B.Sc.Sem-3 NEP-MULTI
(From-June-2023)
SC23MDCPHY303
P-303, Unit-1,
HEAT & THERMODYNAMICS

Prof. Anil Saradva

THE HNSB. LTD. SCIENCE COLLEGE

HIMATNAGAR.

B.Sc.Sem-3, NEP (June 2023) (Multi)

Course Code: SC23MDCPHY303

Course Name: THERMODYNAMICS & OPTICS

Unit-1: Heat and Thermodynamics:

- Characteristicfunction Enthalpy (11.1)
- The Helmholtz's and Gibb's function (11.2)
- Two Mathematical Theorems (11.3)
- Maxwell's equations (11.4)
- The T-ds equations (11.5)
- Energy equations (11.6)
- The Thermal expansivity (11.9)
- Compressibility (11.10)
- Joule-Kelvin effect [Porous plug Experiments] (12.1)
- Liquefaction of Gases by Joule-Kelvin effect (12.2)

Basic Reference Book:

(1) Heat and Thermodynamics

-By Mark W. Zeemansky (5th Edition)

CourseOutcomes: (COs)

Course Content:

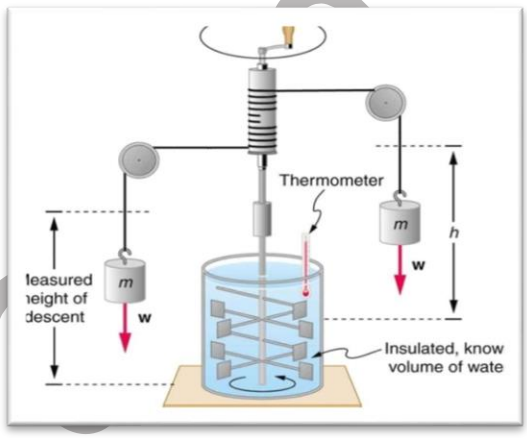
- Introduction to thermodynamics.
- Definition of system, surrounding, open system and closed system & isolate system.
- Concept of internal energy.
- Reversible & irreversible process.
- Zeroth law of thermodynamics.
- First law of thermodynamics.
- Second law of thermodynamics.
- Concepts of entropy.
- Microphone
- Loudspeakers
- Sound Recording

Outcomes for the course: (COs)

Upon completion of the course students will be able to:

- **Use thermodynamic terminology correctly.**
- **Understand concepts of heat, work, and energy.**
- **Explain fundamental thermodynamic properties and units.**
- **Derive and discuss the Zeroth law, first law and second laws of thermodynamics.**
- **Solve problems using the properties & relationships of thermodynamic.**
- **Demonstrate knowledge of the history of sound-recording technology.**
- **Recognize the impact of technological change on sound recording.**
- **It gives the students to procure complete knowledge and experience original recordings, then doing practical exercises individually or in a group.**
- **They get to learn and enjoy all the aspects included in sound design and sound design wherein they can experiment with various sounds to give them rhythm.**
- **The students who have a keen interest in learning and experiencing the different types of sound, also who want to learn about the different technicians used in the field of sound, should pursue a Sound Recording and Sound Design course.**
- **There are wide career opportunities after pursuing and completing this course such as Studio Sound Engineer, Audio Engineer, Mixing Engineer, etc. This course has a wide scope in the future as well.**

- ## ઉષ્મા-ગતિશાસ્ત્ર (Thermodynamics)
- ભૌતિક વિજ્ઞાનની જે શાખામાં ઉષ્માશક્તિ(**Heat Energy**) અને યાંત્રિકશક્તિ(**Mechanical Energy**) ના પરસ્પર રૂપાંતરણનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે આ શાખા ને થર્મોડાયનેમિક્સ થી ઓળખવામાં આવે છે
- ડો. જેમ્સજૂલ નામના વૈજ્ઞાનિકેસૌપ્રથમ યાંત્રિકશક્તિનું ઉષ્માશક્તિમાં રૂપાંતરણ ફરવાના અનેક શ્રેણીબદ્ધ પ્રયોગો કર્યાહતા.

	
James Joule (1818-1889) **British Physicist**	**Mechanical equivalent of Heat Experiment**

- આ પ્રયોગ દ્વારા સાબિત કર્યું કે જ્યારે યાંત્રિકશક્તિ નું ઉષ્માશક્તિમાં રૂપાંતર થાય ત્યારે ઉદ્ભવતી ઉષ્માશક્તિ એ યાંત્રિકશક્તિના સપ્રમાણ હોય છે.
- જો યાંત્રિક કાર્ય **W** ના પરિણામે**Q** કેલરી ઉષ્મા ઉત્પન થતી હોય તો

$$W \propto Q \qquad \therefore \; W = JQ$$

- જ્યાંJ નેજૂલ નો અચળાંક અથવા ઉષ્માનો યાંત્રિક તુલ્યાંક(**Mechanical equivalent of Heat**)કહે છે.J નો એકમ જૂલ/કેલરી છે અને તેનું મૂલ્ય **4.186** જૂલ/કેલરી છે.

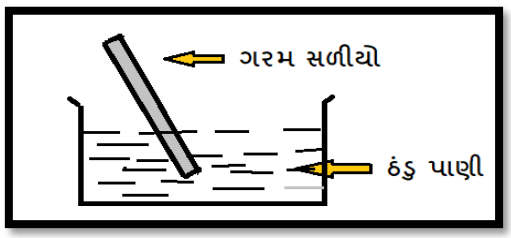
- ## થર્મોડાયનેમિક તંત્રઅને પરિસર:
  ## (Thermodynamics System&Surrounding):
- ### તંત્ર (System) એટલે શું?

  થર્મોડાયનેમિક પ્રક્રિયામાં સંકળાયેલ કોઈ વસ્તુ કે પદાર્થ ને વ્યાપક રીતે તંત્ર(**System**)કહેવામાં આવે છે.
- ### પરિસર (Surrounding) એટલે શું?
- તંત્ર જે માધ્યમ માં આવેલું હોય તે માધ્યમને પરિસર (**Surrounding**) કહેવામાં આવે છે.

અથવા

- જે પદાર્થો વચ્ચે થર્મોડાયનેમિક પ્રક્રિયા થતી હોય તેમાં એક પદાર્થને તંત્ર અને બીજા પદાર્થ ને પરિસર ગણવામાં આવે છે.

  ઉદાહરણ તરીકે ગરમ સળીયાને ઠંડા પાણીમાં રાખવામાં આવે તો સળિયા ને તંત્ર અને પાણીનેપરિસર તરીકે લઈ શકાય.



- **તંત્રના પ્રકારો: (Types of Systems)**

  તંત્ર ના મુખ્ય ત્રણ પ્રકારો છે.

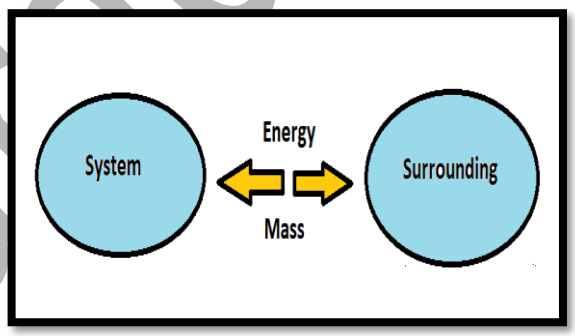
  (૧) ખુલ્લું તંત્ર(**Open System**),

  (૨)બંધિત તંત્ર(**Closed System**) અને

  (૩) અલગ કરેલ તંત્ર (**Isolated System**)

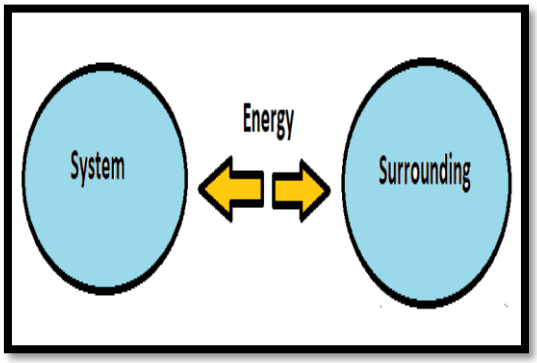
(૧) ખુલ્લું તંત્ર(Open System) :

જો તંત્ર અને પરિસર વચ્ચે શક્તિ અને દ્રવ્ય બંનેનોવિનિમય થતો હોય તો તેને ખુલ્લું તંત્ર(**Open System**) કહેછે.દા.ત.બોઇલર(Boiler),ન્યુક્લિયરરીએક્ટર(Nu clear reactor),ટર્બાઈન(**Turbine**)



(૨)બંધિત તંત્ર (Closed System) :

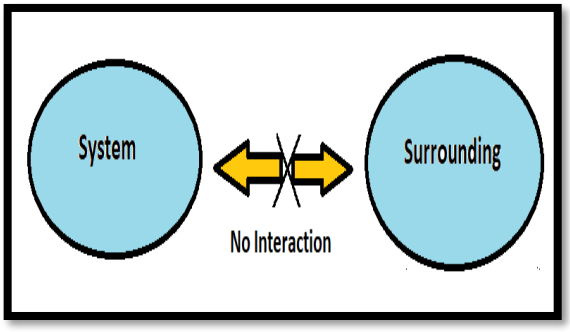
જો તંત્ર અને પરિસર વચ્ચે માત્ર શક્તિનો વિનિમય થતો હોય તો તેને બંધિત તંત્ર (**Closed System**) કહે છે. દા.ત.રેફ્રીજન્ટ (કુલીંગગેસ/પ્રવાહી),શીતક (ન્યુક્લિયર પાવર પ્લાન્ટમાં),
થર્મોસમાં રહેલ ગરમ પાણી.



(૩) અલગ કરેલ તંત્ર(Isolated System) :

જો તંત્રને પરિસર વચ્ચે કોઈ પ્રકારનો વિનિમય થતો ન હોય તો તેને અલગ કરેલ તંત્ર કહે છે.

દા.ત. રેડિયેશન શીલ્ડ ફ્લાસ્ક માં રહેલ કોઈ પદાર્થ ને કહી શકાય.



- ## થર્મોડાયનેમિકચલો(Thermodynamic Variables)

  સંતુલિત અવસ્થામાં તંત્રની થર્મોડાયનેમિક સ્થિતિને દબાણ(Pressure-P), કદ(Volume-V), તાપમાન(Temperature-T) અને આંતરિક શક્તિ(Internal Energy-U) વડે દર્શાવવામાં આવે છે. જેને થર્મોડાયનેમિક ચલો કહેવામાં છે.

- ## તંત્રની આંતરિક ઊર્જા : (Internal Energy) :

  - વાયુ જેવા તંત્રમાં અણુ-પરમાણુઓ સતત અસ્ત વ્યસ્ત ગતિ કરતા હોય છે જેને કારણે તેઓ ગતિશક્તિ(Kinetic Energy) ધરાવતા હોય છે.
  - આ ઉપરાંત આંતર અણુ બળોના કારણે તેઓ સ્થિતિશક્તિ(Potential Energy) પણ ધરાવતા હોય છે. આ બધી શક્તિ નો સરવાળો તંત્રની આંતરિકશક્તિ કહેવાય છે.

    આંતરિક શક્તિ = ગતિશક્તિ(Kinetic Energy) +સ્થિતિશક્તિ(Potential Energy)

  - આદર્શવાયુ માં આંતર અણુબળોઅવગણ્યહોવાથી આદર્શવાયુના અણુઓ સ્થિતિશક્તિ ધરાવતા નથી પરિણામે આદર્શવાયુનાતંત્રની આંતરિક શક્તિ માત્ર અણુઓની ગતિ શક્તિ ના કારણે હોય છે.
  - જયારે તંત્ર એકથર્મોડાયનેમિકસ્થિતિમાંથી બીજી થર્મોડાયનેમિકસ્થિતિમાં જાય ત્યારે તેની આંતરિક શક્તિમાં ફેરફાર થાય છે. આ ફેરફાર તંત્રની પ્રકીયાના માર્ગ પર આધાર રાખતો નથી. તેની આંતરિકશક્તિ તંત્રની સ્થિતિનું અનન્યવિધેય **(Unique function of System)** કહેવાય છે.

- ## પ્રતિવર્તી અને અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયાઓ:

  ## (Reversible & irreversible process)

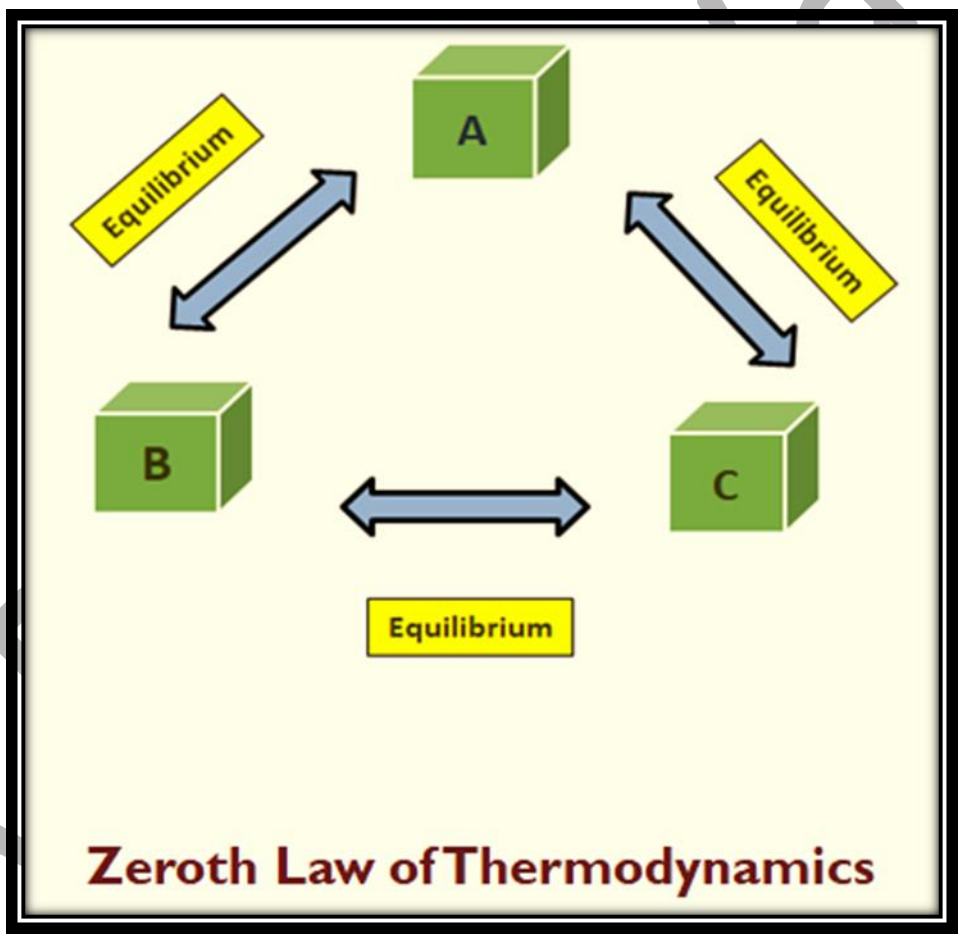
  - થર્મોડાયનેમિક્સ તંત્રને પ્રારંભિક અવસ્થામાં-i થી અંતિમ અવસ્થા-f માં લઈ જતા જે ફેરફારો થાય તે બધાજ ફેરફારો તંત્રને અંતિમ સ્થિતિ-fમાંથી પ્રારંભિક સ્થિતિ-i માં લઇ જતા ઉલ્ટાયજાય તો આ પ્રકારની પ્રક્રિયા ને પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા કહે છે અને જો ઉલ્ટાય નહીં તો તેને અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા કહે છે.
  - પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માં દરેક તબક્કે તંત્ર સંતુલિત અવસ્થામાં પસાર થતું હોવું જોઈએ તથા તંત્રમાં ઘર્ષણબળો કે અન્ય અવરોધક બળો હોવા જોઈએ નહીં. બધી જ સમતાપી અને સમોષ્મી પ્રક્રિયાઓ ખુબજ ધીમે ધીમે થાય તો તે પ્રતિવર્તી ગણી શકાય છે. કુદરતમાં થતી બધી જ પ્રક્રિયાઓ અપ્રતિવર્તીછે.

- **થર્મોડાયનેમિક્સ નો શૂન્ય ક્રમનો નિયમ :**

  (Zeroth law of Thermodynamics) :

  " જો કોઈ બે થર્મોડાયનેમિક્સ તંત્રો ત્રીજા થર્મોડાયનેમિક્સ તંત્ર સાથે સમતુલન માં હોય તો આ બંને તંત્ર એકબીજા સાથે સમતોલનમાં હોય છે."

  - કોઈપણ તંત્ર સમતોલનમાં છે કે નહી તે તંત્ર અને પરિસર ના તાપમાન પરથી નક્કી થાય છે.
  - આથી આ નિયમ નો ઉપયોગ કરી તાપમાનનેવ્યાખાયિત કરી શકાય છે.



- **થર્મોડાયનેમિક્સ નો પ્રથમ નિયમ:**

  (First law of Thermodynamics)

  - જયારે તંત્ર ને ઉષ્માશક્તિ આપવામાં આવે છે ત્યારે અમુક ઉષ્મા શક્તિ તંત્ર ની આંતરિક શક્તિ વધારવામાં વપરાય છે અને બાકીની શક્તિ બાહ્ય કાર્ય કરવામાં વપરાય છે.

- જો તંત્ર ને Q જેટલી ઉષ્માશક્તિ આપતા તેની આંતરિકશક્તિ U_iમાંથી વધીને U_f થાય તથા તંત્ર વડે જેટલું કાર્ય થાય તો શક્તિ સંરક્ષણ ના નિયમપ્રમાણે

$$Q = (U_f - U_i) + W \text{ or } \quad Q = U + W \quad \text{.....(1)}$$

- સમીકરણ (1)નેથર્મોડાયનેમિક્સ નો પ્રથમ નિયમ કહે છે.
- જો તંત્ર માં થતા ફેરફારો અતિ સૂક્ષ્મ હોય તો

$$dQ = dU + dW$$

- જો તંત્ર નું દબાણ Pહોય અને કદમાં dV જેટલો સૂક્ષ્મ ફેરફાર થાય તો થયેલ કાર્ય

$$dW = PdV$$

$$\therefore dQ = dU + PdV \quad \ldots\ldots(2)$$

સમીકરણ (2) માં

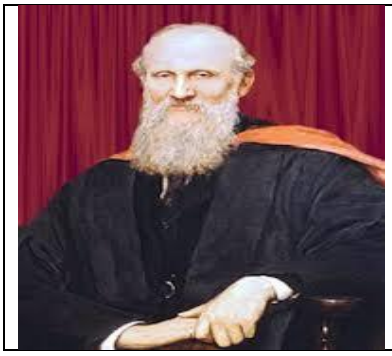
- જો તંત્ર ઉષ્મા શોષે તો dQ ધન (Posivite) અને ઉષ્મા ગુમાવે તો dQઋણ(Negative) લેવામાં આવે છે. આજ રીતે
- જો તંત્ર દ્વારા કાર્ય થાય તો dW ધન (Posivite)અનેતંત્ર પર કાર્ય થાય તોdWઋણ(Negative)લેવામાં આવે છે.

• થર્મોડાયનેમિક્સ નો બીજો નિયમ :

(Second law of Thermodynamics)

- થર્મોડાયનેમિક્સ નો બીજો નિયમ ઉષ્મા શક્તિ નું આંતરિક શક્તિ માં રૂપાંતરણ ની શરતો અને મર્યાદાઓ દર્શાવે છે.
- આ નિયમના જુદા જુદા કથનો આ મુજબ છે.

(૧) કેલ્વિન નું કથન :



કેલ્વિન નું કથન :

" એવી કોઈ પ્રકિયા શક્ય નથી કે જેના અંતિમ પરિણામ સ્વરૂપ એકજ તાપમાને રહેલ પદાર્થ માંથી ઉષ્માનું શોષણ થઈ તેનું સમગ્રપણે યાંત્રિક કાર્યમાં રૂપાંતરણ થાય.

(૨) ક્લોશિયસ નું કથન :

ક્લોશિયસ નું કથન :

ઉષ્માનું પ્રસરણ ઠંડા પદાર્થ માંથી ગરમ પદાર્થ માં આપમેળે (Itself) થતું નથી

(૩) મેક્સ પ્લાંક નું કથન :

મેક્સ પ્લાંક નું કથન :

" એકજ વસ્તુ માંથી ઉષ્મા શોષી ને કાર્યવાહક રચનામાં કોઈપણ પ્રકારનો ફેરફાર કર્યા સિવાય તેનું સમગ્રપણે યાંત્રિક કાર્યમાં રૂપાંતરણ કરે તેવું ચક્રીય પ્રકિયા પર આધારિત ઉષ્મા એન્જીન રચવું અશક્ય છે."

(૪) એન્ત્રોપીના સંદર્ભમાં કથન :

થર્મોડાયનેમિક પ્રકિયા એવી દિશામાં જ થઈ શકે છે કે જેમાં પ્રકિયા માં ભાગ લેતા બધાજ ઘટકોની કુલ એન્ટ્રોપી કાં તો વધે છે અથવા અચલ રહે છે.એવી કોઈ પ્રકિયા શક્ય નથી કે જેમાં એન્ટ્રોપી ઘટતી હોય.

SEMESTER-3

➢ એન્થાલ્પી (Enthalpy) :

(Qust: સમદાબી પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પી નો ફેરફાર ,તેમાં શોષાયેલ ઉષ્મા બરાબર છે. જયારે સમોષ્મી ફેરફાર માટે, એન્થાલ્પીમાં થતો ફેરફાર P → V આલેખ નીચેના ક્ષેત્રફળ જેટલો થાય છે.)

- એન્થાલ્પી એ તંત્ર માટેનું થર્મોડાયનેમીક વિધેય છે.
- જેને H સંજ્ઞાવડે દર્શાવાય છે.
- એન્થાલ્પી એ આંતરિક ઉર્જા (U) અને કાર્ય (W=PV) નું વિધેય છે.

$\therefore$ H = U + W

$$\therefore \quad H = U + PV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

- આ વિધેયના ગુણધર્મોનો અભ્યાસ કરવા , તંત્ર એક સમતુલિત અવસ્થામાંથી બીજી સમતુલીત અવસ્થામાં જાય છે ત્યારે પ્રક્રિયામાં થતા સૂક્ષ્મ ફેરફારો માટે સમીકરણ (1) ને વિકલન સ્વરૂપમાં લખતા

$$dH = dU + PdV + VdP \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

- પરંતુ થર્મો ડાયનેમિક ના પ્રથમ નિયમ મુજબ

$$dQ = dU + dW \quad \text{OR} \quad dQ = dU + PdV$$

- આ કીંમત સમીકરણ (2) માં લેતા

$$dH = dQ + VdP \ldots\ldots\ldots (3)$$

- સમીકરણ (3)ની બન્ને બાજુ dT વડે ભાગતા

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V\frac{dP}{dT} \ldots\ldots\ldots (4)$$

- હવે , સમદાબી પ્રક્રિયામાં દબાણ P અચળ હોવાથી , dP=0

$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_p$ અચળ દબાણે વિશિષ્ટ ઉષ્મા

- આમ અચળ દબાણે વિશિષ્ટ ઉષ્માની વ્યાખ્યા એન્થાલ્પી (H) પરથી મેળવી શકાય છે.

$$\therefore \; dH = dQ$$

$$\int_i^f C_p \, dT = \int_i^f dQ \; = [Q]_i^f$$

$$H_f - H_i = \; Q_f - Q_i = Q = \; \int_i^f C_p \, dT \; \ldots\ldots\ldots \textbf{(5)}$$

- જ્યાં H_iઅને H_fએ પ્રારંભિક અને અંતિમ સ્થિતિ ની એન્થાલ્પી છે.
- આમ, સમદાબી પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પી નો ફેરફાર ,તેમાં શોષાયેલ ઉષ્મા બરાબર થાય છે.

સમોષ્મીપ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી :

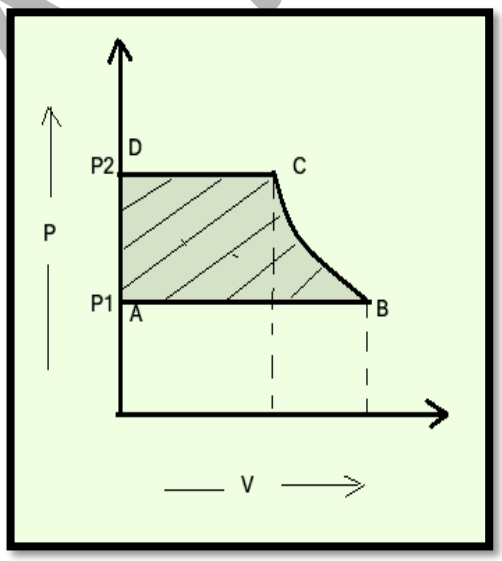
- સમોષ્મીપ્રક્રિયામાંઉષ્માની આપલે થતી ન હોવાથી, $dQ = 0$ અથવા Q =અચળ
- સમીકરણ (3) પરથી એન્થાલ્પી

$$dH = 0 + VdP$$

$$dH = VdP$$

$$\int_i^f dH \; = \int_i^f V \, dp$$

$$H_f - H_i = \int_{p1}^{p2} V \, dp$$



- આમ , સમોષ્મી ફેરફાર માટે
- એન્થાલ્પીમાં થતો ફેરફાર P → V આલેખમાં ક્ષેત્રફળ DCBAD જેટલું મળે છે.

➢ હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેય સમજાવો:

(Qust : સાબિત કરો કે સમતાપી પ્રકિયા દરમ્યાન પ્રણાલીપર થતું કાર્ય હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેય જેટલું છે. સમતાપી અને સમકદી ફેરફાર માં હેલ્મહોલ્ટ્ઝ હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેય (F) અચળ રહે છે.)

- હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેયને F સંજ્ઞાવડે દર્શાવાય છે. આ એક થર્મોડાયનેમિક વિધેય છે.

$$F = U - TS \ldots\ldots (1)$$

- સૂક્ષ્મ પ્રતિવર્તી ફેરફારો માટે સમીકરણ (1) ને વિકલિતસ્વરૂપમાં લખતા

$$dF = dU - TdS - SdT \ldots\ldots (2)$$

- પરંતુ થર્મોડાયનેમિક ના પ્રથમ અને બીજા નિયમ પરથી

$\mathbf{dQ = dU + dW}$ or $\mathbf{dQ = dU + PdV}$ (પ્રથમ નિયમ પરથી)

$\mathbf{dQ} = TdS$ (બીજા નિયમ પરથી)

બંને ને સરખાવતા

$$\mathbf{dU + PdV} = TdS$$

$$\mathbf{dU} - TdS = -\mathbf{PdV} \ldots\ldots (3)$$

- સમીકરણ (3) ની કિમત સમીકરણ (2) માં લેતા

$$dF = -\mathbf{PdV} - SdT \ldots\ldots (4)$$

- ધારોકે હેલ્મોલ્તઝ વિધેય , V અને T નું વિધેય છે.

$\therefore F = f(V, T)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \ldots\ldots (5)$$

- સમીકરણ (4) અને (5) ને સરખાવતા

$$\left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathbf{T}} = -\mathbf{P} \;\&\; \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{V}} = -\mathbf{S}$$

- હવે સમતાપી ફેરફાર માટે T = અચળ , તેથી dT = 0 અને
- સમકદી ફેરફાર માટે કદ V = અચળ , તેથી dV = 0
- આ કિંમતો સમીકરણ (4) માં લેતા,

dF = 0+0 = 0

$F_f - F_i = 0$

$F_f = F_i = F =$ અચળ

- આમ સમતાપી અને સમકદી ફેરફાર માટેહેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેયને F અચળ રહે છે.

- માત્ર સમતાપી ફેરફાર માટે , dT = 0 સમીકરણ (4) માં લેતા

$$dF = -\mathbf{PdV} - \mathbf{0}$$

$\therefore \quad dF = -PdV$

$\therefore \int_i^f dF = -\int_i^f PdV$

$\therefore F_f - F_i = W$

- પ્રતિવર્તી સમતાપી પ્રક્રિયામાં તંત્ર માંથી મેળવી શકાતું કાર્ય, એ હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેયમાં થતા ઘટાડા બરાબર હોય છે. તેથી F ને મુક્ત - ઉર્જા પણ કહે છે.

➢ ગીબ્સ વિધેય સમજાવો:

(Qust : સાબિત કરો કે સમતાપી અને સમદાબી ફેરફાર માટે ગીબ્ઝ વિધેય (G)અચળ રહે છે.)

- ગીબ્ઝ વિધેયને G સંજ્ઞાવડે દર્શાવાય છે. આ એક થર્મોડાયનેમિક વિધેય છે.

$$G = H - TS \ldots\ldots (1)$$

- સૂક્ષ્મ પ્રતિવર્તી ફેરફારો માટે સમીકરણ (1) ને વિકલિત સ્વરૂપમાં લખતા

$$dG = dH - TdS - SdT \ldots\ldots (2)$$

- પરંતુ થર્મોડાયનેમિક ના પ્રથમ અને બીજા નિયમ પરથી

$dQ = dU + dW$ or $dQ = dU + PdV$ (પ્રથમ નિયમ પરથી) અને

$dQ = TdS$ (બીજા નિયમ પરથી)

આ બંને ને સરખાવતા

$dU + PdV = TdS \ldots\ldots (3)$અને

એન્થાલ્પી વિધેય$H = U + PV$

$dH = dU + PdV + VdP$

$dH = TdS + VdP$ [સમી.(3) પરથી]

$dH - TdS = VdP \ldots\ldots (4)$

- સમીકરણ (4) ની કિમત સમીકરણ (2) માં લેતા

$$dG = VdP - SdT \ldots\ldots (5)$$

- હવે ,ગીબ્ઝ વિધેય G એ , P અને T નું વિધેય છે.

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \ldots\ldots (6)$$

- સમીકરણ (5) અને (6) ને સરખાવતા

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \& \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \ldots\ldots (7)$$

- હવે સમતાપી ફેરફાર માટે T = અચળ , તેથી dT = 0 અને

- સમદાબી ફેરફાર માટે દબાણ P = અચળ , તેથી dP = 0
- આ કિંમતો સમીકરણ (5) માં લેતા,

  dG = 0 - 0 = 0

  $G_f - G_i = 0$

  $G_f = G_i = G =$ અચળ

- આમ સમતાપી અને સમદાબી ફેરફાર માટેગીબ્ઝ વિધેય Gઅચળ રહે છે.

➢ મેક્સવેલ ના થર્મોડાયનેમિક સમીકરણો મેળવો.

- થર્મોડાયનેમિક્સ ના પ્રથમ અને દ્વિતીય નિયમનો ઉપયોગ કરી દબાણ, કદ, તાપમાન, અને એન્ટ્રોપીના સંબંધો દર્શાવતા સમીકરણો સૌપ્રથમ મેક્સવેલે મેળવેલા હતા. જેને મેક્સવેલના થર્મોડાયનેમિક સમીકરણો કહે છે.
- થર્મોડાયનેમિક્સ ના પ્રથમ નિયમ પરથી

  $\mathbf{dQ = dU + PdV} \ldots\ldots\ldots (1)$ અને

  દ્વિતીય નિયમ પરથી $\mathbf{dQ} = \boldsymbol{TdS} \ldots\ldots\ldots (2)$
- સમીકરણ (1) અને (2) ને સરખાવતા

  $\boldsymbol{TdS} = \mathbf{dU + PdV}$

  $\mathbf{dU} = \boldsymbol{TdS} - \mathbf{PdV} \ldots\ldots\ldots (3)$
- ધારોકે Xઅને Y બે સ્વતંત્રચલ છે. અને ∂u અંશત: વિકલ હોવાથી

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \ldots\ldots\ldots (4)$$

- સમીકરણ (3) નું પ્રથમ X ને સાપેક્ષ આંશિક વિકલન કરતા,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} dS - \frac{\partial P}{\partial x} dV \ldots\ldots\ldots (5)$$

- સમીકરણ (5) નું હવે, Y ને સાપેક્ષ આંશિક વિકલન કરતા,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial y} \ldots\ldots\ldots (6)$$

- આજ રીતે સમીકરણ (3) નું પ્રથમ Y ને સાપેક્ષ આંશિક વિકલન કરી ને મળતા સમીકરણ નું ફરી X ને સાપેક્ષ આંશિક વિકલન કરતા,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial S}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial x} \ldots\ldots\ldots (7)$$

- સમીકરણ (6) અને (7) ની કિંમત સમીકરણ (4) માં લેતા,

$$\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial S}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{\partial T}{\partial y}\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial x}\right) \ldots\ldots\ldots (8)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} & \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial S}{\partial x} & \frac{\partial S}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} & \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial x} & \frac{\partial V}{\partial y} \end{vmatrix} \ldots\ldots\ldots (9)$$

- સમીકરણ (9) માં નિશ્ચાયક ને જેકોબીયન (Jacobian)કહે છે. જેને ટૂંકમાં નીચે મુજબ લખી શકાય,

$$\frac{\partial (T, S)}{\partial (x, y)} = \frac{\partial (P, V)}{\partial (x, y)}$$

• મેક્સવેલનું પ્રથમ સમીકરણ : (T , V અચળ)

ધારોકે તાપમાન T અને કદ V ને સ્વતંત્ર ચલ તરીકે લેતા, એટલે કે સમીકરણ (9) માં x = T અને y = V લેતાં,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial T} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial V} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial P}{\partial V} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial V} \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial V} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial P}{\partial V} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \ldots\ldots\ldots (10)$$

- સમીકરણ (10) એ મેક્સવેલનું પ્રથમ સમીકરણ છે.

• મેક્સવેલનું બીજું સમીકરણ : (T , P અચળ)

ધારોકે તાપમાન T અને દબાણ P ને સ્વતંત્ર ચલ તરીકે લેતા, એટલે કે સમીકરણ (9) માં x = T અને y = P લેતાં,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial T} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial P} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial P}{\partial P} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial P} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}$$

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

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

- સમીકરણ (11) એ મેક્સવેલનું બીજું સમીકરણ છે.

• મેક્સવેલનું ત્રીજું સમીકરણ : (S , V અચળ)

ધારોકે એન્ટ્રોપી S અને કદ V ને સ્વતંત્ર ચલ તરીકે લેતા, એટલે કે સમીકરણ (9) માં x = S અને y = V લેતાં,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial S}{\partial S} & \frac{\partial S}{\partial V} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} \\ \frac{\partial V}{\partial S} & \frac{\partial V}{\partial V} \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \ldots\ldots\ldots (12)$$

- સમીકરણ (12) એ મેક્સવેલનું ત્રીજું સમીકરણ છે.

• મેક્સવેલનું ચોથું સમીકરણ : (S , P અચળ)

ધારોકે એન્ટ્રોપી S અને દબાણ P ને સ્વતંત્ર ચલ તરીકે લેતા, એટલે કે સમીકરણ (9) માં x = S અને y = P લેતાં,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial S}{\partial S} & \frac{\partial S}{\partial P} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial P} \\ \frac{\partial V}{\partial S} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ \frac{\partial V}{\partial S} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \ldots\ldots\ldots (13)$$

- સમીકરણ (13) એ મેક્સવેલનું ચોથું સમીકરણ છે.

T – dS સમીકરણ:

- **પ્રથમ T – dS સમીકરણ મેળવો અને તેની કોઈ એક ઉપયોગીતા ચર્ચો.**

• પ્રથમ T – dS સમીકરણ: (S એ T , V નું વિધેય)

- ધારોકે પદાર્થની એન્ટ્રોપી (S) એ તાપમાન (T) અને કદ (V) નું વિધેય છે. તેમ લેતા,

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

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

- બન્ને બાજુ T વડે ગુણતાં,

$$T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \ldots\ldots (1)$$

- પરંતુ, અચળ કદે વિશિષ્ટ ઉષ્મા C_V ની વ્યાખ્યા મુજબ

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

પરંતુ $\partial Q = T\,dS$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \ldots\ldots (2)$$

- પરંતુ મેક્સવેલ ના પ્રથમ સમીકરણ પરથી ,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \ldots\ldots (3)$$

- સમીકરણ (૨) અને (૩) ની કિંમત સમીકરણ (૧) માં લેતા

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \ldots\ldots (4)$$

- સમીકરણ (4) ને પ્રથમ T-dS સમીકરણ કહે છે.

➢ ઉપયોગીતા :

(પ્રશ્ન:1 મોલ વાસ્તવિક વાયુ (વાન્ડરવાલ્સ વાયુ)સમતાપી પ્રતિવર્તી પ્રસરણ પામે છે,ત્યારે તેનું કદ V_i થી વધીને V_f થાય ત્યારે ઉત્પન થતી ઉષ્મા $Q = RT\,log\left(\frac{V_f - b}{V_i - b}\right)$ જેટલી હોય છે.તેમ સાબિત કરો.)

- 1 મોલ વાયુ માટે વાન્ડરવાલ્સ નું સમીકરણ

$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \ldots\ldots (1)$(વિસ્તરણ કરતા)

$$P(V - b) + \frac{a}{V^2}(V - b) = RT$$

$$P(V - b) = RT - \frac{a}{V^2}(V - b)$$

- [બન્ને બાજુ $(V - b)$વડે ભાગતા]

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \ldots\ldots (2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} \ldots\ldots (3)$$

- પ્રથમ T-dSસમીકરણપરથી

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{R}{V - b}\right) dV$$

- પરંતુ સમતાપી ફેરફાર માટે**dT=0**

$$T\,dS = 0 + T\left(\frac{R}{V-b}\right)dV$$

- હવે પ્રતિવર્તી ફેરફાર માટે**dQ = T dS**

$$Q = \int dQ = \int T\,dS = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{(V-b)}\,dV$$

$$= RT\int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{(V-b)}dV$$

$$= RT\,[log\,(V-b)]_i^f$$

$$= RT[\,log\,(V_f-b) - log\,(V_i-b)$$

$$Q = RT\,log\left(\frac{V_f-b}{V_i-b}\right) \ldots\ldots (5)$$

- સમીકરણ (૫) પરથી ઉત્પન થતી ઉષ્મા Q મળે છે. જે માગેલ સમીકરણ છે.

• દ્વિતીય T – dS સમીકરણ મેળવો અને તેની ઉપયોગીતા ચર્ચો.

• દ્વિતીયT – dS સમીકરણ: (S એ T , P નું વિધેય)

- ધારોકે પદાર્થની એન્ટ્રોપી (S) એ તાપમાન (T) અને દબાણ (P) નું વિધેય છે. તેમ લેતા,

$$S = f\,(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

- બન્ને બાજુ T વડે ગુણતાં,

$$T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \ldots\ldots (1)$$

- પરંતુ, અચળ દબાણે વિશિષ્ટ ઉષ્મા C_P ની વ્યાખ્યા મુજબ

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$

પરંતુ $\partial Q = T\,dS$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \ldots\ldots (2)$$

- પરંતુ મેક્સવેલ ના બીજા સમીકરણ પરથી ,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \ldots\ldots (3)$$

- સમીકરણ (૨) અને (૩) ની કિંમત સમીકરણ (૧) માં લેતા

$$T\,dS = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \ldots\ldots (4)$$

- સમીકરણ (4) ને દ્વિતીય T-dS સમીકરણ કહે છે.
- આ સમીકરણ નો ઉપયોગ કરી બે અગત્યના ફેરફારો માં ઉષ્મા નું મૂલ્ય મેળવી શકાય છે.

➢ ઉપયોગીતા :

(૧) દબાણના પ્રતિવર્તી સમતાપી ફેરફારમાં ઉદભવતી ઉષ્માનું મૂલ્ય મેળવવું:

- દ્વિતીય T-dS સમીકરણ $T\,dS = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$
  માં સમતાપી ફેરફાર માટે તાપમાન (T) અચળ છે. માટે dT = 0 થશે.
- તેથી ઉપરોક્ત સમીકરણ આ મુજબ થશે.

$$T\,dS = 0 - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$T\,dS = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \ldots\ldots (1)$$

પરંતુ $dQ = T\,dS$

- બન્ને બાજુ સંકલન લેતા.

$$\int dQ = \int T\,dS = -\int T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \ldots\ldots (2)$$

$$\therefore Q = -T\int_{Pi}^{Pf}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

- હવે વાયુ નો કદ પ્રસરણાંક $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ છે.

$$\therefore \ Q = -T \int_{Pi}^{Pf} \beta V \, dP \ \ldots\ldots \ (3)$$

$$Q = -T \ \overline{\beta}\overline{V} \int_{Pi}^{Pf} dP \ \ (\because \overline{\beta} \text{ અને } \overline{V} \text{ સરેરાશ મુલ્યો છે.})$$

$$Q = -T \ \overline{\beta}\overline{V}(P_f - P_i) \ \ldots\ldots \ (4)$$

- જ્યાં P_i અને P_f એ તંત્રની પ્રારંભિક અને અંતિમ સમતુલિત અવસ્થામાં દબાણ દર્શાવે છે. જયારે V_i અને V_f સરેરાશ મુલ્યો છે.

- <u>ખાસ નોંધ : (MCQ)</u>
- જો વાયુના કદપ્રસરણાંકβનું મૂલ્ય ધન હોય તો ઉષ્માનું ઉત્સર્જન થાયછે. અને
- જો વાયુના કદ પ્રસરણાંકβ નું મૂલ્યઋણ હોય તો ઉષ્માનું શોષણથાય છે.

(૨) દબાણના પ્રતિવર્તી સમોષ્મી ફેરફારમાં ઉદભવતી ઉષ્માનું મૂલ્ય મેળવવું:

- દ્વિતીય T-dS સમીકરણ $T\,dS = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ માં સમોષ્મી ફેરફાર માટે એન્ટ્રોપી (S) અચળ છે. માટે dS = 0 થશે.
- તેથી ઉપરોક્ત સમીકરણ આ મુજબ થશે.

$$0 = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$C_P\,dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$dT = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \ \ldots\ldots \ (1)$$

- હવે વાયુ નો કદ પ્રસરણાંક $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ છે.
- તેથી $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \beta V$ આ કિમત સમીકરણ (૧) માં લેતા

$$dT = \frac{T\,\beta\,V}{C_P} \ dP \ \ldots\ldots \ (2)$$

- ઘન અને પ્રવાહી ની બાબતમાં ખુબ ઊંચા દબાણે તાપમાનનો ફેરફાર સૂક્ષ્મ હોય છે. માટે તેનું મૂલ્ય નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

$$\Delta T = \frac{\overline{V}\overline{\beta}}{C_P}(P_f - P_i) \ldots\ldots (3)$$

- <u>ખાસ નોંધ : (MCQ)</u>
- જો વાયુના કદ પ્રસરણાંકβ નું મૂલ્ય ધન હોય તો સમોષ્મી રીતે દબાણ નો વધારો કરતા પદાર્થ નું તાપમાન વધે છે અને આંતરિક ઉર્જા પણ વધે છે.
- જો વાયુના કદ પ્રસરણાંકβ નું મૂલ્યઋણ હોય તો પદાર્થ ના તાપમાનમાં ઘટાડો થાય છે. તથા આંતરિક ઉર્જા પણ ઘટે છે.

➢ ઉર્જા / શક્તિ સમીકરણો :(Energy Equations)

➢ પ્રથમ ઉર્જા (શક્તિ) સમીકરણ મેળવો.

- રાસાયણિક તંત્ર અથવા શુધ્ધ પદાર્થ ની બે સમતુલિત અવસ્થાઓ વચ્ચે સૂક્ષ્મ પ્રતિવર્તી ફેરફાર થાયતો તેની ઉર્જામાં થતો ફેરફાર નીચે મુજબ છે.
- થર્મોડાયનેમિક ના પ્રથમ નિયમ મુજબ $dQ = dU + PdV$

  $\therefore dU = dQ - PdV$ (પરંતુ dQ = TdS &dW = PdV)

  $\therefore dU = TdS - PdV \ldots\ldots (1)$

- પ્રથમ T-dS સમીકરણમુજબ

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \ldots\ldots (2)$$

- સમીકરણ (2) ની કિંમત સમીકરણ (1) માં લેતા,

$$dU = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV - PdV$$

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV \ldots\ldots (3)$$

- સમીકરણ (3) માં આંતરિક ઉર્જા U , એ T અને V નું વિધેય દર્શાવે છે.

$$\therefore U = f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \ \ldots\ \ldots\ (4)$$

- પરંતુ અચળ કદે વાયુની વિશિષ્ઠ ઉષ્મા

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \ \ldots\ \ldots\ (5)$$

- થર્મોડાયનેમિક ના પ્રથમ નિયમ મુજબ $dQ = dU + PdV$

- અચળ કદ માટે $dV = 0 \ \because P\,dV = 0$ તેથી $dQ = dU$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \ \ldots\ \ldots\ (6)$$

- સમીકરણ (5) અને (6) ની કિંમતો સમીકરણ (4) માં લેતા,

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \ \ldots\ \ldots\ (7)$$

- સમીકરણ (7) અને (3) ને સરખાવતા,

$$C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V\, dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \ldots\ \ldots\ (8)$$

- સમીકરણ (8) ને પ્રથમ ઉર્જા સમીકરણ કહે છે.

➢ દ્વિતીય ઉર્જા(શક્તિ)સમીકરણ મેળવો.

- <u>સૂક્ષ્મ પ્રતિવર્તી ફેરફાર દરમ્યાન પદાર્થની બે સમતુલિત અવસ્થાઓ વચ્ચે આંતરિક ઉર્જામાં થતો ફેરફાર:</u>
- થર્મોડાયનેમિક ના પ્રથમ નિયમ મુજબ $dQ = dU + PdV$

  $dU = dQ - PdV$ (પરંતુ dQ = TdS &dW = PdV)

  $dU = TdS - PdV \ \ldots\ \ldots\ (1)$
- દ્વિતીય T-dS સમીકરણ મુજબ $T\,dS = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \ \ldots\ \ldots\ (2)$
- સમીકરણ (2) ની કિંમત (1) માં લેતા,

$$dU = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - PdV \ \ldots\ \ldots\ (3)$$

- સમીકરણ (3) માં આંતરિક ઉર્જા U , એ T અને P નું વિધેય દર્શાવે છે.

$$\therefore \ U = f(T, P)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \ \ldots \ldots \ (4)$$

- પરંતુ અચળ દબાણે વાયુની વિશિષ્ઠ ઉષ્મા

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \ \ldots \ldots \ (5)$$

- સમીકરણ (5) ની કિંમત (4) માં લેતા,

$$dU = C_P\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \ \ldots \ldots \ (6)$$

- સમીકરણ (6) અને (3) ને સરખાવતા,
- $C_P\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP = C_P\, dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - PdV$

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

બન્ને બાજુ dP વડે ભાગતા,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \ \ldots \ldots (7)$$

સમીકરણ (7) ને દ્વિતીય ઉર્જા (શક્તિ) સમીકરણ કહે છે.

➢ જૂલ-કેલ્વિન અસર અથવા પોરસ પ્લગ નો પ્રયોગ

પ્રશ્ન: (૧) જૂલ-કેલ્વિન નો છિદ્રાળુ પ્લગ ના પ્રયોગનું વર્ણન કરો.

(૨) જૂલ-કેલ્વિન ગુણાંક $\mu = \frac{1}{C_P}\left[\, T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \,\right]$ મેળવો.

(3) આદર્શવાયુ માટે $\mu = 0$ હોયછે તેમ સાબિત કરો.

➢ (૧) પોરસ પ્લગ નો પ્રયોગ :-

- જે પ્રક્રિયા માં ઊંચા દબાણે રહેલા વાયુ કે પ્રવાહી સૂક્ષ્મ છિદ્રો દ્વારા સરકીને અચળ એવા નીચા દબાણ વાળા પાત્ર (વેક્યુમ) માં જાય છે.
- આ ક્રિયામાં ઉષ્મા અચળ રહેતી હોય છે.

- આ અસરને જૂલ-કેલ્વિન અસર કહે છે.

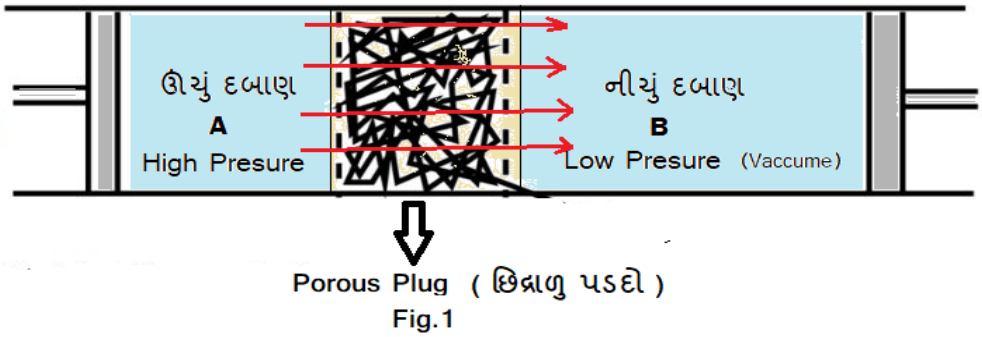


Fig.1

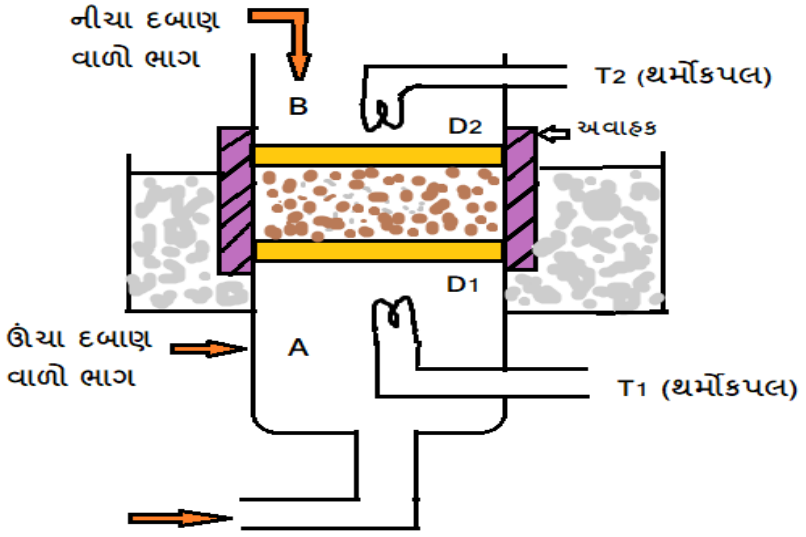


Fig-2

- Fig-2 માંD_1 અને D_2 છિદ્રો ધરાવતી બે સમાન વ્યાસ ની પિત્તળની તકતીઓ ને લાકડાના અવાહક નળાકારમાં ચુસ્ત રીતે ગોઠવવામાં આવે છે.
- તેમની વચ્ચે રૂ (Cotton) અથવા રેશમના દોરાઓ ભરવામાં આવે છે.
- આ ગોઠવણીને છિદ્રાળુ પ્લગની આસપાસ બીજું રૂ ભરેલું અવાહક પાત્ર રાખવામાં આવે છે.
- જેથી બારથી ઉષ્મા અંદર દાખલ ન થાય અને અંદરની ઉષ્મા બહાર ન જાય.
- હવે વાયુને નીચેથી ઊંચા દબાણ વાળા ભાગ-A માંથી ઉપરના નીચા દબાણ વાળા ભાગ-B તરફ છિદ્રાળુ પ્લગ દ્વારા પ્રસરણ કરાવવામાં આવે છે.
- પ્લગની નીચે દાખલ થતા અને ઉપરના ભાગમાં બહાર નીકળતા વાયુનું તાપમાન T1 અને T2 થર્મોકપલ વડે અથવા પ્લેટીનમ-રેઝિસ્ટન્સ થર્મોમીટર વડે માપવામાં આવે છે.

- <u>પરિણામો :</u>

(૧) છિદ્રાળુ પ્લગ માંથી પસાર થતા બધાજ વાયુઓ ખુબ નીચા તાપમાને હંમેશા શીતન(Cooling) ઉત્પન્ન કરે છે, અને તેમનું તાપમાન ઘટે છે.

(૨) ઓરડાના તાપમાને H2 અને He વાયુ છિદ્રાળુ પ્લગ માંથી પસાર થતા ગરમ થાય છે. અનેતેમનું તાપમાન વધે છે.

(૩) તાપમાનમાં થતો ઘટાડો પ્લગની બન્ને બાજુના દબાણના તફાવતના સમપ્રમાણ માં હોય છે.

➢ (II) વાદ : (Theory) :

➢ જૂલ-કેલ્વિન ગુણાંક $\mu = \frac{1}{C_P}\left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]$ મેળવો.

- છિદ્રાળુ પ્લગના પ્રયોગમાં વાયુની એન્થાલ્પી (H) અચળ રહે છે. (કારણકે થ્રોટલિંગ પ્રકિયા છે.)

$$H = U + PV \ = \text{અચળ}$$

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP = 0 \ \ldots\ldots\ (1)$$

- પરંતુ $dQ = dU + PdV$ &$dQ = TdS$ હોવાથી

$$TdS = dU + PdV \ \ldots\ldots\ (2)$$

- સમીકરણ (2) ની કિમત સમીકરણ (1) માં લેતા

$$TdS + V\,dP = 0 \ \ldots\ldots\ (3)$$

- એન્ટ્રોપી (S) એ તાપમાન (T) અને દબાણ (P) નું વિધેય છે.

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

- બન્ને બાજુ T વડે ગુણતાં,

$$T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

- પરંતુ, અચળ દબાણે વિશિષ્ટ ઉષ્મા C_P ની વ્યાખ્યા મુજબ $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

$$T\,dS = C_P\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \ \ldots\ldots(4)$$

- સમીકરણ (4) ની કિમત સમીકરણ (3) માં લેતા ,

$$C_P\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + V\,dP = 0$$

$$C_P\,dT = -T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP - V\,dP$$

- બન્ને બાજુ dP વડે ભાગતા ,

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

$$\left(\frac{dT}{dP}\right) = \frac{1}{C_P}\left[-T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - V\right] \ldots\ldots (5)$$

- હવે જૂલ-કેલ્વિન અસરમાં એન્થાલ્પી H અચળ હોવાથી

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu$ =જૂલ-કેલ્વિન અંક છે.

આ કિમત સમીકરણ (5) માં લેતા,

$$\mu = \frac{1}{C_P}\left[-T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - V\right] \ldots\ldots (6)$$

- હવેમેક્સવેલ ના બીજા સમીકરણ પરથી ,

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

$$\mu = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \ldots\ldots (7)$$

- સમીકરણ (7) એ માંગેલ સમીકરણ છે.

(III) આદર્શ વાયુ માટે :

- એક મોલ વાયુ માટે $PV = RT \quad \therefore \quad V = \frac{RT}{P}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

- આ કિમત સમીકરણ (7) માં લેતા,

$$\mu = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{R}{P}\right) - V\right]$$

$$\mu = \frac{1}{C_P}[V - V] = \frac{1}{C_P}[0]$$

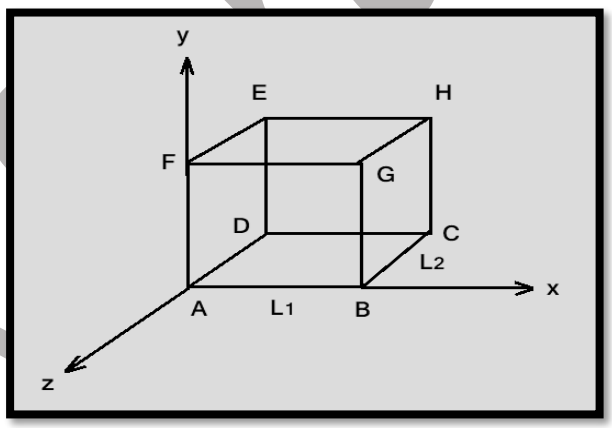
$$\mu = 0$$

- આમ આદર્શવાયુ છિદ્રાળુ પ્લગ માંથી પ્રસરણ પામે તો તાપમાન બદલાતું નથી. એટલે કે આંતરિક ઉર્જા અચળ રહે છે.

➢ ઉષ્મીય પ્રસરતા (ThermalExpansivity) :

➢ સાબિત કરો કે કદ પ્રસારણ આંક β =3α

- સામાન્ય રીતે ઘન અને પ્રવાહીની બાબતમાં તેના કદ પ્રસરણ અંક ની ગણતરી અચળ દબાણે ઘનતા અને તાપમાન વચ્ચેનો સંબંધ દર્શાવતા કોઈપણ સમીકરણ પરથી કરવામાં આવે છે.
- જે કિસ્સામાં ઘન પદાર્થની ઘનતા ની માપણી તાપમાનના લાંબા ગાળા માટે અગવડભરેલી હોય ત્યારે કદ પ્રસરણ અંક પરથી કરવામાં આવે છે.



- આકૃતિમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે એક લંબઘન પદાર્થની લંબાઈ, પહોળાઈ, અને ઊંચાઈ અનુક્રમે L_1 , L_2 અને L_3 છે તથા તેનું કુલ કદ $V = L_1L_2L_3$ થશે.

$$\frac{\partial y}{\partial x} = L_2L_3\frac{\partial L_1}{\partial T} + L_1L_3\frac{\partial L_2}{\partial T} + L_1L_2\frac{\partial L_3}{\partial T} \quad \ldots\ \ldots\ (1)$$

- હવે વ્યાખ્યા મુજબ

X- દિશાનો રેખીય પ્રસરણઅંક $\propto_1 = \frac{1}{L_1}\left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)$

y- દિશાનો રેખીય પ્રસરણઅંક $\propto_2 = \frac{1}{L_2}\left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)$

z - દિશાનો રેખીય પ્રસરણઅંક $\propto_3 = \frac{1}{L_1}\left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)$ છે.

- સમીકરણ (1) ની બન્ને બાજુ V =$L_1L_2L_3$વડે ભાગતા

$$\frac{1}{V}\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{L_1}\left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right) + \frac{1}{L_2}\left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right) + \frac{1}{L_3}\left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)$$

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

- જ્યાં $\propto_1, \propto_2$, અને$\propto_3$ પરસ્પર લંબ એવી ત્રણ દિશામા ના પદાર્થના રેખીય પ્રસરણ અંક છે.

- જો પદાર્થ સમ-દિગધર્મી (Isotropic) હોય તો,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$$
$$\beta = \alpha + \alpha + \alpha$$
$$\beta = 3\alpha$$

(જ્યાં α = રેખીય પ્રસારણ આંક)

- આમ સમ-દિગધર્મી પદાર્થ માટે β = 3 X રેખીય પ્રસારણ આંક છે.

➢ ઘન પદાર્થની રેખીય પ્રસરતા માપવાની ચાર રીતોના નામ જણાવો.

(1) X-Ray વિવર્તન દ્વારા . (X-Ray Diffraction method)

(2) દ્રશ્ય પ્રકાશના વ્યતિકરણ શલાકાઓ ના અભ્યાસ થી

(3) વિધુત સંધારક ના કેપેસીટન્સ માં ફેરફાર દ્વારા

(4) પ્રકાશની તીવ્રતામાં થતા ફેરફાર દ્વારા

- આધુનિક પધ્ધતિમાં $0^o\,K\ to\ 50^o\,K$ ના તાપમાનના ગાળામાં સહાયક ક્રાયોજેનિક સાધનોના ઉપયોગ દ્વારા માપન કરવામાં આવે છે. જેમાં ભૌતિક સિધ્ધાંત સમજવો સરળ રહે છે.

➢ X-Ray ના વિવર્તન ની રીત સમજાવો.

(X-Ray Diffraction method) :-

- જાણીતી તરંગ લંબાઈ વાળા X-Ray ની કિરણાવલી ના ઉપયોગ દ્વારા જુદા-જુદા તાપમાને નમુના ના સ્ફટિક ના લેટીસ પ્રાચલો શોધવામાં આવે છે.

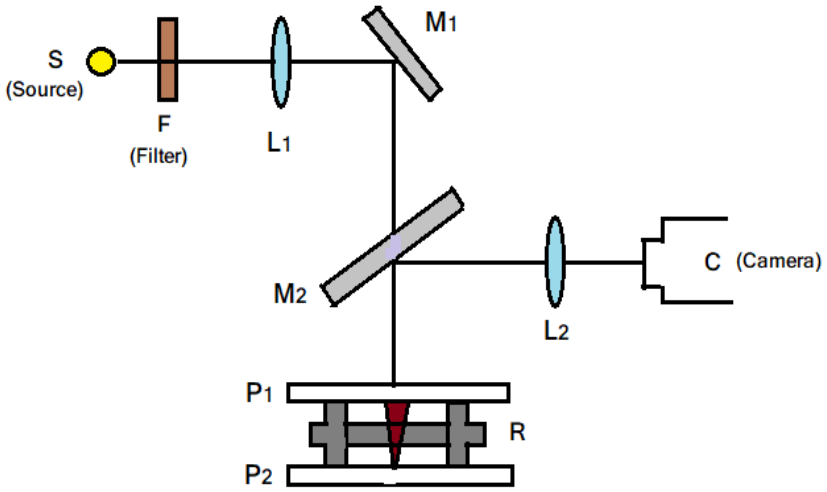


Fig.1 Modern Version of Fizeau interferometric
(જેમ્સ અને યેપ્સ એ બનાવેલ સુધારેલ મોડેલ)

- આકૃતિમાં એબે અને ફિચે બનાવેલ ઇન્ટરફેરોમીટર માં જેમ્સ અને યેપ્સે સુધારા કર્યા તે દર્શાવે છે.
- નીચા દબાણ ધરાવતા કેડીયમ લેમ્પ (Source) માંથી લીલા રંગનો એકરંગી પ્રકાશ ફિલ્ટર (F) માંથી પસાર થયા બાદ લેન્સ (L1) દ્વારા સંકેન્દ્રિત થઈ ,અરીસા (M1) પરથી પરાવર્તન થઈ ને બે પ્લેટો P_1 અને P_2 પર આપત થાય છે.
- જે દ્રવ્યની પ્રસરતા શોધવાની છે તે દ્રવ્યને એક વીંટી કે નળાકાર (R) માં મૂકી આ બે પ્લેટો વચ્ચે રાખવામાં આવે છે.
- આ બે પ્લેટો અને તેમની વચ્ચે રાખેલ દ્રવ્ય વાળા નળાકાર ને ક્રાયોજેનિક સ્ટેટ માં છેક તળીયે રાખેલ છે.
- જ્યાં નીચું તાપમાન જાળવવા માટે પ્રવાહી હાઈડ્રોજન (Liquid H_2) અથવા પ્રહાવી હિલીયમ (Liquid H_e) નો ઉપયોગ થાય છે.
- Fig.-1 માં ક્રાયોજેનિક સ્ટેટના ઘટકો દર્શાવેલ નથી.
- હવે P_1 તકતીના નીચેના અને P_2 તકતીના ઉપરના ભાગેથી પરાવર્તિત થતા પ્રકાશ કિરણોને લીધે વ્યતિકરણ ની ઘટના બને છે.
- કેમેરા C દ્વારા વ્યતિકરણ શાલાકાઓના ફોટોગ્રાફ્સ લેવામાં આવે છે.
- ક્રાયોજેનિક સ્ટેટના ઉપયોગ થી દ્રવ્યના તાપમાનમાં ધીમે-ધીમે 4^0 K થી ઓરડાના તાપમાન સુધી ફેરફાર કરવામાં આવે છે. અને નિયમિત સમયગાળા માં વ્યતિકરણ શાલાકાઓના ફોટોગ્રાફ્સલેવામાં આવે છે.

- તાપમાનનો ફેરફાર T_0 થી T થાય ત્યારે દ્રષ્ટિક્ષેત્ર માંથી ધારોકે N શલાકાઓનું સ્થળાંતર થતું હોય ત્યારે પ્રકાશીય પથ તફાવતમાં થતો ફેરફાર $2X = N\lambda$ કે જ્યાં λ = પ્રકાશની તરંગલંબાય છે.
- હવાના સ્તર ની જાડાઈ નો ફેરફાર $x = \frac{N\lambda}{2}$ થશે.
- ધારોકે T_0 તાપમાને દ્રવ્યની લંબાઈ L_0 અને ,T તાપમાને દ્રવ્યની લંબાઈ L હોય તો $\frac{L-L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0}$
- જુદા-જુદા તાપમાન T માટે $\frac{N\lambda}{2L_0} \rightarrow T$ નો આલેખ દોરવામાં આવેતો જુદા-જુદા તાપમાને વક્રનો ઢાળ મેળવીને રેખીય પ્રસારણ અંક મેળવી શકાય છે.