மற்றும் (19)-ஐ (17)-ல் பதிலீடு செய்ய

$$q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad (20)$$

வெப்பமாறாச் செயல்முறையில்  $q = 0$ , நல்லியல்பு வாயு ஒன்றிற்கு

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

$$\text{வரையறையின்படி} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$$

இம்மதிப்புகளை (20)-ல் பதிலீடு செய்யக் கிடைப்பது

$$0 = C_V dT + 0 + PdV$$

$$\text{அதாவது, } PdV = -C_V dT$$

வெப்ப மாறா விரிதலின்போது செய்யப்படும் வேலை =  $PdV$

$$\text{அதாவது } W = \int PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$= -C_V(T_2 - T_1); = C_V(T_1 - T_2)$$

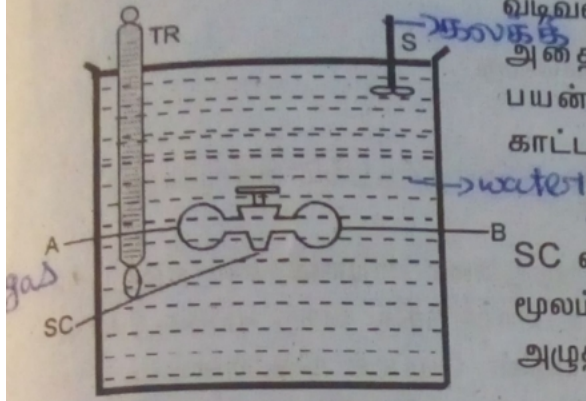
### ஐல விதி (Joule's Law)

விதி : ஒரு வாயுவின் ஆற்றல் வெப்பநிலையின் சார்பாக மட்டுமே இருக்கும். அது அதன் கன அளவைப் பொருத்து இராது இவ்விதியைக் கணித வடிவில் பின்வருமாறு தரலாம்.

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

$(\partial E/\partial V)_T$  ஐ அளவிடல் - ஐலின் சோதனை :

எளிதில் அளவிடக் கூடிய பண்புகளின் மூலம்  $(\partial E/\partial V)_T$  ஐ அளவிடல் என்பது அவ்வளவு எளிதல்ல வாயுக்களைப் பொருத்த அளவில், கொள்கையாவில், ஐலின்



வடிவமைத்த ஒரு சோதனை உபகரண மூலம் அதை அளவிடலாம். இதற்காகப் பயன்படுத்தப்படும் உபகரணம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

A மற்றும் B ஆகிய இரு கொள்கலன்கள் SC என்னும் அடைப்பான் கொண்ட குழாய் மூலம் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. Aயில் P என்னும் அழுத்தத்தில் ஒரு வாயு நிரப்பப்பட்டுள்ளது. B

வெறுமையாக்கப்படுகிறது. உபகரணம் பெரிய நீர்த்தொட்டியொன்றில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டு அதிலுள்ள நீரின் வெப்பநிலையாகிய T ஐ அடையுமாறு விடப்படுகிறது. இந்த வெப்பநிலை TR என்னும் வெப்ப நிலைமானி மூலம் அளவிடப்படுகிறது. வெப்பச் சமநிலை அடைவதை விரைவுபடுத்த நீர் படு சுறுசுறுப்பாகக் கலக்கப்படுகிறது. விரும்பிய சமநிலை அடையப்பட்டவுடன் அடைப்பான் திறக்கப்படுகிறது. வாயு விரிவடைந்து A மற்றும் B ஆகிய கொள்கலன்களைச் சீராக நிரப்புகிறது. தொட்டியில் உள்ள நீருடன் அமைப்பு சமநிலை அடையுமாறு விடப்படுகிறது. நீரின் வெப்ப நிலை இப்போது குறிக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு சோதனை நிகழ்த்தியபோது அடைப்பானைத் திறப்பதற்கு முன்பும், திறந்த பின்பும் வெப்ப நிலையில் எவ்வித மாற்றமுமில்லை என்று ஜூல் கண்டறித்தார்.

இச்சோதனைக்கான விளக்கம் : A யிலுள்ள வாயு பூஜ்ய அழுத்தத்திற்கு எதிராக விரிவடைகிறது. எனவே வேலை ஏதும் செய்யப்படவில்லை. அதாவது  $W = 0$ . இதுவே வாயுவின் எதிர்ப்பற்ற (கட்டிலா) விரிதல் எனப்படுகிறது. முதல் விதியின்படி,

$$dE = q - W \text{ என்பதையறிவோம்}$$

$$W = 0 \text{ என்பதால்}$$

$$dE = q$$

சூழ்நிலையின் (நீரின்) வெப்பநிலையில் மாற்றமேதும் நிகழவில்லை என்பதால்  $q = 0$ . எனவே  $dE = 0$ .

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (34)$$

என்பதை நாமறிவோம். அமைப்பும் நீரும் சமநிலையில் உள்ளமையால், அமைப்பின் வெப்பநிலையிலும் மாற்றமேதும் இருக்காது எனவே (34)

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

$$dV \neq 0, \text{ என்பதால்}$$

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

இதன் பொருள் ஆற்றல் கன அளவைப் பொருத்ததல்ல என்பதாகும்.  
குறைபாடுகள்

உண்மை வாயுகளுக்கு ஜூல் விதி அத்துணை சரியானதல்ல என ஜூல் தாம்ஸன் சோதனை காட்டியது. ஜூலின் உபகரணத்தில் தொட்டியின் வெப்பக் கொள்ளளவு மிக மிக அதிகமாகவும் வாயுவின் வெப்பக் கொள்ளளவு மிகக் குறைவாகவும் இருப்பதால் விரிதலின் விளைவு அளவிட இயலாத அளவிற்குக் குறைவாக ஆகி விடுகிறது. உண்மை வாயுக்களுக்கு  $(\partial E / \partial V)_T$  யின் மதிப்பு மிகக்குறைவாகவும் பொதுவாக நேர்க்குறியுடனும் இருக்கும். நல்லியல்பு வாயு மிகச் சரியாக ஜூலின் விதிக்குக் கீழ்படிந்து நடக்கும்.

ஜூல் தாம்ஸன் விளைவு (Joule - Thomson effect)

வரையறை : (அ) அண்ட்ரூஸ் மாறா எதயல் முறை  
உயர் அழுத்தப்பகுதியிலிருந்து தாழ் அழுத்தப் பகுதியொன்றிற்கு ஒரு வாயுவை வெப்பமாறா முறையில் விரிவடையச் செய்யும் போது அதன் வெப்பநிலை மாறுகிறது. இத்தோற்றப்பாடு ஜூல் தாம்ஸன் விளைவு எனப்படுகிறது.

விளக்கம் :

உயர் அழுத்தத்திலுள்ள ஒரு வாயுவை நுண் துளைகளுள்ள ஒரு அடைப்பின் மூலம் வெற்றிடத்திற்கோ அல்லது தாழ் அழுத்த பகுதி ஒன்றிற்கோ, வெப்பமாறா நிபந்தனைகளில் விரிவடையும்படிச் செய்தால் அவ்வாயுவின் வெப்பநிலை கணிசமாக மாறுகிறது. ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹீலியம் தவிர ஏனைய வாயுக்கள் அனைத்தும் ஜூல் தாம்ஸன் விளைவிற்குட்படுத்தப்படும்போது குளிர்விக்கப்படுகின்றன. இதே நிபந்தனைகளில் ஹீலியமும் ஹைட்ரஜனும் சூடுபடுத்தப்படுகின்றன.

பயன்பாடு :

வாயுக்களை நீர்மமாக்க ஜூல் தாம்ஸன் விளைவு பயனுடையதாக உள்ளது. ஒரு வாயு அதன் கொதிநிலைக்குக் கீழ் குளிர்விக்கப்படும்போது அது நீர்மமாகிறது. அல்லது ஒரு வாயு அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழ் குளிர்விக்கப்பட்டுப் பின்னர் அழுத்தப்பட்டால் அது நீர்மமாகிறது.

மேலே குறிப்பிட்ட இரு முறைகளிலுமே வாயு குளிர்விக்கப்பட வேண்டும். இதற்கு ஜூல் - தாம்ஸன் விளைவு பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீர்மமாக்கப்பட வேண்டிய வாயு ஒரு உயர் அழுத்தப் பகுதியிலிருந்து தாழ் அழுத்தப்பகுதி ஒன்றிற்கு ஒரு குழாய் முகப்பின் (nozzle) வழியாக விரிவடையுமாறு செய்யப்படுகிறது. அது குளிர்ந்து விடுகிறது. இத்தத்துவம் காற்றை நீர்மமாக்கும் லிண்ட் (Linde's) மற்றும் கிளாடு (Claude's) முறைகளில், பயன்படுத்தப்படுகிறது.



குறைபாடு :

வாயுவின் துவக்க வெப்பநிலை அதன் திரும்பு வெப்பநிலையைவிடக் குறைவாக இருக்கும் போதுதான் ஜில்-தாம்ஸன் விளைவைப் பயன்படுத்தமுடியும்.

திரும்பு வெப்பநிலை (Inversion Temperature)  
வரையறை :

எந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ் ஜில்-தாம்ஸன் விளைவு குளிர்விக்கும் விளைவாக இருக்குமோ அந்த வெப்ப நிலையே திரும்பு வெப்பநிலை எனப்படுகிறது.) *2 mark*

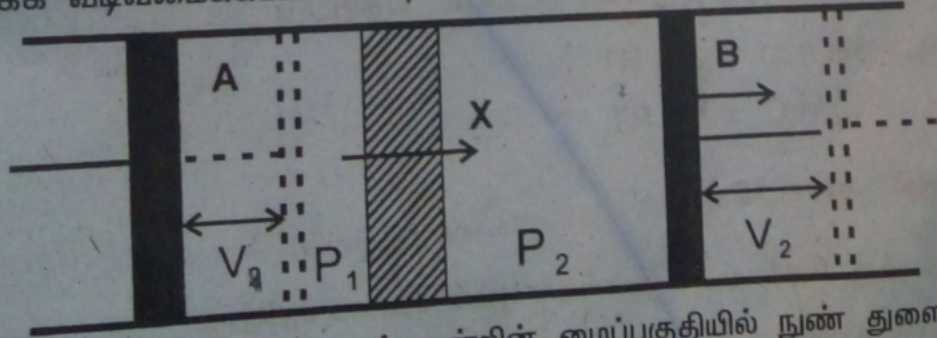
வெப்பமாறா விரிதலின்போது, எந்த வெப்பநிலைக்குக் கீழ் ஒரு வாயு குளிர்விக்கப்படுகிறதோ அந்த வெப்பநிலை அவ்வாயுவின் திரும்பு வெப்பநிலை அல்லது  $T_i = \frac{2\alpha}{\rho b}$  formula

எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கம் :

ஒரு வாயு ஜில் -தாம்ஸன் விளைவிற்கு உட்படுத்தப்படும்போது அது கணிசமாக குளிர்விக்கப்படுகிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜனும் ஹீலியமும் ஜில் - தாம்ஸன் விளைவிற்கு உட்படுத்தப்பட்ட போது அவை குளிர்விக்கப்படுவதற்குப் பதிலாகக் குடுபடுத்தப்பட்டன. ஆனால் மிகவும் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் இவ்வாயுக்களும் குளிர்விக்கப்பட்டன. எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் -  $80^{\circ}\text{C}$  க்குக் கீழும் ஹீலியம் -  $240^{\circ}\text{C}$  க்குக் கீழும் இவ்வாறு செயல்பட்டன. இவ்வாறாக ஒவ்வொரு வாயுவிற்கும், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை உள்ளது என்றும் இவ்வெப்பநிலைக்குக் கீழ் ஜில் - தாம்ஸன் விளைவு எப்போதுமே குளிர்விக்கும் விளைவாகவே இருக்கும் எனவும் காண்கிறோம். இவ்வெப்பநிலையே அவ்வாயுவின் திரும்பு வெப்பநிலை எனப்படுகிறது.

ஜில்-தாம்ஸன் சோதனை : *5m*

ஜில் மற்றும் தாம்ஸன் ஆகியோரால் ஒரு வாயு விரிவடையும்போது ஏற்படும் வெப்பநிலைத் தாழ்விற்கும் அழுத்தத் தாழ்விற்கும் இடையே உள்ள தொடர்பை வருவிக்க வடிவமைக்கப்பட்ட சோதனை பட வடிவில் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



வெப்பம் கடத்தாக குழாய் ஒன்றின் மைப்பகுதியில் நுண் துளைகளுள்ள அடைப்பான் X- பொருத்தப்பட்டு, அதன் இரு பக்கங்களிலும் இரு உந்து தண்டுகள் Aயும் Bயும் பொருத்தப்படுகின்றன. வெப்பமாறா நிபந்தனைகளை உறுதிசெய்யும் வண்ணம் குழாய் வெப்பக்காப்பு இடப்படுகிறது. A-க்கும் X-க்கும் இடையே

சோதனைக்குட்படுத்தப்பட்ட இருக்கும் வாயு நிரப்பப்படுகிறது. இதன் அழுத்தம்  $P_1$  ஆக இருக்கட்டும். இப்போது வாயு மெதுவாக அழுத்தப்பட்டு எதிர் பக்கத்திற்குச் செல்லுமாறு செய்யப்படுகிறது. கன அளவில் ஏற்படும் குறைவு  $V_1$  என்க. வாயு அடைப்பான் வழியே எதிர் பக்கத்திற்குச் சென்று உந்து தண்டு B-யை வலது புறம் தள்ளி விரிவடைகிறது. விரிவடைந்த கன அளவு  $V_2$  என்க. அடைப்பானுக்கும் B-க்கும் இடையில் உள்ள பகுதியில் அழுத்தம்  $P_2$  என்க.  $P_1, P_2$  ஐ விடக் குறைவு எனக்கொள்வோம்.

$$\begin{aligned} \text{A-யில் வாயுவின் மீது செய்யப்பட்ட வேலை} &= -P_1 V_1 \\ \text{B-யில் வாயு செய்த வேலை} &= P_2 V_2 \\ \therefore \text{வாயு செய்த மொத்த வேலை} &= P_2 V_2 - P_1 V_1 \end{aligned}$$

வாயுவின் இவ்விரிதல் வெப்பமாறா முறையில் நிகழ்ந்துள்ளது. அதாவது அமைப்பினுள் வெப்பம் புகவுமில்லை. அதிலிருந்து வெப்பம் வெளியேறவுமில்லை. எனவே வாயு தனது உள்ளூறை ஆற்றலைச் செலவிட்டு வேலையைச் செய்துள்ளது. அதாவது வாயுவின்  $E, E_1$ -லிருந்து  $E_2$ க்கு குறையும்.

$$\begin{aligned} \therefore P_2 V_2 - P_1 V_1 &= E_1 - E_2 \\ \text{அல்லது } E_2 + P_2 V_2 &= E_1 + P_1 V_1 \\ \text{நமக்கு } E + PV &= H \text{ என்பது தெரியும்} \\ \text{அதாவது } H_2 &= H_1, H_2 - H_1 = 0 \\ \therefore \text{அல்லது } \Delta H &= 0 \end{aligned}$$

அதாவது ஜூல் - தாம்ஸன் விரிவு என்பது என்த்தால்ப்பி மாறா (isenthalpic) செயல்முறையாகும். அதாவது, ஒரு உண்மை வாயுவின் வெப்பமாறா விரிவு மாறாத என்த்தால்ப்பியில் நிகழ்கிறது.

$\Delta H$  வெப்ப நிலையைச் சார்ந்திருத்தல் கிர்காப் (Kirchhoff's) சமன்பாடு : வெப்ப இயக்கவியல் முறையில் வருவித்தல் :

மாறாத அழுத்தத்தில் வினையின் வெப்பத்தை வினைபடு பொருள்கள் மற்றும் விளைபொருள்களின் மோலார் என்த்தால்ப்பிகளின் வாயிலாகக் குறிப்பிடலாம்.

$$\Delta H_P = H_P - H_R \quad \begin{array}{l} R - \text{Reactant} \\ P - \text{Product} \end{array}$$

இச்சமன்பாட்டை வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வகையிட

$$\left( \frac{d\Delta H_P}{dT} \right) = \frac{dH_P}{dT} - \frac{dH_R}{dT} \quad (16)$$

$$\text{இதில் } \frac{dH_P}{dT} = (C_P)_P \text{ என்பதும்}$$

$$\frac{dH_R}{dT} = (C_P)_R \text{ என்பதும் தெரியும்.}$$

இம் மதிப்புகளை (16) ல் பதிலீடு செய்ய

$$\text{இதில் } \frac{d\Delta H}{dT} = (C_P)_P - (C_P)_R$$

$$\boxed{\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P} \quad (17)$$

கிர்காப் சமன்பாட்டின் கணித வடும் (17) ஆகும். கிர்காப் சமன்பாட்டை மாற்றியமைக்க.

$$d\Delta H = \Delta C_P dT$$

இரு வெப்பநிலைகளுக்கிடையே தொகையிட

$$H_1 \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

வெப்பநிலை வேறுபாடு குறைவாக உள்ளபோது  $\Delta C_P$  மாறிலி எனலாம்.

$$\therefore \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

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

(18)

கிர்காப் சமன்பாட்டின் தொகையிடப்பட்ட வடிவம் (18) ஆகும். இது கிர்காப் சமன்பாட்டின் மற்றொரு கணித வடிவம் ஆகும்.

**கூற்று விளக்கம் :**

வினை நிகழ்த்தப்படும் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து ஒரு வினையின் வெப்பம் மாறுபடும் விகிதம் வினைபடு பொருட்கள் மற்றும் விளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் மோலார் வெப்பக் கொள்ளளவின் வேறுபாட்டிற்குச் சமம்.

**முக்கியத்துவம் :**

வினை நிகழ்த்தப்படும் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வினையின் வெப்பம் மாறுபடும். வெப்பநிலையுடன் வினையின் வெப்பம் எவ்வாறு தொடர்பு கொண்டுள்ளது என்பதை கிர்காப் சமன்பாடு தருகிறது. ஒரு வெப்ப நிலையில் ஒரு வினையின் வெப்பத்திலிருந்து மற்றொரு வெப்பநிலையில் அவ்வினையின் வெப்பத்தைக் கணக்கிட சமன்பாடு (18) பயனாகிறது. இக்கணக்கீட்டிற்கு  $\Delta C_p$  தெரிந்திருக்க வேண்டும். விளைபொருள்கள் மற்றும் வினைபடு பொருள்கள் ஆகியவற்றின் மொத்த மோலார் வெப்பக் கொள்ளளவுகளின் வேறுபாடே  $\Delta C_p$  ஆகும். முன்பே குறிப்பிட்டதுபோல் வெப்பநிலை வெறுபாடு குறைவாக இருப்பின் இச்செயல் முறைக் கையாளப்படவேண்டும். அவ்வாறு இல்லையெனில்  $C_p$  மதிப்புகளை T-யின் சார்பாக எழுதி அதன் பின்னர் தான் கிர்காப் சமன்பாட்டைத் தொகையிட வேண்டும்.