Q.1 ક્લેપેરોન સ. ક. મેળવો તથા ક્લોરોફોર્મ અને ઠારબિંદુ ઉપર ગલનબિંદુ ઉપર દબાણના વધારાની અસર ચર્ચો.

અથવા ક્લેપેરોન સ. ક. તારવો

Ans **ક્લેપેરોન સમીકરણ**

એકજ પદાર્થના જુદા-જુદા ફેઝ હોય છે. જેમકે ઘન, પ્રવાહી, પ્રવાહી અને બાષ્પ

ધારોકે અચળ તાપમાને અને દબાણે એકજ પદાર્થના બે ફેઝ A અને B એકબીજા સાથે સંતુલનમાં છે (ઘન) $A \rightleftharpoons B$ (પ્રવાહી)

અચળ તાપમાને અને દબાણે, જો 1 મોલ પદાર્થ એક ફેઝમાં ~~ફેરવાય~~ A માંથી બીજા ફેઝ B માં ફેરવાય ત્યારે પણ પ્રણાલીનું સંતુલન જળવાય છે તેથી મુક્તશક્તિનો ફેરફાર શૂન્ય બને છે.

$$\therefore \Delta G = G_B - G_A$$

પણ $\Delta G = 0$

$$\therefore \boxed{G_A = G_B} \quad \text{——— (1)}$$

જ્યાં G_A = ફેઝ A ની મુક્તશક્તિ

G_B = ફેઝ B ની મુક્તશક્તિ

ધારોકે

પ્રણાલીનું તાપમાન T થી વધીને $T + dT$ થાય છે. આમ પ્રણાલીનું દબાણ P થી વધીને $P + dP$ થશે ત્યારે ફેઝ A ની મુક્તશક્તિ G_A થી વધીને $G_A + dG_A$ થશે તથા ફેઝ B ની મુક્તશક્તિ G_B થી વધીને $G_B + dG_B$ થશે

પરંતુ તાપમાન અને દબાણમાં અતિ અલ્પ ફેરફાર

(૨)

કરવામાં આવે તો પણ પ્રણાલી નુ સંતુલન તૂટતુ નથી માટે

$$G_A + dG_A = G_B + dG_B \quad \text{—— (2)}$$

પરંતુ સ.ક. (1) પરથી

$$\boxed{dG_A = dG_B} \quad \text{—— (3)}$$

અહી ફેઇજના પરિવર્તન દરમ્યાન માત્ર કદના ફેરફાર નુ કાર્ય જ થાય છે. આવા સંજોગો માં થર્મોડા. નુ નીચે મુજબ નુ સ.ક. વાપરી શકાય

$$dG = Vdp - SdT \quad \text{—— (4)}$$

આથી ફેઇજ A અને B માટે સ.ક. (4) નીચે મુજબ થશે.

ફેઇજ A માટે → $dG_A = V_A dp - S_A dT$ —— (5)

ફેઇજ B માટે → $dG_B = V_B dp - S_B dT$ —— (6)

હવે સ.ક. (5) & (6) ની કિંમત સ.ક (3) માં મૂકતાં

$$V_A dp - S_A dT = V_B dp - S_B dT$$

$$\therefore \quad S_B dT - S_A dT = V_B dp - V_A dp$$

$$\therefore \quad (S_B - S_A)\, dT = (V_B - V_A)\, dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V}} \quad \text{—— (7)}$$

જ્યાં $\Delta S = S_B - S_A$ એ ફેઇજ-પરિવર્તન દરમ્યાન થતો એન્ટ્રોપી ફેરફાર છે.

હવે સંતુલનને એન્ટ્રોપીની વ્યાખ્યા પ્રમાણે

$$\Delta S = \frac{L}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{થાય} \quad \text{—— (8)}$$

ΔS ની આ કિંમત સ.ક. (7) માં મુકતાં

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_B - V_A)}} \quad \text{—— (9)}$$

સ.ક. (9) ને "ક્લેપેરોન-સમીકરણ" કહે છે જે જુદા જુદા પ્રકારના સંતુલનો ને લાગુ પાડી શકાય છે

જ્યાં $\frac{dp}{dT}$ = તાપમાન ના ફેરફાર સાથે દબાણ ના ફેરફાર નો દર છે

* ઘન-પ્રવાહી સંતુલન : એક જ પદાર્થના ઘન અને પ્રવાહી ફેઇઝ તેમના ઉ.બિ. એ અથવા ગલનબિંદુ એ સંતુલનમાં હોય છે. આમ

$$\text{ઘન} \rightleftharpoons \text{પ્રવાહી}$$
$$(S) \rightleftharpoons (L)$$

આ સંતુલન માટે ક્લેપેરોન સ.ક. (9) નીચે મુજબ થાય

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_f}{T(V_L - V_S)} \quad \text{—— (10)}$$

Heat of fusion

જ્યાં L_f = શોષાતી ગલન ગુપ્ત ઉષ્મા (પ્રતિમોલ)

T = પદાર્થનુ ગલનબિંદુ

V_L = પ્રવાહી ફેઇઝ નુ મોલરકદ

V_S = ઘન ફેઇઝ નુ મોલરકદ

* ~~[illegible]~~ :

* પ્રવાહી-બાષ્પ સંતુલન :

આપેલા તાપમાને દબાણે 1 મોલ પ્રવાહી માંથી બાષ્પ માં થતા ફેરફાર માટે ~~[illegible]~~

પ્રવાહી $\rightleftharpoons$ બાષ્પ
L g

ક્લેપેરોન સ.ક. નીચે મુજબ મળે

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_L)} \quad \text{—— (11)}$$

જ્યાં L_v = બાષ્પીભવન ગુપ્ત ઉષ્મા પ્રતિમોલ
V_g = બાષ્પ ફેઝ નુ મોલર કદ
V_L = પ્રવાહી ફેઝ નુ " "
T = ઉ.બિ.

ક્લેપેરોન સ.ક. અહીં સુધી લખાય

short Que: બરફ તથા પેરેફીન મીણના ગલનબિંદુ પર દબાણના વધારાની અસર ચર્ચો

(1) બરફના ગ.બિ. પર દબાણના ફેરફારની અસર : દબાણના વધારાથી જ્યારે બરફ પીગળે છે, ત્યારે પ્રવાહી બરફના કદમાં ઘટાડો થાય છે. [1 ગ્રામ બરફનુ કદ V_s, 1 ગ્રામ પ્રવાહીના કદ V_L કરતાં વધુ હોય]

આથી $V_L < V_s$ બને છે. તેથી

$V_L - V_s < 0$ અર્થાત ઋણ બને છે.

તેથી $$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_L - V_s)}{L_f}$$

$$\therefore \frac{dT}{dP} < 0$$

∴ દબાણ વધારતા બરફનુ ગલનબિંદુ ઘટે છે

(2) પેરાફીન (મીણ) અને સલ્ફરના ગલનબિંદુ ઉપર દબાણના ફેરફાર ની અસર :

1 gm પેરેફીન મીણનુ નુ પ્રવાહી સ્થિતિમાં કદ V_L એ 1 gm પેરેફીન મીણના ઘનસ્થિતિના કદ V_S કરતાં વધારે છે.

$$\therefore \quad V_L > V_S \quad \therefore \quad V_L - V_S > 0 = \text{ઘન પડશે}$$

$$\therefore \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T(V_L - V_S)}{L_f}$$

$$\frac{dT}{dP} > 0 = \text{ઘન બને છે}$$

આમ દબાણ વધારતા પેરાફીન મીણ નુ ગલનબિંદુ વધે છે

Q.2 ક્લેપેરોન- ક્લોસીયસ સ. ક. તારવી - અથવા પ્રવાહી વાયુ સંતુલન માટે નુ ક્લે. ક્લો. નુ સંકલીત સ. ક. તારવો અને તેની ઉપયોગિતા જણાવો

ક્લેપેરોન સ. ક. (8) સુધી લખી પછી પ્રવાહી-બાષ્પ સંતુલન વાળુ સ. ક.. દર્શાવવુ.

પ્રવાહી- બાષ્પ પ્રણાલી માટે ક્લેપેરોને નીચે મુજબ સ. ક. સૂચવ્યુ છે. $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_L)}$ —— (11)

જો તાપમાન ક્રાંતિબિંદુ ની ખુબ જ નજીક ન હોય તો આપેલા તાપમાને અને દબાણે પ્રવાહીનુ મોલરકદ V_L એ બાષ્પના મોલરકદ V_g ની સરખામણીમાં ખુબ જ ઓછુ હોય છે. આ સંજોગોમાં V_L ને અવગણી શકાય

$$\therefore \quad V_g - V_L \cong V_g$$

આથી સ. ક. (11) નીચે મુજબ થશે

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{TV_g} \quad \text{—— (12)}$$

જો બાષ્પ આદર્શ વાયુની જેમ વર્તે તો એક મોલ વાયુઓ માટે આદર્શ વાયુ સમી. PV = RT લાગુ પાડી શકાય

$$\therefore PV_g = RT$$

$\therefore V_g = RT/P$ ની કિંમત સમી. (12) માં મુકતાં

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T \cdot RT/P}$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{L_V \cdot P}{RT^2}$$

$$\therefore \boxed{\frac{dP}{P} = \frac{L_V}{RT^2} \cdot dT} \quad \text{—— (13)}$$

સ.ક. (13) ને ક્લેપેરોન-ક્લોઝીયસ સમી.ક. તરીકે ઓળખાય છે

<u>ક્લેપેરોન-ક્લોસીયસ સમી.ક. નુ</u> <u>સંકલિત સ્વરૂપ આપવા શકાય</u>:

સમી. (13) નુ બાષ્પદબાણ P_1 & P_2 અને ઉષ્ણતા T_1 & T_2 વચ્ચે સંકલન કરતાં

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{L_V}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -\frac{L_V}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\therefore \ln P_2/P_1 = +\frac{L_V}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$2.303 \log P_2/P_1 = \frac{L_V}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\boxed{\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_V}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]} \quad \text{—— (14)}$$

જ્યાં $L_V = \Delta H_V$ મુકી શકાય

* <u>ઉપયોગિતા</u> 1) સક. (14) મા ΔH_V ની ગણતરી T_1 & T_2 તેમજ P_1 & P_2 ના મુલ્યો મળતા હોય કરી શકાય છે

2) ΔH_V મળતા હોય તો આપેલા તાપમાને બાષ્પદબાણનુ એક મુલ્ય મળતા હોય તો વધિત તાપમાને બાષ્પદબાણ શોધી શકાય છે

(3) <u>પ્રવાહીના ઉ.બિં</u> <u>ઉપર દબાણની</u> અસર શોધવા પણ તેનો ઉપયોગ થઈ શકે

ક્રાફ્ટ સમીકરણ તારવો

પ્રવાહી ના ઉત્કલનબિંદુ સામાન્ય રીતે 1 વાતા (760 મિ.મિ) દબાણે નોંધવામાં આવે છે, પરંતુ હકીકતમાં સામાન્ય પ્રાયોગિક સંજોગો દરમ્યાન નિયત દબાણને 1 વાતા. દબાણ ભાગ્યે જ જળવાઈ રહે છે. તેથી પ્રમાણે પ્રમાણભૂત દબાણે નિયત ઉત્કલનબિંદુ પ્રાપ્ત થતુ નથી. ઉ.બિં.માં વિચલન નોંધાય છે.

1 વાતા (પ્રમાણભૂત) દબાણે ઉત્કલનબિંદુમાં ઉદ્ભવતું વિચલન ગણવા માટે વૈજ્ઞાનિક ક્રાફ્ટે નીચેનુ સ.ક. રજુ કર્યુ

$$\Delta T = C \cdot T_b \cdot \Delta P \quad \text{——— (1)}$$

જ્યાં ΔT = ઉત્કલનબિંદુનુ ઉન્નયન

ΔP = દબાણમાં વિચલન

T_b = ઉત્કલનબિંદુ

C = અચળાંક

જ્યાં C અચળાંક છે. અને તેનુ મુલ્ય ક્લેપીરોન-ક્લોસીયસ સ.ક. અને ટ્રાઉટન નો નિયમ ના સ.ક. ને આધારે કરી શકાય છે

ક્લેપેરોન-ક્લોસીયસ સ.ક. મુજબ

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_V}{T_b(V_g - V_l)}$$

∴ ઉ.બિ. પર દબાણની અસરનુ સ.ક. — આ સમી. ને ઉલટાવતાં મળે છે

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b(V_g - V_l)}{L_V} \quad \text{——— (2)}$$

પરંતુ $V_g >>> V_l$ તેથી V_l ને અવગણતાં

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b \cdot V_g}{L_V} \quad \text{——— (3)}$$

આદર્શ વાયુ સ.ક મુજબ $PV_g = RT_b$

$$\therefore V_g = \frac{RT_b}{P}$$

આ કિંમત સ.ક ③ માં મુકતાં

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b}{L_v} \cdot \frac{RT_b}{P} \quad \text{———} \ (4)$$

હવે ટ્રોટન ના નિયમ મુજબ

$\frac{L_v}{T_b} = 21$ કેલરી તથા $P = 1$ વાતા $= 760$ મિમિ.
$R = 2$ કેલરી

આ કિંમત સ.ક. ④ માં મુકતાં

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{21} \times \frac{2}{760} \times T_b$$

$$\therefore \frac{\Delta T}{\Delta P} = 0.00012\, T_b$$

$$\Delta T = 0.00012\, T_b \cdot \Delta P \quad \text{———} \ (5)$$

સ.ક. ① અને ⑤ ને સરખાવતાં $\Rightarrow \Delta T = \Delta T$

$$\therefore C \cdot T_b \cdot \Delta P = 0.00012\, T_b \cdot \Delta P$$

$C = 0.00012$ મળે છે

$C =$ અચળ

મોટાભાગના પ્રવાહીઓ માટે $C = 0.00012$ છે સંલગ્ન પ્રવાહીઓ માટે $C = 0.00010$ જેટલુ અને બીજા. ઉ.બિ. વાળા પ્રવાહી માટે $C = 0.00014$ જેટલુ મુલ્ય હોય છે- C દા.ત. NH_3, H_2, He

બોધ સંલગ્ન - એક કરતાં વધારે નતો હોય H_2O, CH_3OH, NH_2 વગેરે

અસંલગ્ન - એક અથવા તેના બે પરમાણુ હોય H_2, He, N_2, O_2

3 : દ્રાવકના મોલલ ઉત્કલન (આણ્વિક ઉત્કલન) અચળાંક Kb માટેનું સૂત્ર મેળવો

OR

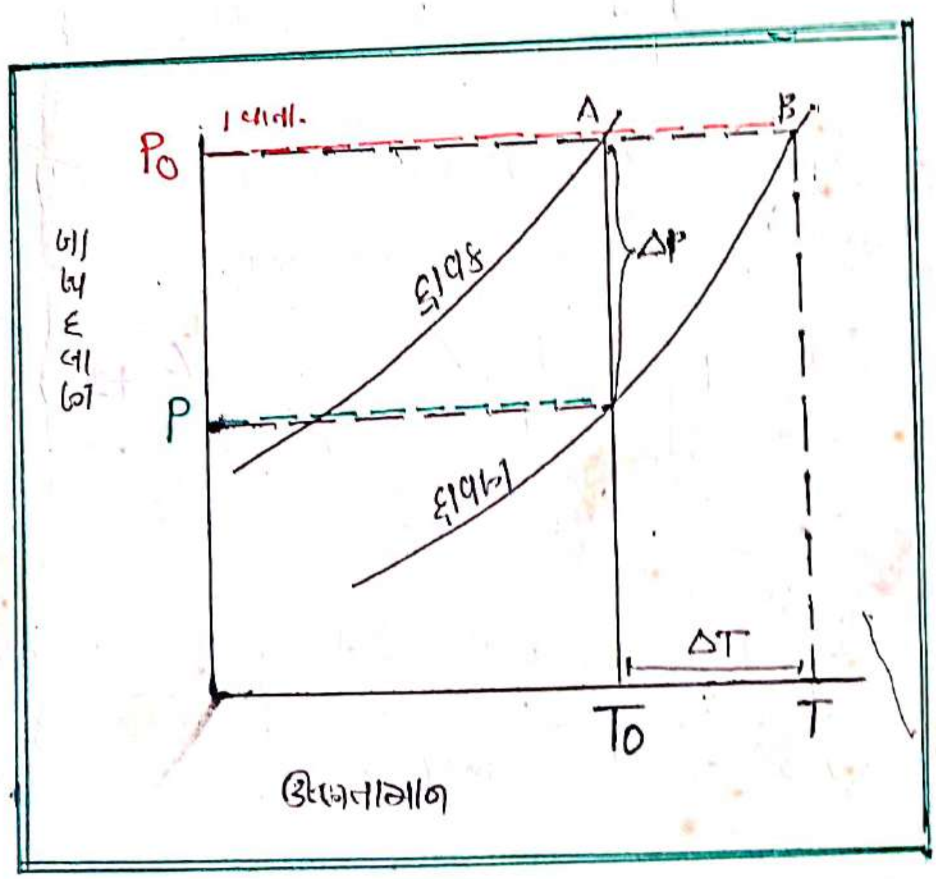
: ઉષ્માગતિશાસ્ત્રીય રીતે મોલલ ઉ.બિ. ઉન્નયન બતાવો $K_b = 0.002\, T_0^2 / l_v$

OR

: ઉ.બિ.ના ઉન્નયન અને દ્રાવણના આણ્વિકભાર - મોલલનું સૂત્ર મેળવો

ઉત્કલનબિંદુ : જે તાપમાને દ્રાવકનું બાષ્પદબાણ 1 વાતાવરણ થાય તે તાપમાનને તે દ્રાવકનું ઉત્કલનબિંદુ કહે છે.. રાઉલ્ટના નિયમ મુજબ શુદ્ધ અબાષ્પશીલ - દ્રાવકમાં અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય ઉમેરતા બનતું દ્રાવણનું બાષ્પદબાણ શુદ્ધ દ્રાવકના બા. દબાણ કરતાં ઓછું છે.

તેથી તે દ્રાવણનું બાષ્પ દબાણ 1 વાતાવરણ કરવા માટે તાપમાન વધારવું પડે છે. તેથી દ્રાવણનું ઉ.બિ. દ્રાવકના ઉ.બિ. કરતાં ઊંચું હોય છે. ઉત્કલનમાન માં આ વધારાને ઉ.બિ.નું ઉન્નયન કે મોલલ ઉન્નયન કહેવામાં આવે છે. ΔT વડે દર્શાવાય. જે બાષ્પદબાણ વિરુદ્ધ તાપમાનના આલેખ દ્વારા સમજી શકાય છે



→ T_0 તાપમાને દ્રાવકનું બાષ્પદબાણ વાતાવરણના દબાણ જેટલું P_0 થતાં.
તેથી દ્રાવકનું ઉ.બિ. T_0 ગણાય.
આ ઉ.બિ.માં દ્રાવણનું બા. દબાણ P થાય છે.
∴ T_0 તાપમાને દ્રાવણના બાષ્પદબાણમાં થયેલો ઘટાડો

$$P_0 - P = \Delta P \text{ થશે}$$

→ હવે T_0 તાપમાને દ્રાવણનું બા. દબાણ P થાય છે. જે વાતાવરણના બાષ્પદબાણ P_0 કરતાં ઓછું છે. જો દ્રાવણને ઉકાળવું હોય તો તેનું બાષ્પ P માંથી વધીને p_0 થવું જોઈએ. આ માટે દ્રાવણનું તાપમાન T_0 થી T કરવું પડે. આમ દ્રાવણનું ઉ.બિ. T થશે.

∴ $T - T_0 = \Delta T$ ઉ.બિ.નું ઉન્નયન થશે.

→ હવે આલેખમાં દર્શાવ્યા મુજબ ક્લે. ક્લો. સ.ક. માં આ કિંમતો મૂકતાં

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{LV}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{LV}{R} \left[\frac{T - T_0}{T_0 T} \right] \quad \text{———} \quad (1)$$

હવે $T - T_0 = \Delta T$ તથા $T_0 \cdot T = T_0^2$ લેતાં તથા
સ.ક. (1) માં ઘાતાંકના નિયમનો ઉપયોગ કરતાં

$$\ln \left[1 + \underbrace{\frac{P_0}{P} - 1} \right] = \frac{LV}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2}$$ (∵ +1 ઉમેરતા તથા બા

આ સ.ક. માં જો $\frac{P_0}{P} - 1 = x$ ધારતા. જો x ની કિંમત નાની હોય તો

$$\ln(1 + x) \cong x \text{ લઈ શકાય}$$

$$\frac{P_0}{P} - 1 = \frac{L_V}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2}$$ જો સાપેક્ષ બાષ્પ દબાણનો ઘટાડો ઓછો હોય તો

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{L_V}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2} \quad \text{——} (2)$$

હવે રાઉલ્ટના નિયમ મુજબ (બાષ્પશીલ નહીં એવો સમાવેશ થતો દ્રાવ્યના મોલ અંશ ઓછો હોય તો)

$$\therefore \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \text{મોલ અંશ} \quad \text{——} (3)$$

જ્યાં n_1 અને n_2 અનુક્રમે દ્રાવક અને દ્રાવ્યના મોલ છે.

* આ સમી.નું સાદુ રૂપ આપતા નીચે મુજબનું સાદુ રૂપ મળે છે

અહીં મંદ દ્રાવણનો n_2 નું મૂલ્ય ઓછું હોવાથી $n_1 + n_2 = n_1$

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{——} (4)$$

સમી. (2) અને (4) ડાબા સરખાં છે. તેથી સરખાવતાં

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{L_V}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2} \quad \text{——} (5)$$

$$\therefore \Delta T = \frac{R T_0^2}{L_V}\cdot\frac{n_2}{n_1} \quad \text{——} (6)$$

જો દ્રાવક અને દ્રાવ્યના અણુભાર અનુક્રમે M_1 અને M_2 હોય અને તેમના જથ્થો અનુક્રમે W_1 અને W_2 (વજન) હોય તો

રાઉલ્ટના નિયમનું સાદુ રૂપ

સમી. (3) ને ઉલટાવી બંને બાજુ -1 બાદ કરતાં

$$\frac{P_0}{P_0 - P} - 1 = \frac{n_1 + n_2}{n_2} - 1$$

$$\therefore \frac{P_0 - P_0 + P}{P_0 - P} = \frac{n_1 + n_2 - n_2}{n_2}$$

$$\therefore \frac{P}{P_0 - P} = \frac{n_1}{n_2}$$

આ સમી. ને ઉલટાવતાં

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n_2}{n_1}$$

મોલ $= \frac{\text{વજન}}{\text{અણુભાર}}$ $\therefore n_1 = \frac{W_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{W_2}{M_2}$

આ મૂલ્યો સમી. (6) માં મૂકતાં

$$\Delta T = \frac{R T_0^2}{L_V}\cdot\frac{W_2}{M_2}\cdot\frac{M_1}{W_1} \quad \text{——} (7)$$

હવે 1 ગ્રામ દ્રાવકની બાષ્પાયન ગુપ્ત ઉષ્મા

$L_V = l_V \times M_1$ ∴ આ કિંમત સમી. (7) માં

મુકતાં

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_V \cdot M_1} \times \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$

સમજવા

$$\frac{L_V}{\text{મોલ}} = \frac{l_V}{\text{ગ્રામ}} \times M_1 \frac{\text{ગ્રામ}}{\text{મોલ}}$$

$$L_V = l_V \times M_1$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_V} \cdot \frac{W_2}{M_2 \cdot W_1} \qquad \text{—— (7)}$$

હવે દ્રાવણ માટે દ્રાવ્યની સાંદ્રતા — મોલાલીટી (m) માં દર્શાવતાં સરળ છે
(1000 ગ્રામ દ્રાવકમાં ઓગાળેલ દ્રાવ્યના મોલની સંખ્યા)

W_1 ગ્રામ દ્રાવકમાં, દ્રાવ્યના $\frac{W_2}{M_2}$ મોલ ઓગાળેલ છે
1000 ગ્રામ દ્રાવક માં કેટલાં = m

$$\therefore m = \frac{1000}{W_1} \times \frac{W_2}{M_2} \qquad \text{—— (8)}$$

મોલાલીટી = $\frac{1000 \times \text{દ્રાવ્યનું વજન}}{\text{દ્રાવ્યનો અ.ભા.} \times \text{દ્રાવકનું વજન}} = \frac{1000 \times W_2}{M_2 \times W_1}$

$$\therefore \frac{m}{1000} = \frac{W_2}{W_1 \cdot M_2} \qquad \text{—— (9)}$$

આ સમી. ના $\frac{W_2}{W_1 M_2}$ નું મુલ્ય

સમી. (7) માં મુકતાં

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_V} \cdot \frac{m}{1000} \qquad \text{—— (10)}$$

સમી. (10) માં T_0 અને l_V નિયત દ્રાવક માટે અચલ છે.
R પણ અચલ છે, 1000 પણ અચલ સંખ્યા છે. માટે ~~$\frac{RT_0^2}{l_V}$~~
$\frac{RT_0^2}{l_V \cdot 1000}$ માટે નવો અચળાંક લખવામાં આવે છે.

$$\frac{RT_0^2}{l_V \cdot 1000} = K_b$$

જ્યાં K_b ને મોલલ ઉત્કલન અચળાંક કહે છે.

$R = 1.987$ કેલરી મોલ$^{-1}$ અંશ$^{-1}$ = 2 કેલરી/મોલ/અંશ આશરે

$$\boxed{Kb = \frac{0.002\,T_0^{2}}{lv}} \quad \text{—— (11)}$$

⇒ હવે સ.૧. (10) નો નીચે પ્રમાણે ઉપયોગ કરી શકાય

⇒ $\Delta T = Kb \cdot m$ —— (12)

હવે મોલાલિટી m નું મૂલ્ય સ.૧ (8) માંથી મૂકતાં

$$\Delta T = Kb \cdot \frac{1000 \times W_2}{W_1 \times M_2}$$

$$\left\{ \frac{m}{1000} = \frac{W_2}{W_1 \cdot M_2} \quad \therefore m = \frac{1000 \times W_2}{W_1 \cdot M_2} \right\}$$

$$\boxed{M_2 = \frac{Kb \cdot W_2 \cdot 1000}{W_1 \times \Delta T}} \quad \text{—— (13)}$$

સ.૧. (13) ઉપરથી અણુભાર શોધી શકાય. સ.૧. (11) પરથી ઉ.બિ નું, ઉત્કલન અને બે પરથી દ્રાવણનું ઉ.બિ. શોધી શકાય

નોંધ : ટ્રાઉટનનો નિયમ .. ઘણાખરા પ્રવાહીઓ માટે તેમની બાષ્પીભવન મોલર ગુપ્ત ઉષ્માની કેલરીમાં દર્શાવેલી કિંમત ને 1 વાતા. દબાણે તેમના સામાન્ય ઉ.બિ. વડે ભાગવામાં આવતો લગભગ અચલ સંખ્યા ~~=~~ 21 મળે છે.

$$\frac{Lv}{Tb} = 21 \text{ કેલરી મોલ}^{-1}\text{ અંશ}^{-1}$$

Benzene ની બાષ્પીભવન ઉષ્મા = 7413 cal

ઉ.બિ = 80+273 = 353

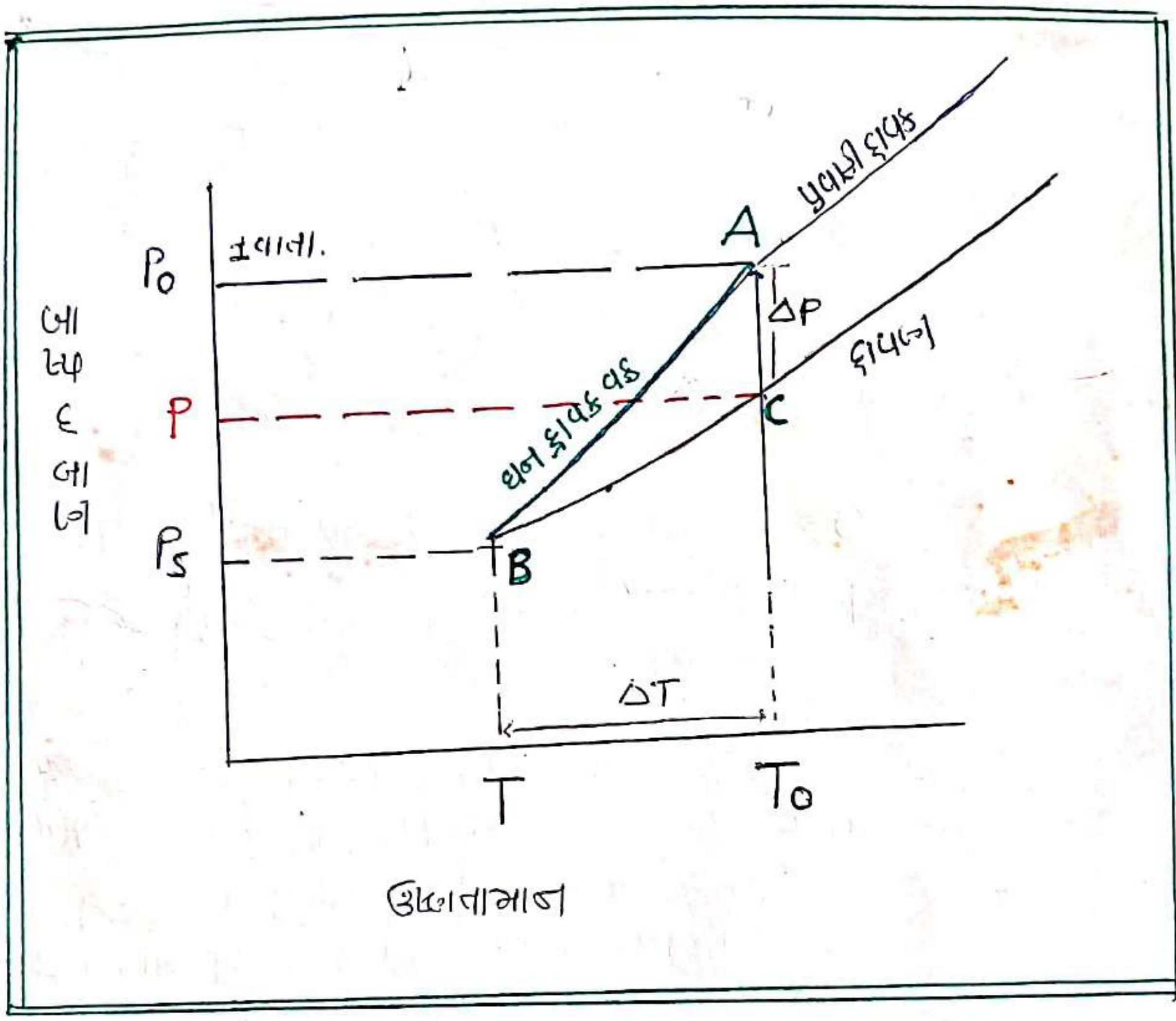
$= \frac{7413}{353} = 21 \text{ cal}$

Q.4 અણુભાર શોધવામાં ઠારબિંદુનુ અવનયન - રીત સમજાવો Tg
explain the method of depression of freezing point for finding M.W. OR

→ ઉષ્માગતિ શાસ્ત્રીય રીતે નીચેનુ સ.કુ. મેળવો

$$K_f = \frac{RT_0^2}{1000 \times l_f}$$

ms



જે તાપમાને પદાર્થના ઘન અને પ્રવાહી સ્વરૂપના બાષ્પદબાણ સમાન થાય. તે તાપમાન ને પ્રવાહીનુ ઠારબિંદુ (freezing point) કહે છે.

જ્યારે શુદ્ધ દ્રાવકમાં ; અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય ઓગાળતા બનતા દ્રાવણના બાષ્પ દબાણમાં ઘટાડો થાય છે. તેથી ઠારબિંદુમાં ઘટાડો થાય છે. જેને ઠારબિંદુનુ અવનયન કહેવામાં આવે છે

જે આકૃતિમાં દર્શાવ્યા નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય

→ ~~[illegible]~~

~~[illegible]~~

→ ~~[illegible]~~

→ T_0 તાપમાને દ્રાવકનું ઠારબિંદુ A છે. જ્યાં પ્રવાહી દ્રાવક અને ઘન દ્રાવક સંતુલનમાં છે. અને તેમનું બાષ્પદબાણ P_0 છે.

→ T તાપમાને દ્રાવણનું ઠારબિંદુ B છે. જ્યાં ~~[illegible]~~ દ્રાવકનું ઘનસ્વરૂપ અને દ્રાવણનું પ્રવાહી રૂપ સંતુલનમાં છે તેમનું બાષ્પદબાણ P_S છે

→ T_0 તાપમાને દ્રાવણનું બાષ્પદબાણ P છે.

→ દ્રાવકના ઠારબિંદુ કરતાં દ્રાવણનું ઠારબિંદુ નીચું છે. તેથી ઠારબિંદુ નો ઘટાડો $T_0 - T = \Delta T$ છે

⇒ આકૃતિ પરથી જોઈ શકાય છે કે T_0 તાપમાને દ્રાવણનું બાષ્પદબાણ P અને T તાપમાને P_S છે. તેથી ક્લે.ક્લો. સ.ક. અનુસાર

$$\ln \frac{P}{P_S} = \frac{L_V}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] = \frac{L_V}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right] \quad \text{—— (1)}$$

જ્યાં L_V = પ્રતિમોલ દ્રાવકની બાષ્પીભવન ગુપ્ત ઉષ્મા છે

⇒ ઘન દ્રાવક માટે T_0 અને T તાપમાને બાષ્પદબાણ P_0 અને P_S છે

$$\ln \frac{P_0}{P_S} = \frac{L_S}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] = \frac{L_S}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right] \quad \text{—— (2)}$$

જ્યાં L_S = પ્રતિમોલ ઘન દ્રાવકની ઉર્ધ્વપાતન ઉષ્મા છે

સ.ક (2) માંથી (1) બાદ કરતાં

$$\ln \frac{P_0}{P_S} - \ln \frac{P}{P_S} = \frac{L_S - L_V}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right]$$

$$\ln \left\{\frac{P_0}{P_S} \times \frac{P_S}{P}\right\} = \frac{L_f}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right]$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{L_f}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right] \quad \text{——— (3)}$$

હવે ઘાતાંકનાર નિયમ પ્રમાણે તેમજ $T_0 - T = \Delta T$ અને $T_0 T = T_0^2$

$$\ln\left(1 + \frac{P_0}{P} - 1\right) = \frac{L_f}{R}\left[\frac{\Delta T}{T_0^2}\right]$$

$\frac{P_0}{P} - 1 = x$ ધારતાં - કે x ની કિંમત નાની હોવાથી

$\ln(1+x) = x$ લખી શકાય

$$\frac{P_0}{P} - 1 = \frac{L_f}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2}$$

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{L_f}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2} \quad \text{——— (4)}$$

હવે રાઉલ્ટના નિયમ પ્રમાણે

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$ આ સ.ક. નુ સાંદ્ર ઓછુ આવતા નીચે

મૂળમાં સ.ક. અવગણ્યો છે

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{——— (5)}$$

સ.ન. (4) અને (5) ની સરખામણી કરતાં

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{L_f}{R}\frac{\Delta T}{T_0^2}$$

$$\therefore \Delta T = \frac{R T_0^2}{L_f} \times \frac{n_2}{n_1} \quad \text{——— (6)}$$

હવે $n_1 = \frac{W_1}{M_1}$, $n_2 = \frac{W_2}{M_2}$ જ્યાં M_1, W_1 દ્રાવકના અનુક્રમે અણુભાર અને વજનો છે

M_2, W_2 દ્રાવ્યના અનુક્રમે અણુભાર અને વજનો છે

આ કિંમત સમી. ⑥ માં મુકતા

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_f} \cdot \frac{W_2 M_1}{M_2 \cdot W_1} \quad \text{——— (7)}$$

પણ 1 ગ્રામ દ્રાવક ની ગલનગુપ્ત ઉષ્મા

$$L_f = l_f \times M_1$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_f \cdot M_1} \cdot \frac{W_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{W_1}$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_f} \cdot \frac{W_2}{M_2 W_1} \quad \text{——— (8)}$$

હવે મંદ દ્રાવણ માટે મોલાલીટી માં રૂપાંતર છે.

∴ W_1 ગ્રામ દ્રાવક માં દ્રાવ્યના $\frac{W_2}{M_2}$ મોલ (મોલાલીટી હોય)

1000 ગ્રામ દ્રાવક માં કેટલા $= ?$ m

$$m = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{1000}{W_1} \quad \text{——— (9)}$$

$$\therefore \frac{m}{1000} = \frac{W_2}{M_2 \cdot W_1} \quad \text{——— (10)}$$ આ કિંમત સમી માં

$W_2/M_2 \cdot W_1$ ની કિંમત સ.ક. ⑧ માં મુકતાં

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{l_f} \cdot \frac{m}{1000} \quad \text{——— (11)}$$

નિયત દ્રાવક માટે T_0 અને l_f અચળ હોય છે. R-અચળાંક છે. અને 1000 પણ અચળ સંખ્યા છે. તેથી $RT_0^2/l_f \cdot 1000$ માટે નવો અચળાંક k_f મુકતાં

$$\frac{RT_0^2}{l_f \cdot 1000} = K_f$$

પણ $R = 2$ કેલરી/મોલ

$$\therefore K_f = \frac{2 T_0^2}{l_f \, 1000}$$

$$\boxed{K_f = \frac{0.002 T_0^2}{l_f}} \quad \text{—— (12)}$$

જ્યાં K_f ને અણુ ઠારણબિંદુ અચળાંક કહે છે

* દ્રાવ્યનો અણુભાર

સ.ક્ર. (11) માં K_f મૂકતા.

$$\Delta T = K_f \times m \quad \text{—— (13)}$$

હવે આ સ.ક્ર માં - m નુ મુલ્ય સ.ક્ર (9) માંથી મુકતાં

$$\Delta T = K_f \times \frac{W_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot W_1}$$

$$\boxed{M_2 = \frac{K_f \cdot W_2 \cdot 1000}{W_1 \cdot \Delta T}} \quad \text{—— (14)}$$

સ.ક્ર. (14) ના આધારે દ્રાવ્ય પદાર્થનો અણુભાર શોધી શકાય છે

રાસાયણિક પોટેન્શિયલ પર નોંધ લખો (chemical potential)

OR આંશિક મોલર મુક્ત શક્તિ પર નોંધ લખો (Partial molar)

OR ગીબ્સ ડયુહેમ સમીકરણ તારવો.

મુક્તશક્તિ વિધેય G એ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રીય નો જથ્થાત્મક ગુણધર્મ છે. કારણ કે પ્રણાલીના દળ કે મોલ સંખ્યામાં ફેરફાર થતા તેમના ગુણધર્મો બદલાય છે. તેથી મુક્તશક્તિ વિધેય G એ પણ જથ્થાત્મક વિધેય છે. ધારોકે એક પ્રણાલીમાં T તાપમાને P દબાણે 1, 2, 3... i ઘટક આવેલા છે. તેમની મોલ સંખ્યા અનુક્રમે $n_1, n_2 \ldots n_i$ છે

ધારોકે T અને P અનુક્રમે પ્રણાલીના તાપમાન અને દબાણ છે અને આવી પ્રણાલીમાં $n_1, n_2, n_3 \ldots n_i$ ઉમેરેલા ઘટકો 1, 2, 3... i ની મોલ સંખ્યા છે)

આવી G એ તાપમાન, દબાણ અને મોલ સંખ્યાનું વિધેય છે

$$\therefore G = f(T, P, n_1, n_2 \ldots n_i)$$

ઘટકના તાપમાન દબાણ અને મોલ સંખ્યાના નાના ફેરફાર માટે આંશિક વિકલન કરતાં

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_{P, n_1, n_2 \ldots n_i} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P}\right]_{T, n_1 \ldots n_i} dP + \left[\frac{\partial G}{\partial n_1}\right]_{T, P, n_2 \ldots n_i} dn_1 + \ldots \ldots \left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{T, P, n_1, n_2 \ldots} dn_i \quad \text{--- (1)}$$

જ્યાં $\left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{P, T}$ ~~[illegible]~~ જે તે ઘટક માટે આંશિક મોલર મુક્તશક્તિ કે રાસાયણિક પોટેન્શિયલ કહેવામાં આવે છે. જેને સંજ્ઞા μ_i કે G_i થી દર્શાવાય છે.

$$\therefore \left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{P, T} = \mu_i = G_i = \text{રાસાયણિક પોટેન્શિયલ}$$

$$\therefore \left[\frac{\partial G}{\partial n_1}\right]_{P, T} = \mu_1$$

ગણાય

- રાસાયણિક પોટેન્શિયલ નામનો ખ્યાલ રજૂ કર્યો. આમ પ્રણાલીમાં કોઈપણ પદાર્થનું રાસા. પોટેન્શિયલ અચળ તાપમાને અને દબાણે, તે પદાર્થના એક મોલ ને મોટી પ્રણાલમાં ઉમેરતા ઉદભવેલી મુક્તશક્તિનો ફેરફાર છે. જેથી પ્રણાલમાં કુલ ફેરફાર જાણવો હોય તો સ.ક. -(1) માં રાસાયણિક પોટેન્શિયલ ની સંજ્ઞા મૂકતાં

$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P} = \mu_1$ મૂકતાં $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P} = \mu_2$ મૂકતાં

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1..n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_i dn_i$$

જ્યાં $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_i$ ઘટકો $1, 2 \dots i$ ના રાસા. પોટેન્શિયલો છે

જો દબાણ અને તાપમાન અચળ હોય તો $dP=0$, $dT=0$

$$(dG)_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_i dn_i \quad \text{—— (2)}$$

જો પ્રણાલમાં $n_1, n_2 \dots n_i$ મોલ ઘટકવાળી ચોક્કસ સંરચના હોય તો સ.ક. (2) નુ સંકલન કરતાં

$$G_{T,P} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots n_i\mu_i \quad \text{—— (3)}$$

આ સ.ક. પરથી અચળ તાપમાને અને દબાણે પ્રણાલીની કુલ મુક્તશક્તિમાં દરેક ચોક્કસ ઘટકની વ્યક્તિગત રાસાયણિક પોટેન્શિયલ ગણાય

સ.ક. (3) નુ વિકલન કરતાં

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \dots$$
$$= (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_i dn_i) + (n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \dots n_i d\mu_i) \quad \text{—— (4)}$$

સ.ક. (2) અને (4) ની સરખામણી કરતાં

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 .. \mu_i dn_i = (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 .. \mu_i dn_i) + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \dots n_i d\mu_i$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \ldots\ n_i d\mu_i = 0 \quad \text{——} (5)$$

અથવા $\sum n_i d\mu_i = 0$ —— (6)

સ.નં. (5) & (6) ને ગીબ્સ-ડ્યુહેમ સ.ક. તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

બે ઘટકો વાળા પ્રણાલી માટે

$$\boxed{n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0}$$

જે ગીબ્સ ડ્યુહેમ સ.ક નુ એક સ્વરૂપ છે

Q-6 ડ્યુહેમ- માર્ગ્યુલેસ સ.ક. તારવો

નિયત તાપમાને અને દબાણે અચળ દબાણ સાથે સમતોલન માં રહેલી બે ઘટકો વાળી પ્રણાલી માટે સંઘટનમાં અલ્પ ફેરફાર માટે ગીબ્સ ડ્યુહેમે નીચે મુજબનાં સ.ક. આપ્યા છે

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{——} (1)$$

જ્યાં n_1 અને n_2 અનુક્રમે પહેલા અને બીજા ઘટકના મોલની સંખ્યા અને μ_1 અને μ_2 અનુક્રમે પહેલા અને બીજા ઘટકની આંશિક મોલર મુક્તશક્તિ રાસા. પોટેન્શિયલ છે.

સ.ક. (1) ને $n_1 + n_2$ વડે ભાગતા

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} d\mu_1 + \frac{n_2 d\mu_2}{n_1+n_2} = 0$$

$\therefore N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$ —— (2) જ્યાં N_1 અને N_2 અનુક્રમે પ્રથમ અને બીજા ઘટકના મોલઅંશ છે $N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$, $N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$

પ્રવાહી માં આ કોઈ પણ ઘટકનું રસા. પોટેન્શિયલ, ઉ.માન, કુલ
ઉષ્ણતામાન અને દ્રાવણના સંઘટન પર આધાર રાખે છે. આથી જો
ઉ.માન, અને દબાણ અચળ રાખવામાં આવે તો રસા. પોટેન્શિયલ
ફક્ત સંઘટન વડે નક્કી થઈ જાય છે. આમ સંઘટન બદલે ત્યારે
આપ્ય ફેરફાર માટે

$$d\mu_i = \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right]_{T,P} dN_i \quad \text{જ્યાં} \quad i = 1, 2, 3 \ldots$$

$d\mu_i$ ની કિંમત સ.ક. ② માં મુકતાં

$$N_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} dN_1 + N_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{T,P} dN_2 = 0 \quad \text{—③}$$

અથવા

$$\left[\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln N_1}\right]_{T,P} dN_1 + \left[\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln N_2}\right]_{T,P} dN_2 = 0 \quad \text{—④}$$

$$\left(\because \text{ વિકલનના ગુણધર્મો } \quad \frac{1}{\partial \ln x_1} = \frac{x_1}{\partial x_1}\right) \quad \because d\ln x_1 = \frac{dx_1}{x_1} \text{ ને લેતાં}$$

જો બે ઘટકો ધરાવતી પ્રણાલી માટે બે મોલ-અંશની સરવાળો
1 થતો હોય તો $N_1 + N_2 = 1$ થાય તેના તેનું વિકલન કરતાં

$$dN_1 + dN_2 = 0$$

$$\therefore dN_2 = -dN_1$$

$\therefore$ સ.ક. ④ માં $dN_2 = -dN_1$ મુકતાં

$$\left[\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln N_1}\right]_{T,P} dN_1 - \left[\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln N_2}\right]_{T,P} dN_1 = 0$$

$$\left[\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial \ln N_1}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial \ln N_2}\right)\right] dN_1 = 0$$

$$\therefore \left[\frac{\partial\mu_1}{\partial\ln N_1}\right]_{T,P} - \left[\frac{\partial\mu_2}{\partial\ln N_2}\right]_{T,P} = 0 \quad \text{—— (5)}$$

સ. નં. (5) ગીબ્સ ડ્યુહેમ સ.ક નુ આ એક ઉપયોગી સ્વરૂપ છે.

હવે પ્રવાહી દ્રાવણમાં રહેલા કોઈપણ ઘટકનુ રાસા. પોટેન્શીયલ દર્શાવતુ સામાન્ય સ.કુ. નીચે મુજબ છે

$$\mu_i = \mu^* + RT\ln f_i \quad \text{—— (6)}$$

જ્યાં f_i = બાષ્પ અવસ્થા સાથે સમતુલન રહેલા પ્રવાહીના જે તે ઘટકની ફ્યુગેસીટી

μ^* = અચળાંક

સમીકરણ 6-માંને સ.નં.નુ વિકલન કરતાં

$$d\mu_i = d\mu^* + RT\,d\ln f_i$$

પરંતુ $d\mu^* = 0$

$$d\mu_i = RT\,\partial\ln f_i \quad \text{—— (7)}$$

(7) ની કિંમત - સ.નં. (5) માં મુકતાં

$$\left(\frac{RT\,\partial\ln f_1}{\partial\ln N_1}\right)_{T,P} - \left(\frac{RT\,\partial\ln f_2}{\partial\ln N_2}\right)_{T,P} = 0$$

RT ને સામાન્ય કાઢી, RT ની સાઇડ બદલતા RT દુર થતાં

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln N_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln N_2}\right)_{T,P} \quad \text{——— (8)}$$

સ.ક. (8) ગીબ્સ-ડ્યુહેમ, માર્ગ્યુલસ છે. - ફ્યુગેસીટી સ્વરૂપ માં મેળવેલા સ.ક. પૈકી નું એક છે.

આ સ.ક. પ્રવાહી-બાષ્પ સંતુલન ના અભ્યાસ માં પણ વપરાય છે. અને જ્યારે એમ ધારવામાં આવે છે કે વરાળ એ આદર્શ-વાયુ તરીકે વર્તે છે ત્યારે વખતે સ.ક. (8) માં દરેક ઘટક ની ફ્યુગેસીટી f ને બદલે તેનું આંશિક દબાણ P મુકવામાં આવે છે. આથી સ.ક. (8) માં f ને બદલે P મૂકતાં

$$\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial \ln N_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln N_2}\right) \quad \text{——— (9)}$$

જ્યાં P_1 અને P_2... ઘટક 1 અને 2 ના બાષ્પ આંશિક દબાણ છે. અને ~~તેમજ~~ N_1 અને N_2 તેના મોલ અંશ.

સ.ક. (8) અને (9) ને બે ઘટકો ધરાવતા કોઈપણ પ્રવાહી દ્રાવણ માટે વાપરી શકાય છે. આ સ.ક. નો ઉપયોગ આદર્શ દ્રાવણો કે બિન આદર્શ-દ્રાવણો - કોઈપણ માટે વાપરી શકાય છે

સ.ક. (8) અને (9) ને ગીબ્સ-ડ્યુહેમ માર્ગ્યુલસ ના સ.ક. તરીકે ઓળખવામાં આવે છે