Thermodynamics

(Physics)

B.Sc. Semester – I

Unit-2	**Thermodynamics:** **Thermodynamics of Refrigerator:** Second Law of Thermodynamics (2.8),Carnot'sTheorem(2.9),ThermodynamicabsoluteScaleoftemperature(2.10),ThermodynamicsofRefrigeration (4.2) **Entropy:**IntroductionofEntropy (2.13),ChangeofEntropyinaReversibleProcess (2.14),changeofentropyinanIrreversibleprocess(2.15), Principle of Increase of Entropy of Degradation of Energy (2.16),FormulationoftheSecondlawintermofEntropy(2.17),Entropyandsecondlaw(2.18),ThirdlawofThermodynamics(Nernst'sHeat Theorem)(2.19)*(RelatedExamples&Problem)* **BasicReference:***ThermodynamicsandStatisticalPhysicsbyDr.J.P.AgarwalandSatyaPrakash(PragatiPrakashan)*

_ Jatin Patel Sir

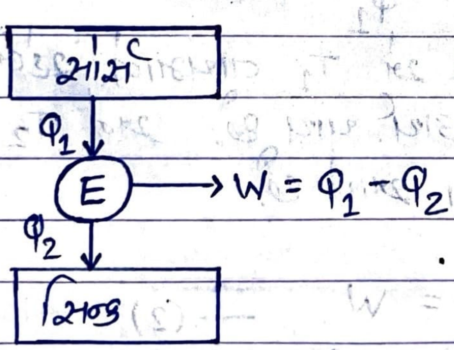
• થર્મોડાયનેમિક્સનો બીજો નિયમ અને કાર્નોટ પ્રમેય =

→ ઉષ્મા એન્જીનમાં કાર્યરત પદાર્થ સોર્સ (ગરમતંત્ર) માંથી ઉષ્મા લે છે. તેનો થોડોક ભાગ કાર્યમાં રૂપાંતરીત થાય છે. અને બાકી ની ઉષ્મા Sink (ઠંડાતંત્ર) માં આપે છે.

- આમ, ઉષ્મા એન્જીનમાં ગરમતંત્ર અને ઠંડુ તંત્ર હોવુ જરૂરી છે. બંને તંત્રો નું તાપમાન સમાન હોવું જોઈએ નહીં. ટૂંકમાં તાપમાનનો તફાવત જરૂરી છે. જો આવું હોય તો જ ઉષ્માનું વહન થઈ શકે અને યાંત્રિક ઉર્જા મળે.

• ક્લોસીયસ નું વિધાન : અન્ય કોઈ અસર પેદા કર્યા વગર ઠંડા તાપમાન વાળા તંત્ર (Sink) માંથી ગરમ તંત્ર (Source) તરફ ઉષ્માનું વહન અશક્ય છે. (અહીં, રેફ્રીજરેટર ની શક્યતા નકારાય છે.)

• કેલ્વિન-પ્લાન્ક નું વિધાન : એવું કોઈ એન્જીન ન બનાવી શકાય કે જે સોર્સ માંથી ઉષ્મા લઈ તેનાં બધા જ ભાગનું કાર્યમાં રૂપાંતરણ કરે.



• કાર્યક્ષમતા $\eta = \frac{W}{Q_1}$ $\frac{\text{Work}}{\text{Energy}}$

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

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

- અહીં, Q_2 નું મુલ્ય શુન્ય થાય તો $\eta = 1$ મળે. મતલબ $\eta = 100\%$. મતલબ કે કાર્યકારી પદાર્થ દ્વારા કોઈ ઉષ્મા Sink માં અપાતી નથી. જે અશક્ય છે.

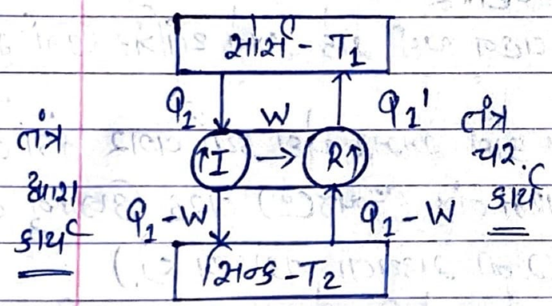
• કાર્નોટ પ્રમેય લખો. & સાબિત કરો.

વિધાન-I 'કોઈપણ બે નિશ્ચિત તાપમાનો વચ્ચે કાર્ય કરતાં પ્રતિવર્તી ઉષ્મા એન્જિન ની કાર્યક્ષમતા તે જ બે તાપમાનો વચ્ચે કાર્ય કરતાં અપ્રતિવર્તી ઉષ્મા એન્જિન કરતાં વધારે હોય છે.

વિધાન-II કોઈપણ બે નિશ્ચિત તાપમાનો વચ્ચે કાર્ય કરતાં બધા જ પ્રતિવર્તી-ઉષ્મા એન્જિનોની કાર્યક્ષમતા સમાન હોય છે. અને તે કાર્યકારી પદાર્થથી સ્વતંત્ર હોય છે.

સાબિતી= બે એન્જિન R (પ્રતિવર્તી) અને I (અપ્રતિવર્તી) બે નિશ્ચિત-તાપમાન T_1 અને T_2 વચ્ચે કાર્ય કરે છે.

- ધારો કે બંને ઉષ્મા એન્જિન માં કાર્યકારી પદાર્થ એ રીતે છે, કે જેથી એક કાર્નોટ ચક્ર દરમિયાન બંને એન્જિન સરખુ કાર્ય કરે.



→ ધારો કે I એન્જિન T_1 તાપમાને રહેલાં સોર્સ માંથી Q_1 ઉષ્મા લે છે. W જેટલું કાર્ય થાય છે અને sink ને $Q_1 - W$ ઉષ્મા આપે છે.

→ એન્જિન I માટે, $\eta_I = \frac{W}{Q_1}$ —(1)

- આજ રીતે, ધારો કે, R એ T_1 તાપમાને રહેલાં સોર્સ માંથી Q_1' ઉષ્મા લે છે. W જેટલું કાર્ય થાય છે. અને T_2 તાપમાન વાળા-સિન્ક ને $Q_2' - W$ ઉષ્મા આપે છે.

→ એન્જિન R માટે, $\eta_R = \frac{W}{Q_1'}$ —(2)

→ ધારો કે $\eta_I > \eta_R$ $\therefore \frac{W}{Q_1} > \frac{W}{Q_1'}$ $\therefore Q_2' > Q_1$

આથી, $Q_1' - Q_1$ ધન મૂલ્ય આપે. (R એ રેફ્રીજરેટર તરીકે વર્તે છે.)

- આકૃતિ મુજબ, એન્જિન I & R ને બેલ્ટ દ્વારા જોડવામાં આવતાં I ફોરવર્ડ દિશામાં ચાલે અને R ને બેકવર્ડ દિશામાં ચલાવશે.

આમ, બાહ્ય કાર્ય વગર ઉષ્મા sink માંથી સોર્સમાં જશે.

અને આ રીતનાં self acting device તરીકે વર્તવું અશક્ય છે.

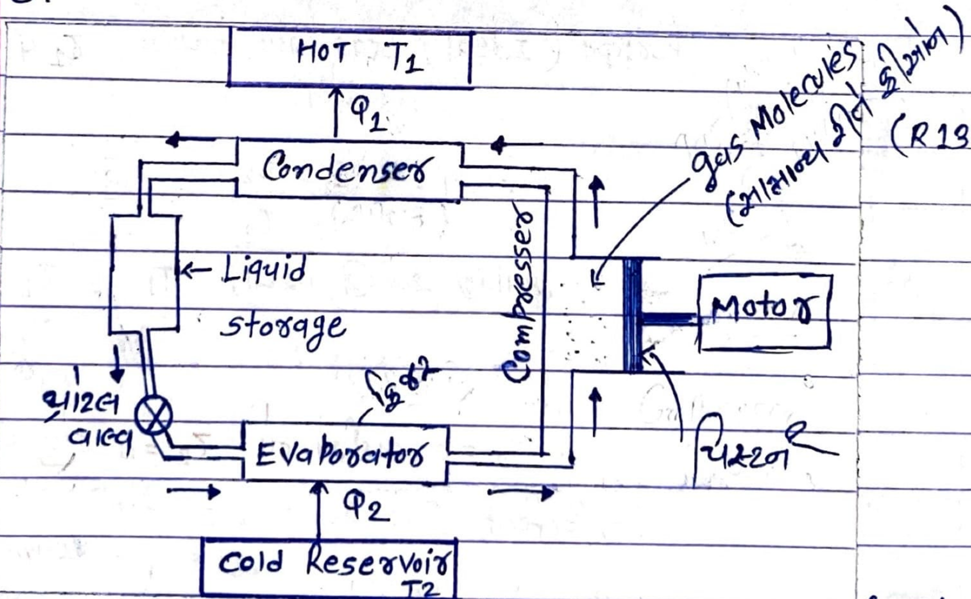
સાબિતી-2 હવે, I ની જગ્યાએ R' એન્જીન ની ધારણા કરો. હવે, બે પ્રતિવર્તી એન્જીન R અને R' થયાં, કે જેઓ નિશ્ચિત તાપમાનો સોર્સ અને સિન્ક ની વચ્ચે કાર્ય કરે છે.

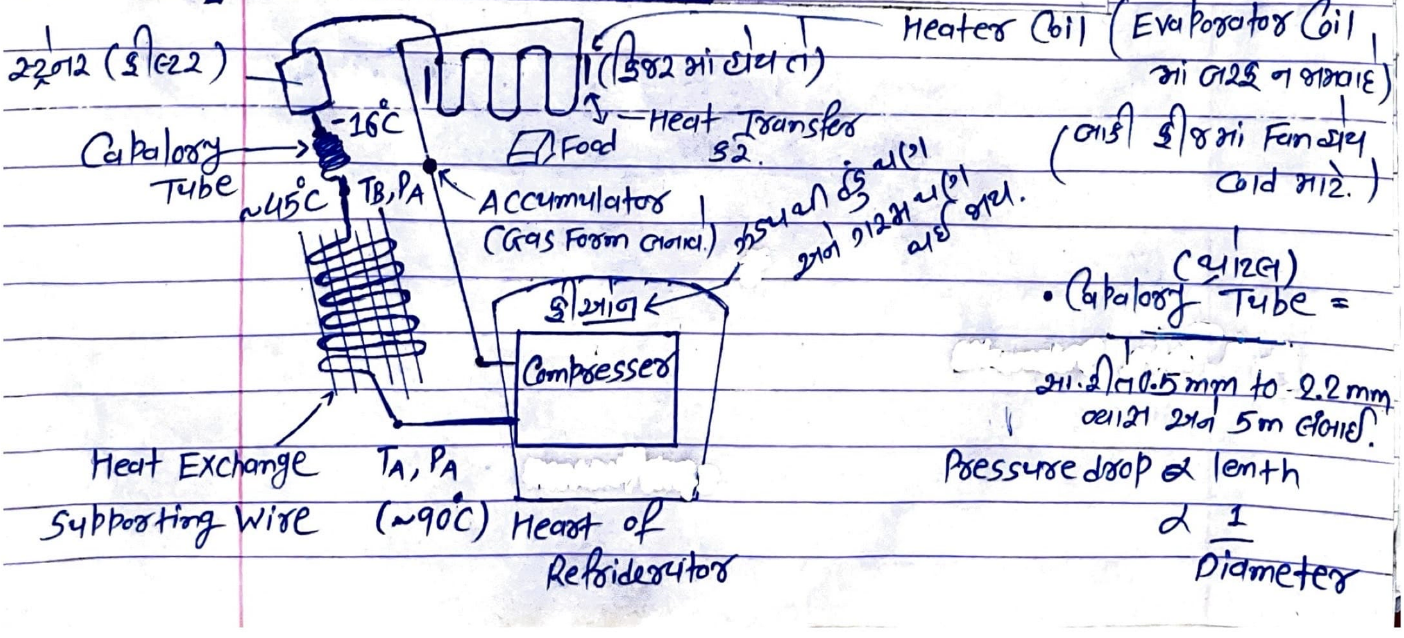
- ઉપરની જેમ જો આપણે, $\eta_R > \eta_{R'}$ કે $\eta_R < \eta_{R'}$ ધારીએ તો - થર્મો. નાં બીજા નિયમ નું ઉલ્લંઘન થશે. આમ, પ્રતિવર્તી એન્જીનો R અને R' સમાન કાર્યક્ષમતા પર કાર્ય કરે છે.

• રેફ્રિજરેશન પ્રક્રિયા OR કાર્નોટનું પ્રતિચક્ર :

→ કાર્નોટ ચક્ર ને જો ઉલટા ક્રમમાં લેવામાં આવે તો મળતી ચક્રીય પ્રક્રિયાને રેફ્રિજરેશન પ્રક્રિયા કહે છે. આ પ્રક્રિયા પર આધારિત રચના ને રેફ્રીજરેટર કહે છે.

- અહીં, sink માંથી ઉષ્મા શોષી સોર્સમાં આપવામાં આવે છે અહીં, તંત્ર પર કાર્ય થાય છે. ie બાહ્ય કાર્યની મદદથી ઉષ્મા વિનિમય થાય છે.





→ આકૃતિમાં રેફ્રિજરેટર માં થતી ચક્રિય પ્રક્રિયા ની રૂપરેખા દર્શાવેલી છે.

- પ્રવાહી સ્વરૂપ માં રહેલાં રેફ્રિજરન્ટ (શીતન પેદા કરતાં પદાર્થો) ને એક પ્રવાહી પાત્ર માં સંગ્રહ કરવામાં આવે છે. જ્યાં તેનું તાપમાન કન્ડેન્સરનાં તાપમાન જેટલું (એટલે કે ઉષ્મા પ્રાપ્તિસ્થાનનાં તાપમાન) હોય છે.
- આ રેફ્રિજરન્ટ ને એક થ્રોટલિંગ (અવરુદ્ધ) વાલ્વ દ્વારા પસાર કરવામાં આવે છે. જ્યાં તે સમોષ્મી અથવા જૂલ-થોમ્સન પ્રસરણ અનુભવી નીચું તાપમાન પ્રાપ્ત કરે છે.
- ત્યારબાદ તેનું અચળ તાપમાને અને દબાણે બાષ્પીભવન થાય છે. અહીં, જે પદાર્થને ઠંડો પાડવાનો હોય તે પદાર્થ માંથી જરૂરી ગલનગુપ્તઉષ્મા (Latent Heat) નું શોષણ કરે છે.
- હવે, આ બાષ્પ ને Compressor માંથી પસાર કરવામાં આવે છે. ત્યાં બાષ્પનું સમોષ્મી સંકોચન કરવામાં આવે છે. આ સંક્રામાયેલ ઉષ્મા ને અચળ દબાણે, નીચા તાપમાને રહેલા કન્ડેન્સર માંથી બહાર કાઢવામાં આવે છે. આથી રેફ્રિજરન્ટ (કાર્યકારી પદાર્થ) કન્ડેન્સર ને ઠંડુ રાખે છે. ત્યારબાદ નવું ચક્ર શરૂ થાય છે.

→ કાર્ય અંક = β = $\dfrac{\text{ઠંડા પદાર્થ માંથી શોષેલી ઉષ્મા}}{\text{તંત્ર પર થતુ કાર્ય}}$

$$\beta = \frac{Q_2}{W} \quad \therefore \quad \beta = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \qquad —(1)$$

અહીં, $W = 0$ લેતાં, $\beta = \infty$ મળે. જે અશક્ય છે આથી તંત્ર પર કાર્ય કરવું પડે.

સામાન્ય રીતે રેફ્રિજરેટર માં β નું મુલ્ય 2 થી 7 જેટલું હોઈ શકે.

→ રેફ્રિજરેટર નાં કાર્યઅંક (β) અને કાર્નોટ એન્જીન ની કાર્યક્ષમતા (η) નો સબંધ :

અહીં, $\dfrac{Q_1}{Q_2} = \dfrac{T_1}{T_2}$ (T_1: Source નું તાપમાન) (T_2: Sink નું તાપમાન)

આથી, સમી. (1) પરથી, $\beta = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2}$ —(2)

→ બે નિશ્ચિત તાપમાનો વચ્ચે કાર્ય કરતાં ઉષ્મા એન્જીન (કાર્નોટ) માટે,

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad —(3)$$

$$\therefore \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \Rightarrow \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_1 - T_1 + T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\frac{1-\eta}{\eta} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \text{—(3B)}$$

$$= \beta$$

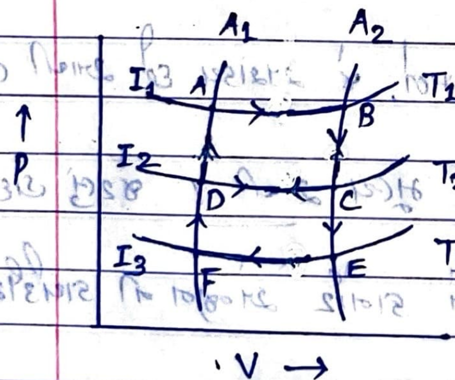
$$\therefore \beta = \frac{1-\eta}{\eta} \quad \text{—(4)}$$

→ કાર્નોટ એન્જિન ની કાર્યક્ષમતા બીજા એન્જિનો કરતાં હંમેશા વધુ હોય છે.

• **આદર્શવાયુ માટે એન્ટ્રોપી માં થતો ફેરફાર**

→ કોઈપણ થર્મોડાઈનેમિક તંત્ર ની અવસ્થા દર્શાવવા માટે, દબાણ, કદ, તાપમાન ઉપરાંત અન્ય એક ભૌતિક રાશિ એન્ટ્રોપી ની જરૂર પડે.
આ ભૌતિક રાશિ એટલે જ એન્ટ્રોપી.

• એન્ટ્રોપી નો સૌ પ્રથમ ખ્યાલ ઈ.સ. 1854 માં ક્લોસિયસે આપ્યો.



$\boxed{\text{આદર્શવાયુ માટે}}$

T_2 (Isothermal) માં તંત્ર I_1, I_2 અને I_3 અનુક્રમે T_1, T_2 અને T_3 તાપમાને છે.
- જે સમતાપી પ્રક્રિયા દર્શાવે છે.

- A_1 અને A_2 સમોષ્મી પ્રક્રિયા દર્શાવે છે.

- હવે, કાર્નોટ ચક્ર ABCDA ધ્યાનમાં લો.

  AB અને CD = સમતાપી પ્રક્રિયાઓ છે.
  BC અને DA સમોષ્મી પ્રક્રિયાઓ છે.

- અહીં, કાર્યકારી પદાર્થ AB માટે સોર્સ માંથી (T_1 તાપમાને) Q_1 જેટલી ઉષ્મા મેળવી સિંક માં (T_2 તાપમાને) Q_2 ઉષ્મા ગુમાવે છે.

- કાર્નોટ ચક્ર ABCDA માટે, કાર્નોટ એન્જિન ની કાર્યક્ષમતા,

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

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{આથી,} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \text{અચળ}$$

- આજ રીતે, કાર્નોટ ચક્ર DCEFD દરમિયાન કાર્યકારી પદાર્થ સોર્સ-(T_2 તાપમાને) માંથી Q_2 ઉષ્માનું શોષણ કરી sink (T_3 તાપમાને) માં Q_3 ઉષ્મા ગુમાવે છે.

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} = \text{અચળ}$$

- વ્યાપક રીતે લખતાં, $\frac{Q}{T} = \text{અચળ}$.

→ કાર્નોટ ચક્રિય પ્રક્રિયામાં સમોષ્મી રેખાઓ ખૂબ નજીક હોય તો સમતાપી પ્રક્રિયાઓ સૂક્ષ્મ બની જાય છે. $\therefore \frac{dQ}{T} = \text{અચળ}$

$$\therefore \text{એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર } ds = \frac{dQ}{T} = \text{અચળ}$$

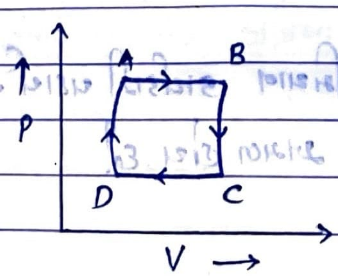
- હવે, જો કાર્યકારી પદાર્થની બે અવસ્થાઓ A અને B હોય તો,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{S_A}^{S_B} ds \quad \therefore \boxed{S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}}$$

$$\text{એન્ટ્રોપી માં થતો ફેરફાર} = \frac{\text{મેળવવામાં કે ગુમાવવામાં આવતી ઉષ્મા}}{\text{નિરપેક્ષ તાપમાન}}$$

એન્ટ્રોપીના એકમ = $\frac{\text{Cal.}}{K}$ OR $\frac{\text{Joule}}{K}$

• પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે એન્ટ્રોપી નો ફેરફાર OR ક્લોસિયસ પ્રમેય =



કાર્નોટ ચક્ર ABCDA માટે,

AB, CD - સમતાપી પ્રક્રિયાઓ

BC, DA - સમોષ્મી પ્રક્રિયાઓ.

અહીં, $T_1 > T_2$ છે.

→ કાર્નોટ ચક્ર ને (ABCDA) ચાર તબક્કામાં સમજવી શકાય.

1. સમતાપી વિસ્તરણ =

AB માર્ગે થતી સમતાપી પ્રક્રિયા.

$$\int_A^B ds = \frac{Q_1}{T_1}$$ (∵ કાર્યકારી પદાર્થ, T_1 (source) માંથી Q_1 ઉષ્મા શોષે ત્યારે એન્ટ્રોપી માં થતાં ફેરફાર)

2. સમોષ્મી વિસ્તરણ = BC માર્ગે થતી સમોષ્મી પ્રક્રિયા.

કાર્યકારી પદાર્થ ઉષ્માનું શોષણ કે ઉત્સર્જન ન કર પણ T_1 થી T_2 તાપમાન થાય છે. આ પ્રક્રિયા દરમિયાન એન્ટ્રોપી અચળ રહે છે.

$$\int_B^C ds = 0$$

3. સમતાપી સંકોચન - કાર્યકારી પદાર્થ, T_2 (sink) માં Q_2 ઉષ્મા ગુમાવે છે.

-CD માર્ગે થતી સમતાપી પ્રક્રિયા.

$$\int_C^D ds = -\frac{Q_2}{T_2}$$

4. સમોષ્મી સંકોચન :- કાર્યકારી પદાર્થ ઉષ્માનું શોષણ કે ઉત્સર્જન ન કર. પણ T_2 માંથી T_1 તાપમાન થાય છે. એન્ટ્રોપી અચળ રહે છે.

$$\int_D^A ds = 0$$

→ સમગ્ર ચક્ર દરમિયાન, $\oint ds = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$ = અચળ.

$\oint ds$ = અચળ. = 0. ← ક્લોસિયસ સમીકરણ.

- આમ, સંપૂર્ણ પ્રતિવર્તી ચક્ર દરમિયાન કાર્યકારી પદાર્થની એન્ટ્રોપીમાં ફેરફાર શુન્ય હોય છે. અર્થાત અચળ હોય છે.

* Thermodynemics scale of Tempreture

→ બે નિશ્ચિત તાપમાન (સોર્સ અને સિન્ક) વચ્ચે કાર્ય કરતાં પ્રતિવર્તી એન્જીન ની કાર્યક્ષમતાં તે બે નિશ્ચિત તાપમાન પર આધારીત છે. પરંતુ, કાર્યકારી પદાર્થથી સ્વતંત્ર છે. આ ગુણધર્મનાં ઉપયોગ કરીને તાપમાન સ્કેલ, 'Absolute scale of Tempreture' તૈયાર કરવામાં આવી.

→ કેલ્વિને Absolute Tem. scale પર કાર્ય કરી 'Kelvin's Thermodynemical scale આપી, જે Ideal gas scale ને અનુરૂપ છે.

→ ધારોકે કોઈ કાર્નોટ એન્જીન θ_1 તાપમાને રહેલાં સોર્સ માંથી Q_1 જેટલી ઉષ્મા લે છે, અને θ_2 તાપમાને રહેલાં sink ને Q_2 જેટલી ઉષ્મા આપે છે.

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

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

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

→ ધારોકે આ પ્રતિવર્તી કાર્નોટ એન્જીન θ_2 અને θ_3 તાપમાન વચ્ચે કાર્ય કરે છે. અહીં, $\theta_2 > \theta_3$ છે. આમ, એન્જીન સોર્સ માંથી Q_2 જેટલી ઉષ્માલઈ sink ને Q_3 જેટલી ઉષ્મા આપે છે.

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{1}{1 - f(\theta_2, \theta_3)} = F(\theta_2, \theta_3) \quad \text{—(B)}$$

→ આજ રીતે, $\theta_1 > \theta_3$ હોય તો, $\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_3)$ —(C)

→ સમી. (A) × (B) કરતાં, $\frac{Q_1}{Q_2} \times \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_2) \times F(\theta_2, \theta_3)$ —(D)

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

→ સમી. (D) ને Functional equation કહે છે.

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{—(E)}$$

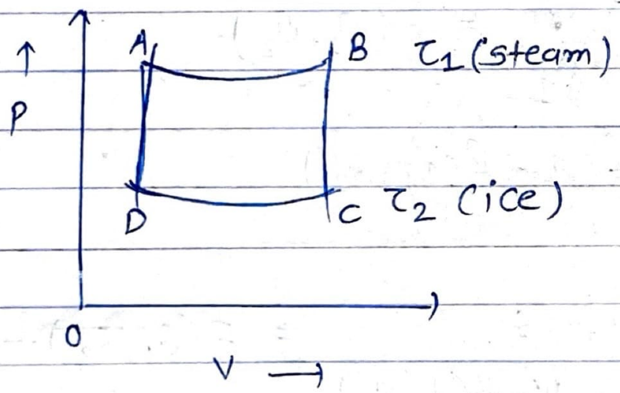
⇒ Kelvin's Absolute Thermodynemics scale.

→ અહીં, $\theta_1 > \theta_2$, $\varphi_1 > \varphi_2$, $\phi(\theta_1) > \phi(\theta_2)$. આમ, ϕ એ θ નું રેખીય વિધેય છે.

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

→ કાર્નોટ એન્જીન માટે, $\eta = 1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}$ —(F)

→ સમી.(F) ને Work Scale of Tem. કહે છે.



→ ધારોકે પ્રતિવર્તી એન્જીન steam અને ice તાપમાન વચ્ચે કાર્ય કરે છે.

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{ice}}{\tau_{steam}} = \frac{\tau_{st} - \tau_{ice}}{\tau_{st}}$$

→ પ્રતિવર્તી એન્જીન τ_{st} અને τ_0 (Absolute zero) વચ્ચે કાર્ય કરે છે.

$$\therefore \eta_1 = 1 - \frac{\tau_0}{\tau_{st}} = 1$$

→ પ્રતિવર્તી એન્જીન τ_{ice} અને τ_0 વચ્ચે કાર્ય કરે તો, $\eta_2 = 1 - \frac{\tau_0}{\tau_{ice}} = 1$

- જો $1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = 1$ તો $\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \varphi_2 = 0$ મતલબ કે sink માં કોઈ ઉષ્મા અપાતી નથી અને કાર્યક્ષમતા 100% છે.

→ તાપમાન સ્કેલ માટે શુન્ય થી નીચું કે ઋણ તાપમાન શક્ય નથી. આમ, શરત $\eta > 1$ શક્ય નથી.

એન્ટ્રોપી સમજવા!

→ એન્ટ્રોપી એ કોઈ તંત્ર માંનાં અણુઓની અવ્યવસ્થાનું માપદંડ છે.
વધારે એન્ટ્રોપી દર્શાવતાં તંત્રમાં રહેલાં અણુઓ વચ્ચે અવ્યવસ્થા વધુ હોય છે. અને ઓછી એન્ટ્રોપી દર્શાવતાં તંત્રમાં રહેલાં અણુઓ વચ્ચે અવ્યવસ્થા ઓછી હોય છે.

→ એન્ટ્રોપીનો ગાઢ સંબંધ તાપમાન સાથે છે. તંત્રનું તાપમાન વધતાં એન્ટ્રોપી વધે છે અને તાપમાન ઘટતાં એન્ટ્રોપી ઘટે છે.

→ ઘન, પ્રવાહી અને વાયુ અવસ્થાઓની તુલના કરતાં વાયુ અવસ્થાની એન્ટ્રોપી સૌથી વધુ છે. કારણકે આ અવસ્થામાં ઘન અને પ્રવાહીની તુલનામાં અણું - અણુ વચ્ચેનું અંતર વધુ હોય છે. આથી આ અણુઓ સરળતાથી અસ્તવ્યસ્ત ગતિ કરી શકે છે. અને તંત્રની અવ્યવસ્થા વધે છે.

→ ત્યારબાદ પ્રવાહી, અને પછી ઘન અવસ્થાની એન્ટ્રોપી સૌથી ઓછી હોય છે.

એન્ટ્રોપી, ઘન < પ્રવાહી < વાયું.

→ નિરપેક્ષ શુન્ય તાપમાને પદાર્થમાં અણુઓમાં કોઈ અવ્યવસ્થા જોવા મળતી નથી. બધા જ અણુઓ વ્યવસ્થિત રીતે ગોઠવાયેલાં હોય છે.
આમ, એન્ટ્રોપી શુન્ય હોય છે. જે થર્મોડાયનેમિક્સનાં ત્રીજો નિયમ દર્શાવે છે.

→ Isolated System માં એન્ટ્રોપીમાં વધારો થાય છે. (લાંબા ગાળે અચળ)

S.Q- આઈસેન્ટ્રોપિક પ્રક્રિયા એટલે શું?

- સમોષ્મી પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા દરમિયાન એન્ટ્રોપીમાં ફેરફાર થતો નથી અર્થાત એન્ટ્રોપી અચળ રહે છે.
P - V ડાયાગ્રામમાં સમોષ્મી વક્રને isentropics (આઈસેન્ટ્રોપિક) અથવા અચળ એન્ટ્રોપી વક્ર કહે છે.
આમ, જે પ્રક્રિયામાં એન્ટ્રોપી અચળ રહે છે, તેવી પ્રક્રિયાઓને આઈસેન્ટ્રોપિક પ્રક્રિયા કહે છે.

Q = ઉષ્મા. નાં બીજા નિયમની એન્ટ્રોપીનાં સંદર્ભમાં રજૂઆત =

→ ઉષ્મા. નાં પ્રથમ નિયમ મુજબ વિશ્વની કુલ ઊર્જા અચળ રહે છે.
(ઊર્જા સંરક્ષણ નાં નિયમ).

ઉષ્મા. નાં બીજા નિયમ એન્ટ્રોપી વૃદ્ધિ નાં સિદ્ધાંત તરફ દોરી જાય છે.
કુદરત માં બનતી બધા જ ભૌતિક - રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ એવી રીતે થાય છે કે જેથી કુલ એન્ટ્રોપી માં વધારો થાય.

- અર્થાત્, એવી કોઈ પ્રક્રિયા શક્ય નથી કે જેમાં કુલ એન્ટ્રોપી માં ઘટાડો થાય.

- એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર, $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T}$

જ્યાં S_A અને S_B અનુક્રમે પદાર્થની પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થા A અને B માટે એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો દર્શાવે છે.

- જો બે અવસ્થા A અને B ખૂબ જ નજીક હોય તો, $dS = \frac{dq}{T}$.

- $\frac{dq}{T} = dS$ એ ઉષ્મા.નાં બીજા નિયમની ગાણિતીય રચના દર્શાવે છે.

Q- એન્ટ્રોપી વૃદ્ધિ સિદ્ધાંત =

- કુદરતમાં બનતી બધા જ ઘટનાઓ અપ્રતિવર્તી હોય છે.
અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે તંત્ર ની એન્ટ્રોપી વધે છે.

સિદ્ધાંત = વિશ્વમાં બનતી બધા જ ભૌતિક - રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ માટે એન્ટ્રોપી વધે છે અથવાં અચળ રહે છે.
અર્થાત્, $dS \geq 0$

- સમાનતાની નિશાની પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે છે.
- અસમાનતાની નિશાની અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે છે.
- આમ, એન્ટ્રોપી નો ફેરફાર શૂન્ય કે તેથી વધારે હોય છે.

11. Q = થર્મો.નાં ત્રીજા નિયમ માટેનું નર્નસ્ટનું ઉષ્મીય પ્રમેય.

⇒ **Nernst's Heat Theorem**

- ઈસ 1906 માં Nernst નામનાં વિજ્ઞાનીએ એક નવી ઉષ્મા થિયરી આપી. અને તેનાં ઘણાં મહત્વને લીધે તેને થર્મોડાયનેમિક્સ નાં ત્રીજા નિયમ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.
- નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને તમામ ઘન પદાર્થો ની ઉષ્મા ક્ષમતાં શૂન્ય ની નજીક આવે છે. અને નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને તમામ પદાર્થોની આંતરીક ઉર્જા અને એન્ટ્રોપી સમાન બને છે.
- આ થિયરી નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને આપેલ પદાર્થની લાક્ષણિકતાઓ જેવી કે એન્ટ્રોપી, ગિબ્સ અને હેલ્મહોલ્ટ્ઝ મુક્તઉર્જા સમજવામાં મદદરૂપ થાય છે.

→ Isochoric (સમકદી) પ્રક્રિયા માટે,

ગિબ્સ - હેલ્મહોલ્ટ્ઝ સમીકરણ, $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

થર્મોડાયનેમિક્સ નાં પ્રથમ નિયમ

$$dF = dQ - PdV - TdS - SdT \quad (\because dU = dQ - PdV)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (\because dQ = TdS)$$ – બીજો નિયમ

$$S = -\frac{dF}{dT} \quad (\because -PdV = 0,\ \because dV = 0)$$ સમકદી પ્રક્રિયા

$$\therefore F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{—(1)}$$

અને, $$F^* = U^* + T\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V \quad \text{—(2)}$$

અહીં, F^* = મુક્તઉર્જામાં થતો ઘટાડો

U^* = આંતરિકઉર્જામાં થતો ઘટાડો.

→ આપણે જાણીએ છીએ કે, $$\frac{dU^*}{dT} = \Sigma nC \quad \text{—(3)}$$

C = Specific Heat

n = પદાર્થમાં રહેલાં અણુઓ ની સંખ્યા

Σ = " " " નો સરવાળો.

$$\frac{dF^*}{dT} = \frac{dU^*}{dT} + T\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V + \frac{dF^*}{dT}$$

$$\frac{d^2F^*}{dT^2} = -\frac{1}{T}\frac{dU^*}{dT}$$

$$\int \frac{d^2F^*}{dT^2} = -\int_0^T \frac{\Sigma nc}{T}\, dT + \text{Constant} \quad (\because \text{સમી.}(3))$$

→ Absolute zero Tem. પર $C=0$ આથી, $-\int_0^T \frac{\Sigma nc}{T}\, dT = 0$.

- અને Constant નું મુલ્ય $\left(\frac{dF^*}{dT}\right)_0$ થશે.

$$\frac{dF^*}{dT} = -\int_0^T \frac{\Sigma nc}{T}\, dT + \left(\frac{\partial F^*}{dT}\right)_0 \quad \text{—(4)}$$

- સમીકરણ (4) માં પ્રથમ પદ (જ.બા.) માં T નું મુલ્ય બદલાતાં C પણ બદલાય છે. આથી આ પદ નું મુલ્ય સરળતાથી મેળવી શકાય છે. જે Debye's ની specific heat ની થિયરી દર્શાવે છે.

- હવે, $\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_0 = \Delta S_0 = 0$.

- ΔS_0 એ Absolute Zero Tem. પર એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર દર્શાવે છે
- નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને ચોક્કસ સ્ફટીકીય પદાર્થ ની એન્ટ્રોપી શૂન્ય હોય છે,

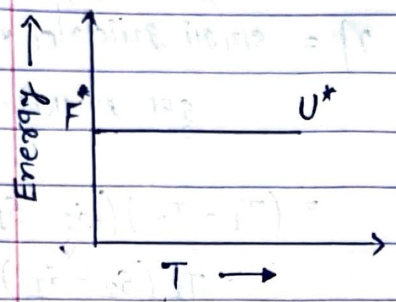
- $\because T=0$ પર $F_0^* = U_0^*$.

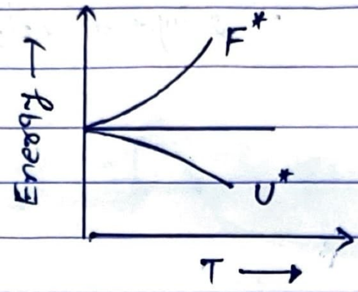
આથી, $\left(\frac{dF^*}{dT}\right)_0 = 0$ અને $\left(\frac{dU^*}{dT}\right)_0 = 0$.

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right) = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial U^*}{\partial T}\right) = 0$$

- આ સમીકરણ Nernst નું સમીકરણ દર્શાવે છે.

- At $F^* = U^*$,

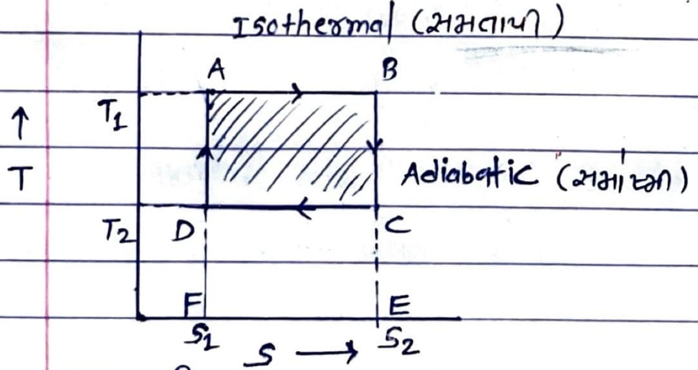




- **T-S ડાયાગ્રામ -**

→ તાપમાન વિરુદ્ધ એન્ટ્રોપી નાં આલેખ પરથી, આપેલાં પદાર્થ ની થર્મોડાયનેમિક અવસ્થા સમજી શકાય છે. જેને તાપમાન - એન્ટ્રોપી (TS) ડાયાગ્રામ તરીકે ઓળખાય છે.

- જે એન્જીનનાં કાર્ય ની કાર્યક્ષમતાં સમજવામાં મદદરૂપ બને છે.
- આપણે જાણીએ છીએ કે, કાર્નોટ ચક્ર તે સમોષ્મી અને તે સમતાપી પ્રક્રિયા સાથે સંકળાયેલું છે.



AB લાઈન,

→ સોર્સ નાં અચળ તાપમાન T_1 પાસે ... સમોષ્મી વિસ્તરણ દર્શાવે છે.

- હવે, તાપમાન T_1 થી T_2 થાય છે, પણ એન્ટ્રોપી માં કોઈ ફેરફાર થતો નથી. જે એડીઆબેટીક વિસ્તરણ (BC) દર્શાવે છે.

($\because T_2$ = sink નું તાપમાન)

- CD line એ બીજી સમોષ્મી પ્રક્રિયા છે. અને AD લાઈન એ બીજી એડીઆબેટીક પ્રક્રિયા છે; જ્યાં તાપમાન T_2 થી T_1 થાય છે પણ એન્ટ્રોપી સમાન રહે છે.

→ AB પ્રક્રિયા દરમિયાન, કુલ શોષાતી ઉષ્મા = $T_1(S_2 - S_1)$ Area ABEF

કાર્યમાં રૂપાંતરીત થતી ઉષ્મા ઉર્જા = $(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$ total Area ABCD

∴ એન્જીન ની કાર્યક્ષમતા, η = $\dfrac{\text{કાર્યમાં રૂપાંતરીત થતી ઉષ્મા}}{\text{કુલ શોષાતી ઉષ્મા}}$

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

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

→ કાર્નોટ ચક્ર નાં P-V ડાયાગ્રામ માં મળતી કાર્યક્ષમતા જેવું જ સમીકરણ છે.

Jatin Patel sir

→ **Heat Engine** ? = એવું એન્જીન કે જે સતત ઉષ્મા ઉર્જાનું યાંત્રિક ઉર્જામાં રૂપાંતર કરે.

* એન્ટ્રોપીમાં વધારા માટેનો સિદ્ધાંત =

• અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે એન્ટ્રોપી માં ફેરફાર =

→ કાર્યકારી પદાર્થ સોર્સ કે જે T_1 તાપમાને છે, તેમાંથી Q_1 જેટલી ઉષ્માનું શોષણ કરે છે. અને sink કે જે T_2 તાપમાને છે, તેને Q_2 જેટલી ઉષ્મા આપે છે.

→ આ ચક્ર દરમિયાન, એન્જીનની કાર્યક્ષમતા, ($T_1 > T_2$)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \text{ થશે.} \quad \text{—(1)}$$

- કાર્નોટ નાં વિધાન મુજબ T_1 & T_2 તાપમાન વચ્ચે કાર્ય કરતાં, અપ્રતિવર્તી ઉષ્મા એન્જીનની કાર્યક્ષમતા પ્રતિવર્તી ઉષ્મા એન્જીન કરતાં ઓછી હોય.

પ્રતિવર્તી એન્જીન માટે, $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ —(2)

આથી, $1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

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

$\therefore \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} > 0$

→ સોર્સ, $\frac{Q_2}{T_2}$ જેટલી એન્ટ્રોપી ગુમાવે છે અને સિંક $\frac{Q_1}{T_1}$ એન્ટ્રોપી મેળવે છે.

આથી, સમગ્ર તંત્રમાં એન્ટ્રોપી માં થતો ફેરફાર = $\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$ થાય.

જે શૂન્ય કે તેથી વધુ મૂલ્ય દર્શાવે છે. આમ, અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા દરમિયાન એન્ટ્રોપી માં વધારો થાય છે.

- આમ, આ નિયમ ને એન્ટ્રોપી વૃદ્ધિનો સિદ્ધાંત કહે છે

Jatin Patel Sir