Thermodynamics Physics

Notes

Abhishek Bohare

a_bohare@icloud.com

typeset with LaTeX

[THERMODYNAMICS]

1.1. Kinetic Theory of matter
- Ideal Gas (7)
- Real Gas (6)
- Liquification of Gas (5)
- Transport Phenomena (7)

2.1. Thermodynamics
- Laws of Thermodynamics (8)
- Thermodynamic Relationship (10)
- Blackbody Radiation (7)

3.1. Statistical Physics
- Statistical Basics of Thermo (6)
- Some Universal Laws (9)
- Maxwellian distribution of speeds (4)
- Transition to quantum (6)

- Reference
  - B.B. Laud
    Introduction to statistical Mechanics
  - F Reif
    Statistical Physics
    [Mcgraw Hill]
  - K Haung
    Statistical Physics

1. THERMODYNAMICS

1. Thermodynamics

- System - निकाय
- Atmosphere or Surroundings - वातावरण
- Thermodynamic - ऊष्मागतिकी
- Equilibrium - साम्यावस्था
- Macroscopic - स्थूल
- Microscopic - सूक्ष्म

Question- system व Surronding से आप क्या समझते हैं?
Matter का वह भाग जो अपने आस-पास उपस्थित वातावरण से seprate हो, निकाय कहलाता है। कोई भी system अपने आस-पास उपस्थित object से प्रभावित रहता है तथा यह objects इस system के लिए वातावरण कहलाता है।

Question- Microscopic (Microproperties) व Macroproperties से आप क्या समझते हैं?

- Macroproperties- वह Properties जो system के वह गुण बताती है जिन्हें सीधे अनुभव किया जा सकता है। प्रयोगशाला में इन्हें direct Measure किया जा सकता है। यह Properties system की रचना पर निर्भर नहीं करते। जैसे- Pressure, Temprature, Volume आदि। यह Gas के लिए Macroproperties है।
- Microproperties- यह Properties system के आन्तरिक गुणों को बताती है। इनका Measurement Lab में सीधे नहीं किया जा सकता। इनके लिए प्रयोगों की आवश्यकता होती है। जैसे- Gas के Molecule का आकार, द्रव्यमान, ऊर्जा, वेग आदि।

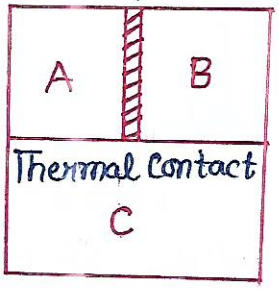
Question- Thermodynamics Equilibrium क्या है?
किसी system के लिए Thermodynamic Equilibrium तीन साम्यावस्थाओं का संयोग होता है।

1. Mechanical Equilibrium
2. Chemical Equilibrium
3. Thermal Equilibrium

यदि उपरोक्त में से एक या कोई दो Equilibrium अनुपस्थित हो तो system Thermodynamic Equilibrium में नहीं होता।

- Thermodynamic Co-ordinate- किसी Gasious system को study करने के लिए Pressure, Volume व temp. की सहायता ली जाती है तथा गैसीय system के लिए यह Thermodynamic Co-ordinate कहलाते है। System के लिए इनके पदों में लिखी गयी समी० को अवस्था समी० कहते है।

Question- Zeroth Law of Thermodynamics क्या है? → Thermal Isolation



दो separate Bodies की Thermal State को एक IIIrd Body की Help से जाँचा जाता है जबकि IIIrd Body की Heat Capacity शेष दो की तुलना में नगण्य हो। Zeroth Law के According यदि दो Bodies ऊष्मीय पृथक है तथा स्वतन्त्र रूप से एक IIIrd common Body के साथ साम्यावस्था में है तो यह दोनों Bodies भी परस्पर साम्यावस्था में होगी।

Question- Temp^r क्या है? Heat & Temp^r में क्या अन्तर है?

- Temperature- किसी भी Body का गर्म या ठण्डा स्पर्श की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है तथा किसी भी Body की Heatness व Coldness का माप Temp^r कहलाता है तथा अलग-2 Bodies को इनके आधार पर Hot या Cold में वर्गीकृत किया जाता है। माना A व B दो Bodies है जिसमें A का temp^r, B से High है। माना यह Bodies सम्पर्क में रखी जाती है तो कुछ समय बाद ज्ञात होता है कि दोनों की Thermal State समान है। अतः वह मात्रा जो temp में difference के कारण एक Body से दूसरी Body में transfer होती है; Heat कहलाती है। Heat का flow High temp से Low temp की ओर होता है।

- Work and Heat की Equivalance- जूल ने Work & Heat के बीच Relation ज्ञात करने के लिए बहुत सारे experiments किये तथा इनका आधार था कि जो Work करने पर Heat उत्पन्न होती है। यदि रुद्धोष्म परिस्थितियों में अलग-2 प्रकार से जो Work किया जाता है जिसमें Heat प्राप्त हो तो सभी मान प्राप्त होने पर ज्ञात हुआ कि होने वाला कार्य तथा प्राप्त हुआ Heat का Ratio constant रहता है तथा यह मान ऊष्मा का यांत्रिक तुल्यांक कहलाता है तथा यह मान J से show किया जाता है।

$$\frac{W}{Q} = J$$

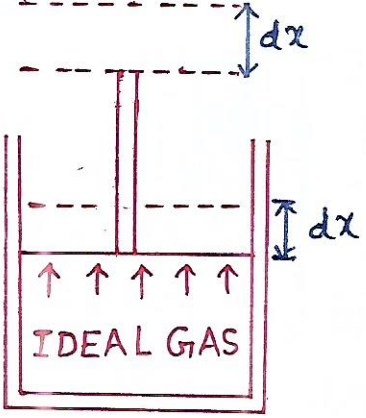
$$J = 4.186 \text{ J/Cal}$$

Question- External Work व Internal Work से आप क्या समझते है?

Work वह Process है जिसमें कोई भी Body एक स्थिति से विस्थापित होकर नई स्थिति प्राप्त करती है। जब Body में विस्थापन होता है तो कार्य या तो Body द्वारा अपने वातावरण के विरुद्ध होता है या वातावरण के द्वारा Body पर किया जाता है तथा इसे External Work कहते है।

यदि एक ही Body के 2 Parts द्वारा एक-दूसरे पर Work किया जाता है तो यह Body के लिए Internal Work कहलाता है।

Question- एक Thermodynamics System के कार्य के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए।



माना एक Thermodynamic System में Ideal Gas एक Cylinder में भरी है जिस पर Moving Piston लगा है तथा इसका Motion Frictionless है। माना Cylinder में Gas का Volume V है तथा इसका दाब P है। Piston को Free छोड़ने पर माना Piston में होने वाला विस्थापन dx है तब Gas द्वारा विस्थापन में होने वाला कार्य

$$F \cdot dx = dW$$

माना Piston के फलक का क्षेत्रफल A है तब बल

$$F = P \cdot A$$

अतः कार्य

$$dW = P(A\,dx)$$

But

$$A\,dx = dV \quad \text{i.e. सुक्ष्म आयतन है।}$$

इस प्रकार

$$dW = P\,dV$$

यदि Gas का Volume V_1 से V_2 तक Expend हो रहा है तो कुल कार्य का मान

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \quad \text{——— (1)}$$

यह Gas द्वारा Expension में किया गया कार्य है।

Question- Work Indicator Diagram को एक Thermodynamic System के लिए समझाइए।

हम एक Gaseous Condition करते हैं जिसकी उष्मीय अवस्था Pressure & Volume के पदों में दर्शाई गई है। माना यह state Initial से Final तक Gas का Volume परिवर्तित होता है तथा इन Points पर Pressure & Volume के मान क्रमशः (P_1, V_1) व (P_2, V_2) है। माना i से f तक Gas का Volume V_1 से बढ़कर V_2 तक होता है।
State i से f तक होने वाले परिवर्तन में Pressure तथा Volume की Values को note कर एक Graph पर बनाया जाता है तो यह एक Curve प्राप्त होता है। यह Graph PV Graph कहलाता है तथा इसमें होने वाला कार्य

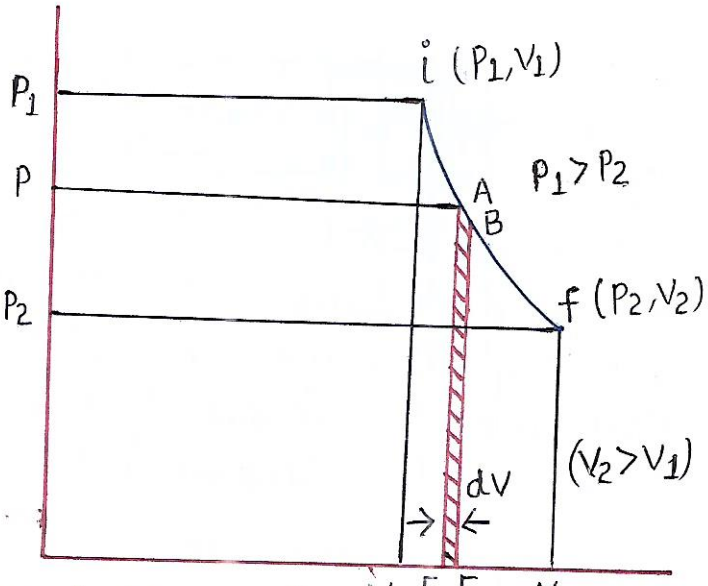
$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \quad \text{——— (1)}$$

माना Curve पर दो निकटतम बिंदु A तथा B है। जिन पर Pressure का मान लगभग समान है। माना यह P है तब माना dV चौड़ाई की एक पतली पट्टी है। इसमें होने वाला कार्य

$$dW = PdV \quad \text{——} (2)$$

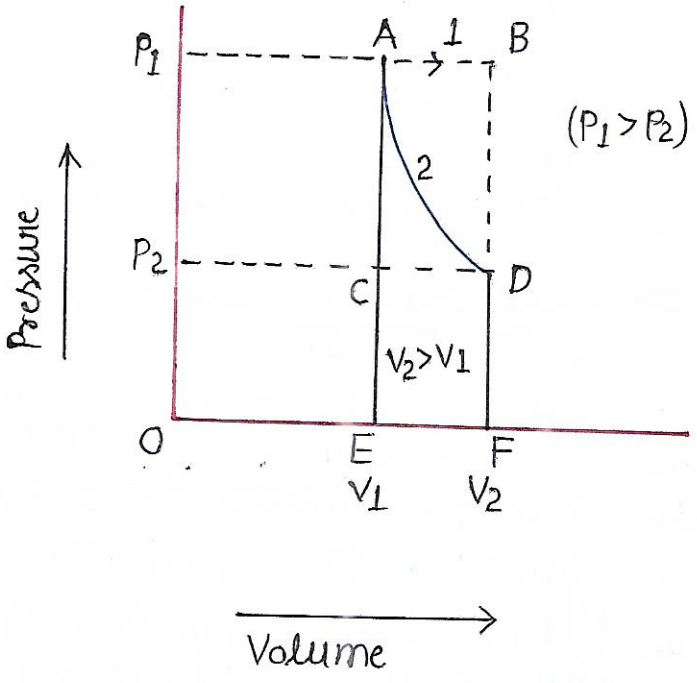
पुनः Graph पर पट्टी ABEF का

क्षेत्रफल $= PdV$ —— (3)



eqn (2) & (3) दर्शाती है कि चुनी गई strip के लिए कार्य का मान इसके क्षेत्रफल से ज्ञात होता है। अतः यदि Curve में बंद पूरे क्षे० को बहुत सारी पतली पट्टियों में devide कर दिया जाए तो प्रत्येक strip का क्षे० कार्य को show करेगा। इस प्रकार यह निष्कर्ष प्राप्त होता है कि Graph में Curve द्वारा बंद क्षे० वहां हो रहे कार्य का मापन है तथा इसे Work-Indicator Diagram कहते हैं।

Question- दर्शाइए कि Thermodynamic System के लिए दो Points के बीच होने वाला कार्य, उनके बीच चुने गए पथ पर depend करता है।



माना एक Thermodynamic System है जिसमें होने वाला परिवर्तन प्रारम्भिक बिंदु A से अंतिम बिंदु D तक दर्शाया गया है। माना Point A पर Pressure तथा Volume के मान क्रमशः P_1 तथा V_1 है तथा End Point पर P_2 व V_2 है। Point A तथा D के बीच बहुत सारे संभव Path है जिसमें

तीन संभव Path Figure में दर्शाए गए हैं। माना Point A से D तक के परिवर्तन के लिए पथ ABD consider करते हैं जिसमें Part A से B तक होने वाला कार्य

$$W_{AB} = P_1(V_2 - V_1)$$
$$W_{AB} = \text{Area}[ABEF]$$

इसी Path में B से D तक आयतन में होने वाला change zero है। अतः इस भाग में होने वाला कार्य

$$W_{BD} = 0$$

इस प्रकार Path ABD के लिए

$$W_{ABD} = W_{AB} + W_{BD}$$
$$W_{ABD} = P_1(V_2 - V_1) + 0$$
$$W_{ABD} = P_1(V_2 - V_1) = \text{Area}[ABEF] \quad \text{——— (1)}$$

अब Point A से D के बीच अन्य Path ACD Consider करते हैं। अतः इस Path में A से C तक $dV = 0$ है। इस प्रकार से इस भाग का कार्य

$$W_{AC} = 0$$

तथा Path के Part C से D तक कार्य

$$W_{CD} = P_2(V_2 - V_1) = \text{Area}[CDEF]$$
$$W_{ACD} = 0 + P_2(V_2 - V_1)$$
$$W_{ACD} = \text{Area CDEF} \quad \text{——— (2)}$$

इसी प्रकार से

$$W_{AD} = \text{Area ADEF} \quad \text{——— (3)}$$

उपरोक्त तीनों समी० में प्राप्त क्षे० अलग-अलग Path के लिए अलग-अलग हैं।

Question- Internal Energy क्या है?

बहुत सारे systems की specified Energy नहीं होती परन्तु इनमें कार्य करने की क्षमता होती है। इस प्रकार से प्रत्येक Thermodynamics System की वह Inherent Energy जिस कारण यह कार्य की क्षमता रखता है, Internal Energy कहलाती है।

(i) Internal Potential Energy

(ii) Internal Kinetic Energy

उदा० के लिए किसी बंद बर्तन में Hydrogen व Oxygen को बाहर से कोई Energy नहीं मिलती परन्तु यह Mixture विस्फोटक है जो कि इसकी Internal Energy के कारण है। कोई भी system बहुत सारे molecules से मिलकर बना होता है तथा इन molecules में इनकी Position तथा अंतर आण्विक बलों के कारण स्थितिज ऊर्जा होती है जो इनकी Internal Potential Energy कहलाती है।

इसी प्रकार Gas के molecules में इनकी motion के कारण Internal Ek होती है। अतः किसी system की Internal Energy इसके आण्विक रचना व molecules की

गति के कारण होती है।
इस प्रकार किसी system की total Internal energy

$$dU = dU_p + dU_K$$

यदि कोई system अपने वातावरण के साथ Heat Exchange करता है तो इसकी Internal Energy या तो बढ़ेगी या घटेगी।
माना एक system में परिवर्तन किया जाता है तथा इसकी प्रारम्भिक व अंतिम स्थिति क्रमशः A व B है। इन दोनों Points के बीच बहुत सारे पथ संभव है तथा प्रत्येक के लिए आवश्यक Heat व किया गया कार्य भिन्न-भिन्न प्राप्त होता है। जब सभी पथों के लिए दी गयी Heat व किये गये कार्य का अन्तर का मान प्राप्त किया जाता है तो प्रत्येक पथ के लिए यह अन्तर नियत होता है जो कि system की प्रारम्भिक व अंतिम स्थिति की स्थितिज ऊर्जाओं के अन्तर से प्राप्त होता है। अतः यह

$$Q - W = U_f - U_i = \Delta U$$

$$\boxed{Q - W = \Delta U}$$

अतः यह निष्कर्ष प्राप्त होता है कि किसी system के लिए (Q-W) का मान उस system की Initial व Final State पर निर्भर करता है न कि उनके बीच चुने गये पथ पर।

Question- First Law of Thermodynamics क्या है? इसका महत्व बताइए।

असंरक्षित बलों की अनुपास्थिति में किसी system की Mechanical Energy Constant होती है तथा यह ऊर्जा संरक्षण का सिद्धान्त है। Thermodynamics का First Law ऊर्जा संरक्षण के नियम का एक रूप है। इसकी different Form इस प्रकार है।

1. इसकी First form Heat & Work के बीच समतुल्यता दर्शाती है। इसके अनुसार यदि किया गया Mechanical Work पूर्ण रूप से Mechanical Work में change हो रहा है तो Work तथा Heat का Ratio constant रहता है। यदि किया गया Mech. Work W है तो इसके कारण उत्पन्न Heat Q है तब-

$$\frac{W}{Q} = \text{Constant}$$

2. इस Form के अनुसार यह Law Mathematically इस प्रकार बताया जा सकता है। यदि किसी system को दी गयी Heat की मात्रा dQ है तो यह इसमें तीन प्रकार से Use होती है।
   (a) दी गई Heat का एक भाग system द्वारा ब्राह्य दाब के विरुद्ध कार्य करने में प्रयोग होता है।
   (b) दी गई Heat का एक भाग, उस कार्य में Use होता है जो Molecules द्वारा Inter molecules Forces के विरुद्ध किया जाता है जिससे आन्तरिक स्थितिज ऊर्जा बढ़ती है।
   (c) तथा दी गई Heat का एक भाग molecules के Kinetic Energy बढ़ाता है जिसके कारण Internal Kinetic Energy बढ़ती है।
   यदि system को दी गई Heat dQ में से dW कार्य किया गया हो तथा Internal Energy dU_p व dU_K है तो Thermodynamic के First Law की Mathematical Form निम्न होगी-

$$dQ = dU_p + dU_K + dW$$

$$dU_p + dU_K = dU$$

Where dU = Internal Energy

$$dQ = dU + dW$$

यह Ist Law of Thermodynamics की First form है।

भौतिक महत्व (Significance) –

Thermodynamics के प्रथम नियम से हमें निम्न Idea प्राप्त होते हैं।

1. स्थानान्तरण (Transformation) में Heat, Energy का रूप है।
2. किसी ऊष्मागतिक निकाय के लिए Energy संरक्षित रहती है।
3. साम्यावस्था में प्रत्येक system में इसकी Internal Energy होती है और यह system की state का Function होती है। इस प्रकार 1st Law of Thermodynamics, Heat तथा Energy की अन्य form का Relation है।

Question –
First Law of Thermodynamics के आधार पर विभिन्न प्रक्रम समझाइए।

Answer –

• Isothermal Process (समतापीय प्रक्रम) –

यह एक ऐसा Process है जिसमें system की ऊष्मा अवस्था में परिवर्तन नहीं होता अर्थात् system का तापमान Constant रहता है। इस Process के अन्दर system अपने वातावरण से Heat का Exchange करता है ताकि इसके तापमान में कोई परिवर्तन ना हो। उदा० के लिए माना एक गैसीय निकाय है जिसमें गैस एक cylender में बंद है तथा इस cylender पर पिस्टन लगा है। यदि गैस को Expension के लिए प्रयोग किया गया है तो पिस्टन धीरे-धीरे ऊपर की ओर खिंचने पर गैस में विस्तार इस प्रकार होता है कि इसका तापमान बदलता नहीं है। यहाँ विस्तार के लिए आवश्यक Heat, system द्वारा वातावरण से ली जाती है। इस प्रकार यह Isothermal Process कार्य की है।

हम जानते है कि समतापीय प्रक्रम में system की Internal Energy में परिवर्तन शून्य होता है।

$$dU = 0$$

Thermodynamics के First law से –

$$dQ = dU + dW$$

तथा Isothermal Process में $dU = 0$

$$\boxed{dQ = dW}$$

यह दर्शाता है कि Isothermal Process में system को दी गयी Heat या ली गयी Heat बाह्य कार्य में प्रयोग होती है।

निश्चित तापमान पर पानी का उबलना व भाप बनना Isothermal Process है।

• **Adiabatic Process (रुद्धोष्म प्रक्रम)**–

वह Process जिसमें system तथा उसके Atmosphere के बीच किसी प्रकार का Heat Exchange नहीं होता है। यह एक क्षणिक (Instantaneous) Process है। Adiabatic Process के अन्तर्गत system द्वारा यदि कोई कार्य किया जाता है या system पर कोई कार्य होता है तो इससे सम्बन्धित आवश्यक ऊर्जा system की Internal Energy से मिलती है। अर्थात् Adiabatic Process में system की Internal Energy में परिवर्तन होता है।

किसी तरंग का माध्यम में सम्पीड़न व विरलन (Rarefraction) Adiabatic Process का उदा० है।

Thermas Botle में भरे Liquid को हिलाना, tyres का फटना, हथौड़े के द्वारा लोहे के टुकड़े को पीटना आदि Adiabatic Process के Examples हैं।

क्योंकि Adiabatic Process में system अपने वातावरण से Heat लेता है और ना ही Heat छोड़ता है।

इसलिए $dQ = 0$

अतः Thermodynamics के First Law के According,

$$dQ = dU + dW$$

$$0 = dU + dW$$

$$dW = -dU$$

$$\text{व} -dW = dU$$

यह दर्शाता है कि Adiabatic Process में यदि system पर कार्य किया जाता है तो system की Internal Energy में वृद्धि होती है और यदि system द्वारा कार्य किया जाता है तो system की Internal Energy घटती है।

• **Isobaric Process (समदाबीय प्रक्रम)**–

यदि किसी system में परिवर्तन इस प्रकार किया जाए कि वहाँ दाब का मान सदैव नियत रहे तब यह Process, Isobaric Process कहलाता है। इस Process में गैस को सम्पीड़न या विरलन के द्वारा नियत दाब पर रखा जाता है। इस प्रकार से समदाबीय प्रक्रम में गैस पर या गैस द्वारा यान्त्रिक कार्य होता है अतः Isobaric Process में किसी system को दी गयी Heat का एक भाग Temp. को बढ़ाने में प्रयोग होता है, एक भाग यांत्रिक ऊर्जा को बढ़ाने में प्रयोग होता है तथा बचा हुआ भाग बाह्य कार्य में प्रयोग होता है।

Isobaric Process में Thermodynamics के 1st Law से

$$dQ = dU + dW$$

नियत दाब पर Water का Steam बनना या जमकर बर्फ बनना इस Process के Example हैं।

माना नियत दाब पर Water के m द्रव्यमान को Boil कर भाप बनाया जाता है। यदि Water से Steam के लिए आवश्यक गुप्त ऊष्मा (Latent Heat) L है तो m द्रव्यमान के लिए आवश्यक गुप्त ऊष्मा का मान $dQ = mL$

माना Constant Pressure P पर जल के m द्रव्यमान का आयतन V_1 तथा इसकी भाप का आयतन V_2 है तब system द्वारा किया गया कार्य

$$dW = P(V_2 - V_1)$$

इस प्रकार, First Law से

$$dQ = dU + dW$$
$$mL = dU + P(V_2 - V_1)$$
$$dU = mL - P(V_2 - V_1)$$

यह जल से भाप बनने में पर Internal Energy में change है।

- **Isochoric Process (समआयतनिक प्रक्रम) –**

जब किसी system के लिए परिवर्तन इस प्रकार हो कि इसके आयतन में कोई change न हो तो यह Process; Isochoric Process कहलाता है।

Isochoric Process के लिए

$$dV = 0$$
$$dW = PdV$$
$$\int dW = 0$$

First Law of Thermodynamics के According

$$dQ = dU + dW$$
$$dQ = dU + 0$$
$$dQ = dU$$

इस प्रकार से Isochoric Process में system को दी गयी Heat इसकी Internal Energy को Increase करती है।

- **Cyclic Process → (चक्रीय प्रक्रम) →**

जब किसी system में होने वाले परिवर्तनों का क्रम इस प्रकार हो कि वह system ~~प्रारम्भिक स्थिति~~ अन्तिम स्थिति पर वैसा ही प्राप्त हो जैसा कि प्रारम्भिक स्थिति पर था। तब system में होने वाला यह परिवर्तन cyclic कहलाता है। एक cyclic Process में किसी भी system की Internal Energy में कुल परिवर्तन शून्य होता है।

अतः $dU = 0$

इस प्रकार First Law of Thermodynamics से

$$dQ = dU + dW$$

OR $\boxed{dQ = dW}$

इस प्रकार से cyclic Process में दी गयी Total Heat, बाह्य कार्य करने में प्रयोग होती है।

• Free Expension (मुक्त प्रसार)–

किसी भी system में होने वाली (जैसे गैस) में होने वाला Expension इस प्रकार हो कि system द्वारा अपने वातावरण से किसी प्रकार का Heat Exchange न हो तथा न system द्वारा अपने वातावरण पर कार्य किया जाए और न वातावरण द्वारा system पर।
Free Expension में system की आन्तरिक ऊर्जा, प्रारम्भिक तथा अन्तिम स्थिति पर समान रहती है और आन्तरिक ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता।

[NUMERICAL PROBLEM]

1 cal = 4·2 Jule

$\frac{W}{Q} = J$ (जूल)

1 liter = 10^{-3} m^3

Question–
सामान्य तापमान 0°C तथा दाब $1{\cdot}013 \times 10^5$ N/m² पर 1 gms Water जमकर बर्फ बनने पर आयतन 0·091 cm^3 बढ़ जाता है। आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन का मान बताइए। बर्फ बनने की गुप्त ऊष्मा (Latent Heat) = 80 cal है।

$$dQ = mL$$
$$dU = ?$$
$$dW = \frac{(1{\cdot}013 \times 10^5) \times 0{\cdot}091 \times 10}{4{\cdot}2 \times 1000000}$$
$$dW = \frac{1013 \times 10^6 \times 91}{42 \times 10^6}$$
$$dW = \frac{1013 \times 91}{42}$$
$$\boxed{dW = 2194{\cdot}8\ J}$$

Question- सामान्य नियत दाब पर द्रव 2kg water के 100°C तापमान पर भाप बनने के लिए आवश्यक कार्य तथा Internal Energy मे बढ़े हुए मान की गणना कीजिए। [A-42.66X10^{5}J]

100°C पर 1 Kg जल का Volume = $1\times10^{-3}\ m^3$

Normal Pressure = $10^5\ N/m^2$

100°C पर 1 kg भाप का Volume = $1.671\ m^3$

भाप की गुप्त ऊष्मा = $2.3\times10^6\ J/Kg$

$$dW = PdV = 10^5(1\times10^{-3}-1.671) = (1-1671)\times10^2$$

$$dQ = 2\times L = 2\times2.3\times10^6 = 4.6\times10^6$$

$$dQ = dU + dW$$

$$4.6\times10^6 = dU + (-1670\times10^2)$$

$$4.6\times10^6 + 1670\times10^2 = dU$$

$$dU = 10^2[46000 + 1670]$$

$$\boxed{dU = 47.6\times10^5\ J}$$

Question- एक खिलाड़ी अपनी diet में प्रतिदिन 400 Kcal लेता है। इसकी शक्ति वाट मे ज्ञात करो। [A-193.5Js^{-1}]

Watt = Joule/second

$$4000\ Kcal = 4000\times10^3\ cal = 4.2\times4000\times10^3\ J/Day$$

शक्ति का मान वॉट मे

$$= \frac{4.2\times4000\times10^3}{24\times60\times60}$$

$$= 194.4\ Js^{-1}$$

Question- एक 50Kg द्रव्यमान का बर्फ का टुकड़ा क्षैतिज तल पर $5ms^{-1}$ के वेग से धकेला जाता है। टुकड़े तथा तल के बीच घर्षण के कारण टुकड़ा 25m चलने के पश्चात रुक जाता है। गणना कीजिए कितना बर्फ पिघला। [A-1.86gms]

$$W = \frac{1}{2}mv^2$$

$$dQ = dU + dW$$

$$dU = 0$$

$$dQ = dW$$

$$dQ = mL$$

Question - Gas के लिए प्रत्यास्थता का मान Isothermal & adiabatic Condition में बताइए।

- हम जानते है कि gas का निश्चित Shape व Size नही होता। जब gas पर दाब बढ़ाया जाता है तो इसका Volume घटता है। Gas में प्रत्यास्थता का गुण उपस्थित होता है तथा gas मे उपस्थित प्रत्यास्थता है

माना gas के लिए Initial Pressure & Volume क्रमश: P व V है, और इसका Final Pressure P+dP व Pressure बढाने पर Volume V-dV हो जाता है। अत:

$$\text{Volume में change} = V - dV - V$$
$$= -dV$$

$$\text{Volume Strain} = \frac{-dV}{V}$$

इस प्रकार आयतन प्रत्यास्थता का मान

$$E = \frac{\text{Volume Stress}}{\text{Volume Strain}} \quad \text{or}$$

$$E = \frac{dP}{\frac{-dV}{V}}$$

$$\text{OR} \quad \boxed{E = -V\frac{dP}{dV}}$$

Since
यदि gas का Volume मे होने वाला change Isothermal व Adiabatic Condition मे होता है अत: यहाँ Gas में दो प्रत्यास्था होती है जो क्रमश: Isothermal elasticity व Adiabatic Elasticity कहलाती है।



• Isothermal Elasticity -

माना आदर्श गैस का 1 gms. मोल है। जिसका प्रारम्भिक Pressure व Volume P व V है। माना इसका दाब (P+dP) बढ़ाया जाता है तब Constant Temp. पर इसका Volume (V-dV) हो जाता है। इस प्रकार से प्रारम्भिक व अंतिम स्थिति के लिए बॉयल का नियम निम्न होगा।

$$PV = RT \quad \text{——— (1)}$$

$$(P+dP)(V-dV) = RT \quad \text{——— (2)}$$

Isothermal Condition में

$$(P+dP)(V-dV) = PV$$

$$PV - PdV + VdP - dP\,dV = PV$$

यहाँ $dP\,dV$ काफी Small है; अत:

$$-PdV + VdP = 0$$

$$PdV = VdP$$

$$P = \frac{dP}{\frac{dV}{V}}$$

We know that Elasticity of gas

$$E = -\frac{dP}{dV/V}$$

तथा Isothermal State में,

$$\boxed{E_T = P}$$

इस प्रकार से Isotheral Elasticity का मान इसके प्रारम्भिक Pressure के बराबर होता है।

• Adiabatic Elasticity -

जब आदर्श गैस में होने वाला परिवर्तन इस प्रकार हो कि यह अपने वातावरण से किसी प्रकार का Heat Exchange न कर पायें, Adiabatic Elasticity कहलाती है।

माना गैस का Initial Pressure तथा Volume P व V क्रमश: है और इसका Final Pressure व Volume (P+dP) व (V-dV) है। हम जानते है कि Adiabatic Process में Poission Eq^n का मान

तथा $PV^{\gamma} = K$ (constant)

$$(P+dP)(V-dV)^{\gamma} = K$$

इस प्रकार

$$(P+dP)\,V^{\gamma}\left(1-\frac{dV}{V}\right)^{\gamma} = PV^{\gamma}$$

यहाँ dV का मान काफी small है तब

$\left(1-\frac{dV}{V}\right)^{\gamma} = \left(1-\gamma\frac{dV}{V}\right)$ higher term छोड़ने पर,

इस प्रकार से

$$(P+dP)\left(1-\gamma\frac{dV}{V}\right)V^{\gamma} = PV^{\gamma}$$

$$P-\gamma P\frac{dV}{V}+dP-\gamma\frac{dVdP}{V} = P$$

यहाँ $\gamma\frac{dV\,dP}{V}$ काफी small है। अत: छोड़ने पर

$$-\gamma P\frac{dV}{V}+dP=0$$

$$\gamma P\frac{dV}{V} = dP$$

$$\frac{dP}{dV/V} = \gamma P$$

इस प्रकार, $\frac{dP}{dV/V} = E_{\gamma}$ का मान Adiabatic Elasticity है; तब इस प्रकार,

$$\boxed{E_{\gamma} = \gamma P}$$

इस प्रकार यह Eq^{n} दर्शाती है कि Adiabatic Condition में Gas की प्रत्यास्थता का मान, Isothermal Condition में प्रत्यास्थता मान से अधिक होती है।

Question- Isothermal तथा Adiabatic Condition में गैस द्वारा किये गये कार्य के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए। [V. Important] [2000%]

• Isothermal Condition में गैस द्वारा किया गया कार्य- माना गैस का Initial Pressure तथा Volume क्रमशः P व V है। माना इसका आयतन dV बढ़ता है तब बाह्य दाब के विरुद्ध गैस द्वारा किया गया कार्य

$$dW = PdV$$

यदि गैस का आयतन V_1 से V_2 तक बढ़ाया जाता है तब किया गया कुल कार्य

$$V_2 > V_1$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \quad \text{——— (1)}$$

Isothermal Condition में gas का temp पूर्ण परिवर्तन में नियत रहता है। इस प्रकार Boyle's Law से

$$P = \frac{RT}{V} \qquad [\because T \text{ is temp of Gas}]$$

इस प्रकार से,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\,dV$$

$$W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V}\,dV$$

$$W = RT\left[\log V\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = RT\left[\log V_2 - \log V_1\right]$$

$$\boxed{W = RT \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

यह Isothermal Condition में गैस द्वारा किया गया कार्य है।

• Adiabatic Condition में Gas द्वारा किया गया कार्य-

हम जानते है कि जब गैस को Adiabatic Condition में consider किया जाता है तब इसका बाह्य वातावरण से कोई सम्पर्क नहीं होता।

माना इसका Initial Pressure व Volume क्रमशः P व V है तब माना Adiabati Condition में इसका आयतन V_1 से बढ़कर V_2 हो जाता है। माना इसका प्रारम्भिक तापमान T_1 है व अंतिम तापमान T_2 है।

$$T_1 > T_2$$

Adiabatic Condition में Gas के लिए Poission's Eq^n,

$$PV^\gamma = K$$

तब Adiabatic Condition में किया गया कार्य,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

अतः $$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma}\,dV$$

$$W = K\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma}\,dV$$

$$W = K\left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W = \frac{K}{1-\gamma}\left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right]$$

$$W = \frac{K}{1-\gamma}\left[\frac{V_2}{V_2^\gamma} - \frac{V_1}{V_1^\gamma}\right]$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma}\left[\frac{KV_2}{V_2^\gamma} - \frac{KV_1}{V_1^\gamma}\right]$$

तथा Poission's Eq^n में,

$$P_1V_1^\gamma = K$$

व $$P_2V_2^\gamma = K$$

अतः

$$W = \frac{1}{(1-\gamma)}\left[P_2V_2 - P_1V_1\right]$$

पुन: Boyle's Law से

$$P_1V_1 = RT_1$$
$$P_2V_2 = RT_2$$

$$W = \frac{1}{(1-\gamma)} [RT_2 - RT_1]$$

$$T_1 > T_2$$

$$\boxed{W = \frac{R}{\gamma - 1} [T_1 - T_2]}$$

यह Adiabatic Condition में, गैस के प्रसार (Exp.) में किया गया कार्य है।

Question ⇒ दर्शाइए किसी system के लिए समतापीय (Isothermal) आयतन प्रत्यास्थता गुणांक, आयतन प्रसार गुणांक तथा दाब प्रसार गुणांक, परस्पर सम्बन्धित होते हैं। [1000%]

माना एक Thermodynamics System है जिसका Pressure, Volume, Temp. क्रमश: P, V, T है तब इस प्रकार के system के लिए अवस्था समी० निम्न होगी।

$$f(P, V, T) = 0$$

तब इस system के लिए Pressure व Volume में change का मान इस प्रकार है

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

अत:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{dP}{dT}\right)_V dT \quad \text{——} (1)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \text{——} (2)$$

यदि तापमान (Temp.) नियत रखने पर दाब में परिवर्तन किया जाए तो Eq^{n}(1) में $dT = 0$ होने पर

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{——} (3)$$

इसी प्रकार से, यदि Isothermal Elasticity E_T है तो हम जानते हैं

$$E_T = -V \frac{dP}{dV}$$

तब Eq^n(3) से

$$E_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{——④}$$

पुन: दाब का मान नियत रखने पर यदि system का Temp. बढ़ाया जाता है तो Eq^n(2) से

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \text{——⑤}$$

हम जानते हैं कि आयतन प्रसार गुणांक का मान आयतन

$$\alpha = \frac{dV/V}{dT} = \frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dT}$$

From Eq^n(5) से

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{——⑥}$$

पुन: आयतन नियत रखने पर system के Temp. में परिवर्तन के लिए (Pressure ch.)

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \text{ , जब } dV = 0 \quad \text{——⑦}$$

इस प्रकार Pressure Expension Cofficient का मान

$$\beta = \frac{dP/P}{dT} = \frac{1}{P}\frac{dP}{dT}$$

अत: eq^n(7) से

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{——⑧}$$

According to Reciprocity

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

Eq^n(4) (6) (8) से

$$\left(-\frac{E_T}{V}\right)(\alpha V)\left(\frac{1}{\beta P}\right) = -1$$

$$\frac{E_T \alpha}{\beta} = P$$

यह Required Relation है।

Question- Reversible तथा Irreversible Process से आप क्या समझते हैं?

• Reversible Process-

ऐसा Process जिसमें किसी system द्वारा एक पथ को follow करते हुए प्रारम्भ से अंतिम अवस्था प्राप्त की जाए तथा यदि उसी पथ को follow करते हुए अंतिम अवस्था से प्रारम्भिक अवस्था पर पहुंचे तथा Atmosphere में कोई change न हो तो यह Process Reversible कहलाता है।

उदाहरण के लिए किसी gaseous system द्वारा अपने Atmosphere से Heat अवशोषित कर Work किया जाता है तो यदि समान कार्य system पर किया जाए तो system द्वारा समान energy अपने Atmosphere को दे दी जाती है।

• Irreversible Process [अनुत्क्रमणीय प्रक्रम] -

Irreversible Process में system द्वारा अंतिम अवस्था से प्रारम्भिक अवस्था को प्राप्त करने के लिए उसी पथ का चयन नहीं किया जाता है जो Initial से Final के लिए चयनित था तथा इसका Atmosphere भी बदल जाता है।

उदाहरण के लिए माना दो different temperature की Body हैं तथा एक body से दूसरी Body पर Heat का transfer temperature में अंतर के कारण होता है तथा Heat का प्रवाह High temperature body से Low temperature Body की तरफ होता है परन्तु Low temperature body से High temperature Body पर Heat का transfer direct नहीं होता।

Question- Heat Engine क्या है? इसकी दक्षता (Efficiency) के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए।

• Heat Engine-

Heat Engine एक युक्ति है जो लगातार Heat को Work में बदलती है।

[PTO

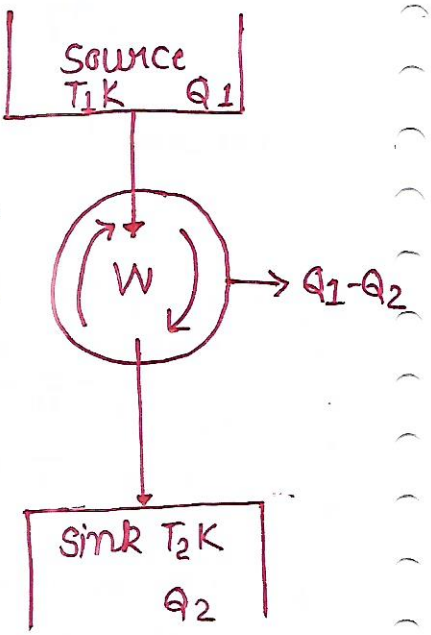
Heat Engine मुख्यत: तीन भागों से बना होता है।

1. Source
2. Working Substance
3. Sink

Source का तापमान बहुत अधिक होता है और यह इससे Energy लेने पर इसके तापमान पर कोई प्रभाव नहीं होता। Working Substance, Source से Heat Absorbe करता है तथा बची हुई Heat को Sink में भेज देता है। Sink का Temp. बहुत Low होता है तथा कितनी भी ऊष्मा देने पर इसका Temperature बढ़ता नहीं।

- **Efficiency of Heat Engine-**

माना एक Heat Engine में Working substance के द्वारा Source से Q_1 Heat ली जाती है तथा यह W Work Perform करता है और Source का Absolute Temp. T_1 है। माना W कार्य के परचात Q_2 Heat बचती है जो Working Substance द्वारा Sink को भेज दी जाती है जिसका Temp. T_2 है जो कि काफी Low है तब ऊष्मा का वह मान जो Work में प्रयोग हुआ है $= Q_1 - Q_2$



हम जानते है कि Working Substance के Temp. में कोई change नहीं आता इसलिए इसके द्वारा ली गयी Heat कार्य में प्रयोग होती है।

अर्थात

$$\Delta Q = W$$

अत:

$$W = Q_1 - Q_2$$

तब Heat Engine की Efficiency

$$e = \frac{\text{Work}}{\text{अवशोषित Heat}}$$

$$e = \frac{W}{Q_1}$$

$$e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

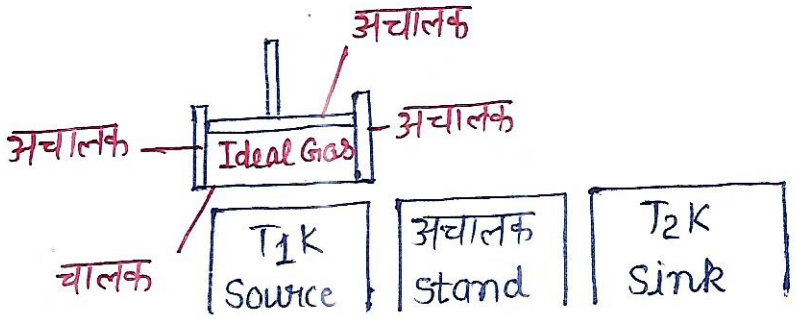
$$\boxed{e = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}}$$

यह Heat Engine की Efficiency है तथा यदि Q_2 का मान 0 है तो Efficiency का अधिकतम मान 1 होता है।

2000% Q. Carnot Engine का वर्णन कीजिए तथा इसकी Efficiency के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए।

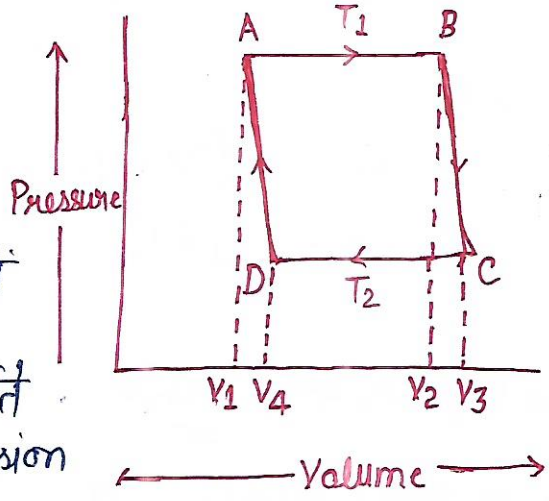
• Carnot's Reversible Engine-

कार्नोट ने Heat Engine की दक्षता का अध्ययन कर एक ऐसे Engine की कल्पना की जो वास्तव में सम्भव नहीं है तथा इस Heat Engine की Working के लिए इन्होंने कार्नोट cycle बताया। यह Carnot cycle दो Isothermal तथा दो Adiabatic Process का addition है। तथा इन्हें प्राप्त करने के लिए एक Arrangement का प्रयोग किया गया जिसमें Source तीन Stands का प्रयोग किया गया जिसमें एक stand source के समान कार्य करता है जिसका Temp. T_1 है तथा बहुत High है। जबकि एक stand का Temp. बहुत Low है तथा यह sink के समान कार्य करता है। Carnot's cycle को प्राप्त करने के लिए Ideal Gas को Working substance के समान प्रयोग किया जाता है।



• Carnot's Reversible Cycle-

कार्नोट का Heat Engine, Carnot Reversible cycle के आधार पर कार्य करता है। यह कार्नोट साईकल दो Isothermal व दो Adiabatic Process का संयोग है। इसमें curve AB तथा CD क्रमशः Isothermal Compression विस्तार तथा सम्पीड़न दर्शाते है जबकि curve BC व DA क्रमशः Expension तथा Compression को दर्शाते है। अब हम कार्नोट cycle को consider करते है जिसे ABCD से दर्शाया गया है। माना A, B, C, D पर Presswre तथा Volume के मान क्रमशः P_1, P_2, P_3, P_4 व V_1, V_2, V_3, V_4 है। माना Isothermal Expension में तापमान T_1 है व Isothermal Compression T_2 है।



• Isothermal Expension- जब Working Substance को T_L temp. वाली Source stand पर रखा जाता है तो Gas में Free Expension होने पर इसके लिए आवश्यक ऊष्मा Ideal Gas द्वारा Source से प्राप्त की जाती है। तब इसकी Internal Energy में कोई change नहीं होता है।

$$dQ = dW$$

या $Q_1 = W_1$

यहाँ Q_1 अवशोषित ऊष्मा का मान है।

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P\,dv$$

From Boyle's Law

$$PV = RT_1$$

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V}\,dV$$

$$W_1 = RT_1 \left[\log V\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_1 = RT_1 \left[\log V_2 - \log V_1\right]$$

$$W_1 = RT_1 \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{——— ①}$$

तथा Figure से

$$W_1 = ar[\square ABV_1V_2]$$

या $$Q_1 = RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} \quad \text{——— ②}$$

• Adiabatic Expension- Adiabatic Expension के लिए Working Substance को अचालक stand पर रखा जाता है तथा Adiabatic Condition में इसका Volume V_2 से V_3 तक विस्तार किया जाता है। इस Process में Working Substance की आन्तरिक ऊर्जा का Loss होता है और कार्य होता है तब

$$W_2 = \int_{V_2}^{V_3} P\,dv$$

By Poission's Eq^n

$$PV^\gamma = \text{Constant}$$

Adiabatic Expension में Gas का Temp. T_1 से T_2 तक decrease हो जाता है तब

$$W_2 = \int_{V_2}^{V_3} \frac{K}{V^\gamma} dV$$

$$W_2 = K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_2}^{V_3}$$

$$W_2 = \frac{K}{1-\gamma} \left[V_3^{-\gamma+1} - V_2^{-\gamma+1} \right]$$

$$W_2 = \frac{1}{1-\gamma} \left[\frac{K V_3}{V_3^\gamma} - \frac{K V_2}{V_2^\gamma} \right]$$

पुन: Adiabatic BC के लिए

$$P_2 V_2^\gamma = K$$
$$P_3 V_3^\gamma = K$$

अत:

$$W_2 = \frac{1}{1-\gamma} [P_3 V_3 - P_2 V_2]$$

तथा इस प्रकार

$$P_2 V_2 = R T_1 \qquad [\because T_1 > T_2]$$

$$W_2 = \frac{1}{1-\gamma} (R T_2 - R T_1) \text{ ——— } (3)$$

व $W_2 = \text{ar}[BCV_2V_3]$

• **Isothermal Compression** – जब V_3 आयतन प्राप्त करने के पश्चात् Ideal Gas को निम्न [low] Temp. वाले sink stand पर रखकर धीरे-धीरे दबाया जाता है तथा इसका आयतन V_3 से घटकर V_4 हो जाता है परन्तु T_2 temp. रहता है अत: Compression मे होने वाले कार्य मे उत्पन्न उष्मा sink द्वारा ग्रहण कर ली जाती है तब यहाँ होने वाला कार्य

$$W_3 = -\int_{V_3}^{V_4} P \, dV$$

$$W_3 = \int_{V_3}^{V_4} P \, dV$$

यहाँ $PV = RT_2$

तब

$$W_3 = RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4} \quad \text{——} \quad ④$$

यहाँ sink द्वारा Isothermal compression में observe Energy का मान

$$Q_2 = W_3$$

$$\text{or } Q_2 = RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4} \quad \text{——} \quad ⑤$$

तथा समी॰④ के लिए

$$W_3 = \text{area } CDV_4V_3$$

अब Working Substance को पुनः अचालक stand पर रखा जाता है तथा इसका आयतन V_4 से V_1 तक इस प्रकार सम्पीड़ीत करते हैं कि इसका temp. T_2 से बढ़कर T_1 हो जाता है अतः सम्पीड़न में Adiabatic Condition में कार्य

$$P_4 V_4^{\gamma} = K$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = K$$

तब

$$W_4 = \int_{V_1}^{V_4} P\,dV$$

$$W_4 = \frac{R}{(\gamma - 1)} (T_1 - T_2) \quad \text{——} \quad ⑥$$

$$W_4 = \text{area}\,[DAV_1V_4]$$

इस प्रकार Carnot's cycle में किया गया कार्य

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

$$\text{or } W = RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} + \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) - RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4} - \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$$

$$W = RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4} \quad \text{——} \quad ⑦$$

हम जानते हैं eq^{n}② से

$$Q_1 = RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

यह अवशोषित Heat है। इस प्रकार Heat Engine की Efficiency

$$e = \frac{W}{Q_1}$$

$$e = \frac{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{——— (8)}$$

Carnot's cycle में BA तथा DA, adiabatic curves है तथा इनके लिए Poission's eq^n

$$TV^{\gamma-1} = \text{Constant}$$

तथा BC, Curve के लिए

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

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

इसी प्रकार DA के लिए

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$$

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

अतः $\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$

या $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ ——— (9)

अतः eq^n (9) से eq^n (8) में मान रखने पर

$$e = \frac{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \log_e \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

$$e = \frac{R(T_1 - T_2) \log_e \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

$$e = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

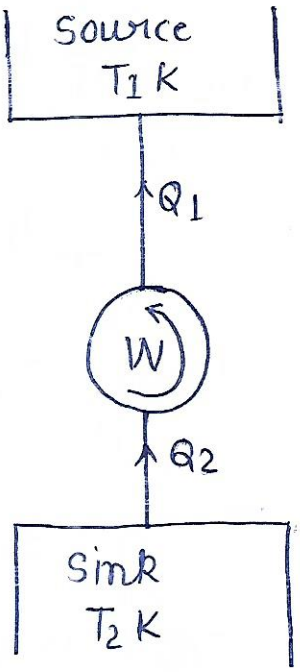
$$\boxed{e = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

यह दर्शाता है कि कार्नोट इंजन की दक्षता Source व Sink के Temp. पर निर्भर करती है अर्थात Reversible Engine की Working, Working substance के Nature से स्वतंत्र होती है।

Question- Refrigerator क्या होता है ? तथा इसके लिए Cofficient of Performance बताइए।

- Refrigerator का कार्य कार्नोट इंजन का व्युत्क्रम होता है। यह Cold Body से Heat लेकर Hot Body को Transfer करता है।

इस प्रकार Refrigerator एक Process द्वारा Cold Body से Heat absorve करता है तथा इस पर कार्य कर यह Heat उच्च तापमान वाले source को भेज देता है।



माना Working Substance द्वारा T_2 Temperature की Sink से Q_2 Heat Absorve की जाती है तथा यह इस पर W कार्य करता है तथा Q_1 Heat Source को दे दी जाती है। माना यहाँ Sink का temp. T_2 व Source का temp. T_1 है। तब Source को दी जाने वाली Heat

$$Q_1 = Q_2 + W$$

$$\text{or } W = Q_1 - Q_2$$

अत: Refrigerator की Efficiency

$$\beta = \frac{\text{Sink से ली गयी Heat}}{\text{किया गया कार्य}}$$

$$\beta = \frac{Q_2}{W}$$

$$\beta = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad \text{——} (1)$$

यह Refrigerator के लिए Cofficient of Performence है।

• Relation between Cofficient of Performance of Refrigerator and efficiency of Heat Engine-

हम जानते हैं Heat Engine की Efficiency

$$e = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -e + 1$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1-e}$$

तथा Refrigerator का Cofficient of Performance

$$\beta = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} - 1 = \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{1}{1-e} - 1 = \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{e}{1-e} = \frac{1}{\beta}$$

$$\boxed{\beta = \frac{1-e}{e}}$$

Question- Second Law of Thermodynamics क्या है? तथा इससे सम्बन्धित statement लिखिए।

• First Law of Thermodynamics Heat तथा Work के बीच समतुल्यता को बताता है। यह Heat का Work में तथा Work का Heat में Conversion दर्शाता है।

First Law of Thermodynamics के अनुसार यदि Heat की निश्चित मात्रा के कारण Work उत्पन्न होता है तो उतना ही Work करने पर समान मात्रा में Heat उत्पन्न होगी। यदि दो Bodies सम्पर्क में रखी हैं तब इनके बीच Energy का Transfer होता है जो कि Heat के रूप में है परन्तु First Law of Thermo-dynamics इन Bodies की Thermal State को Explain नहीं करता।

First Law of Thermodynamics से ऊष्मा के प्रवाह की दिशा का ज्ञान नहीं होता। Second Law of Thermodynamics, Heat Energy का Work में Conversion दर्शाता है तथा साथ में Heat के प्रवाह की दिशा को भी Explain करता है। इस Law के अनुसार किसी Continuous Process में Heat का Work में परिवर्तन (Conversion) Impossible है।

कार्नोट Reversible Engine की Working, Second Law of Thermodynamics का आधार है। इस Law से सम्बन्धित निम्न statement हैं।

1. Kalvin-Plank Statement- इसके अनुसार ऐसी कोई भी डिवाइस बनाना असंभव है जो एक Complete Cycle में किसी Body से Heat प्राप्त कर किसी भी प्रकार का Change किए बिना इसे Work में पूर्ण रूप से change कर दे।

2. Clausius Statement- ऐसी कोई भी डिवाइस बनाना असंभव है जो एक पूरे चक्र में बिना किसी External Agent के Heat का transfer Cold Body से Hot Body में कर दे।

[1000%]

Question- Carnot's Theorem क्या है? इसे सिद्ध कीजिए।

• Carnot's Theorem- इसके निम्न दो statement हैं।-

(1) समान source व sink के लिए किसी भी Engine की Efficiency वहाँ उपस्थित Reversible Engine की Efficiency से अधिक नहीं हो सकती।

(2) समान temp. सीमाओं के लिए उपस्थित सभी Reversible Engine की Efficiency समान होगी। चाहे वहाँ Working substance कुछ भी प्रयोग किया गया हो।

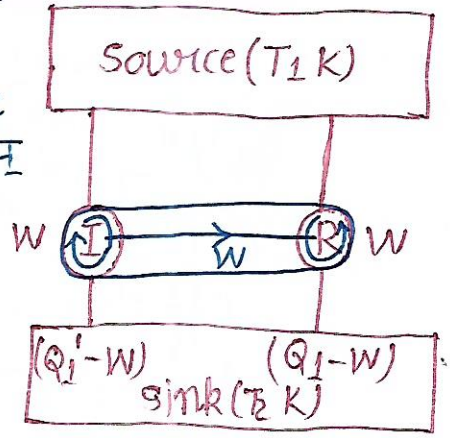
PROOF-

माना दो Engine हैं जो Reversible तथा Irreversible हैं। इन्हें क्रमशः R, I से दर्शाया गया है। माना यह दो Engine एक ही Source व एक ही Sink के बीच जुड़े हैं जिनका temp. T_1, T_2 है। ($T_1 > T_2$)

सर्वप्रथम हम इन दोनों Engine का Process direct Working के लिए Consider करते हैं।

माना Reversible Engine direct Process में Source से Q_1, Heat अवशोषित करता है व W कार्य के पश्चात् Sink को $(Q_1 - W)$ Heat भेज देता है तब Reverible Engine की Efficiency

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1}$$



पुन: समान कार्य के लिए Irreverible Engine को Consider करते है। माना यह Source से Q_1 Heat Absorbe करती है तथा W कार्य करने के पश्चात Q_1-W Heat Sink को भेजती है। इस प्रकार से Irreversible Engine की Efficiency

$$\eta_I = \frac{W}{Q_1'}$$

हम यह मानते है कि Irreverible Engine की Efficiency, Reversible Engine से अधिक है तब

$$\eta_I > \eta_R$$

$$\frac{W}{Q_1'} > \frac{W}{Q_1}$$

$$Q_1 > Q_1'$$

$$Q_1 - Q_1' > 0$$

इस प्रकार $Q_1 - Q_1' = +ve$ ——— (1)

माना Reversible तथा Irreverible Engine को परस्पर जोड़कर एक Self Acting Machine बनाते है। इसमे Irreversible Engine, direct Process मे Source से Q_1' Heat अवशोषित करता है व W कार्य के पश्चात $(Q_1'-W)$ Sink को भेज देता है।

Reversible Engine की Working Reverse Process में Consider करते है। जिसमे यह (Q_1-W) Heat Sink से प्राप्त करती है, तथा इस पर W कार्य हो जाता है जिससे यह Q_1 Heat Source को भेज देता है। इस प्रकार Complete Cycle में Sink से निकाली गयी Heat का मान

$$= Q_1 - W - (Q_1' - W)$$

$$= Q_1 - Q_1'$$

परन्तु equation (1) से यह Positive है।

यहाँ Complete Cycle के लिए Source की Energy बढ़ रही है जबकि Net Work done 0 है। परन्तु यहाँ Low temp. से Heat का transfer High temp. पर हो रहा है जो कि External Work की उपस्थिति मे है तथा यह Clasious Statement के अनुसार असान्य है। अत: Assumption भी Valid नहीं होगी और इस प्रकार $\eta_I > \eta_R$ Wrong है। इसलिए $\eta_R > \eta_I$, अर्थात समान temp. Limits के लिए Reversible Engine की Efficiency Irreverible Engine से अधिक होती है।

पुनः यदि दोनों Engine Reversible मान लिए जाएं तो इन दोनों को एक self Acting Machine को बनाने के लिए जोड़ा जाता है। माना एक Reversible Engine Ideal Gas को Working Substance के समान प्रयोग करता है जबकि दूसरा Reversible Engine किसी अन्यत्र Working Substance द्वारा कार्य करता है। माना ये दोनों Engine Same temp. Limit के लिए कार्य करते हैं तब इन दोनों Engine में माना एक direct दिशा में कार्य करता है जबकि दूसरा विपरित दिशा में कार्य करता है। परन्तु उपरोक्त अनुसार बिना External Work के low temp. से Energy को High पर नहीं भेजा जा सकता तथा इस प्रकार सिद्ध किया जा सकता है कि दो Reversible Engine की दक्षता समान होती है जब यह Same temp. limit में कार्य करते हैं।

Question- Temperature के Absolute scale को बताइए तथा यह किस प्रकार प्राप्त होता है? क्या इस temp. Scale पर Negative temp. Possible है? तथा दर्शाइए कि इस पर प्राप्त temp. वैसा ही है जैसा कि Perfect gas Scale पर प्राप्त होता है?

• ABSOLUTE SCALE OF TEMPERATURE- ऐसा temp. Scale जो किसी Substance की Properties से Independent हो, temp. का Absolute Scale कहलाता है। बहुत सारे Empirical temp. Scales पर मापे गए तापमान इनमें Working Substance पर निर्भर करते हैं तथा इनके Result एक दूसरे से Agree नहीं करते। हम जानते हैं कि Reversible Carnot Engine की Efficiency केवल उन temp. पर निर्भर करती है जो इसकी temp. Limites हैं यदि एक temp. Scale इस प्रकार बनाया जाए जिसकी Working Carnot Engine की Working पर आधारित हो और Working Substance पर निर्भर न करती हो तो यह Scale temp. के Absolute Scale के समान कार्य करेगा। Kelvin ने सर्वप्रथम इस Scale को बताया। अतः यह Kelvin Absolute Scale of temp. कहलाता है। इसे Thermodynamics scale of temp. भी कहते हैं और यह Work Scale of temp. भी कहलाता है।

Temp. के Absolute Scale के लिए माना एक Reversible Engine है जिसकी temp. limits θ_1 व θ_2 हैं। माना θ_1 यह temp. सामान्य scale पर measure किए गए हैं तथा Working Substance द्वारा Source से ली गयी Heat Q_1 व Sink को दी गयी Heat Q_2 है। इस प्रकार से Reversible Engine की Efficiency

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - f(\theta_1, \theta_2)} = F(\theta_1, \theta_2) \quad \text{——— (1)}$$

यहाँ F θ_1 व θ_2 का एक नया Function है।

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - f(\theta_1, \theta_2)} = F(\theta_1, \theta_2) \quad \text{——— (1)}$$

इसी प्रकार यदि source का temp. θ_2 है व Sink का temp. θ_3 है तथा absorve व Rejected heat क्रमशः θ_2 व θ_3 है तो

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_2, \theta_3) \quad \text{——— (2)}$$

इसी प्रकार यदि temp. θ_1 व θ_3 की Heat engine Work कर रहा है तो

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{\theta_1}{\theta_3} \quad \text{——— (3)}$$

eq^n (1) व (3) की गुणा करने पर

$$\frac{Q_1}{Q_2} \times \frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_2) \times F(\theta_2, \theta_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_2) \times F(\theta_2, \theta_3)$$

तथा समी॰ (3) के अनुसार

$$F(\theta_1, \theta_3) = F(\theta_1, \theta_2) \times F(\theta_2, \theta_3) \quad \text{——— (4)}$$

यह Functional Equation कहलाती है।

eq^n ③ में Left side में θ_2 उपस्थित नहीं है। अतः Function F का Form इस प्रकार होनी चाहिए कि इस Eq^n के Right Side से भी θ_2 समाप्त हो जाए। अतः इसके लिए

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}$$

$$F(\theta_2, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_3)}$$

eq^n ④ का मान रखने पर

$$F(\theta_1, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)} \times \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_3)}$$

$$F(\theta_1, \theta_3) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_3)}$$

यहाँ ϕ temp. का Unknown Function है तब eq^n ① के अनुसार

$$\frac{Q_1}{Q_2} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}$$

HERE $\theta_1 > \theta_2$ पर $Q_1 > Q_2$

अतः $\phi(\theta_1) > \phi(\theta_2)$

इस प्रकार से ϕ, θ का एक Linear Function है तथा यह temp. को Represent कर सकता है। अतः

$$\phi(\theta) = T \text{ (माना)}$$

अतः

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{——— ⑤}$$

eq^n ⑤, Kelvin के Absolute Scale को दर्शाती है। इसके लिए इस scale पर प्राप्त दो temperatures का अनुपात Carnot Engine द्वारा इन temperatures के बीच Working करते हुए Absorve तथा Rejected Heat के अनुपात के बराबर होता है।

पुनः eq^n ⑤ से

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

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

यहाँ $Q_1 - Q_2 = W$, Carnot Engine द्वारा किया गया कार्य है जो temp. Limits T_1, T_2 के बीच कार्य करता है। इस प्रकार से यहां होने वाला कार्य Engine के लिए temp. का मान कार्य के पदों में प्राप्त होता है। इसलिए यह Work Scale भी कहलाता है।

- **Absolute Zero on Work Scale-**

हम जानते हैं Reversible Engine की दक्षता

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

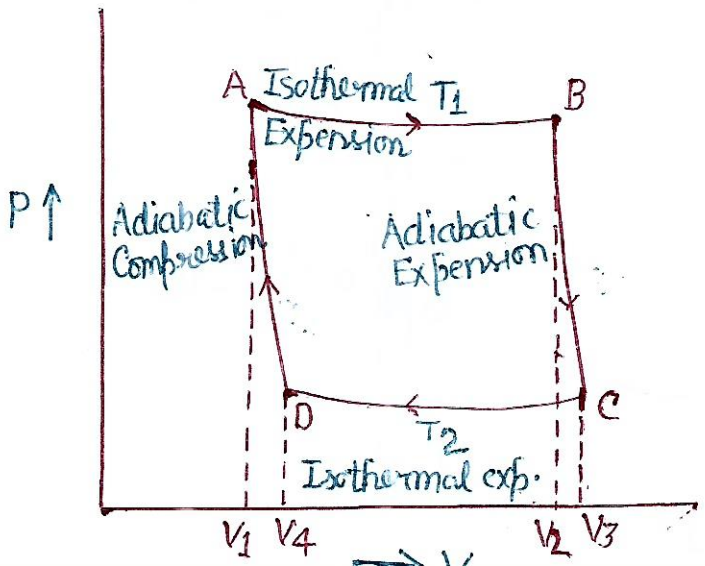
WHERE $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

यदि T_2 का मान (-ve) है तो $\eta > 1$

परन्तु यह मान सम्भव नही है। इसलिए temperature Scale पर Negative temp. भी नहीं होगा। पुनः यदि $T_2 = 0$ है तो $\eta = 1$, इस प्रकार से Absolute Scale पर Absolute 0 वह temp. Value है जिस पर Sink का temp. 0 होता है व इस पर किसी भी प्रकार से Heat Reject नहीं होती।

- **Comparision of PERFECT GAS SCALE and ABSOLUTE SCALE of temp.-**



माना Carnot Cycle के लिए Reversible Engine में Perfect gas को Working Substance के लिए प्रयोग किया है। माना Carnot Cycle में Ideal gas को 1 gms. mole प्रयोग किया गया है तब इसके Points A, B, C, D पर P व V क्रमशः (P_1, V_1), (P_2, V_2), (P_3, V_3), (P_4, V_4) हैं। तब Carnot Cycle में Curve A से B तक Gas का ताप T_1 रहता है और आयतन V_1 से V_2 होने में किए गए कार्य में आवश्यक Heat Q_1, गैस द्वारा वातावरण से अवशोषित की जाती है। इस प्रकार Q_1 का मान कार्य से प्राप्त होता है।

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

[WHERE $PV = RT_1$ ∴ and $P = \frac{RT_1}{V}$]

THUS $$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V}\,dV$$

$$Q_1 = RT_1 \left[\log V\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$Q_1 = RT_1 \left[\log V_2 - \log V_1\right]$$

$$Q_1 = RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1} \quad \text{——} (1)$$

इसी प्रकार से Curve C से D में Isothermal Compression होता है तथा यहां गैस द्वारा वातावरण को दी गयी Heat

$$Q_2 = W_2 = -\int_{V_3}^{V_4} \frac{RT_2}{V}\,dV$$

From $$Q_2 = W_2 = \int_{V_3}^{V_4} P\,dV$$

[∴ WHERE $PV = RT_2$, $P = \frac{RT_2}{V}$]

THUS $$Q_2 = -RT_2 \left[\log V\right]_{V_3}^{V_4}$$

$$Q_2 = -RT_2 \left[\log V_4 - \log V_3\right]$$

$$Q_2 = RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4} \quad \text{——} (2)$$

इस प्रकार eq^n ① & ② से

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{RT_1 \log_e \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \log_e \frac{V_3}{V_4}} \quad \text{——— ③}$$

यहां T_1 व T_2, Perfect Gas scale पर Source तथा Sink के temp. को दर्शाते हैं।

Carnot cycle में BC तथा DA द्वारा Adiabatic Process होता है। B से C तक Volume V_2 से V_3 तक विस्तार होता है और temp. T_1 से T_2 तक change होता है। तब Adiabatic Process में Poission Eq^n के अनुसार

$$TV^{\gamma-1} = \text{Constant}$$

तब Curves BC के लिए equation

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

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{——— ④}$$

पुनः Curve DA के लिए समीकरण

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \text{——— ⑤}$$

Curve DA के लिए Adiabatic Process में temp. का मान T_1 से T_2 तक बढ़ता है।

From equation ④ & ⑤

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{——— ⑥}$$

eq" ③ में,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{RT_1 \log_e V_2/V_1}{RT_2 \log_e V_2/V_1}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{——— ⑦}$$

तथा हम जानते हैं Absolute Scale के लिए,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{——— ⑧}$$

यहाँ T_1 व T_2, Absolute scale पर measure किए गये temp. हैं।

From eq^n ⑦ & ⑧

$$\boxed{\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{——— ⑨}$$

यह Result show करता है कि किन्हीं दो temp. का अनुपात Kelvin Absolute Scale व Perfect Gas scale पर समान है।

अत: Absolute Scale पर शून्य मान Perfect Gas Scale पर शून्य मान के Identical होता है।

माना Cornot Engine, Steam Point व Ice Point के बीच कार्यरत है तब इसके लिए दोनों Points के बीच 100° का differ होता है। तब Perfect Gas Scale व Absolute Gas Scale के लिए

$$\frac{T_{steam}}{T_{ice}} = \frac{T_{steam}}{T_{ice}}$$

$$\frac{T_{ice} + 100}{T_{ice}} = \frac{T_{ice} + 100}{T_{ice}}$$

$$1 + \frac{100}{T_{ice}} = 1 + \frac{100}{T_{ice}}$$

$$\boxed{T_{ice} = T_{ice}}$$

इसी प्रकार

$$\boxed{T_{steam} = T_{steam}}$$

यह दर्शाता है कि दोनों Scale पर प्राप्त temp. Numerical Values में same होते हैं। इस प्रकार से Perfect gas scale व Absolute Gas scale Identical हैं।

2. [ENTROPY]

[V. Important]

* Entropy क्या है ? इसका भौतिक महत्व बताइये ?

• Entropy –

Thermodynamics का Zeroth Law, temp. T के concept को show करता है तथा Thermodynamics का Ist Law, Internal Energy के concept को व्यक्त करता है। इसी प्रकार से Thermodynamics का IInd Law, एक नये Thermodynamic Veriable का concept show करता है; जिसे Entropy कहते हैं।

Entropy एक महत्वपूर्ण Thermodynamical Quantity है जो Heat Engines के व्यवहार को study करने में Helpful होती है। यदि कोई substance एक Reversible Process में Constant temp. T पर dQ Heat अवशोषित करता है तो तब Ratio $\frac{dQ}{T}$ को change in Entropy कहते हैं। यह dS से show किया जाता है। यदि substance Atmosphere से temp. T पर dQ Heat अवशोषित करता है तो इसकी Entropy $\frac{dQ}{T}$; Amount में बढ़ती है जबकि Atmosphere की Entropy $\frac{dQ}{T}$; Amount से घटती है। अत: Entropy में change इस प्रकार लिखा जा सकता है।

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

यदि किसी Process में दो states के बीच Entropy में change हो रहा है तो इन states के लिए Entropy में change

$$\boxed{\Delta S = \int \frac{dQ}{T}}$$

अत: किसी system की Entropy उन Thermodynamical Functions का co-ordinate का होती है जो system के states को दर्शाती है।

• Physical Significance –

हम जानते हैं कि एक system की Entropy उसके state का Function होती है। Entropy के आधार पर second Law को निम्न प्रकार से बताया जा सकता है। किसी system के लिए केवल वही Process संभव हैं जिनके लिए system तथा surrounding की Entropy बढ़ती है।

हम जानते हैं किसी substance की Energy में change का Formula $dS = \frac{dQ}{T}$ है तथा यह Relation show करता है कि Heat, Energy की dimension वही होती है जो Entropy तथा Absolute Temp. के द्वारा प्राप्त होती है। हम जानते हैं, Earth के गुरुत्व क्षेत्र में किसी Body

की P.E. उसके mass तथा Zero Level से Height के गुणनफल के समानुपाती होती है। इस प्रकार से यह Comperision दर्शाता है कि यदि Height को temp के समंत माना जाए तो mass, Entropy के संगत है। अतः किसी system की Entropy वह Quantity है जो Heat motion से संबंध रखती है जो mass का Linear motion है।

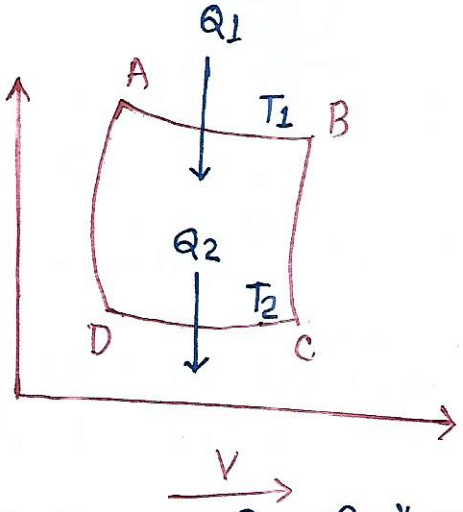
* दर्शाइए Reversible Process में Antropy में change शून्य होता है तथा Irreversible Process में Antropy में change धनात्मक है अर्थात Antropy बढ़ती है?

OR

Clasius Theorem सिद्ध करो?

• Clausius Theorem- इस Theorem के अनुसार Reversible cycle में Antropy में change शून्य होता है। अर्थात

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$



उपरोक्त statement को सिद्ध करने के लिए माना एक Carnot cycle ABCD है। हम जानते हैं कि यह cycle दो Isothermal व दो Adiabatic प्रक्रमों का Combination है। A से B Isothermal Expension होता है तथा Constant temp. T_1 पर substance द्वारा Atmosphere से Q_1 Heat Absorve की जाती है तब Working Substance की Entropy में Increase $= \frac{Q_1}{T_1}$

Source की Entropy में decrease $= -\frac{Q_1}{T_1}$

Adiabatic Expension के लिए Working substance के द्वारा ना तो Heat ली जाती है और न ही दी जाती है। अतः B से C के अनुदिश Entropy change शून्य है व constant रहती है।

पुनः T_2 temp. पर Working substance द्वारा Sink को Q_2 Heat दी जाती है जिससे Working substance की Entropy $\frac{Q_2}{T_2}$ से घटती है व Sink की Entropy $\frac{Q_2}{T_2}$ से बढ़ती है।

DA वक्र द्वारा Adiabatic Compression में Entropy का change शून्य है।
अत: Complete cycle में Working substance की Entropy में Net change

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{——— (1)}$$

Carnot Reversible Cycle के लिए हम जानते हैं;

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

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

अत: Reversible Cycle में Working substance की Entropy में change

$$\boxed{\Delta S = 0}$$

यह दर्शाता है कि complete Reversible Cycle में Working substance की Entropy में Net change 0 होता है। इसी प्रकार से दर्शाया जा सकता है कि Complete Reversible Cycle में, surrounding की entropy में परिणामी change शून्य होता है।

माना एक Irreversible Cycle के अन्तर्गत कार्यरत है तथा यह temp. T_1 पर उपस्थित Source से Q_1 Heat अवशोषित करता है और इसके द्वारा T_2 temp. की Sink को Q_2, Heat दी जाती है तब हम जानते हैं, Irreversible Cycle में Heat Engine की Efficiency

$$\eta_I = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{——— (1)}$$

पुन: हम जानते हैं यदि Working Substance Reversible Cycle में कार्य कर रहा है तथा इसके लिए temp. Limits T_1 व T_2 हैं जो कि क्रमश: Source व Sink के लिए हैं तब Reversible Process में Heat Engine की efficiency

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Carnot Theorem के अनुसार, समान temp. limits के बीच Working के लिए reversible Engine की Efficiency Irreversible Engine से अधिक होती है;

$$\eta_R > \eta_I$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$-\frac{T_2}{T_1} > -\frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}$$

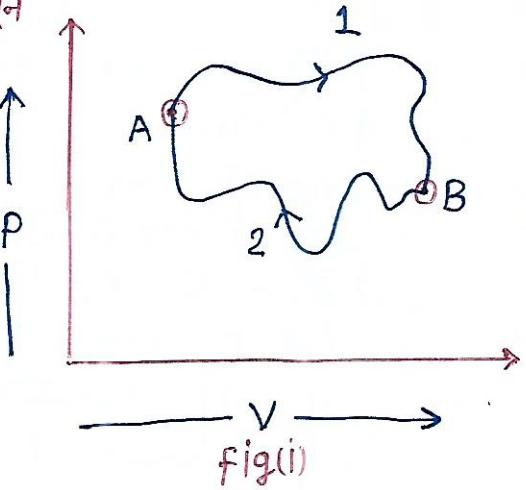
$$\left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}\right) > 0$$

तब $\boxed{\Delta S > 0}$

यह दर्शाता है कि सम्पूर्ण system की Entropy में net change $\overset{(+ve)}{\wedge}$ होता है। अर्थात Irreversible Process के लिए System तथा इसकी Surrounding की Entropy परिणामी रूप से बढ़ती है।

Q. सिद्ध कीजिए कि किसी पदार्थ के एक अवस्था से दूसरी अवस्था में जाने पर एन्ट्रापी में होने वाला change चुने गए Reversible पथ पर निर्भर नहीं करता।

माना fig(i) में किसी पदार्थ के लिए दो अवस्था A व B से दर्शायी गई है। माना यह दोनो States Pressure, Volume, Temp. द्वारा परिभाषित है। माना A से B के बीच Reversible Path उपस्थित है जो कि Path-1 व Path-2 द्वारा दर्शाए गए है। एक पूरे cycle के लिए Reversible Process में Entropy में change 0 होता है तब



fig(i)

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

यदि एन्ट्रापी में होने वाला change Path-1 व 2 में devide कर दिया जाए तब

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{——} (1)$$

Path-1 Path-2

यदि Path-2 में स्थानान्तरण की दिशा बदल दी जाए तब

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = -\int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{——} (2)$$

Path-2 Path-2

eq^n ② से eq^n ① में,

$$\int_{A\,Path-1}^{B} \frac{dQ}{T} - \int_{A\,Path-2}^{B} \frac{dQ}{T} = 0$$

इस प्रकार

$$\int_{A\,Path-1}^{B} \frac{dQ}{T} = \int_{A\,Path-2}^{B} \frac{dQ}{T}$$

यह दर्शाता है कि किसी Working Substance के एक State से दूसरे state में जाने पर Entropy में change states पर निर्भर करता है ना कि उनके बीच चुने गए Reversible पथ पर।

Q- एन्ट्रॉपी बढ़ने के सिद्धान्त लिखिए।

• हम जानते हैं कि Reversible Process में System की एन्ट्रॉपी Constant रहती है परन्तु Irreversible Process के लिए इसका मान बढ़ता है। Nature में होने वाले सभी Process Irreversible Process हैं। अर्थात् जैसे जैसे प्रक्रम पूरे होते जाते हैं, system की एन्ट्रापी बढ़ती जाती है तथा इसकी दिशा अधिकतम मान की तरफ होती है। इस प्रकार से एन्ट्रापी बढ़ने के सिद्धान्त को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है। किसी Isolated system के लिए एन्ट्रापी का बढ़ना या नियत रहना इस बात पर निर्भर करता है कि होने वाला Process Irreversible है या Reversible है। इस प्रकार से उपरोक्त statement के लिए

$ds \geq 0$ में $>$ का sign Irreversible Process में एन्ट्रॉपी का बढ़ना दर्शाता है जबकि $=$ का sign Reversible Process में एन्ट्रॉपी के Constant मान को दर्शाता है।

हम जानते हैं Universe में होने वाले सभी Process Irreversible हैं, अतः जब इस प्रकार के Process Perform होते हैं तो Universe की Energy का एक निश्चित भाग कार्य में प्रयोग करने के लिए Unavailable हो जाता है तथा Process के पश्चात यह Heat के रूप में Universe में जुड़ जाता है।

इस प्रकार से भविष्य में सभी प्रकार की उपस्थित Energies ऊष्मा में बदल जाएगी तथा यह कार्य के लिए Available नहीं होगी। इस प्रकार से Universe की energy अधिकतम मान की तरफ बढ़ रही है।

किसी भी system के लिए साम्यावस्था की आवश्यक Condition के अनुसार इसकी Entropy अधिकतम होनी चाहिए। इससे entropy में कोई भी change शून्य होगा। अतः Universe की एन्ट्रॉपी अधिकतम मान की तरफ बढ़ रहा है अर्थात Work के लिए Unavailable energy का मान बढ़ रहा है।

Question- एन्ट्रापी के पदों में second Law of Thermodynamics बताइए।

- Clausius ने बताया कि First Law of Thermodynamics दर्शाता है कि Universe की energy constant रहती है परन्तु second Law of Thermo में इन्होंने समझाया कि Universe की entropy अधिकतम मान की तरफ बढ़ रही है।

इस प्रकार से second Law of Thermodynamics को एन्ट्रापी के आधार पर निम्न प्रकार से बताया जा सकता है -

Nature में होने वाला प्रत्येक chemical या Physical Process इस प्रकार से होता है कि system की entropy बढ़ती है। माना एक system की प्रारम्भिक अवस्था A है व अन्तिम अवस्था B है। इन states की एन्ट्रॉपी क्रमशः S_A व S_B है। तब एन्ट्रॉपी में change इस प्रकार है -

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T}$$

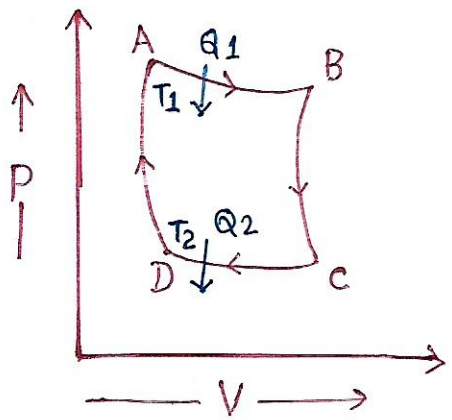
यदि state A तथा B बहुत निकट है तो उपरोक्त equation को इस प्रकार लिखा जा सकता है।

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

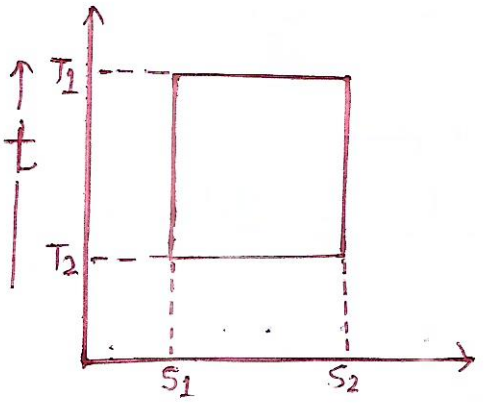
$$\boxed{dQ = TdS}$$

यह second Law of Thermodynamics की Mathematical form है।

*Carnot Cycle on T-S diagram-



fig·1
P-V diagram



fig·2
T-S diagram

Heat engines का कार्य generally P-V diagram द्वारा show किया जाता है जो कि figure 1 में दर्शाया गया है तथा इसे हम Working Substance की Entropy में परिवर्तन तथा Absolute temp. से भी प्रदर्शित कर सकते हैं और यह

T-S diagram कहलाता है। इस Curve की Property है कि Curve के किसी भी भाग व अक्ष के बीच का area उस heat को show करता है जो Curve के उस भाग द्वारा दर्शाये गये Process से ली या दी गयी है।

Fig 1 में Carnot Cycle को दर्शाया गया है। Fig 2 में इसका सम्बन्धित P-S diagram show की जाती है।

Carnot cycle में A से B तक Isothermal Exp. है तब इस Process में temp. T_1 पर Working Substance द्वारा Q_1 Heat अवशोषित की जाती है। यह Process T-S diagram में fig 2 में सीधी Horizontal line A-B द्वारा दर्शाया गया है तथा Working substance की entropy में Increase $S_2 - S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$ ——①

Figure 1 में Curve BC के द्वारा Adiabatic exp. दर्शाया गया है और इसके लिए entropy नियत रहती है जो Figure 2 में straight Vertical Line BC द्वारा प्रदर्शित है। पुनः Carnot Cycle में CD वक्र द्वारा Isothermal Compression दर्शाया गया है जिसमें Working substance द्वारा Q_2 Heat reject की जाती है। यह Process Ts diagram पर सीधी Horizontal line BC से दर्शाया गया है और Working Substance की entropy में decrease $S_2 - S_1 = \frac{Q_2}{T_2}$ ——②

Process DA adiabatic Process है जिसके लिए entropy Constant रहती है तथा यह Vertical line DA द्वारा Fig 2 में दर्शाया गया है।

इस प्रकार fig 2 में T-S diagram Carnot's cycle के लिए प्राप्त होता है तब इसमें Carnot's cycle के लिए बंद क्षेत्रफल $= (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$ ——③

पुनः $S_2 - S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$

तब Carnot cycle के लिए,

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

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

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

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

eqn ② से,

$$S_1 - S_2 = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2}$$

eq^{n}③ से, T-S diagram में Carnot cycle का बंद क्षेत्रफल $= (T_1-T_2) \times \frac{(Q_1-Q_2)}{(T_1-T_2)}$

$= (Q_1-Q_2)$ ——— ④

हम जानते हैं, Carnot cycle में Working substance द्वारा किया गया कार्य $= Q_1-Q_2$ इस प्रकार से eq^{n}④ में भी समान कार्य प्राप्त होता है और यह दर्शाता है कि T-S diagram पर बंद क्षेत्रफल से भी वही कार्य प्राप्त होता है जो Carnot cycle के लिए प्राप्त होता है।

• Efficiency of Carnot cycle from T-S diagram-

$$\eta = \frac{\text{कार्य में परिवर्तित उष्मा का मान}}{\text{अवशोषित उष्मा}}$$

$$\eta = \frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$$

हम जानते हैं, T-S diagram में

$$Q_1-Q_2 = (T_1-T_2) \times (S_2-S_1)$$

तथा eq^{n}① से

$$Q_1 = T_1(S_2-S_1)$$

अतः

$$\eta = \frac{(T_1-T_2)(S_2-S_1)}{T_1(S_2-S_1)}$$

OR $$\eta = \frac{T_1-T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

यह Value Carnot Cycle के लिए P-V diagram से प्राप्त Value के समान है।

Question- Ideal Gas के लिए Reversible Process में एन्ट्रापी परिवर्तन को discuss कीजिए।

• Calculation of Entropy Variation in Reversible Process in Ideal gas- माना आदर्श गैस का 1 gms. का Pressure, Volume, temp. क्रमशः P, V, T है तब यदि गैस को अति सूक्ष्म Heat dQ दी जाती है तो इसकी Entropy बढ़ती है जो कि $dS = \frac{dQ}{T}$

यदि गैस की internal energy में परिवर्तन dU व कार्य का मान dW है तब हम जानते हैं

$$dQ = dU + dW$$

$$dQ = T dS$$

$$T dS = dU + dW$$

$$dS = \frac{dU + dW}{T}$$

dv, Volume change में कार्य

$$dW = P dv$$

$$dU = C_v dT$$

यहाँ C_v, Specific Heat हैं।

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

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

यदि system की state 1 से 2 तक परिवर्तित होती है तो entropy में change

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 P \frac{dv}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 P \frac{dv}{T} \quad \text{——} \ (1)$$

- Entropy of ideal Gas in terms of temperature and Volume -

Ideal Gas के 1 gms के लिए

$$PV = RT$$

इस प्रकार से

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

अत: eq^n (1) में मान रखने पर

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{R}{V} dv$$

तब

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_v \log_e \frac{T_2}{T_1} + R \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

- Entropy of Ideal Gas in terms of temperature and Pressure-

Ideal Gas के 1 gms. के लिए,

$$PV = RT$$

Gas में change के लिए

$$PdV + VdP = RdT$$

$$PdV = RdT - VdP$$

eq^n ① में मान रखने पर,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{(RdT - VdP)}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{-V dP}{T}$$

$$\left[\because \frac{V}{T} = \frac{R}{P}\right]$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dT}{T} - \int_1^2 \frac{R}{P} dP$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 (C_v + R) \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

$$[\because C_p - C_v = R]$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_p \log_e \frac{T_2}{T_1} - R \log_e \frac{P_2}{P_1}}$$

• Entropy of Ideal Gas in terms of Pressure and Volume-

$$PV = RT$$

$$P\,dV + V\,dP = R\,dT$$

$$R\frac{dT}{T} = \frac{P\,dV + V\,dP}{T}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{P\,dV + V\,dP}{RT}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{P\,dV + V\,dP}{PV} \qquad [\because PV = RT]$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

By eq^{n} ①,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V\left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}\right) + \int_1^2 \frac{P}{V}\,dV$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V\frac{dV}{V} + \int_1^2 C_V\frac{dP}{P} + \int_1^2 \frac{R}{V}\,dV \qquad \left[\because \frac{R}{V} = \frac{P}{T}\right]$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V\frac{dP}{P} + \int_1^2 C_V\frac{dV}{V} + \int_1^2 C_P\frac{dV}{V} - \int_1^2 C_V\frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V\frac{dP}{P} + \int_1^2 C_P\frac{dV}{V}$$

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_V \log_e\frac{P_2}{P_1} + C_P \log_e\frac{V_2}{V_1}}$$

Question- विभिन्न Reversible Processes में Entropy change को study कीजिए।

• Isobaric Process- Isobaric Process में system में होने वाला परिवर्तन constant Pressure पर होता है। यदि Gas को dQ Heat दी जाए तो इसका कुछ भाग temp. बढ़ाने में प्रयोग होता है जबकि शेष भाग बाह्य दाब के विरुद्ध कार्य करता

है। अतः Gas के 1 mole के लिए eqn इस प्रकार है।

$$dQ = dU + dW$$

तथा $dQ = C_v dT + P dv$ ——— (1)

यहाँ C_v Constant Volume पर specific heat है।

We Know that

$$PV = RT$$

And for change $P dv + V dP = R dT$

इस प्रकार

$$P dv = R dT - V dP \quad \text{——} (2)$$

By Mayer's Relation

$$C_p - C_v = R$$

OR $C_p dT - C_v dT = R dT$ ——— (3)

From eqn (1) & (2)

$$dQ = C_v dT + R dT - V dP$$

$$dQ = C_v dT + C_p dT - C_v dT - V dP$$

$$dQ = C_p dT - V dP$$

तब, $dQ = T dS$

$$T dS = C_p dT - V dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - V \frac{dP}{T}$$

परन्तु constant Pressure पर $dP = 0$

इस प्रकार

$$\boxed{dS = C_p \frac{dT}{T}}$$

यदि system में state 1 से state 2 तक change है तो

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = C_p [\log T]_1^2$$

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_p \log \frac{T_2}{T_1}}$$

• Isochoric Process (समआयतनिक प्रक्रम) –

हम जानते हैं कि Isochoric Process में system का Volume Constant रहता है। अत: आयतन में change $dv = 0$ होगा। इस प्रकार ब्राह्य कार्य का मान

$$dW = Pdv = 0$$

तब entropy change के लिए निम्न समीकरण है।

$$S_2 - S_1 = C_v \log_e \frac{P_2}{P_1} + C_p \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

पर Constant Volume के लिए

$$V_1 = V_2$$

अत: $\log_e \frac{V_2}{V_1} = 0$

इस प्रकार

$$\boxed{S_2 - S_1 = C_v \log_e \frac{P_2}{P_1}}$$

तथा पुन:

$$S_2 - S_1 = C_v \log_e \frac{T_2}{T_1} + R \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

OR $$\boxed{S_2 - S_1 = C_v \log_e \frac{T_2}{T_1}}$$

• Isothermal Process –

Isothermal Process में temp zero रहता है अत: $dT = 0$, इस प्रकार से दी गयी Heat का प्रयोग ब्राह्य कार्य करने में होता है।

$$dQ = dW$$

dv, Volume change के लिए Work

$$dW = Pdv$$

$$[\because PV = RT]$$

$$dQ = RT\frac{dv}{V}$$

$$Tds = RT\frac{dv}{V}$$

$$ds = R\frac{dv}{V}$$

अतः entropy change के लिए,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 R \frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = R [\log V]_1^2$$

$$\boxed{S_2 - S_1 = R \log_e \frac{V_2}{V_1}}$$

Question - entropy में परिवर्तन ज्ञात करो। जब कोई liquid -
(i) T_1 से T_2 तक गर्म किया जाता है।
(ii) बिना temp. बढ़ाये वाष्प में परिवर्तित किया जाता है।

- जब Liquid को T_1 से T_2 तक गर्म किया जाता है तो entropy change - माना Liquid का m gms. mass उपस्थित है तथा इसके लिए specific Heat C है। माना इस Liquid को temp. T_1 से T_2 तक गर्म किया जाता है। तब माना Liquid में dT temp. वृद्धि के लिए दी गयी उष्मा dQ है तथा इसका मान

$$dQ = mcdT$$

तथा यदि entropy में change ds है तो

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

इस प्रकार

$$ds = \frac{mcdT}{T}$$

Temp. T_1 से T_2 change होने में entropy change

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T}$$

यहाँ ΔS का मान (+ve) है। इस प्रकार से Liquid को गर्म करने पर इसके temp. व entropy में वृद्धि होती है।

- जब same temp. पर Liquid को vapour में बदला जाता है तब entropy में change -

माना m gms. Liquid का temp. T है तथा इसे समान तापमान की Vapour में परिवर्तित किया जाता है। माना Antropy में change ΔS है तब

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

यदि अवस्था परिवर्तन के लिए Latent Heat L है तब m gms. Liquid को Vapour में change करने के लिए आवश्यक Heat

$$Q = mL$$

इस प्रकार

$$\Delta S = \frac{mL}{T}$$

यह मान धनात्मक है अर्थात Liquid की entropy बढ़ती है।

[5000 %]

Question- Ice से steam में परिवर्तन के लिए entropy में change के लिए expression व्यंजक प्राप्त करो ?

माना T_1 परम ताप पर बर्फ का 1 gms उपस्थित है यदि यह बर्फ, T_2 temp. की Vapour में परिवर्तित होती है तो इसकी entropy में change इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है -

सर्वप्रथम 1 gms बर्फ समान temp. के Water में परिवर्तित होती है यदि Ice के लिए Latent Heat का मान L_{ice} है तो T_1 temp. पर Ice से Water state बदलने पर entropy में change

$$ds = \frac{dQ}{T_1}$$

तब $$\underset{ice \to Water}{\Delta S} = \frac{Q}{T_1}$$

या $$\underset{(ice \to Water)}{\Delta S_{T_1}} = \frac{L_{ice}}{T_1} \quad \text{——— (1)}$$

अब 1 gms. Liquid का temp T_1 से T_2 तक बढ़ाया जाता है यदि Water के लिए Specific Heat c है तो 1 gms Water का temp. dT मान बढ़ाने के लिए आवश्यक Heat

$$dQ = c\,dT$$

तथा temp. T_1 से T_2 तक बढ़ाने के लिए entropy change

$$\underset{(T_1 \to T_2)}{\Delta S_{water}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

$$\underset{(T_1 - T_2)}{\Delta S_{water}} = \int_{T_1}^{T_2} c\,\frac{dT}{T}$$

$$\underset{(T_1 \to T_2)}{\Delta S_{water}} = c\,[\log_e T]_{T_1}^{T_2}$$

$$\underset{T_1 \to T_2}{\Delta S_{water}} = c \log_e \frac{T_2}{T_1} \quad \text{——— (2)}$$

अब T_2 temp. पर Water का द्रव्यमान Vapour में बदलता है यदि Water से Vapour के लिए गुप्त ऊष्मा L_{steam} है तो entropy में change

$$\Delta S_{\substack{T_2 \\ (water \to steam)}} = \frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_{\substack{T_2 \\ (water \to steam)}} = \frac{L_{steam}}{T_2} \quad \text{——— (3)}$$

इस प्रकार ice से Vapour बनने में entropy का change

$$\Delta S = \Delta S_{\substack{T_1 \\ (ice \to water)}} + \Delta S_{\substack{water \\ (T_1 - T_2)}} + \Delta S_{\substack{T_2 \\ (water \to steam)}}$$

$$\Delta S = \frac{L_{ice}}{T_1} + C \log_e \frac{T_2}{T_1} + \frac{L_{steam}}{T_2} \quad \text{——— (4)}$$

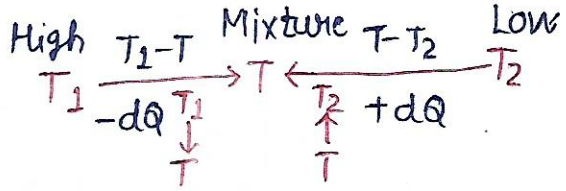
यदि Ice का m gms. द्रव्यमान प्रयोग किया जाए तो इसके लिए entropy में change

$$\Delta S = m\left[\frac{L_{ice}}{T_1} + C \log_e \frac{T_2}{T_1} + \frac{L_{steam}}{T_2}\right] \quad \text{——— (5)}$$

उपरोक्त मान m ग्राम steam की entropy है।

Ques- T_1 temp. पर m द्रव्यमान का एक Liquid, Low temp. T_2 पर समान द्रव्यमान के उसी द्रव के साथ मिश्रित किया जाता है। यह पूरा system ऊष्मारोधी है। इस Process में एन्ट्रॉपी change की गणना कीजिए।

माना Liquid के m ग्राम का temp. T_1 है तथा इसी Liquid के लिए T_2 temp. का अलग m द्रव्यमान उपस्थित है और यहां $T_1 > T_2$। हम जानते हैं Heat का Flow High temp. से Low temp. की तरफ होता है। इसीलिए जब दोनों अलग-2 द्रव्यमान जो कि अलग-अलग तापमान के हैं, को mix किया जाता है तो माना mixture का temp T है। यदि Liquid की विशिष्ट ऊष्मा C है तो mixture में Heat के लिए



$$mc(T_1 - T) = mc(T - T_2)$$

$$T_1 - T = T - T_2$$

$$2T = T_1 + T_2$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{——— (1)}$$

इस मिश्रण के लिए T_1 temp. के Liquid का temp. कम होकर T मान प्राप्त होता है तब entropy में change

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

$$ds = mc\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mc\int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_1 = mc\log_e\frac{T}{T_1} \quad \text{——②}$$

इसी प्रकार से liquid का temp T_2 से बढ़कर T प्राप्त होता है तब Liquid के m द्रव्यमान के लिए entropy में change

$$\Delta S_2 = mc\int_{T_2}^{T}\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = mc\log_e\frac{T}{T_2} \quad \text{——②}$$

इस प्रकार mixture की entropy में change

From eq^n ① & ②

$$\Delta S = mc\log_e\frac{T}{T_1} + mc\log_e\frac{T}{T_2}$$

$$\Delta S = mc\left[\log_e\frac{T}{T_1} + \log_e\frac{T}{T_2}\right]$$

$$\Delta S = mc\log_e\frac{T^2}{T_1T_2}$$

तथा इस प्रकार

$$\Delta S = mc\log_e\left(\frac{T}{\sqrt{T_1T_2}}\right)^2$$

या $$\boxed{\Delta S = 2mc\log_e\frac{\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)}{\sqrt{T_1T_2}}}$$

यह दर्शाता है कि mixture की entropy बढ़ती है।

Question- Thermodynamics का Third Law क्या है ? एन्ट्रापी के आधार पर बताइए।

• Nerst Heat THEOREM (3rd Law of Thermodynamics) -

Thermodynamics के second Law के द्वारा एक Reversible Path से जुड़ी दो साम्यावस्था अवस्थाओं की entropy का difference प्राप्त होता है लेकिन अगर पदार्थ अलग-अलग हो तो ऐसा कोई Reversible Path नही होता। यदि किसी पदार्थ के लिए Particular साम्यावस्था की स्थिति पर entropy ज्ञात करनी है तो entropy measuring scale पर zero Point या Reference Point होना आवश्यक है। परन्तु second law के द्वारा entropy के लिए zero point प्राप्त नही होता। सभी substances के लिए Absolute zero temperature की सम्बन्धित state, zero entropy state कहलाती है। परम शून्य ताप पर सभी substances के molecules Perfectly ordered (पूर्ण अभिविन्यासित) होते है। नर्नस्ट ने entropy के लिए निम्न नियम दिया। इसके अनुसार -

परम शून्य पर किसी भी system की Entropy Universal Constant होती है तथा इसका मान शून्य माना जा सकता है।

यह उपरोक्त statement Nerst Heat Theorem कहलाता है तथा इसे 3rd Law of Thermodynamics भी कहते है।

सामान्यत: किसी भी scale के लिए zero entropy प्राप्त करना असंभव है। Nerst ने यह निम्न प्रकार से बताया।

किसी भी system के लिए निश्चित प्रक्रमों के द्वारा परम शून्य temperature प्राप्त करना असंभव है चाहे वह प्रक्रम कितना ही आदर्श प्रकार से किया गया है।

Third Law of Thermodynamics के अनुसार $T=0$ पर $S=0$। इस Law के द्वारा निम्न वाक्य प्राप्त हुए।

[1.] Absolute zero पर किसी भी system की Heat Capacity पूर्ण समाप्त हो जाती है।

[2.] परम शून्य पर किसी भी substance के लिए आयतन प्रसार गुणांक समाप्त हो जाता है।

Third Law of Thermodynamics को mathematically निम्न प्रकार प्राप्त किया जाता है -

Thermodynamics के second Law के अनुसार हम जानते है

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

यदि किसी system की states T_1 व T_2 से दी गयी है तो इनकी entropies का difference,

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

जब $T_1 = 0$ है तो $S_{T_1} = 0$

अत:

$$S_{T_2} = \int_{0}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

पुन: यदि $T_2 = 0$ है तो

$$\boxed{S_{T_2} = 0}$$

इस प्रकार से Absolute zero पर zero entropy प्राप्त होती है

* NUMERICAL PROBLEMS *

Question- एक Efficient इंजन 2100K व 700K के बीच कार्य करता है और इसकी efficiency 40% है। इसका यह मान, इसकी अधिकतम Possible frequency का कितना प्रतिशत है।

$T_1 = 2100K$

$T_2 = 700K$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{700}{2100} = 1 - \frac{1}{3}$$

$$\eta = \frac{2}{3}$$

$$\eta = \frac{2}{3} \times 100\% = 66.6\%$$

अत:

$$\eta = \frac{40}{66.6} \times 100$$

$$\eta = \frac{40000}{666}$$

$$\boxed{\eta = 60.6\%}$$

Questions- एक Carnot engine के लिए Sink का temp. 17% है तथा efficiency 50% है। इसकी source का temp. कितना किया जाए कि इसकी efficiency 60% प्राप्त हो। [M.Imp.]

$T_1 = ?$

$T_2 = 17°C = 17 + 273 = 290K$

$$\eta = 1 - \frac{290}{T_1}$$

$$\frac{50}{100} = 1 - \frac{290}{T_1} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{T_1 - 290}{T_1}$$

$$T_1 = 2T_1 - 580$$

$$2T_1 - T_1 = 580$$

$$\boxed{T_1 = 580K}$$

$$\frac{60}{100} = \frac{1 - 290}{T_1'}$$

$$\frac{6}{10} = \frac{1 - 290}{T_1'}$$

$$\frac{3}{5} = \frac{T_1' - 290}{T_1'}$$

$$3T_1' = 5T_1' - 1450$$

$$2T_1' = 1450$$

$$\boxed{T_1' = 725K}$$

$$\Rightarrow T_1 - 273 = 580 - 273 = 307°C$$

$$\Rightarrow T_1' - 273 = 725 - 273 = 452°C$$

$$\Delta T = T_1' - T_1$$

$$\boxed{\Delta T = 145°C}$$

Question- एक Reversible Engine दो तापमानों के बीच कार्य कर रहा है जिनका अन्तर 110°C है। यदि यह source से 746 J Heat अवशोषित करता है और 546 J Heat sink को भेजता है तो source व sink का temp. ज्ञात करो।

Reversible Heat engine के लिए

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

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

410 K
310 K

$$\frac{200}{546} = \frac{110}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{110 \times 546}{200}$$

$$T_2 = \frac{60060}{200} = 300.3 \text{ K}$$

Then

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{746}{546} = \frac{T_1}{300.3}$$

$$T_1 = \frac{300.3 \times 746}{546} = \frac{224023.8}{546}$$

$$\boxed{T_1 = 410.3 \text{ K}}$$

Question- एक Reversible Engine अवशोषित ऊष्मा का 1/6 भाग Work में change करता है और जब Sink का temp. 82°C कम कर दिया जाता है तो इसकी efficiency दोगुनी हो जाती है। Source व Sink का temp. ज्ञात कीजिए।

Reversible Heat engine की eff.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

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

तब $$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$Q_1 - Q_2 = \frac{1}{6} Q_1$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{1}{6}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{1}{6}$$

$$\eta = \frac{1}{6}$$

$$\frac{1}{6} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{6} \quad \text{——} \textcircled{1}$$

जब $(T_2 - 82)$ तब eff. $\eta = 2\eta$

$$1 - \frac{T_2 - 82}{T_1} = \frac{2}{6}$$

$$1 - \frac{T_2 - 82}{T_1} = \frac{1}{3} \quad \text{——} \textcircled{2}$$

By first and Second eq^n

$$T_1 = \frac{6}{5} T_2 \quad \text{——} \textcircled{3}$$

$$T_2 = \frac{246 \times 5}{-3}$$

$$\boxed{T_2 = 410\,^\circ C}$$

T_2 का मान समी॰ ③ में रखने पर

$$T_1 = \frac{6}{5} T_2$$

$$T_1 = \frac{6}{5} \times 410$$

$$\boxed{T_1 = 492\,^\circ C}$$

Question- एक Reversible Engine ऊष्मा कुण्ड (Heat Reservior) 527°C पर Heat Absorve करता है तथा 127°C temp. पर उपस्थित sink को Heat भेजता है। इसके लिए efficiency का मान ज्ञात कीजिए तथा 750W की दर से कार्य करने के लिए प्रति sec. कितनी calory Heat की आवश्यकता होगी।

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Watt = Joule/sec

i.e $P = W/t$

Watt = Joule/sec

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

$$Q_1 = \frac{W}{\eta} = \text{Joule/sec}$$

$$\frac{W}{Q} = 4.2$$

$$Q = \frac{W}{4.2} \text{ calorie/sec.}$$

359 C/S

Question- एक Carnot Engine के लिए Efficiency का मान समान रहता है यदि यह 1000K व 500K तथा x K व 1000K temperatures के बीच कार्य करता है। x का मान ज्ञात कीजिए। 2000K

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2'}{T_1'}$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2'}{T_1'}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2'}{T_1'}$$

$$\frac{500K}{1000K} = \frac{1000K}{x}$$

$$x = \frac{1000 \times 1000}{500}$$

$$x = \frac{10000\phi p}{5\phi\phi}$$

$$x = \frac{10000}{5}$$

$$\boxed{x = 2000\ K}$$

अर्थात

$$\boxed{T_1' = 2000K}$$

यह carnot engine 1000K व 500K तथा 2000K व 1000K temperature के बीच कार्य करता है।

Question- एक Carnot engine की efficiency 6 है और यदि sink का temp. 65°c घटा दिया जाता है तो इसकी efficiency 1/3 रह जाती है source व sink के बीच temp. ज्ञात कीजिए ; जिनके बीच यह कार्य करता है।

$T_1 = 117°C$

$T_2 = 52°C$

$\eta_1 = \frac{1}{6}$, $\eta_2 = \frac{1}{3}$

$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2 - 65}{T_1}$$

Question- सैद्धान्तिक विचारधारा के अनुसार 300K वातावरण के तापमान पर 900K के कुण्ड (Reservior) से 12000 KCal Heat, 600 K पर उपस्थित 15000Kcal से अधिक उपयोगी है ; सत्यता की जाँच कीजिए।

$Q_1 = 12000\,Kcal$

$Q_2 = 15000\,Kcal$

$T_1 = 900K$

$T_2 = 300\,K$

$T_1' = 600K$

$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1'}$$

$$\eta_1 = \frac{W_1}{Q_1}$$

$$\eta_2 = \frac{W_2}{Q_1'}$$

3. Maxwell's Relation [THERMODYNAMIC POTENTIAL]

[5000%]

Question- Maxwell के Thermodynamics Relation प्राप्त कीजिए। [5000%]

• Maxwell's Relation- Maxwell Relation, 1st Law of Thermodynamics व second Law of Thermodynamics द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। यह Relation system की एक state के लिए प्राप्त होते हैं जो Pressure, Volume, temp., entropy के पदों में describe की गयी हैं। यह Thermodynamics Veriables एक दूसरे से सम्बन्धित होते हैं तथा इनके बीच Relation, Maxwell's Relation कहलाते हैं।

किसी Homogenous (समांगी) Thermodynamics system के लिए उसकी अवस्था Thermodynamics Veriables के पदों में Explain की जाती है। इनमें दो Veriable dependent व दो Independent होते हैं।

1st Law of Thermodynamics के अनुसार-

$$dQ = dU + dW$$

यहाँ $dQ = TdS$ [By second Law]

$dW = PdV$

$$dU = TdS - PdV \quad \text{——} (1)$$

माना किसी substance के लिए निश्चित mass के लिए उसकी state law Independent Veriables x व y से प्राप्त की जा सकती है। तब कोई भी Thermodynamics Veriable x व y का function होगा। इस प्रकार से-

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{——} (2)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{——} (3)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{——} (4)$$

eqn (2), (3), (4) से मान eqn (1) में रखने पर

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy - P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dS$$

$$- P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx - P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dx + T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy - P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy$$

eqn में dx तथा dy के Cofficient अलग करने पर

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - P\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y \quad \text{——⑤} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - P\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \quad \text{——⑥}$$

eqn⑤ को y के Respect में तथा eqn ⑥ को x के Respect में Partially differentiate करने पर

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y + T\frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y - P\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} \quad \text{——⑦}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x + T\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x - P\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \quad \text{——⑧}$$

क्योंकि dU, dS, dV Perfect differential हैं, इसलिए

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x}$$

इस प्रकार समी॰ ⑦ & ⑧ से

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \quad \text{——⑨}$$

अतः यह maxwell Relation प्राप्त करने की general eqn है। जो S, T, V तथा P के different Pairs के लिए प्राप्त किए जा सकते हैं।

FIRST RELATION–

जब $x = S$ व $y = V$ तब eqn⑨ में,

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_V = 1, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_S = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_S = 1$$

तब

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

यह Maxwell First Relation है।

SECOND RELATION- जब $x = T$ तथा $y = V$

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

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = 0$, $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = 1$, $\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = 1$

तब

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

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

यह Maxwell second Relation है।

THIRD RELATION- जब $x = S$ तथा $y = P$

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

$\left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_P = 1$, $\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_S = 1$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_S = 0$, $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_P = 0$

तब $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \times 0 - 0 \times \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = 0$$

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

यह Maxwell Third Relation है।

FOURTH RELATION- जब $x = T$ तथा $y = P$

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

$\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P = 1$, $\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T = 1$, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = 0$

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

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

METHOD

SaTya Vert Pujari

S — V
T — V
S — P
T — P

[5000%]

Question- Thermodynamics Fuction (Thermodynamic Potiential) क्या है? तथा इनकी सहायता से Maxwell Relation प्राप्त कीजिए।

- Maxwell Relations को Thermodynamic Potential की सहायता से प्राप्त किया जा सकता है। किसी भी Homogenous Function की state को Pressure, Volume, temp., Entropy के पदों में बताया जा सकता है। यह Thermodynamic Veriables होते है। इसमें से दो Independent व दो dependent Veriables होते है। ये Veriables एक Relation द्वारा उपस्थित होते है तब यह Relation Thermodynamics Potential कहलाते है। किसी Thermodynamics system के लिए यह इस प्रकार बताये जा सकते है।

METHOD

U F H G

- Internal Energy(U) -

किसी भी system के लिए इसकी Internal Energy इसके Molecules की गति बनावट के कारण होती है। system के लिए यह Internal energy, Internal Potential energy व Internal Kinetic Energy का योग होता है। जब कोई system एक state से दूसरे state में change होता है तो इसके Internal energy का मान इन दोनों state के बीच चुने गये Path से Independent होता है। यदि किसी system की दी गयी Heat dQ है और किया गया कार्य dW है तब उष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार -

$$dQ = dU + dW$$

तथा second Law से

$$dQ = TdS$$

अतः किया गया कार्य

$$dW = Pdv$$

इस प्रकार

$$TdS = dU + Pdv$$

$$dU = Tds - Pdv \quad \text{——} (1)$$

यह eq^n (1) दर्शाती है कि Internal energy, Independent veriables S तथा V का funtion है।

$$U = U(S,V)$$

तथा Internal energy में change के लिए

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \text{——} (2)$$

From eq^n (1) & (2)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

जब dU, Perfect differential है।

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

तब $$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}$$

यह Maxwell का First Relation है।

- Halmholtz's Function (F) –

Thermodynamics के 1st व 2nd Law के अनुसार हम जानते हैं

$$dQ = dU + dW$$

व $$dU = Tds - P dv \quad \text{——} (1)$$

तब $$dU = d(T,S) - dW$$

$$d(U - TS) = -dW$$

यहाँ $$U - TS = F \quad \text{——} (2)$$

Whenever F is Halmholtz's Function

$$dF = -dW$$

यहाँ $F = U - TS$ Workfunction या Halmholtz Function है। इसका मान substance की state पर निर्भर करता है तब dF के Perfect differential होने पर

eq^n (2) से

$$dF = dU - Tds - SdT$$

यहाँ eq^n (1) से

$$dF = Tds - Pdv - Tds - SdT$$

$$dF = -Pdv - SdT$$

$$dF = -SdT - Pdv$$

यहाँ F, T तथा V का Function है।

$$F = F(T, V)$$

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

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

जब dF, Perfect differential है तो

इस प्रकार,

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

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

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

- **Enthalpy (H)-**

इसे Total Heat function भी कहते हैं। यह ब्राह्य Thermodynamical Property है।

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = Tds - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = Tds + VdP \quad \text{——} (1)$$

यहाँ H, S व P का function है।

Constant Pressure पर $dP = 0$ होता है तब $dH = Tds = dQ$

यह वह Heat है जो system द्वारा external Source से ली जाती है, इसलिए इसे Heat function कहते हैं।

eq^n (1) के अनुसार

$$H = H(S, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad \text{——②}$$

By eqⁿ ① & ②

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

dH, Perfect differential है अत:

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

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

यह Maxwell का Third Relation है।

- Gibb's Potential -

हम जानते हैं कि

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

यहाँ $dU = Tds - Pdv$, तब

$$dH = Tds - Pdv + Pdv + VdP$$

$$dH = d(TS) + VdP$$

$$d(H - Ts) = VdP \quad \text{——①}$$

जब isobaric Process है तो $dP = 0$, तब

$$d(H - Ts) = 0$$

अत: $dG = 0$

$$G = \text{Constant}$$

यह Constant Pressure पर Thermodynamic Potential है तथा यह Gibb's Function कहलाता है।

$$G = U + Pv - Ts = (U - Ts) + Pv$$

$\because F = U - Ts$, Halmoltz function है। अत:

$$G = F + Pv,$$

पुन: $G = U + Pv - Ts$, तब Gibbs Function में change

$$dG = dU + Pdv + VdP - Tds - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{——} (2)$$

eq^n (2) से G, T तथा P का function है इसलिए

$$G = G(T, P)$$

अत: G में होने वाला change इस प्रकार है

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{——} (3)$$

From eq^n (2) & (3)

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

dG, Perfect differential है। अत:

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

इस प्रकार

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

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

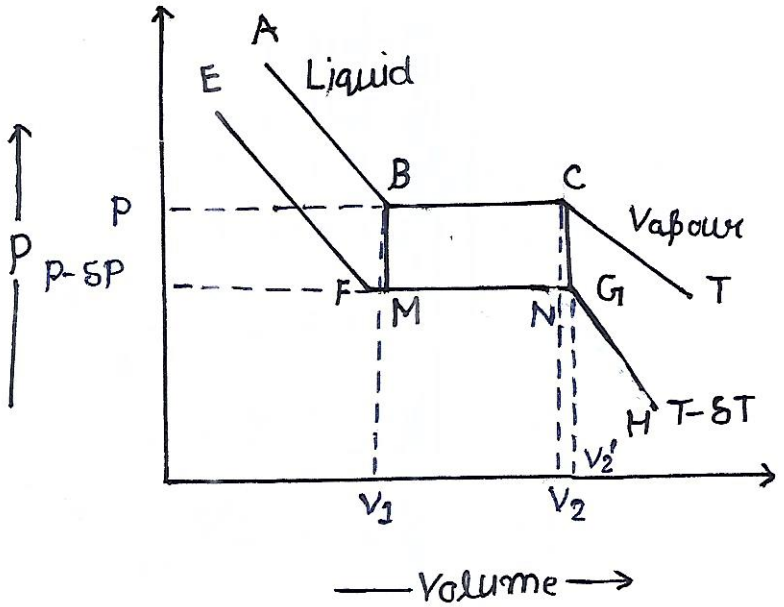
यह Maxwell Fourth Relation है।

Question- Clausius- Clapeyron की गुप्त ऊष्मा समी॰ (Latent Heat Eq^n) $dP/dT = \frac{JL}{T(V_2 - V_1)}$ को प्राप्त कीजिए और solids व Liquid के Melting Point व Boiling Point पर Pressure को study कीजिए।

- Clausius- Clapeyron Equation-

Clapeyron ने Thermodynamics के Laws तथा Carnot Cycle का प्रयोग कर अवस्था परिवर्तनों के लिए Latent Heat Equation स्थापित की। यह Liquids तथा Solids के Boiling Point तथा Melting Point पर दाब के प्रभाव को study करने में Helpful है। Clausis ने इस समी॰ को saturated Vapour की Specific Heat को study करने के लिए प्रयोग किया तथा इसमें change किये।

माना किसी पदार्थ के 1 gms. के लिए दो Isothermal ABCD व EFGH बनाये जाते हैं तब इन Isothermal के भाग AB तथा EF Liquid State को दर्शाते हैं। BC व FG Saturated Vapour को दर्शाते हैं व CD तथा GH Vapour को दर्शाते हैं।



Point B तथा F Liquid State को दर्शाते हैं जबकि C तथा G Point Saturated Vapour State को दर्शाते हैं। माना Point B तथा C पर Volume V_1 व V_2 तथा G पर V_2' हैं। Point B तथा F पर Pressure के मान P तथा P-δP हैं।

माना Point B तथा C से दो अभिलम्ब BM तथा CN बनाये जाते हैं। तब BC NMB को Carnot cycle के समान माना जा सकता है। तब Consider किया गया Substance इसका Working Substance होगा तथा Carnot cycle के लिए Efficiency

$$\eta = \frac{\text{Cycle में Substance द्वारा किया गया कार्य}}{\text{Temp. T पर Substance द्वारा absorve Heat}}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad \text{——— (1)}$$

हम जानते हैं कि Carnot Cycle में किया गया कार्य इसके Area से प्राप्त किया जा सकता है जब BM व CN अति सूक्ष्म है तो यह cycle एक आयत के समान है तथा figure से इसका क्षेत्रफल

$$W = (V_2 - V_1)\delta P \text{ erg} \quad \text{——— (2)}$$

पुनः Point B से C तक पदार्थ Liquid State से saturted Vapour State में बदलता है, इसलिए यहाँ Absorbe heat Latent Heat होगी। अतः

$$Q_1 = L \text{ Calorie} = JL \text{ erg}$$

इस प्रकार eq^n ① से

$$\eta = \frac{(V_2 - V_1)\delta P}{JL} \quad \text{——— ③}$$

यह Carnot Engine temp. T तथा $(T - \delta T)$ temperature limit के बीच कार्य करता है तब इसकी efficiency

$$\eta = 1 - \frac{T - \delta T}{T} \quad \text{——— ④}$$

Thus, By eq^n ③ & ④

$$1 - \frac{T - \delta T}{T} = \frac{(V_2 - V_1)\delta P}{JL}$$

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{(V_2 - V_1)\delta P}{JL}$$

$$\frac{\delta P}{\delta T} = \frac{JL}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{JL}{T(V_2 - V_1)}}$$

यह 1st Latent Heat Equation है।

- Effect on Pressure Boiling Point- जब कोई substance Liquid से Vapour State में बदलता है तो इसके Volume में वृद्धि होती है अर्थात् $V_2 - V_1$ Positive होता है क्योंकि गुप्त ऊष्मा व तापमान का मान Positive होता है इसलिए dP/dT का मान भी Positive होगा। इस प्रकार Pressure बढ़ाने पर Boiling Point बढ़ेगा।

- Effect of Pressure on Melting Point- जब किसी substance Solid से Liquid state में बदला जाता है तो यह Melt होने पर फैलता है या सिकुड़ता है। तब ऐसे पदार्थ जो गलने पर फैलते हैं जैसे (मोम) Vax के लिए $V_2 - V_1$ Positive होता है अतः इस प्रकार के पदार्थ में dP/dt भी Positive होगा। इस प्रकार से जो पदार्थ गलने पर फैलते हैं, दाब बढ़ाने पर इनका Melting Point बढ़ता है।

ऐसे ही कुछ पदार्थों का आयतन गलने पर घटता है। इनके लिए $V_2 - V_1$

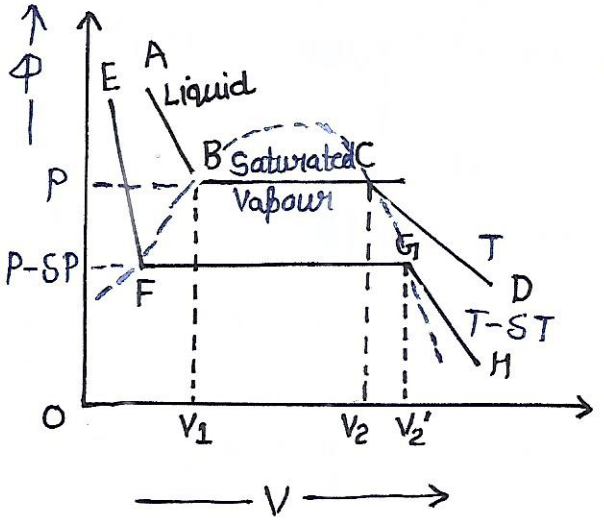
Negative होता है। इस प्रकार से dP/dT भी Negative होगा। इस प्रकार से बर्फ जैसे पदार्थों का Pressure बढ़ाने पर Melting Point घटता है।

Question - Clausius की IInd Latent Heat Equation $\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1$ को सिद्ध कीजिए। यहाँ C_1 व C_2 क्रमशः Liquid व Saturated Vapour की Specific Heat हैं तथा L, T temp पर वाष्पन की गुप्त उष्मा है।

- Clausius IInd Latent Heat Eq^{n}-

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1 \text{, II}^{nd}$$

Latent Heat Equation है। यह Clausius Eq^{n} भी कहलाती है।



माना एक पदार्थ का 1 gms. consider किया जाता है जिसके लिए दो नजदीक Isothermals temp. T व (T-δT) पर बनाये जाते हैं। यह figure में ABCD व EFGH से दर्शाये गये हैं। माना यह Isothermals क्रमशः temp. T व T-δT पर हैं। इन Isothermal का भाग AB व EF Liquid state दर्शाता है। BC व FG Saturated Vapour और CD व GH Vapour State को दर्शाता है। इस प्रकार से इस graph में पूर्ण Liquid State में है। जबकि Point C व G Saturated Vapour State पर है।

Figure में F को B और C को G से जोड़ने पर cycle FBCGF प्राप्त होता है परन्तु यह Carnot Cycle नहीं है क्योंकि FB तथा CG Adiabatic Curve नहीं है।

माना Liquid तथा Saturated Vapour state की विशिष्ट उष्मा क्रमशः C_1 व C_2 है। यदि Temp. T पर गुप्त उष्मा का मान L है तब temp. के साथ गुप्त उष्मा के परिवर्तन की दर = $\frac{dL}{dT}$

तथा δT temp. के लिए Latent Heat में change = $\frac{dL}{dT}\delta T$

इस प्रकार temp.$(T-\delta T)$ पर Latent Heat का मान $= \left(L - \frac{dL}{dT}\delta T\right)$

तब Cycle में F से B तक Liquid State का temp. $T-\delta T$ से T बढ़ता है और इसके लिए Specific Heat का मान $= C_1 \delta T$

B से C तक अवशोषित ऊष्मा Liquid से Satwrated Vapour में प्रयोग होती है। इस प्रकार यहाँ प्रयुक्त गुप्त ऊष्मा $= L$

C से G के लिए satwrated State में तापमान T से $T-\delta T$ तक fall होता है तथा यहाँ विशिष्ट ऊष्मा $= -C_2 \delta T$

इसी प्रकार से G से F तक Volume Compress करने पर satwrated Vapour से Liquid State प्राप्त होती है और इसके लिए गुप्त ऊष्मा

$= L - \frac{dL}{dT}\delta T$

इस प्रकार Complete Cycle में Net Heat का मान $= (C_1\delta T + L) - C_2\delta T - \left(L - \frac{dL}{dT}\delta T\right)$

$$= (C_1 - C_2)\delta T + L - L + \frac{dL}{dT}\delta T$$

$$= (C_1 - C_2)\delta T + \frac{dL}{dT}\delta T$$

$$= \left[(C_1 - C_2) + \frac{dL}{dT}\right] \text{ कैलोरी} \quad \text{——— ①}$$

यहाँ substance पूरे cycle के पश्चात् अपनी Initial State में वापस आता है इसलिए यहाँ Internal energy में net change zero होगा और तब

$Q = W$

इस प्रकार से cycle में किया गया कार्य, यदि FB तथा CG को अति सूक्ष्म माना जाए तो यह क्षेत्रफल आयत के समान हो सकता है तब

$$Q = W = ar[FBCG]$$

$$Q = \frac{\delta P(V_2 - V_1)}{J} \text{ calorie} \quad \text{——— ②}$$

From eqn ① & ②

$$\left[C_1 - C_2 + \frac{dL}{dT}\right]\delta T = \frac{\delta P(V_2 - V_1)}{J}$$

$$\frac{L}{V_2 - V_1} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

तथा, $$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

यह First Latent Heat eqn है।

Question- To Prove the following Relation:

1. $$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

2. $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

1. Maxwell fourth Relation के अनुसार,

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

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = -\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P$$

T से गुणा करने पर

$$T\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = -T\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = -T\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P$$

Thermodynamics के second Law से

$$T\partial S = \partial Q$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left[\frac{\partial Q}{\partial T}\right]_P\right]_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$\because \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P$, Constant Pressure पर Specific Heat है अत:

$$\left(\frac{\partial C_P}{C_P}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

2. Maxwell second Relation के अनुसार

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

eq^n में दोनों ओर T के Respect में differentiate करने पर

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right]_V$$

T से गुणा करने पर

$$T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right]_V$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right]_V$$

Thermodynamics के second Law से

$$T\,\partial S = \partial Q$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right]_V$$

यहाँ $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$, Constant Volume पर specific Heat है।

$$\boxed{\left[\frac{\partial C_V}{\partial V}\right]_T = T\left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right]_V}$$

Question- Clausius की second Latent Heat Eq^n को Maxwell Relation की सहायता से सिद्ध करो।

माना Liquid का 1 gms., Vapour State में बदल रहा है, तब इसके लिए entropy में change

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T}$$

यहाँ S_1 व S_2 क्रमशः liquid तथा Vapour state की entropy है तब उपरोक्त eq^n को diff. करने पर

$$\frac{dS_2}{dT} - \frac{dS_1}{dT} = L\left(-\frac{1}{T^2}\right) + \frac{1}{T}\frac{dL}{dT}$$

$$(C_1 - C_2) + \frac{dL}{dT} = \frac{\delta P (V_2 - V_1)}{\delta T J}$$

हम जानते हैं First Latent Heat Eq^n

$$\frac{\delta P}{\delta T} = \frac{JL}{T(V_2 - V_1)}$$

इस प्रकार

$$C_1 - C_2 + \frac{dL}{dT} = \frac{L}{T}$$

$$\boxed{\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1}$$

यह Second Latent Heat Eq^n है। इसे Clausis eq^n भी कहते हैं।

- Specific Heat of Saturated Water Vapour-

हम जानते हैं Clasius की Eq^n के अनुसार

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1$$

$$C_2 = C_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

तथा Water के लिए

$$T = 100^\circ C + 273 = 373\ K$$

$$L = 540\ \text{Calorie/gms.}$$

$$C_1 = 1\ \text{cal/gms-}^\circ C$$

इस प्रकार से,

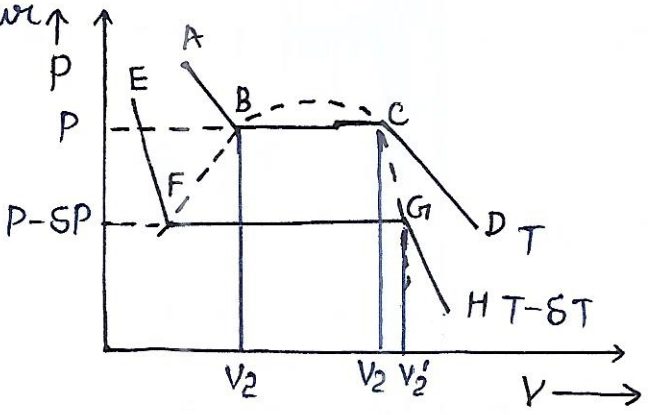
$$C_2 = 1 + \frac{dL}{dT} - 1.45$$

$$C_2 = -0.45 + \frac{dL}{dT}$$

Water के लिए temp. बढ़ाने पर Specific Heat का मान बढ़ता है अतः dL/dT का मान भी Negative होता है। इस प्रकार से Saturated Vapour की Specific Heat (-ve) होती है।

• Saturated Vapour की -ve Specific Heat की व्याख्या-

हम जानते हैं कि वाष्प की विशिष्ट उष्मा उष्मा की वह मात्रा है जो 1 gms. Vapour की temp. 1°C बढ़ाने के लिए आवश्यक है जबकि Pressure तथा Volume इस प्रकार change किए जाए कि saturated Vapour की state change न हो। इस प्रकार संतृप्त वाष्प का temp. बढ़ाने के लिए संतृप्त वाष्प में से Heat का कुछ Amount निकाला जाता है ताकि वाष्प की संतृप्त अवस्था ना बदले। Figure में ABCD तथा EFGH graph के लिए Point G से C तक संतृप्त अवस्था में temp का मान T-δT से T तक बढ़ाया जाता है जब Volume V_2' से V_2 तक घटता है। इस प्रकार इस Pressure में Compression में इतनी Heat उत्पन्न होती है कि संतृप्त वाष्प अवस्था से वाष्प अवस्था बन सकती है। इसलिए temp. के मान को बनाये रखने के लिए तथा saturated Vapour की state को बनाये रखने के लिए यहाँ Heat बाहर निकाली जाती है। इसलिए saturated Vapour की Heat Negative कहलाती है।



APPLICATION OF MAXWELL RELATION

Question- To Prove first Tds eqⁿ i.e. $TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$

माना system की entropy T तथा V का function है।

$$S = S(T, V)$$

तथा entropy में change के लिए

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

T से गुणा करने पर

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

According to second Law

$$\partial Q = T\partial S$$

$$T\,ds = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Maxwell Second Relation से,

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

इस प्रकार,

$$T\,ds = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Constant Volume पर specific Heat

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

अत:

$$\boxed{T\,ds = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT}$$

Question- To Prove second Tds eqn i.e. $Tds = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

माना Thermodynamics system की entropy T तथा P का function है।

$$S = S(T, P)$$

तब entropy में change

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

T से गुणा करने पर

$$T\,ds = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T T\,dP$$

Second Law से,

$$dQ = T\,dS$$
$$\partial Q = T\,\partial S$$

इस प्रकार

$$T\,ds = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P$, Constant Pressure पर specific Heat है। अतः

$$T\,ds = C_P\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Maxwell Relation से

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

अतः

$$\boxed{T\,ds = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP}$$

यह second Tds Eqn है।

Question- Maxwell Relation की सहायता से First Latent Heat Eqn को सिद्ध करो।

Maxwell के II nd Thermodynamics Relation के अनुसार हम जानते हैं।

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

T से दोनों तरफ गुणा करने पर

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

By Second Law

$$T\partial S = \partial Q$$

इस प्रकार

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{——} (1)$$

यहाँ Quantity $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$, Constant temp. पर प्रति एकांक आयतन के लिए अवशोषित Heat है। यदि एकांक द्रव्यमान के लिए Latent Heat का मान dQ है तब आयतन में V_1 से V_2 तक change के लिए Constant Temp. पर अवशोषित Heat Latent Heat होती है और इस प्रकार eqn (1) में

$$\partial Q = L$$
$$\partial V = V_2 - V_1$$

$$T\frac{dS_2}{dT} - T\frac{dS_1}{dT} = -\frac{L}{T} + \frac{dL}{dT}$$

यहाँ $T dS_1 = dQ_1$ व $T dS_2 = dQ_2$

तथा $\frac{dQ_1}{T_1} = C_1$ व $\frac{dQ_2}{T_2} = C_2$

अतः $C_2 - C_1 = -\frac{L}{T} + \frac{dL}{dT}$

$$\boxed{\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = C_2 - C_1}$$

यह second Latent Heat eq^n है।

Question- Maxwell के Relation की सहायता से सिद्ध कीजिए।

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

माना एक Thermodynamic system के लिए Constant Pressure तथा Constant Volume पर Specific Heat के मान क्रमशः C_p व C_v हैं तब इसके लिए

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

हम जानते हैं ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियमानुसार

$$\partial Q = T \partial S$$

अतः $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

इस प्रकार

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{——— (1)}$$

Thermodynamics system की entropy S, T तथा V का funtion है।

$$S = S(T, V)$$

अत:

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

इस प्रकार

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{——} (2)$$

eq^n(1) व (2) को Compare करने पर

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Maxwell's Second Relation से; हम जानते हैं

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

अत:

$$\boxed{C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

Question- Perfect Gas के लिए सिद्ध कीजिए - $C_P - C_V = R$ [Mayer's Rel.]

माना एक Thermodynamic system के लिए Constant Pressure तथा Constant Volume पर specific Heat का मान क्रमश: C_P व C_V है तब इसके लिए

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

Thermodynamics के IInd Law से

$$\partial Q = T\,\partial S$$

इस प्रकार

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

इस प्रकार

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{——} (1)$$

Thermodynamics system की entropy S, T व V का function है

$$S = S(T, V)$$

अत:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

इस प्रकार

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{——} (2)$$

eq^n (1) व (2) को Compare करने पर

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Maxwell's second Relation से; हम जानते हैं

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

अत:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Perfect gas के 1 mole के लिए gas eq^n इस प्रकार है -

$$PV = RT \quad \text{—— ④}$$

तब $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$ [∵ From eq^n ④]

तथा $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ [∵ Again from eq^n ④]

इस प्रकार eq^n (3) से

$$C_p - C_v = T\left(\frac{R}{V}\right)\left(\frac{R}{P}\right) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial T}(PV) = \frac{\partial}{\partial T}(RT)\right]$$

अत: $\boxed{C_p - C_v = R}$

- Real Gas (Vander Wall Gas eq^n) के लिए,

हम जानते हैं Real gas eq^n

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{V-b} \quad \text{—— ⑤}$$

eq^n ⑤ से $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ का मान,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

पुन: eq^n ⑤ से $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ का मान

$$0 + \left(-\frac{2a}{V^3}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{V-b} - \frac{R}{(V-b)^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{V-b} \quad \text{—— ⑥}$$

eq^n ③ में मान रखने पर

$$C_p - C_v = \frac{T\frac{R}{V-b} \times \frac{R}{V-b}}{\left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]}$$

$$C_p - C_v = \frac{\frac{R^2 T}{(V-b)^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2}\left[1 - \frac{2a}{V^3}\cdot\frac{(V-b)^2}{RT}\right]}$$

अब

$$C_p - C_v = \frac{R}{\left[1 - \frac{2a}{V^3}\cdot\frac{(V-b)^2}{RT}\right]}$$

यहाँ $b << V$, तब $(V-b)^2 \approx V^2$

इस प्रकार

$$C_p - C_v = \frac{R}{\left[1 - \frac{2a}{V^3}\cdot\frac{V^2}{RT}\right]} = \frac{R}{\left[1 - \frac{2a}{V}\cdot\frac{1}{RT}\right]}$$

$$C_p - C_v = R\left[1 - \frac{2a}{RTV}\right]^{-1}$$

Binomial Theorem apply कर Heigher terms छोड़ने पर

$$\boxed{C_p - C_v = R\left[1 + \frac{2a}{RTV}\right]}$$

Question- उष्मागतिकी के नियमों की सहायता से energy equation सिद्ध करो।

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

तथा इसका मान Ideal व Real Gas के लिए प्राप्त कीजिए।

माना एक Thermodynamic system में एक साम्यावस्था स्थिति से दूसरी साम्यावस्था स्थिति में change हो रहा है तब इसमें होने वाला परिवर्तन 1st तथा 2nd Law द्वारा इस प्रकार बताया जा सकता है।

Thermodynamics के first Law के अनुसार

$$dQ = dU + dW$$

By second Law

$$dQ = T\,dS$$

इस प्रकार

$$T\,dS = dU + dW$$

$$dS = \frac{dU + dW}{T}$$

$$ds = \frac{dU + PdV}{T} \quad \text{——} (1)$$

Maxwell के second Relation के अनुसार

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{——} (2)$$

eq^n (1) से

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

eq^n (2) में मान रखने पर,

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{——} (3)$$

यह समीकरण energy eq^n दर्शाती है।

(i) For Ideal Gas -

Ideal gas के 1 gms. mole के लिए,

$$PV = RT$$

तथा $P = \frac{RT}{V}$

तब $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$

इस प्रकार

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} - P$$

अत:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P - P \qquad \left[\because P = \frac{RT}{V}\right]$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0} \qquad \text{[called Joule's Law]}$$

इस प्रकार से आदर्श गैस की Internal energy Constant temp. पर Volume से Independent होती है।

(ii) Vander Wall Gas -

Real Gas के 1 gms. mole के लिए गैस समी०

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{(V-b)}$$

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)}$$

तथा समीकरण ③ में मान रखने पर

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{(V-b)} - P$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}}$$

यह equation प्रदर्शित करती है कि Real Gas के लिए Internal energy का मान Volume पर निर्भर करता है।

Question- Prove that:

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = TE\alpha^2 V$$

Where E = प्रत्यास्थता का मान
α = आयतन प्रसार गुणांक

हम जानते हैं एक Thermodynamics system के लिए Constant Pressure तथा Constant Volume पर specific Heat का मान

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \quad \text{तथा} \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

तथा Thermodynamics के second Law से

$$\partial Q = T\partial S$$

इस प्रकार

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{——— ①}$$

Thermodynamics system की entropy S, T व V का function है

$$S = S(T, V)$$

अत:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

इस प्रकार

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{——— ②}$$

Compare eq^n ① and ②

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Maxwell Second Relation से ; हम जानते है

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

अत:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

By equation ①

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{——} (3)$$

तथा Pressure जब T तथा V का function है तो Pressure में change,

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

Constant Pressure के लिए $dP = 0$

अत:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

या $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{——} (4)$$

eq^n (3) में मान रखने पर

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \quad \text{——} (5)$$

eq^n (3) व (5) से

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \quad \text{——} (6)$$

हम जानते हैं gas की elasticity

$$E = \frac{dP}{dV/V}$$

And for Compression, the isothermal elasticity

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

तथा Volume expension Coffiicent

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

तब eq^n ⑥ से

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

$$C_p - C_V = -T\left[\frac{-E}{V}\right](\alpha V)^2$$

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = -T\left[\frac{-E}{V}\right]\alpha^2 V^2$$

अत:

$$\boxed{C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = TV\alpha^2 E}$$

Question- Prove Gibb's Helmoltz eq^n ? $\left[U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]$ $F = U - TS$

• Gibb's Helmoltz Equation-

हम जानते है किसी Thermodynamics system के लिए

$$F = U - TS \quad \text{——} ①$$

तथा इस eq^n को differential form में लिखने पर

$$dF = dU - Tds - SdT$$

$$[\because dU = Tds - Pdv]$$

इस प्रकार

$$dF = Tds - Pdv - Tds - SdT$$

$$\text{OR } dF = -Pdv - SdT$$

$$dF = -SdT - Pdv \quad \text{——} ②$$

जब Halmoltz Function F, T तथा V का function है तो

$$F = F(T,V)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{——} ③$$

eq^n ① व eq^n ② को compare करने पर

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

eq^n ① में मान रखने पर

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$$

इस प्रकार यह Relation प्राप्त होता है।

Question- Gibb's Function तथा enthalpy का प्रयोग कर निम्न Relation को सिद्ध कीजिए।

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

हम जानते हैं Thermodynamics system के लिए Gibb's Function

$$G = H - TS \quad \text{——} (1)$$

तथा Enthalpy

$$H = U + PV \quad \text{——} (2)$$

इस प्रकार eq^n (1) & (2) से

$$G = U + PV - TS$$

Gibb's Function में change की eq^n

$$dG = dU + Pdv + VdP - Tds - SdT$$

अत:

$$dU = Tds - Pdv$$

इस प्रकार

$$dG = Tds - Pdv + Pdv + VdP - Tds - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

तब Gibb's Function T तथा P का function है।

$$G = G(T, P)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

अत: eq^n (1) में मान रखने पर

$$\boxed{G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}$$

Question- Maxwell's Relation का प्रयोग कर दर्शाइये कि Adiabatic तथा Isothermal Elasticity का Ratio, Gas की विशिष्ट ऊष्माओं के अनुपात के बराबर होता है।

एक Homogenous Body के लिए Maxwell द्वारा निम्न चार Relation दिए गए हैं-

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

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

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

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

हम जानते हैं आयतन प्रत्यास्थता का मान

$$E = -\frac{dP}{dV/V}$$

तब Isothermal व Adiabatic Condition में Elasticities

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

$$E_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

अतः

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

तब

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

eqn के Numinator में $\partial T/\partial T$ व denominator में $\partial S/\partial S$ से गुणा करने पर

अत: Gas द्वारा किया गया net external Work $= (P_2V_2 - P_1V_1)$

Vender Waal's Gas में molecules द्वारा अंतराणविक बलों के विरुद्ध कार्य किया जाता है तथा इनका दाब a/V^2 के समानुपाती होता है।

तब Gas के द्वारा किया गया Internal Work $= \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV$

$$= \left[-\frac{a}{V}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}$$

अत: Gas द्वारा किया गया कुल कार्य $= (P_2V_2 - P_1V_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$ —(1)

Vander Waal's eq^n के लिए हम जानते हैं gas equation इस प्रकार है।

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$\frac{ab}{V^2}$ काफी small है अत: Neglect करने पर

$$PV - Pb + \frac{a}{V} = RT$$

$$PV = RT + bP - \frac{a}{V}$$

हम जानते हैं प्रारम्भिक Pressure तथा Volume P_1 व V_1 है तथा Final Pressure व Volume P_2 व V_2 है तो इस प्रकार यदि Initial व final temperature T_1 व T_2 है तो

$$P_1V_1 = RT_1 + bP_1 - \frac{a}{V_1}$$

$$P_2V_2 = RT_2 + bP_2 - \frac{a}{V_2}$$

अब

$$P_2V_2 - P_1V_1 = RT_2 + bP_2 - \frac{a}{V_2} - RT_1 - bP_1 + \frac{a}{V_1}$$

$$P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

$$P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) - b(P_1 - P_2) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

अत: Gas द्वारा किया गया कुल कार्य

$$= R(T_2 - T_1) - b(P_1 - P_2) + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}\right) + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}\right)$$

$$= R(T_2 - T_1) - b(P_1 - P_2) + 2a\left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right]$$

a तथा b की काफी small values हैं अत: Vander Waal Gas eqn निम्न form में होगी,

$$PV = RT$$

इस $P_1V_1 = RT_1$ व $P_2V_2 = RT_2$

$$W = R(T_2 - T_1) - b(P_1 - P_2) + 2a\left(\frac{P_1}{RT_1} - \frac{P_2}{RT_2}\right)$$

यहाँ temp. change large नहीं है तो,

$$T_1 \approx T_2 = T \text{ व } T_1 - T_2 = dT$$

इस प्रकार

$$W = RdT - b(P_1 - P_2) + \frac{2a}{RT}(P_1 - P_2)$$

$$W = RdT + \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(P_1 - P_2) \quad \text{——— (2)}$$

क्योंकि cylender ब्राह्य वातावरण से किसी प्रकार का Heat exchange नहीं करता है इसीलिए first Law के अनुसार

$$Q = \Delta U + W$$

यहाँ $Q = 0$

$$\Delta U + W = 0 \quad \text{——— (3)}$$

यदि Constant Volume पर specific Heat C_v है तो dT temp. के लिए internal energy का जो भाग Work में प्रयोग होता है।

$$\Delta U = C_v dT$$

इस प्रकार eqn (2) व eqn (3) से

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}$$

With the help of maxwell's Relations

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \cdot -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}{-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

$$\frac{E_S}{E_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

T से अंश व हर में गुणा करने पर

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

Thermodynamics के Second Law से

$$\partial Q = T\,\partial S$$

Thus

$$\frac{E_S}{E_T} = \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V}$$

हम जानते हैं कि Constant Pressure व Constant Volume पर Specific Heat क्रमशः $C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$, $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$ हैं अतः

$$\boxed{\frac{E_S}{E_T} = \frac{C_P}{C_V}}$$

Hence Proved.

इस प्रकार प्रदर्शित होता है कि Gas के लिए Isothermal व Adiabatic Elasticities का मान (Ratio), Perfect Gas के Specific Heat के Ratio के Equal होता है।

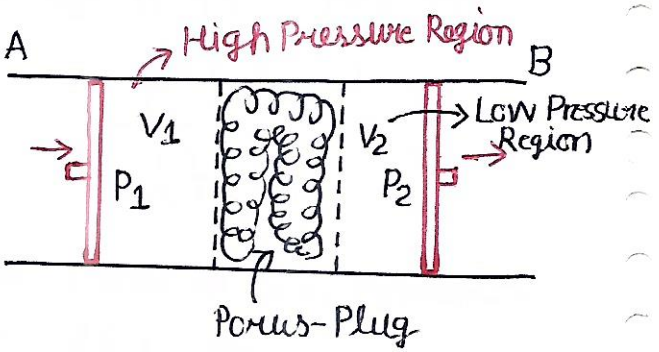
Question- Joule-Thomson Effect क्या है ? Vender Wall Gas में Cooling के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए

• Vander Wall Gas is a Real Gas.

• Joule- Thomson Effect- Joule तथा Thomson ने Porus- Plug की Help से दर्शाया कि Real Gas के molecules के बीच अंतर-आणविक बल उपस्थित होता है। जब Gas को Adiabatic Condition के अन्तर्गत High Pressure Region से Low Pressure Region में send करते हैं तो इसका Temperature परिवर्तित होता है और यह Joule-Thomson Effect कहलाता है। वह Process जिसमें Gas, High Pressure Region से Low Pressure Region में भेजी जाती है उसे उपरोधी प्रक्रम (Throttling Process) कहते हैं। Gas के प्रारम्भिक तापमान को बढ़ाने पर उपरोक्त Process में एक समय पर Gas द्वारा Cooling Effect के स्थान पर Heating Effect show किया जाता है तब यह temperature, Inversion temperature कहलाता है।

• Expression for Cooling In Vander Waal's Gas-

Joule-Thomson Cooling के लिए Experimental Arrangement figure में दर्शाया गया है।



इसमें एक Non-Conducting Cylinder है जो अपने वातावरण से Heat exchange नहीं करेगा। इसमें Porus-Plug को रखकर Cylinder को दो भागों में devide कर दिया जाता है। इसके दोनों सिरों पर दो Movable (चलायमान) Piston लगे होते हैं, जिनकी surface Non-conducting होती है। Gas के 1 gms. mole को High Pressure P_1 पर first Region में भरा जाता है। माना इस Region का आयतन V_1 है। जब gas को एक Region से दूसरे Region में भेजा जाता है तो दोनों ends पर लगे Piston का motion इस प्रकार होता है कि Gas के molecules केवल वही कार्य करें जो Gas के अंतराणविक बलों के विरुद्ध हो। यहाँ Gas द्वारा External तथा Internal दोनों कार्य किए जाते हैं। यदि Low Pressure Region में Pressure तथा Volume P_2 तथा V_2 हैं तब

$$P_1 > P_2 \text{ व } V_1 < V_2$$

इस प्रकार

Piston 1 द्वारा किया गया कार्य = P_1V_1

Piston 2 के लिए किया गया कार्य = P_2V_2

$$C_v RT + R dT + \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(P_1 - P_2) = 0$$

$$(C_v + R)\, dT + \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(P_1 - P_2) = 0$$

According to Mayer's Relation

$$C_p - C_v = R$$

Whenever C_p, Constant Pressure पर gas की specific heat है तब

$$C_p\, dT + \left(\frac{2a}{RT} - b\right)(P_1 - P_2) = 0$$

OR $$J \cdot C_p\, dT = -\left(\frac{2a}{RT} - b\right)(P_1 - P_2)$$

$$\boxed{dT = -\frac{(P_1 - P_2)}{J C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)} \quad \text{——④}$$

यह समीकरण गैस के Cooling Effect को show करती है तथा दर्शाती है कि Gas में Cooling, Pressure में change के समानुपाती होती है।

क्योंकि $(P_1 - P_2)$ सदैव Positive रहता है इसलिए eq^n ④ से निम्नलिखित Case प्राप्त होते हैं।

(i) dT का मान Negative होगा जब

$$\left(\frac{2a}{RT} - b\right) > 0$$

इस प्रकार

$$\frac{2a}{RT} > b$$

$$\frac{2a}{Rb} > T$$

अत: Initial temp. का मान $2a/Rb$ से कम होना चाहिए। Gas Cooling Effect show करेगी।

(ii) dT का मान Positive होगा तब

$$\left(\frac{2a}{RT} - b\right) < 0$$

अतः $$\frac{2a}{Rb} < T$$

अतः Initial temp का मान $\frac{2a}{Rb}$ से कम होगा तो Gas Heating effect show करेगी।

(iii) $dT = 0$, तब

$$\left(\frac{2a}{RT} - b\right) = 0$$

इस प्रकार

$$\frac{2a}{Rb} = T$$

$$T = \frac{2a}{Rb}$$

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

अतः $2a/Rb$ वह temp. है जिसके लिए Gas ना Cooling effect show करेगी, ना Heating effect। यह temperature, Temperature of Inversion (T_i) कहलाता है।