B-Sc Sem-3
CC: PHY: 301 UNIT-I (a)

* કેટલાક થર્મોડાયનેમિક વિધેયો :-

થર્મોડાયનેમિક તંત્રની સ્થિતિ થર્મોડાયનેમિક ચલો જેવા કે P (Pressure - દબાણ), V (Volume - કદ) અને T (Temperature - તાપમાન) દ્વારા નક્કી થાય છે. આ ચલો એકબીજા સાથે ચોક્કસ પ્રકારના સંબંધો ધરાવે છે. થર્મોડાયનેમિક્સના બે નિયમો આ ચલો વચ્ચેના સંબંધો દર્શાવે છે.

થર્મોડાયનેમિક્સનો પ્રથમ નિયમ

$$dQ = du + dW = du + p\,dV \quad \text{---} (1)$$

સમી (1) માં Q એ તંત્ર દ્વારા શોષાયેલી ઉષ્મા, U આંતરીક ઊર્જા અને W તંત્ર પર થયેલું કાર્ય દર્શાવે છે.

થર્મોડાયનેમિક્સનો બીજો નિયમ

$$dQ = T\,ds \quad \text{----} (2)$$

સમી. (2) માં T = તાપમાન અને S એન્ટ્રોપી છે.

થર્મોડાયનેમિક તંત્રની સંપૂર્ણ માહિતી મેળવવા માટે ઉપર દર્શાવેલ થર્મોડાયનેમિક્સના બે નિયમ પૂરતા ન હોતા, આથી થર્મોડાયનેમિક ચલો P, V અને T ને આધારે બીજા થર્મોડાયનેમિક વિધેયો પ્રયોજવામાં આવ્યા જેને થર્મોડાયનેમિક વિધેયો કહે છે. આ વિધેયો ચાર પ્રકારના છે.

(1) આંતરીક ઊર્જા વિધેય U
(2) એન્થાલ્પી વિધેય $H = U + PV$
(3) હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેય $F = U - TS$
(4) ગિબ્સ વિધેય $G = H - TS$

(1) એન્થાલ્પી વિધેય :-

એન્થાલ્પી વિધેય $H = U + PV$ છે. --- (1)

જો થર્મોડાયનેમિક તંત્ર પ્રારંભિક સમતોલન સ્થિતિમાંથી અંતિમ સમતોલન સ્થિતિમાં જતાં સૂક્ષ્મ ફેરફાર પામે તો, સમી. (1) પરથી

$$dH = dU + PdV + VdP \text{ થાય} \quad — (2)$$

પણ થર્મોડાયનેમિક્સના પ્રથમ નિયમ $dQ = dU + PdV$ પરથી સમી. (2) હવે,

$$dH = dQ + VdP \quad --- (3)$$

સમી. (3) માં તાપમાન T સાપેક્ષે ફેરફાર જોતાં

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V\frac{dP}{dT} \text{ થાય} \quad --- (4)$$

અચળ દબાણ P એ (એટલે $dP = 0$ થાય)

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P \text{ થાય} \quad --- (5) \quad \left[\text{અહીં } \frac{dP}{dT} = 0 \text{ થશે}\right]$$

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

∴ સમી. (5)

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_p \text{ થાય} \quad --- (6)$$

∴ અચળ દબાણ P એ એન્થાલ્પી H માં થતો ફેરફાર

$$dH = dQ = C_p\, dT \quad --- (7)$$

સમી. (7) નું પ્રારંભિક સ્થિતિ (i) થી અંતિમ સ્થિતિ (f) અંતરાલ પર સંકલન કરતાં,

$$\int_i^f dH = \int_i^f dQ = \int_i^f C_p\, dT \; \ldots$$

$$\therefore (H_f - H_i)_p = Q = \int_i^f C_p\, dT \; \ldots \; (8)$$

સમી. (8) દર્શાવે છે કે અચળદાબ (Isobaric) પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પીમાં થતો ફેરફાર થર્મોડાયનેમિક તંત્ર દ્વારા શોષાયેલ ઉષ્મા બરાબર હોય છે.

થર્મોડાયનેમિક્સ ના બીજા નિયમ $dQ = TdS$ નો સમી. (3) માં ઉપયોગ કરતાં

$$dH = TdS + VdP \; \ldots \; (9)$$

સમી. (9) પરથી,

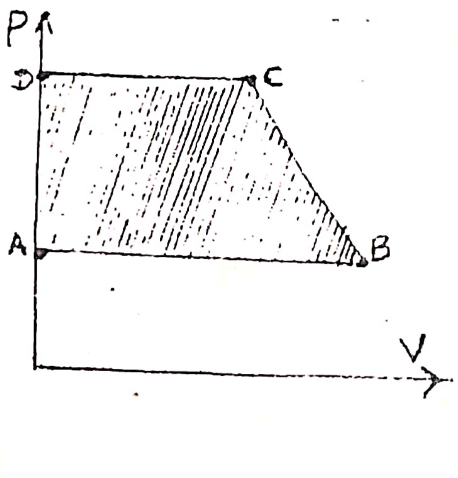
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ અને } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \text{ મળે.}$$

જો થર્મોડાયનેમિક્સ પ્રક્રિયામાં સમોષ્મી ફેરફાર (Q = અચળ અને $dQ = 0$ થાય) થતો હોય તો, સમી. (3) પરથી

$$dH = VdP \text{ થાય.}$$

$$\therefore \int_i^f dH = \int_i^f VdP$$

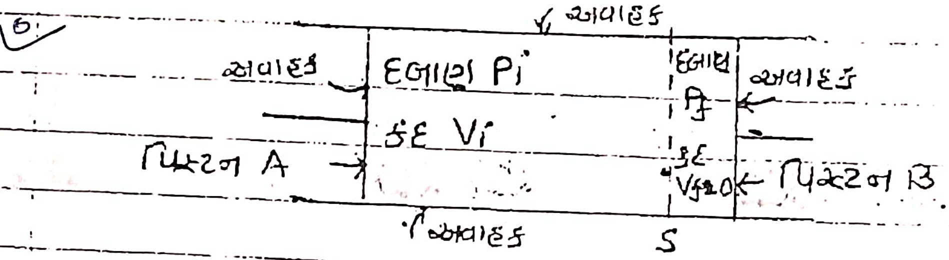
$$\therefore H_f - H_i = \int_i^f VdP$$



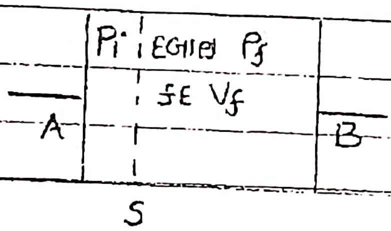
આમ સમોષ્મી પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પીમાં થતો ફેરફાર આલેખમાં દર્શાવ્યા મુજબ ABCD વડે ઘેરાતા ક્ષેત્રફળ બરાબર હોય છે. પરંતુ આ ક્ષેત્રફળ કાર્યનું મૂલ્ય દર્શાવતુ નથી.

થ્રોટલીંગ (Throttling - અવરુદ્ધ) પ્રક્રિયા :-

[જે પ્રક્રિયામાં અચળ એવા ઊંચા દબાણે રહેલો વાયુ કે પ્રવાહી સૂક્ષ્મ છીદ્રો દ્વારા સરકીને અચળ એવા નીચા દબાણવાળા પાત્રમાં જાય તેમજ આ પ્રક્રિયામાં ઉષ્માની આપ-લે ન થાય (સમોષ્મી પ્રક્રિયા જ્યાં $Q =$ અચળ અને $dQ = 0$ હોય) તો આવી પ્રક્રિયાને થ્રોટલીંગ પ્રક્રિયા કહે છે.



આકૃતિ (1)



આકૃતિ (2)

આકૃતિ (1) માં બતાવ્યા પ્રમાણે ધારો કે અવાહક દિવાલવાળા નળાકારમાં સૂક્ષ્મ છીદ્રોવાળો એક પડદો S છે. આ સૂક્ષ્મ છીદ્રોવાળો પડદો કોટનવુલ અથવા દબાયેલા રેશમના દોરાઓનો બનેલો હોય છે. આ નળાકારમાં બંને બાજુએ ઘર્ષણરહીત સરકી શકે તેવા અવાહક દિવાલવાળા બે પિસ્ટન A અને B છે. ડાબી બાજુના પિસ્ટન A અને છીદ્રાળુ પડદા S વચ્ચે અચળ દબાણ P_i અને કદ V_i ધરાવતો એક વાયુ છે. પ્રારંભમાં જમણી બાજુના પિસ્ટન B અને છીદ્રાળુ પડદા S વચ્ચે કોઈ વાયુ હોતો નથી (i.e $V_f = 0$) પણ ત્યાં અચળ દબાણ P_f હોય છે.

અહીં $P_i > P_f$ હોય છે. પ્રારંભમાં સમગ્ર તંત્ર સમતોલન સ્થિતિમાં હોય છે.

હવે બંને પિસ્ટન A અને B ને એકીસાથે ધીરે ધીરે એ પ્રમાણે ખસેડવામાં આવે કે જેથી પડદા S ની ડાબી બાજુનું દબાણ P_i અને તેની જમણી બાજુનું દબાણ P_f અચળ જળવાઈ રહે. અંતે પડદા S ની ડાબી બાજુનો બધો વાયુ સૂક્ષ્મ છીદ્રોવાળા પડદા S માંથી પસાર થઈને જમણી બાજુ પ્રસરી જાય અને અંતે સમતોલન સ્થિતિ પ્રાપ્ત થાય. આ પ્રક્રિયામાં વાયુનું દબાણ P_f અને કદ V_f હોય છે.

આ પ્રક્રિયા અત્યંત ધીમી અને ઘર્ષણરહીત હોય છે અને તેના પર બીજો કોઈ અવરોધક બળ લાગતા ન હોવાથી આવી પ્રક્રિયા પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા છે.

થર્મોડાયનેમિક્સના પ્રથમ નિયમ $dQ = dU + PdV$ પરથી,

$$\therefore dQ = (U_f - U_i) + (P_f V_f - P_i V_i) \quad \text{—(1)}$$

અહીં નળાકારની દિવાલો તેમજ પિસ્ટન A અને B ની દિવાલો અવાહક હોવાથી ઉષ્માની આપ-લે નહીં થાય. એટલે કે $dQ = 0$ થશે, અને સમી. (1) હવે,

$$0 = (U_f - U_i) + (P_f V_f - P_i V_i) \text{ થાય} \quad \text{—(2)}$$

$$\therefore U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

$$\therefore H_f = H_i \quad \text{---(3)}$$

સમી. (3) પરથી, આ પ્રક્રિયામાં પ્રારંભિક એન્થાલ્પી અને અંતિમ એન્થાલ્પી સમાન હોય છે. એટલે કે થ્રોટલીંગ પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પી અચળ રહે છે, એટલે કે થ્રોટલીંગ પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પીનું સંરક્ષણ થાય છે.

બે ગાણિતિય સંબંધો :-

પહેલો સંબંધ :- જો x, y અને z રાશિઓ વચ્ચે કોઈ સંબંધ હોય અને z એ x અને y નું વિધેય હોય, તેમજ $dz = Mdx + Ndy$ હોય તો,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \text{ થાય}$$

સાબિતિ :-

$$z = z(x, y) \quad \text{---} \ (1)$$

અંશતઃ વિકલન કરતાં, સમી. (1) હવે

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

અહીં $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = M$ અને $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = N$ લેતાં

$$dz = Mdx + Ndy \text{ થાય.}$$

z, M, N એ x અને y ના વિધેય છે.
હવે M નું y સાપેક્ષે અને N નું x સાપેક્ષે અંશતઃ વિકલન કરતાં

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \text{ અને}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

dZ સંપૂર્ણ વિકલ હોવાથી,

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} \text{ થાય}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y \text{ થાય } \quad \text{---} (2)$$

સાબિત થાય છે.

<u>લોઓ સંબંધ</u> :- જો f એ X, Y અને Z નું વિધેય હોય અને X, Y અને Z વચ્ચે કોઈ સંબંધ હોય તો f ને X, Y, Z પૈકી ગમે તે બેના વિધેય તરીકે લઈ શકાય, તેમજ X, Y, Z પૈકી ગમે તે એકને f નું તથા બાકીના બેમાંથી ગમે તે એકના વિધેય તરીકે લઈ શકાય. આ સંજોગોમાં,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_f \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_f \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_f = 1 \text{ થાય.}$$

<u>સાબિતી</u> :- ધારો કે $X = X(f, Y)$ એટલે X એ f અને Y નું વિધેય છે.

$\therefore$ તેનું અંશતઃ વિકલન

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial f}\right)_Y df + \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_f dY \quad \text{—} (1)$$

એજ રીતે $Y = Y(f, Z)$ તરીકે લઈ શકાય, તેનું અંશતઃ વિકલન કરતાં

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial f}\right)_Z df + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_f dZ \quad \text{—} (2)$$

સમી. ② માં dy ના સ્વરૂપને સમી. ① માં મૂકતાં,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left[\left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz\right]$$

$$\therefore dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz$$

$$\therefore dx = \left[\frac{\partial x}{\partial f} + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z\right] df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz \quad \text{--- ③}$$

હવે $x = x(f, z)$ તરીકે પણ લઈ શકાય, તેથી તેનું અંશતઃ વિકલન કરતાં

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f dz \quad \text{--- ④}$$

સમી ③ અને ④ બંને x ના અંશતઃ વિકલનો છે તેથી આ બે સમીકરણોમાંથી dz ના પદોને સરખાવતાં

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f$$

$$\therefore \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f} = 1$$

$$\therefore \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f = 1$$

જે ઉક્ત સંબંધની સાબિતી છે.

* મેક્સવેલના થર્મોડાયનેમિક સમીકરણો :-

મેક્સવેલના થર્મોડાયનેમિક સમીકરણો મેળવવા પ્રથમ ગાણિતિક સંબંધ, જેમાં $dz = M dx + N dy$ હોય તો $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ થાય, તેનો ઉપયોગ કરવાનો છે.

(1) થર્મોડાયનેમિક્સના પ્રથમ નિયમ $dQ = du + pdv$ પરથી

$$du = dQ - pdv$$ થાય

$$du = Tds - pdv$$ થાય —(1) [થર્મો. બીજા નિયમ $dQ = Tds$ નો ઉપયોગ કરતાં,]

~~સમી. (1) પરથી~~

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad \text{—(2)}$$

સમી. (2) મેક્સવેલનું પ્રથમ થર્મોડાયનેમિક સમીકરણ છે.

(2) એન્થાલ્પી વિધેય $H = U + PV$ પરથી,

$$dH = \underline{du + Pdv} + Vdp$$

$$\therefore dH = dQ + Vdp$$ [થર્મો. પ્રથમ નિયમ $dQ = du + Pdv$]

$$dH = Tds + Vdp \quad \text{—(3)}$$ [થર્મો. બીજા નિયમ $dQ = Tds$]

સમી. (3) પરથી

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_P \quad \text{—(4)}$$ જે મેક્સવેલનું બીજું થર્મો. સમીકરણ છે.

(3) હેલ્મહોલ્ટ્ઝ વિધેય $F = U - TS$ પરથી

$$dF = dU - Tds - SdT$$ થાય -

પરંતુ થર્મો. પ્રથમ નિયમ $dQ = dU + pdV$

પરથી $dU = dQ - pdV$ અને થર્મો.

બીજા નિયમ $dQ = Tds$ નો ઉપયોગ કરતાં,

$dU = Tds - pdV$ નો ઉપયોગ dF માં કરતાં,

$$dF = Tds - pdV - Tds - SdT$$

$$\therefore dF = -PdV - SdT \quad --- (5)$$

સમી. (5) પરથી,

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

$$\therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad --- (6)$$

સમી. (6) મેક્સવેલનું ત્રીજું થર્મો. સમીકરણ છે.

(4) ગિબ્સ વિધેય $G = H - TS$ પરથી

$$dG = dH - Tds - SdT$$

પરંતુ $dH = Tds + VdP$ થાય ... [સમી. (3) પરથી]

$$\therefore dG = Tds + VdP - Tds - SdT$$

$$\therefore dG = VdP - SdT \quad --- (7)$$

સમી. ⑦ પરથી,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{--- (8)}$$

સમી. ⑧ મેક્સવેલનું ચોથુ થર્મો. સમીકરણ છે.

Tds સમીકરણો

(1) પ્રથમ Tds સમીકરણ :-

જો એન્ટ્રોપી $S = S(V,T)$ નું વિધેય હોય તો, તેનું આંશિક વિકલન

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

ઉપરના સમી. ની બંને બાજુ તાપમાન T વડે ગુણતાં,

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

થર્મો. બીજા નિયમ $dQ = TdS$ નો ઉપયોગ કરતાં,

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

પણ $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$ અચળ કદે વિશિષ્ટ ઉષ્મા છે.

$$\therefore TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{--- (1)}$$

મેક્સવેલના ત્રીજા થર્મો. સમીકરણ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ થાય

∴ સમી. (1)

$$Tds = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{—(2)}$$

સમી. (1) અને સમી. (2) બંને પ્રથમ Tds સમીકરણો છે.

<u>દાખલો :-</u> એક મોલ વાન્ડરવાલ્સ વાયુ સમતાપી પ્રતિવર્તી પ્રસરણ પામી તેનું કદ V_i થી વધીને V_f થાય તે દરમ્યાન ઉત્પન્ન થતી ઉષ્માની ગણતરી કરો.

એક મોલ વાન્ડરવાલ્સ વાયુ માટે અવસ્થા સમીકરણ

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \text{છે. —(1)}$$

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

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

સમી. (2)નું દબાણ T સાપેક્ષે અચળ કદે વિકલન કરતાં,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{થાય.}$$

આ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ના મૂલ્યને Tds ના પ્રથમ સમી.

$$Tds = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$ માં મૂકતાં

$$Tds = C_v dT + T\left(\frac{R}{V-b}\right) dV$$

અહીં વાયુ સમતાપી પ્રતિવર્તી પ્રસરણ પામતો હોવાથી તાપમાન $T =$ અચળ થાય, તેથી $dT = 0$ થાય

$$\therefore Tds = T\left(\frac{R}{V-b}\right) dV$$

થર્મો. બીજા નિયમ $dQ = Tds$ નો ઉપયોગ કરતાં,

$$dQ = T\left(\frac{R}{V-b}\right) dV$$

બંને બાજુ સંકલન $i \to f$ લેતાં,

$$\int_i^f dQ = \int_i^f \frac{RT}{V-b} dV$$

$$Q = RT \ln\left(\frac{V_f - b}{V_i - b}\right)$$

દ્વિતીય Tds સમીકરણ:-

જો એન્ટ્રોપી $S = S(T, P)$ નું વિધેય હોય તો, તેનું અંશતઃ વિકલન

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

ઉપરના સમી.ની બંને બાજુ T વડે ગુણતાં,

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

પણ થર્મો. બીજા નિયમ $Tds = dQ$ પરથી

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

પણ $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P$ અચળ દબાણે વિશિષ્ટ ઉષ્મા છે.

$$\therefore TdS = C_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{--- (1)}$$

મેક્સવેલના ચોથા થર્મો.સમી. $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ પરથી,

સમી. (1)

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \text{ થાય} \quad \text{--- (2)}$$

સમી. (1) અને સમી. (2) બંને દ્વિતીય Tds સમીકરણો છે.

Patel Mitesh

દાખલો-૨ :- દબાણના પ્રતિવર્તી સમતાપી ફેરફારમાં ઉત્પન્ન થતી ઉષ્માની ગણતરી કરો.

દ્વિતીય Tds સમીકરણ

$$Tds = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \text{ છે.} \quad \text{—(1)}$$

પ્રતિવર્તી સમતાપી પ્રક્રિયા માટે T = અચળ અને $dT = 0$ છે

∴ સમી. (1)

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

અને થર્મો. બીજા નિયમ $dQ = Tds$ પરથી,

$$Tds = dQ = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad \text{—(2)}$$

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

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \beta V \text{ થાય.}$$

∴ સમી. (2) હવે,

$$dQ = -T\beta V\, dP \text{ થાય} \quad \text{—(3)}$$

સમી. (2) નું $i \rightarrow f$ સંકલન કરતાં,

$$\int_i^f dQ = -\int_i^f T\beta V\, dP$$

$$\therefore Q = -T\bar{\beta}\bar{V}(P_f - P_i) \quad \text{---(4)}$$

$\bar{\beta}, \bar{V}$ સમી. (4) માં કદ પ્રસરણાંક અને કદના સરેરાશ

મૂલ્યો છે. P_f અને P_i અનુક્રમે અંતિમ અને પ્રારંભિક દબાણ છે. જો β ધન હોય તો ઉષ્માનું ઉત્સર્જન થશે અને β ઋણ હશે તો ઉષ્માનું શોષણ થવાથી આંતરીક ઊર્જા વધશે.

દાખલો-૨ :- દબાણના પ્રતિવર્તી સમોષ્મી ફેરફારમાં કેટલી ઉષ્મા ઉત્પન્ન થશે?

દ્વિતીય Tds સમી.

$$Tds = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP \quad \text{—(1)}$$

પ્રતિવર્તી સમોષ્મી પ્રક્રિયામાં ઉષ્મા Q = અચળ રહે

$\therefore$ $dQ = 0 = Tds$ (થર્મો. બીજા નિયમ પ્રમાણે) થાય

$\therefore$ સમી. (1) $\quad 0 = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

$$\therefore C_p dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP$$

$$\therefore dT = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP = \frac{T\beta V}{C_p} dP$$

ઘન અને પ્રવાહી માટે ઊંચા દબાણે તાપમાનમાં સૂક્ષ્મ ફેરફાર થતો હોવાથી

$$\Delta T = \frac{T}{C_p}\bar{\beta}\bar{V}(P_f - P_i) \quad \text{—(1)}$$

જો β ધન હોય તો સમોષ્મી રીતે દબાણમાં વધારો કરતાં પદાર્થનું તાપમાન વધે, તેથી તેની આંતરિક ઊર્જા પણ વધે છે.

જો β ઋણ હોય તો સમોષ્મી રીતે દબાણમાં વધારો કરતાં તાપમાન ઘટે છે, અને તેની આંતરિક ઊર્જા પણ ઘટે છે.

ઉર્જા (શક્તિ) સમીકરણો

(1) **પ્રથમ ઉર્જા સમીકરણ :-**

શુદ્ધ પદાર્થ જ્યારે સૂક્ષ્મ પ્રતિવર્તી ફેરફાર પામી એક સમતોલન સ્થિતિ પરથી બીજી સમતોલન સ્થિતિ પર આવે તો તેની આંતરિક ઉર્જામાં થતો ફેરફાર થર્મો.ના પ્રથમ નિયમ $dQ = dU + PdV$ પરથી

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

$dQ = Tds$ થર્મો. બીજો નિયમ છે તે પરથી સમી. (1),

$$dU = Tds - PdV \quad \text{—(2)}$$

સમી. (2) ની બંને બાજુ કદ V સાપેક્ષે ફેરફાર જોતાં,

$$\frac{dU}{dV} = T\left(\frac{ds}{dV}\right) - P\left(\frac{dV}{dV}\right)$$

$$\therefore \frac{dU}{dV} = T\left(\frac{ds}{dV}\right) - P \quad \text{—(3)}$$

સમી. (3) માં મેક્સવેલના ત્રીજા સમી. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

અહીં તાપમાન અચળ લેવામાં આવે છે. ∴ સમી. (3)

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{થાય} \quad \text{—(4)}$$

સમી. (3) અને સમી. (4) બંને ઉર્જાના પ્રથમ સમીકરણો છે.

બીજી રીત :- સમી. (2) માં પ્રથમ Tds સમી.

$$Tds = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{મૂકતાં,}$$

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

અચળ તાપમાન T એ એટલે કે $dT = 0$ ત્યારે

$$dU = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV - P dV$$

$$\therefore dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

$$\therefore \left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \text{ થાય.}$$

દાખલો-1 :- પ્રથમ ઊર્જા સમી. નો ઉપયોગ કરી સાબિત કરો કે આદર્શ વાયુના કદમાં સમતાપી ફેરફાર થાય તો આંતરીક ઊર્જામાં કોઈ ફેરફાર થતો નથી.

n મોલ આદર્શ વાયુનું અવસ્થા સમી.

$PV = nRT$ છે. —(1)

$$\therefore P = \frac{nRT}{V} \text{ થાય} —(2)$$

સમી. (2)નું અચળ કદે તાપમાન T સાપેક્ષ વિકલન કરતાં,

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

આ મૂલ્યને પ્રથમ ઊર્જા સમી. $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ માં

મૂકતાં, $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T\left(\frac{nR}{V}\right) - P = \frac{nRT}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$

$$\therefore \left(\frac{dU}{dV}\right)_T = P - P = 0 \text{ થાય.}$$

આ સમી. પરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે આંતરિક ઊર્જા તે કદ Vનું વિધેય નથી. વાસ્તવમાં આંતરીક ઊર્જા તાપમાન Tનું વિધેય છે.

દાખલો-૨ :- સાબિત કરો કે એક મોલ વાન્ડરવાલ્સ્ વાયુનુ અચળ તાપમાને કદ વધતાં આંતરીક ઊર્જા વધે છે.

એક મોલ વાન્ડરવાલ્સ્ વાયુનું અવસ્થા સમી.

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \text{ છે.} \quad -(1)$$

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

સમી. (2)નું અચળ કદે તાપમાન T સાપેક્ષે વિકલન કરતાં,

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

આ મૂલ્યને પ્રથમ ઊર્જા સમી. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$ માં

મૂકતાં, $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T=T\left(\frac{R}{V-b}\right)-P$

$$\therefore \left(\frac{dU}{dV}\right)_T=\frac{RT}{V-b}-\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right) \quad [\text{સમી. (2) પરથી}$$

$$\therefore \left(\frac{dU}{dV}\right)_T=\frac{a}{V^2} \text{ થાય.} \quad -(3)$$

આમ અચળ તાપમાને કદ વધતાં આંતરિક ઊર્જા વધે છે, જે સમી. (3) પરથી સ્પષ્ટ થાય છે.

(૨) <u>દ્વિતીય ઉર્જા સમીકરણ</u> :-

થર્મો. ના પ્રથમ નિયમ $dQ = du + pdv$ પરથી
$du = dQ - pdv$ થાય. પણ થર્મો. બીજા નિયમ
$dQ = Tds$ નો ઉપયોગ કરતાં,

$$du = Tds - Pdv \text{ થાય} \quad \text{— (i)}$$

સમી. (i) નો દબાણ P સાપેક્ષ ફેરફાર જોતાં,

$$\frac{du}{dP} = T\frac{\partial S}{\partial P} - P\frac{\partial V}{\partial P} \text{ થાય} \quad \text{— (2)}$$

અચળ તાપમાને ઉપરનું સમી.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{— (2)}$$

ઉપરના સમી. માં મેક્સવેલના ચોથા સમી.

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

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ થાય.} \quad \text{— (3)}$$

સમી- (2) અને સમી- (3) ઉર્જાના દ્વિતીય સમીકરણો છે.

<u>બીજીરીત</u> :- સમી. (1) માં Tds ના દ્વિતીય સમી.

$$Tds = C_PdT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \text{ નો ઉપયોગ કરતાં,}$$

$$du = C_PdT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - PdV$$

અચળ તાપમાન T એ $dT = 0$ થાય

$$\therefore dU = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - P\,dV$$

$$\therefore \left(\frac{dU}{dP}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dP} - P\left(\frac{dV}{dP}\right)_T$$

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

જે દ્વિતીય ઉર્જા સમી. છે.

* પ્રસરતા (Expansivity) સમજાવો.

ઘન પદાર્થ માટે કદ પ્રસરણાંક (β) રેખીય પ્રસરણાંક (α) પરથી મેળવવામાં આવે છે.

પદાર્થનો કદ પ્રસરણાંક

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ છે. } \quad -(1)$$

જો ઘન પદાર્થ લંબઘન હોય અને તેની લંબાઈ, પહોળાઈ અને ઊંચાઈ અનુક્રમે L_1, L_2 અને L_3 હોય તો લંબઘન ઘન પદાર્થનું કદ $V = L_1L_2L_3$ થાય. આનો સમી. (1) માં ઉપયોગ કરતાં,

$$\text{કદ પ્રસરણાંક } \beta = \frac{1}{L_1L_2L_3}\left[L_2L_3\left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + L_1L_3\left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + L_1L_2\left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P\right]$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{L_1}\left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_2}\left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_3}\left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P \quad -(2)$$

રેખીય પ્રસરણાંક $\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P$ થાય.

∴ સમી. (2)

કદ પ્રસરણાંક $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ થાય.

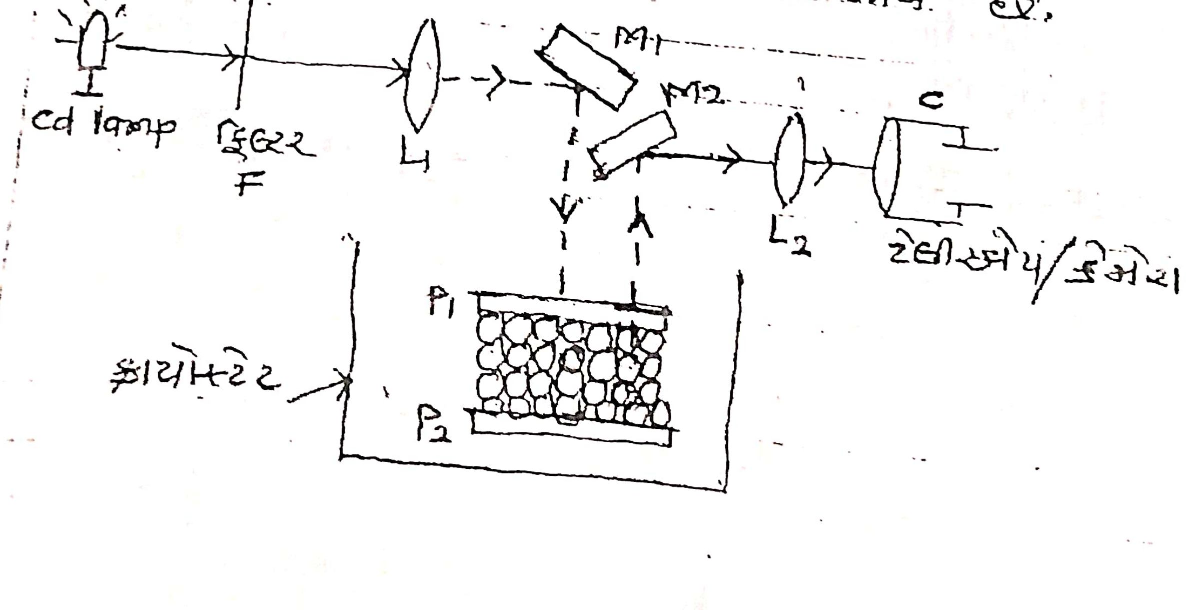
α_1, α_2 અને α_3 અનુક્રમે પરસ્પર લંબ દિશાઓમાંના રેખીય પ્રસરણાંક છે.

ક્વાર્ટ્ઝ જેવા સ્ફટિક માટે z અક્ષને લંબ એવી બે અક્ષો માટે રેખીય પ્રસરણાંક સમાન હોય છે.
એટલે કે $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$
∴ ક્વાર્ટ્ઝ માટે કદ પ્રસરણાંક $\beta = \alpha_1 + \alpha_1 + \alpha_3$

∴ $\beta = 2\alpha_1 + \alpha_3$ થાય

સમદૈશિક (Isotropic) પદાર્થો માટે ત્રણે દિશાઓમાંના રેખીય પ્રસરણાંક સમાન હોય છે.
એટલે કે $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$
આથી સમદૈશિક પદાર્થો માટે
કદ પ્રસરણાંક $\beta = \alpha + \alpha + \alpha = 3\alpha$ થાય.

પદાર્થોનો રેખીય પ્રસરણાંક માપવા માટે નીચા તાપમાને ઇન્ટરફેરોમીટરનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.



ઓછા દબાણે રહેલા કેડમીયમ (Cd) લેમ્પના એકરંગી પ્રકાશને ફિલ્ટર F માંથી પસાર કરી બહિર્ગોળ લેન્સ પર આપાત કરવામાં આવે છે, લેન્સ L_1 દ્વારા કેન્દ્રીત થયેલા કિરણો અરીસા M_1 વડે પરાવર્તન પામી પ્લેટ P_1 અને P_2 પર આપાત થાય છે, જે પદાર્થનો રેખીય પ્રસરણાંક માપવાનો હોય તે પદાર્થને રીંગ કે નળાકાર સ્વરૂપમાં પ્લેટ P_1 અને પ્લેટ P_2 વચ્ચે રાખવામાં આવે છે, પછી તેને નીચા તાપમાનવાળા પાત્ર (ક્રાયોસ્ટેટ)માં રાખવામાં આવે છે, આ ક્રાયોસ્ટેટમાં પ્રવાહી હિલિયમ કે હાઈડ્રોજન હોય છે.

પ્લેટ P_1 ની નીચેની અને પ્લેટ P_2 ની ઉપરની સપાટી પરથી પરાવર્તિત થતા કિરણો વચ્ચે વ્યતિકરણ (Interference) થાય છે, જેનો ફોટો કેમેરા C વડે લઈ શકાય છે.

ક્રાયોસ્ટેટનું તાપમાન ધીરે ધીરે 4°K થી વધારીને ઓરડાના તાપમાન સુધી લઈ જવામાં આવે છે, અને તાપમાનના નિયત ગાળાએ વ્યતિકરણ શલાકાઓના ફોટોગ્રાફ લેવામાં આવે છે.

ધારો કે ક્રાયોસ્ટેટનું તાપમાન T_0 થી T વધારતાં દ્રષ્ટિક્ષેત્રમાંથી N શલાકાઓ પસાર થાય છે, તો પ્રકાશીય પથતફાવત $N\lambda$ થાય. જ્યાં λ એકરંગી પ્રકાશની તરંગલંબાઈ છે. આ સ્થિતિમાં હવાના સ્તરની જાડાઈ

$$L - L_0 = \frac{N\lambda}{2}$$ જેટલી થશે.

L_0 એ T_0 તાપમાને પદાર્થની લંબાઈ

L એ T તાપમાને પદાર્થની લંબાઈ છે.

$$\therefore \quad \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0} \text{ થાય.}$$

$\left(\frac{N\lambda}{2L_0}\right)$ વિરુદ્ધ તાપમાન T નો આલેખ દોરી, જુદાં જુદાં તાપમાને તેનો ઢાળ શોધીને રેખીય પ્રસરણાંક $\alpha = \frac{d}{dT}\left(\frac{N\lambda}{2L_0}\right)$ શોધવામાં આવે છે.

* દબનીયતા (Compressibility) સમજાવો.

વાયુની સમતાપીય દબનીયતા (K) નીચે પ્રમાણે મળે છે.

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{---(1)}$$

ઘન અને પ્રવાહી સ્વરૂપમાં રહેલા પદાર્થો માટે અચળ તાપમાને દબાણમાં ફેરફાર કરી કદમાં થતો ફેરફાર શોધી શકાય છે.

સરેરાશ દબનીયતા $\bar{K} = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{V-V_0}{P-P_0}\right)$ થાય.

ખૂબ ઊંચા દબાણે પીઝોમીટર નામના સાધન વડે પદાર્થની રેખીય દબનીયતા (δ) શોધવામાં આવે છે.

ધારો કે ઘન લંબઘન પદાર્થની લંબાઈ, પહોળાઈ અને ઊંચાઈ અનુક્રમે L_1, L_2 અને L_3 છે.

આથી લંબઘનનું કદ $V = L_1 L_2 L_3$ થાય

સમી. (1) માં મૂકતાં,

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{L_1L_2L_3}\left[L_2L_3\left(\frac{\partial L_1}{\partial P}\right)_T + L_1L_3\left(\frac{\partial L_2}{\partial P}\right)_T + L_1L_2\left(\frac{\partial L_3}{\partial P}\right)_T\right]$$

$$\therefore K = -\frac{1}{L_1}\left(\frac{\partial L_1}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{L_2}\left(\frac{\partial L_2}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{L_3}\left(\frac{\partial L_3}{\partial P}\right)_T$$

રેખીય દબનીયતા $\delta = -\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T$ થાય

$\therefore K = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3$ થાય.

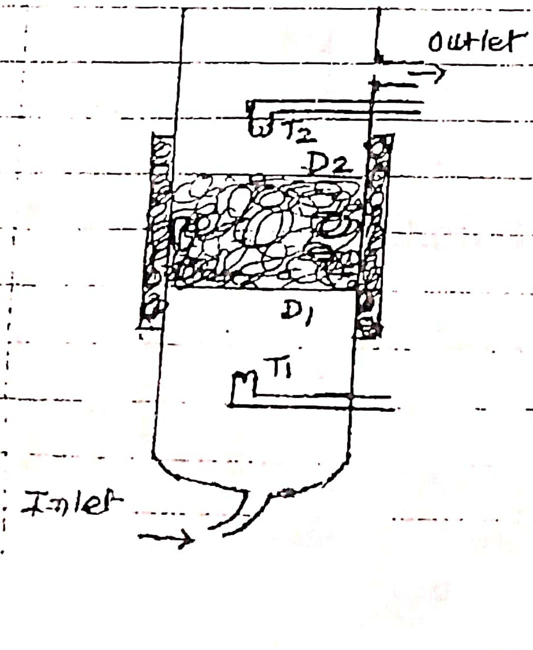
(i) ક્વૉર્ટ્ઝ સ્ફટિક માટે $\delta_1 = \delta_2 \neq \delta_3$ છે

$\therefore K = \delta_1 + \delta_1 + \delta_3 = 2\delta_1 + \delta_3$ થાય

(ii) સમદૈશિક (Isotropic) ઘન પદાર્થ માટે $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$ હોય છે.

$\therefore K = \delta + \delta + \delta = 3\delta$ થાય.

જૂલ થોમ્સનનો છિદ્રાળુ પ્લગનો (Porous Plug) નો પ્રયોગ :-



આકૃતિમાં દર્શાવ્યા મુજબ D_1 અને D_2 છિદ્રોવાળી સમાન વ્યાસની બે પિત્તળની તક્તીઓને લાકડાના અવાહક નળાકારમાં ચુસ્તરીતે ગોઠવવામાં આવે છે. તેમની વચ્ચે રૂ અથવા રેશમના દોરાઓ ભરી છિદ્રાળુ (Porous) પ્લગ તૈયાર કરવામાં આવે છે. આ પોરસ પ્લગની આસપાસ રૂ ભરેલ બીજું અવાહક પાત્ર ગોઠવવામાં

આવે છે, જેથી બહારની ઉષ્મા અંદર કે અંદરની ઉષ્મા બહાર જઈ શકે નહિ.

હવે ઊંચા દબાણે (વાતા. દબાણ $= 1.01 \times 10^5 N/m^2$ કરતાં પાંચ છ ગણા દબાણે) તાંબાની નળીના ગૂંચળામાંથી વાયુને પોરસ પ્લગના નીચેથી ઉપરના ભાગમાં જ્યાં દબાણ વાતા. દબાણ જેટલું હોય છે તેવા ભાગમાં પોરસ પ્લગ દ્વારા પ્રસારવામાં આવે છે. પોરસ પ્લગની નીચેથી ઉપર દાખલ થતા અને પ્રસરણ બાદ બહાર નીકળતા વાયુના તાપમાન નોંધવા માટે થર્મોકપલ થર્મોમીટર કે પ્લેટીનમ થર્મોમીટરનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.

પ્રાયોગિક પરિણામો :-

(1) છિદ્રાળુ પ્લગમાંથી પસાર થતા બધાજ વાયુઓ ખૂબ નીચા તાપમાને હંમેશાં શીતન (cooling) પેદા કરે છે અને વાયુઓનું તાપમાન હંમેશાં ઘટે છે.

(2) ઓરડાના તાપમાને હાઈડ્રોજન અને હિલિયમ છિદ્રાળુ પ્લગમાંથી પસાર થતા ગરમ થાય છે, અને તેમનું તાપમાન વધે છે.

(3) તાપમાનમાં થતો ઘટાડો પ્લગની બંને બાજુના દબાણના તફાવતને સમપ્રમાણમાં હોય છે.

(4) વાત. દબાણના એકમ તફાવત માટે, તાપમાનમાં થતો ઘટાડો, તેનું પ્રારંભિક તાપમાન વધતાં ઘટે છે, અને અમુક તાપમાને તે શૂન્ય થાય છે. આ નિશ્ચિત તાપમાનને ઉત્ક્રમણ (Inversion) તાપમાન (T_i) કહે છે.

જો વાયુનું તાપમાન ઉત્ક્રમણ તાપમાન કરતાં વધુ હોય તો તે વાયુ છિદ્રમાંથી પ્રસરણ પામતા તેમનું તાપમાન ઘટવાને બદલે વધે છે.

દા.ત.

$$H_2 \rightarrow T_i = -80^\circ C$$

$$He \rightarrow T_i = -258^\circ C$$

આથી, ઓરડાના તાપમાને H_2 અને He છિદ્રમાંથી પ્રસાર થતાં, તેઓ ગરમ થાય છે.

* જૂલ-કેલ્વીન અસર માટેનું થર્મો. સમીકરણ મેળવો
અથવા
જૂલ કેલ્વીન અંક માટેનું સૂત્ર મેળવો.

જૂલ-થોમ્સનના છિદ્રાળુ છિદ્રના પ્રયોગમાં એન્થાલ્પી અચળ રહે છે કારણ કે આ પ્રયોગ પણ થ્રોટલીંગ પ્રક્રિયા છે.

$\therefore H = U + PV =$ અચળ

$\therefore dH = \underline{dU + PdV} + VdP = 0$ થાય

$dH = dQ + VdP = 0$ $\quad\left[\begin{array}{l} dQ = dU + PdV \\ dQ = Tds \end{array}\right.$

$dH = Tds + VdP = 0$ —(1)

સમી. (1)માં Tdsના બીજા સમી.

$Tds = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ નો ઉપયોગ કરતાં,

$$dH = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + VdP = 0$$

$$\therefore C_p dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - VdP$$

$$\therefore \quad C_p\,dT = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP$$

$$\therefore \quad \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \quad \text{--- (2)}$$

$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \mu$ ને જૂલ-કેલ્વીન અંક કહે છે.

$$\therefore \quad \mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \quad \text{--- (3)}$$

એ જૂલ-કેલ્વીન અંક માટેનું સૂત્ર છે.
જૂલ-કેલ્વીન અંકનું બીજુ સ્વરૂપ મેળવવા મેક્સવેલના ચોથા ઉષ્મા. સમી. નો ઉપયોગ $\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]$ કરતાં,

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[-T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - V\right] \quad \text{--- (4)}$$

* વાન્ડરવાલ્સ સમીકરણના આધારે વાસ્તવિક વાયુ માટે ઉત્ક્રમણ (Inversion) તાપમાનનું સૂત્ર મેળવો.

એક મોલ વાન્ડરવાલ્સ વાયુનું અવસ્થા સમીકરણ

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \text{સ.} \text{--- (1)}$$

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

$$PV = \frac{RT}{\left(1+\frac{a}{PV^2}\right)\left(1-\frac{b}{V}\right)}$$

$$\therefore PV = \frac{RT}{\left[1+\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}-\frac{ab}{PV^3}\right]}$$

ઉપરના સમી.ની છેદમાં $\frac{ab}{PV^3}$ પદ અત્યંત નાનું હોવાથી, અવગણતાં

$$PV = \frac{RT}{\left[1+\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}\right]}$$

$$\therefore PV = RT\left[1+\left(\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}\right)\right]^{-1}$$

ઉપરના સમી.નું દ્વિપદી (binomial) પ્રમેય મુજબ વિસ્તરણ કરતાં,

$$PV = RT\left[1-\left(\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}\right)+\frac{1}{2!}\left(\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}\right)^2-\dots\right]$$

a અને b ની ઉચ્ચ ઘાતોવાળા પદોને અવગણતાં,

$$PV = RT\left[1-\left(\frac{a}{PV^2}-\frac{b}{V}\right)\right]$$

$$PV = RT\left[1-\frac{a}{PV^2}+\frac{b}{V}\right]$$

$$\therefore PV = RT - RT\frac{a}{PV^2} + RT\frac{b}{V}$$

$$\therefore PV = RT - RT\frac{Pa}{P^2V^2} + RT\frac{Pb}{PV}$$

એક મોલ આદર્શ વાયુ માટે અવસ્થા સમી. $PV = RT$ છે. તેનો ઉપયોગ ઉપરના સમી. કરતાં,

$$PV = RT - RT\frac{Pa}{R^2T^2} + RT\frac{Pb}{RT}$$

$$\therefore PV = RT - \frac{Pa}{RT} + Pb$$

$$\therefore PV = RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad \text{—(2)}$$

સમી. (2) માં $\beta = b - \frac{a}{RT}$ ને વેરીયલ અંક કહે છે.

$$\therefore PV = RT + P\beta \text{ થાય.} \quad \text{—(3)}$$

હવે જૂલ કેલ્વીન અંક માટે

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \text{ થાય} \quad \text{—(4)}$$

સમી. (2) ફરીથી લખતાં,

$$V = \frac{RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right)}{P} \text{ થાય}$$

આ સમી. નું અચળ દબાણે તાપમાન T સાપેક્ષે વિકલન કરતાં,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R + \frac{Pa}{RT^2}}{P}$$

આ મૂલ્યને સમી. (4) માં મૂકતાં,

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{R + \frac{Pa}{RT^2}}{P}\right) - V\right]$$

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT + \frac{PaT}{RT^2}}{P} - V\right]$$

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT + \frac{Pa}{RT}}{P} - V\right]$$

$$\therefore \mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT + \frac{Pa}{RT} - PV}{P}\right]$$

ઉપરના સમી. માં PV નું મૂલ્ય સમી. (2) મુજબનું મૂકતાં,

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{\cancel{RT} + \frac{Pa}{RT} - \cancel{RT} - Pb + \frac{Pa}{RT}}{P}\right]$$

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2\frac{Pa}{RT} - Pb}{P}\right] = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \quad (5)$$

જે તાપમાને $\mu = 0$ થાય તે તાપમાનને ઉત્ક્રમણ તાપમાન $T = T_i$ કહે છે. ∴ સમી. (5) માં $\mu = 0$ માટે $T = T_i$ લેતાં,

$$\mu = 0 = \frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT_i} - b\right]$$

$$\therefore \frac{2a}{RT_i} = b$$

$$\therefore T_i = \frac{2a}{Rb} \quad \text{—(6)}$$

સમી. ⑥ ઉત્ક્રમણ (Inversion) તાપમાનનું સૂત્ર છે.

દરેક વાયુ માટે આપેલા દબાણે T_i ના બે મૂલ્યો હોય છે. વાસ્તવિક વાયુ માટે જો $\frac{2a}{RT} > b$ અથવા $\frac{2a}{Rb} > T$ હોય તો $\mu > 0$ (ધન) બને અને વાયુ ~~થ્રોટલીંગ~~ પ્રક્રીયામાં ઠંડો પડે છે.

જો $\frac{2a}{RT} < b$ અથવા $\frac{2a}{Rb} < T$ હોય તો $\mu < 0$ (ઋણ બને) અને થ્રોટલીંગ પ્રક્રીયામાં વાયું ગરમ થાય છે.

જૂલ થોમ્સન અસરની મદદથી વાયુનું પ્રવાહીકરણ શક્ય બનાવી શકાય છે, અને નીચા તાપમાન મેળવી શકાય છે. વાયુનું નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાન 273 °K છે તે આ ઘટનાથી સુધારો કરી તેનું મૂલ્ય 273.13 °K મેળવવામાં આવે છે.

* જૂલ કેલ્વીન અસર સમજાવો.

સામાન્ય રીતે પોરસ પ્લગના પ્રયોગમાં વાયુના તાપમાનમાં થતા ફેરફાર પ્રારંભિક દબાણ P_i, પ્રારંભિક તાપમાન T_i અને અંતિમ દબાણ P_f પર આધાર રાખે છે. આ પ્રયોગની મદદથી સમાન એન્થાલ્પી દર્શાવતા બિંદુઓ મળે છે. આ સમાન એન્થાલ્પી (Isoenthalpy) દર્શાવતા બિંદુઓમાંથી પસાર થતા વક્રને સમએન્થાલ્પી વક્ર કહે છે. આવા સમએન્થાલ્પી વક્રોનો અભ્યાસ કરવાથી જાણી શકાય છે કે વાયુનું પ્રારંભિક તાપમાન T_r ઉત્ક્રમણ (Inversion) તાપમાન કરતાં ઓછુ હોય તો વાયુઓ ઠંડા પડે છે.

મોટાભાગના વાયુઓના ઉત્ક્રમણ તાપમાનો ઓરડાના તાપમાન કરતાં વધુ હોય છે આથી આવા વાયુઓને ઠંડા કરવાની જરૂર રહેતી નથી.

જૂલ કેલ્વીન અસરનો ઉપયોગ કરી વાયુનું પ્રવાહીકરણ કરવા વપરાતી રચનાને કાઉન્ટર કરંટ હીટ એક્ષ્ચેંજર (Counter current heat exchanger) કહે છે.

UNIT - 1 (b) S.Y.B.Sc (Sem III)

મેક્સવેલનો વેગ વિતરણનો નિયમ

* મેક્સવેલનો વેગ વિતરણનો નિયમ એટલે શું?

જેમના વેગના x ઘટકોના મૂલ્યો V_x અને V_x+dV_x વચ્ચે હોય એવા અણુઓની સંખ્યાને $n(V_x)\,dV_x$ વડે દર્શાવીએ તો $n(V_x)$ એ પાત્રમાંના કુલ અણુઓ N_0 અને V_xના કોઈ વિશેષ પર આધાર રાખશે, આ ઉપરાંત આ સંખ્યા ગાળાના વિસ્તાર પર પણ આધાર રાખશે. જે નિયમ વડે $n(V_x)$ને V_xના વિધેય તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે તેને વેગ વિતરણનો નિયમ કહે છે. વાયુઓ માટે આવો નિયમ ઈ.સ. 1859માં મેક્સવેલે તારવ્યો હતો.

* મેક્સવેલનો વેગ વિતરણનો નિયમ તારવો.

મેક્સવેલે વેગ વિતરણના નિયમની તારવણી માટે નીચે મુજબની પૂર્વધારણાઓ કરી હતી.

(1) વાયુ આદર્શ વાયુ છે.

(2) પાત્રમાં સમગ્રતયા વાયુની કોઈ ગતિ નથી. એટલે કે વાયુમાં ઉષ્માનયન પ્રવાહો નથી.

(3) સમતોલન સ્થિતિમાં વાયુના અણુઓ પાત્રમાં અસ્તવ્યસ્ત ગતિ કરતા હોય છે. તેથી તેઓ એકબીજા સાથે તેમજ પાત્રની દિવાલ સાથે સ્થિતિસ્થાપક સંઘાત અનુભવે છે.

(4) વાયુના એકમ કદ દીઠ અણુઓની સંખ્યા સમાન રહે છે.

(5) એકમ કદમાં રહેલા વાયુના અણુઓ બધી દિશાઓમાં એકસરખી સંભાવનાથી ગતિ કરતા હોય છે. આ અણુઓના વેગોના મૂલ્યો કોઈ ચોક્કસ નિયમને અનુસરતા હોય છે તેમજ આ નિયમ અથડામણોની હારમાળાથી સમય સાથે બદલાતો નથી.

ધારો કે એકમ કદ દીઠ અણુઓની સંખ્યા n છે. આ સ્થિતિમાં જેમના વેગના x ઘટકના મૂલ્યો V_x અને V_x+dV_x વચ્ચે હોય તેવા અણુઓની સંખ્યા

$$n_x dV_x = n f(V_x) \quad \cdots (1) \text{ થાય}$$

$$\therefore f(V_x) = \frac{n_x dV_x}{n} \text{ થાય} \quad \cdots (2)$$

અહીં $f(V_x)$ એ એકમ કદ દીઠ અણુઓના વેગના x ઘટક V_x અને V_x+dV_x વચ્ચે હોય તેની સંભાવના દર્શાવે છે. સમી. (1)ની જેમ y અને z ઘટકો માટેના સમીકરણો.

$$n_y dV_y = n f(V_y) \quad \text{——} (3)$$

અને $$n_z dV_z = n f(V_z) \quad \text{——} (4)$$

અહીં V_x, V_y અને V_z એકબીજાથી સ્વતંત્ર છે, અને વાયુના

સમદીગ્ધર્મીપણાના ગુણધર્મને કારણે વિધેય f ના સ્વરૂપો ત્રણેય ઘટકો માટે સમાન છે.

સમી. ①, ③ અને ④ પરથી અણુના વેગના ઘટકોના મૂલ્યો V_x અને $V_x + dV_x$; V_y અને $V_y + dV_y$ અને V_z અને $V_z + dV_z$ વચ્ચે હોય તેની સંભાવના

$$= f(V_x)\, f(V_y)\, f(V_z) \text{ થાય}$$

આથી એકમ કદ દીઠ, કેમના વેગના ઘટકોના મૂલ્યો V_x અને $V_x + dV_x$, V_y અને $V_y + dV_y$ અને V_z અને $V_z + dV_z$ વચ્ચે હોય તેવા અણુઓની સંખ્યા

$$dn = n f(V_x) f(V_y) f(V_z)\, dV_x\, dV_y\, dV_z \text{ થાય.}$$

જો V_x, V_y અને V_z ઘટકો વડે મળતો સમાસ વેગ V હોય (ie $\vec{V} = V_x\hat{i} + V_y\hat{j} + V_z\hat{k}$) તો ઉપરના સમી.ને નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$dn = n F(V)\, dV_x\, dV_y\, dV_z = n f(V_x) f(V_y) f(V_z)\, dV_x\, dV_y\, dV_z$$

$$\therefore n f(V_x) f(V_y) f(V_z) = n F(V) = n \phi(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) \quad \text{—⑤}$$

અહીં $V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2$ છે.

સમી. ⑤ માં ϕ એ V^2નું વિધેય છે તેથી V^2ના કોઈ ચોક્કસ મૂલ્ય માટે $\phi(V^2)$ = અચળ થાય. આ હકીકતનો ઉપયોગ કરી સમી. ⑤ નો ઉકેલ મેળવી શકાય.

ધારો કે V^2ના ચોક્કસ મૂલ્ય માટે $\phi(V^2)$ = અચળ થાય તો

$$d[\phi(V^2)] = 0 \text{ થાય} \quad ---⑥$$

$$\therefore d[f(V_x) f(V_y) f(V_z)] = 0 \text{ થાય}$$

$$\therefore f'(V_x) f(V_y) f(V_z)\, dV_x + f'(V_y) f(V_x) f(V_z)\, dV_y + f'(V_z) f(V_x) f(V_y)\, dV_z = 0 \quad ---⑦$$

સમી. ⑦ ને $f(V_x) f(V_y) f(V_z)$ વડે ભાગતાં,

$$\frac{f'(V_x)}{f(V_x)} dV_x + \frac{f'(V_y)}{f(V_y)} dV_y + \frac{f'(V_z)}{f(V_z)} dV_z = 0 \text{ થાય} \quad \text{—⑧}$$

પાછું $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ = અચળ હોવાથી (ચોક્કસ હોવાથી)

$$2V_x\, dV_x + 2V_y\, dV_y + 2V_z\, dV_z = 0 \text{ થાય}$$

$$\therefore V_x\, dV_x + V_y\, dV_y + V_z\, dV_z = 0 \text{ થાય} \quad \text{—⑨}$$

સમી. ⑧ અને ⑨ ને અનિર્ધારિત સહગુણકોની રીત લાગુ પાડતાં,

$$\left(\frac{f'(V_x)}{f(V_x)} + \beta V_x\right) dV_x + \left(\frac{f'(V_y)}{f(V_y)} + \beta V_y\right) dV_y + \left(\frac{f'(V_z)}{f(V_z)} + \beta V_z\right) dV_z = 0$$

અહીં β અનિર્ધારીત સહગુણક છે.
આપણે જાણીએ છીએ કે dV_x, dV_y અને dV_z એકબીજાથી સ્વતંત્ર છે તેથી તેમના સહગુણકો સમાન રીતે શૂન્ય થવા જોઈએ. i.e

$$\cancel{\frac{f'(V_x)}{f(V_x)} + \beta V_x} \qquad \frac{f'(V_x)}{f(V_x)} + \beta V_x = 0 \quad \text{—— (11)}$$

$$\frac{f'(V_y)}{f(V_y)} + \beta V_y = 0 \quad \text{—— (12)}$$

અને
$$\frac{f'(V_z)}{f(V_z)} + \beta V_z = 0 \text{ થાય} \quad \text{—— (13)}$$

સમી. (11)નું સંકલન કરતાં,

$$\ln f(V_x) + \beta \frac{V_x^2}{2} = \ln a$$

$$\therefore \ln f(V_x) = -\beta \frac{V_x^2}{2} + \ln a$$

$$\therefore f(V_x) = a e^{-\beta \frac{V_x^2}{2}} \text{ થાય. } \beta/2 = b \text{ લેતાં,}$$

$$\therefore f(V_x) = a e^{-bV_x^2} \text{ થાય} \quad \text{--- (14)}$$

આજ રીતે સમી. (12) અને સમી. (13)નું સંકલન કરતાં,

$$f(V_y) = a e^{-bV_y^2} \text{ અને} \quad \text{—— (15)}$$

$$f(V_z) = a e^{-bV_z^2} \quad \text{—— (16)}$$

$$\therefore f(V_x) f(V_y) f(V_z) = a^3 e^{-b(V_x^2+V_y^2+V_z^2)} \text{ થાય}$$

ઉપરના સમી.માં a અને b અચળાંકો છે.
આથી એકમ કદ દીઠ, જેમના વેગના ઘટકોના મૂલ્યો V_x અને V_x+dV_x ; V_y અને V_y+dV_y અને V_z અને V_z+dV_z વચ્ચે હોય તેવા અણુઓની સંખ્યા

$$dn = n f(V_x) f(V_y) f(V_z)\, dV_x\, dV_y\, dV_z$$
$$= n a^3 e^{-b(V_x^2+V_y^2+V_z^2)}\, dV_x\, dV_y\, dV_z \text{ થાય} \quad \text{—— (17)}$$

સમી. (17)નું V_x, V_y અને V_z પર સંકલન કરતાં, એકમ કદ દીઠ અણુઓની સંખ્યા (અણુ સંખ્યા ઘનતા) n મળશે.

i.e $$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} n f(V_x) f(V_y) f(V_z)\, dV_x\, dV_y\, dV_z = n a^3 \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-b(V_x^2+V_y^2+V_z^2)}\, dV_x\, dV_y\, dV_z = n$$

$$\therefore a^3 \left(\frac{\pi}{b}\right)^{3/2} = 1 \text{ થાય}$$

$$\Gamma m = (m-1)\Gamma m-1 \qquad \Gamma\tfrac{1}{2} = \sqrt{\pi}$$

$$a^3 = \left[\frac{b}{\pi}\right]^{3/2}$$

$$\therefore \quad a = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \text{ થાય} \quad \text{—(18)}$$

અચળાંક b નક્કી કરવા સમી. (17) ને $\frac{1}{2}mv^2$ વડે ગુણી સંકલન કરતાં, એકમ કદ દીઠ વાયુની ગતિઊર્જા $E = \frac{3}{2} n KT$ મળશે.

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} n\left(\tfrac{1}{2}mv^2\right) f(v_x)f(v_y)f(v_z)\, dv_x dv_y dv_z$$

$$= n a^3 \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \tfrac{1}{2}mv^2 e^{-b(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \text{ થાય} = E$$

$$E = n a^3 \tfrac{1}{2} m 4\pi \int_0^{\infty} v^2 e^{-bv^2} v^2 dv \text{ થાય}$$

$$\therefore E = \frac{4\pi m n}{2} a^3 \int_0^{\infty} v^4 e^{-bv^2} dv \text{ થાય} \quad \text{—(19)}$$

$\left[\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx = \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\frac{n+1}{2} \right.$ નો સમી. (19) માં ઉપયોગ કરતાં, $\left.\right]$

$$E = \frac{4\pi m n a^3}{2}\left[\frac{1}{2b^{5/2}}\Gamma\tfrac{5}{2}\right]$$

$$E = \frac{4\pi m n a^3}{2} \times \frac{1}{2b^{5/2}} \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\Gamma\tfrac{1}{2}$$

$$E = \frac{4\pi m n a^3}{2} \times \frac{1}{2b^{5/2}} \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$E = \frac{3}{4}\frac{m n \pi^{3/2} a^3}{b^{5/2}} = \frac{3}{4}\frac{m n \cancel{\pi^{3/2}}}{b^{5/2}} \frac{b^{3/2}}{\cancel{\pi^{3/2}}}$$

$$E = \frac{3}{4}\frac{m n}{2\, b} = \frac{3}{2} n KT$$

$$\therefore b = \frac{m}{2KT} \text{ થાય} \quad \dots (20)$$

જ્યાં K = બોલ્ટ્ઝમેન અચળાંક છે.

સમી. (17) માં a, અને b ના મૂલ્યો મુકતાં,

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x\, dv_y\, dv_z \text{ ——— } (21)$$

સમી. (21) મેક્સવેલનો વેગ વિતરણનો નિયમ છે.
સમી. (21) ને v_x, v_y અને v_z ના સમાસ્ત વેગના પદમાં નીચે પ્રમાણે લખી શકાય ...

$$dn = 4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \text{ —— } (22)$$

* <u>મેક્સવેલના વેગ-વિતરણના નિયમની પ્રાયોગિક ચકાસણી :-</u>

(1) <u>વર્ણપટ રેખાઓની પરિમિત પહોળાઈ પરથી.</u>

વર્ણપટ રેખાઓની પહોળાઈના અભ્યાસના આધારે અપ્રત્યક્ષ રીતે મેક્સવેલ બોલ્ટ્ઝમેનના નિયમની ચકાસણી કરી શકાય છે.

સૈદ્ધાંતિક રીતે દરેક એકરંગી પ્રકાશ લાઈનને પહોળાઈવગરની રેખા વડે દર્શાવાય છે. પણ ડોપ્લર અસરને લીધે દરેક વર્ણપટ રેખા અમુક પરિમિત પહોળાઈ ધરાવે છે.

જો સ્થિર પરમાણુ દ્વારા ઉત્સર્જિત પ્રકાશની આવૃત્તિ ν_0 હોય તો, ડોપ્લર અસરને લીધે દ્રષ્ટા તરફ v વેગથી ગતિ કરતા પરમાણુ દ્વારા ઉત્સર્જિત પ્રકાશની આવૃત્તિ

$$\nu' = \nu_0(1 + v/c) \text{ —— } (1) \text{ થશે.}$$

અહીં c શૂન્યાવકાશમાં પ્રકાશનો વેગ છે.

ઉપરના સૂત્ર મુજબ વેગ v નું મૂલ્ય 0 થી અનંત (∞) સુધીનું હોઈ શકે છે. આથી સૈદ્ધાંતિક રીતે દરેક વર્ણપટ રેખા અગણિત શક્ય આવૃત્તિઓ દર્શાવી શકે અને આથી વર્ણપટરેખાની પહોળાઈ અસીમિત બનશે.
પણ મેક્સવેલના નિયમ મુજબ બહુ ઉચ્ચ વેગ ભાગ્યેજ મળે છે આથી આ ઉચ્ચ વેગનું પ્રદાન વર્ણપટ રેખાની તીવ્રતા માટે ખૂબજ ઓછું હોય છે.

મેક્સવેલના નિયમ મુજબ V અને $V+dV$ વેગના મૂલ્યો ધરાવતા કણોની સંખ્યા

$$dn_v = n_0 a e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv \text{ છે.} \quad —(2)$$

વર્ણપટ રેખાની તીવ્રતા કણોની સંખ્યા પર આધાર રાખતી હોવાથી $\nu' = \nu_0 (1+ V/c)$ આવૃતિનો પ્રકાશ ઉત્પન્ન કરતા કણો દ્વારા ઉત્સર્જિત પ્રકાશની તીવ્રતા

$$I = I_0 e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \text{ થાય} \quad —(3)$$

અહીં I_0 એ કેન્દ્રીય વર્ણપટ રેખાની તીવ્રતા છે.

જો કેન્દ્રીય વર્ણપટ રેખાની તરંગલંબાઈ $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$ હોય તો

$\nu' = \nu_0 (1+ V/c)$ આવૃતિના પ્રકાશની તરંગલંબાઈ $(\lambda_0 - x)$ થશે.

આથી $(\lambda_0 - x) = \frac{c}{\nu'} = \frac{c}{\nu_0 (1+V/c)}$

$$\therefore (\lambda_0 - x) = c/\nu_0 (1 + V/c)^{-1}$$

$$\therefore (\lambda_0 - x) = \frac{c}{\nu_0}\left[1 - V/c + \frac{1}{2} V^2/c^2 - \frac{1}{4}\frac{V^3}{c^3} + \cdots\right]$$

ઉચ્ચ ઘાતો વાળા પદોને અવગણતાં,

$$(\lambda_0 - x) = \frac{c}{\nu_0}\left[1 - V/c\right] = \frac{c}{\nu_0} - \frac{c}{\nu_0}\frac{V}{c}$$

$$(\lambda_0 - x) = \frac{c}{\nu_0} - \frac{V}{\nu_0} = \lambda_0 - \frac{V}{\nu_0}$$

ઉપરના સમીકરણ પરથી જોઈ શકાય છે કે.

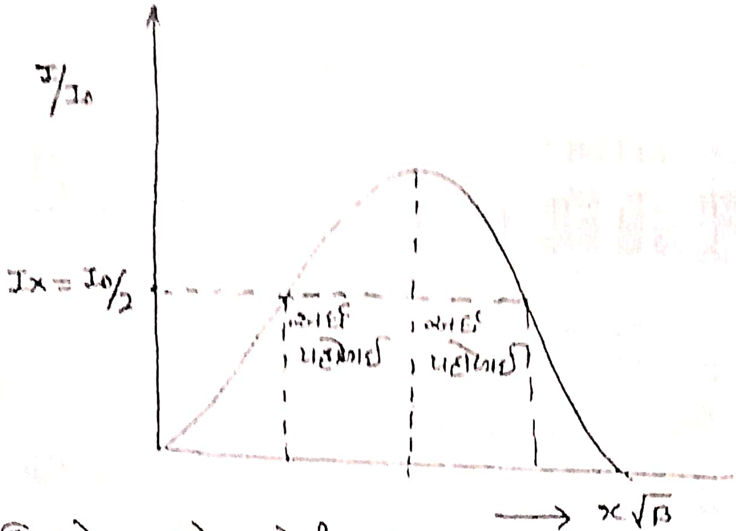
$$x = \frac{V}{\nu_0} \text{ થાય છે.}$$

$$\therefore x = \frac{c}{\nu_0}\frac{V}{c} = \lambda_0 \frac{V}{c} \text{ થાય.} \quad —(4)$$

કેન્દ્રીય રેખાથી x અંતરે વર્ણપટ રેખાની તીવ્રતા

$$I_x = I_0 e^{-\beta x^2} \text{ થાય} \quad —(5)$$

જ્યાં $\beta = \frac{mv_0^2}{2KT}$ છે.



ઉપરનો આલેખ કેન્દ્રીય રેખાની આસપાસમાં તીવ્રતા વિતરણ દર્શાવે છે. તીવ્રતા $I_x = \frac{I_0}{2}$ માટે વર્ણપટ રેખાની પહોળાઈને અર્ધ પહોળાઈ (Half width) ω કહે છે.

∴ સમી. (5) પરથી

$$\frac{I_0}{I_x} = e^{\beta x^2} \text{ થાય.}$$

અર્ધ પહોળાઈની વ્યાખ્યા પરથી $I_x = \frac{I_0}{2}$ માટે પહોળાઈ $x = \omega$ લેતાં,

$$\frac{I_0}{I_0/2} = e^{\beta \omega^2}$$

$$\therefore 2 = e^{\beta \omega^2}$$

બંન્ને બાજુ ln લેતાં

$$\ln 2 = \beta \omega^2$$

$$\therefore \omega^2 = \frac{\ln 2}{\beta} = \frac{\ln 2}{\frac{m v_0^2}{2KT}} = \frac{(2\ln 2)KT}{m v_0^2}$$

$$\therefore \omega^2 = \frac{(2\ln 2)KT}{mc^2} \lambda_0^2$$

$$\therefore \frac{\omega^2}{\lambda_0^2} = \frac{(2\ln 2)KT}{mc^2}$$

$$\therefore \frac{\omega}{\lambda_0} = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{(2\ln 2)KT}{m}}$$

$$\therefore \frac{\omega}{\lambda_0} = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{(2\ln 2).RN_0T}{N_0A}}$$

પરંતુ $K = RN_0$ અને $A = \frac{m}{N_0} \therefore m = N_0 A$

N_0 = એવોગેડ્રો અંક છે.

$$\therefore \frac{W}{\lambda_0} = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{(2\ln 2)RT}{A}} \quad \text{—(6)}$$

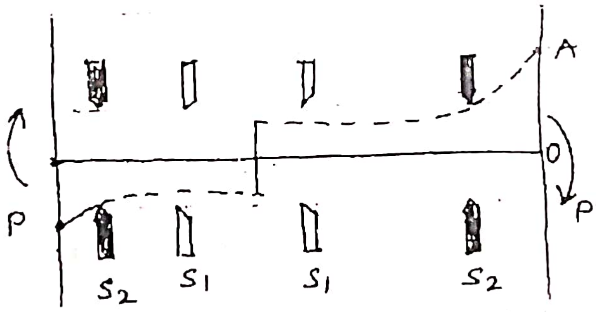
સમી. (6) દર્શાવે છે કે વર્ણપટ રેખાની અર્ધ પહોળાઈ W - ~~પરમાણુ દળ~~ તત્વના પરમાણુ દળ A ના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં હોય છે.

આથી જે તત્વોના પરમાણુ દળ A ઓછા હોય તેવા તત્વોના ~~દળ~~ વર્ણપટોની અર્ધપહોળાઈ વધુ હશે. અભ્યાસ કરતાં જણાયું છે કે હાઈડ્રોજન જેવા હલકા તત્વ માટે અર્ધ પહોળાઈ વધુ મળે છે અને વર્ણપટ રેખાઓ ઝાંખી મળે છે.

ભારે તત્વો જેવાં કે Ag, Cd માટે વર્ણપટ રેખાઓની અર્ધ પહોળાઈ ઓછી હોવાથી તેમના વર્ણપટો તીક્ષ્ણ (Sharp) મળે છે, જે મેક્સવેલના વેગ વિતરણના નિયમ સાથે સુસંગતતા ધરાવે છે.

(2) સ્ટર્નનો પ્રયોગ

મેક્સવેલના વેગ વિતરણના નિયમની સીધેસીધી ચકાસણી સ્ટર્નના પ્રયોગ દ્વારા થઈ શકે છે.



કાગળના સમતલને લંબ ચાંદી (Ag) નો ઢોળ ચડાવેલ પ્લેટીનમ તાર L ને ગોઠવેલ હોય છે. જ્યારે આ તારમાં વિદ્યુતપ્રવાહ પસાર કરી ગરમ કરવામાં આવે ત્યારે તે દરેક દિશામાં ચાંદીના પરમાણુઓને ઉત્સર્જિત કરે છે.

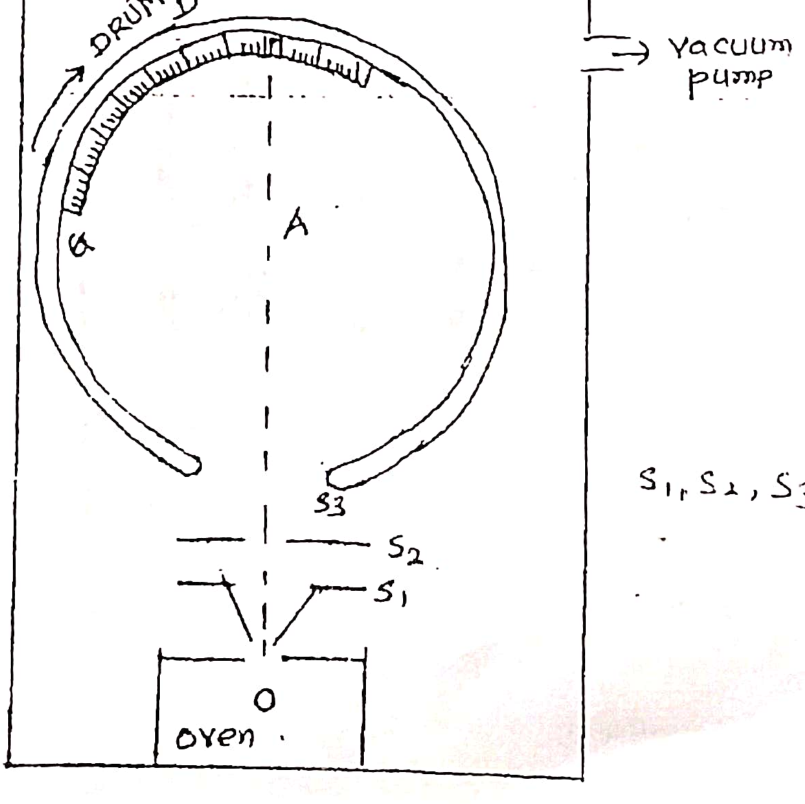
સ્લિટ S_1 અને S_2 પ્લેટીનમ તારને સમાંતર હોય છે. પ્લેટીનમ તાર પરથી ઉત્સર્જિત ચાંદીના પરમાણુઓ પ્લેટ P અને P' પર જમા થાય છે. આ સમગ્ર પ્રયોગ શૂન્ય અવકાશીત અવસ્થામાં કાચના પાત્રમાં ગોઠવવામાં આવે છે, જેથી અવકાશમાં ચાંદીના પરમાણુઓની અથડામણ નિવારી શકાય.

પ્લેટીનમ તારની આસપાસ સ્લિટ S_1 અને S_2ને સમઘડી દિશામાં ભ્રમણ કરાવવામાં આવે છે. આ ભ્રમણને લીધે પ્લેટ P' પર O ના ~~સ્થાન~~ સ્થાનને બદલે A બિંદુ પાસે ચાંદીના પરમાણુઓ જમા થાય છે. ઝડપી ગતિ કરતા પરમાણુઓ પ્લેટ P' પર O સ્થાનની નજીક જમા થાય છે અને ઓછી ગતિ ધરાવતા પરમાણું O સ્થાનથી દૂર પ્લેટ P' પર જમા થાય છે. અહી વેગ વિતરણ મેળવવામાં આવે છે.
જમા થતા ચાંદીના પરમાણુઓની સાપેક્ષ તીવ્રતાની માપન માઈક્રોફોટોમીટર વડે કરવામાં આવે છે. ત્યારબાદ જુદા જુદા વેગો ધરાવતા પરમાણું ગુણોત્તર મેળવવામાં આવે છે. આ માહિતી પરથી મેક્સવેલના વેગ વિતરણના નિયમની ચકાસણી કરવામાં આવે છે.

સ્ટર્ન દ્વારા મેળવેલ પરિણામો સંતોષકારક નહોતા, કારણ કે શૂન્ય અવકાશીત અવસ્થાની ઉણપને લીધે અને ભ્રમણને લીધે માત્ર 15% જ મેક્સવેલના વેગ વિતરણના નિયમની ચકાસણી શક્ય બની શકી છે.

(3) ઝર્ટમેન અને કો નો પ્રયોગ

ઝર્ટમેન અને કો નો પ્રયોગ એ સ્ટર્નના પ્રયોગમાં થોડો સુધારો માત્ર છે. ~~આ~~ ઝર્ટમેન અને કો ની પ્રાયોગિક ગોઠવણ નીચે મુજબ છે. આ સમગ્ર પ્રાયોગિક ગોઠવણી શૂન્યઅવકાશીત છે.



S_1, S_2, S_3 = slit.

→ Oven O માંથી ઉત્સર્જિત Bi (બિસ્મથ) અણુની કીરણાવલી સ્લીટ S_1 અને S_2 દ્વારા સમાંતરથી કરવામાં આવે છે.

→ અત્યંત ઝડપે નળાકીય ડ્રમ D ને અક્ષ A ની આસપાસ ભ્રમણ આપવામાં આવે છે.

→ જો નળાકીય ડ્રમ સ્થિર હોય તો બીસ્મથ અણુઓ ડ્રમના વ્યાસની દિશામાં ગતિ કરી કાચની પ્લેટ G જેને ડ્રમ D ની અંદર જડેલ છે તેની સાથે ટકરાશે.
પણ જ્યારે ડ્રમ ભ્રમણ કરતું હોય ત્યારે ખૂબજ ઓછા બીસ્મથ અણુઓ દરેક ભ્રમણ દરમિયાન ડ્રમમાં દાખલ થશે.
અહીં ઉત્સર્જિત બીસ્મથ (Bi) અણુઓની ઝડપ જુદી જુદી હોવાથી અમુક બિસ્મથ અણુઓ ડ્રમમાં જલ્દી દાખલ થશે જ્યારે અમુક દાખલ થવામાં થોડો સમય લેશે. અત્યંત ધીમી ગતિ ધરાવતા Bi અણુઓ કાચની પ્લેટ G સાથે અથડામણ થોડા સમય પછી અનુભવશે.
કાચની પ્લેટ G સાથે અથડાતા Bi અણુઓ કાચની પ્લેટ G પર જમા થઈ જાય છે.
Bi અણુઓના વેગ આધારીત કાચની પ્લેટ G પર જમા થતા અણુઓની સંખ્યા પરથી મેક્સવેલના વેગ વિતરણના નિયમની ચકાસણી કરવામાં આવે છે.

ઉદાહરણ

સંભાવનાના મહત્તમ મૂલ્ય થી સંભાવના

(1) $\frac{1}{e}$ જેટલી થતાં

(2) $\frac{1}{10}$ જેટલી થતાં

V_x ના મૂલ્યો શોધો.

અણુ વેગના x ઘટકો V_x અને $V_x + dV_x$ વચ્ચે હોય તેની સંભાવના

$$P(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-mV_x^2}{2KT}}$$ થાય —(1)

આ સંભાવનાનું મૂલ્ય મહત્તમ થવા માટે $V_x = 0$ થવું જોઈએ.

∴ મહત્તમ સંભાવના $P_{max}(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$

(1) $P(V_x) = \frac{1}{e} P_{max}(V_x) = \frac{1}{e}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$

∴ સમી. (1) માંથી $P(V_x)$ નું મૂલ્ય ઉપરના સમી. માં મૂકતાં

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} = \frac{1}{e}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore \frac{1}{e} = e^{-1} = e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}}$$

ઘાતો સરખાવતાં

$$\therefore 1 = \frac{mV_x^2}{2kT}$$

$$\therefore V_x^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$\therefore V_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

(2) આપેલ છે કે $P(V_x) = \frac{1}{10} P_{max}(V_x)$

$$\therefore \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} = \frac{1}{10}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore \frac{1}{10} = e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}}$$

$$10 = e^{\frac{mV_x^2}{2kT}}$$

બંને બાજુ ln લેતાં

$$\ln 10 = \frac{mV_x^2}{2kT}$$

$$V_x^2 = \frac{2kT}{m}\ln 10 = \frac{2kT}{m} \times 2.303 \log 10$$

$$V_x^2 = \frac{2kT}{m} \times 2.303 \times 1$$

$$\therefore V_x = 1.52\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$ થાય.