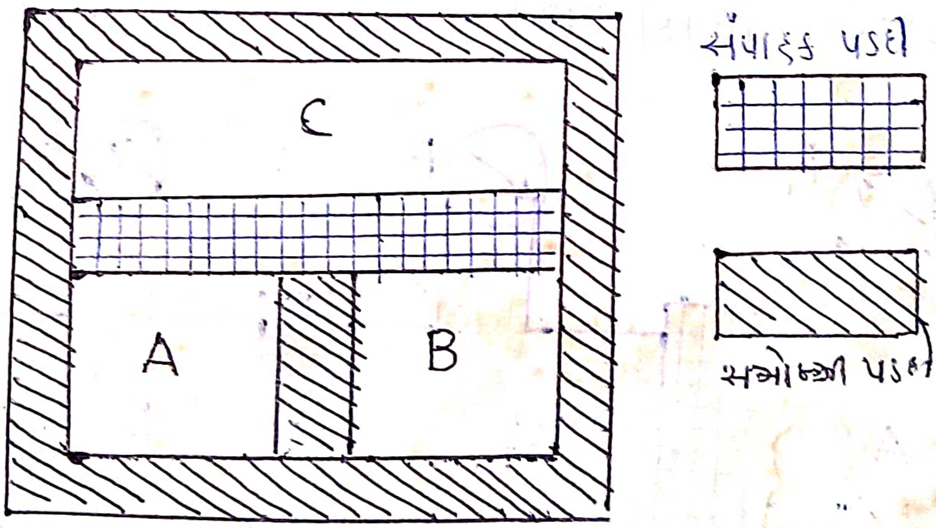
પ્રશ્ન-1: ઉષ્માગતિ શાસ્ત્રનો શૂન્ય નો નિયમ સમજાવો. તેના પરથી તાપમાન (ઉષ્ણતામાન) ની વ્યાખ્યા આપો. આ નિયમ પરથી કઈ માહિતી મળે છે તે સમજાવો

ઉષ્મા ના શૂન્યનો નિયમ નીચે પ્રમાણે દર્શાવવામાં આવે છે

" જો બે પ્રણાલીઓ એકબીજાથી સ્વતંત્ર રીતે એક ત્રીજી પ્રણાલી સાથે ~~સ્વતંત્ર રીતે~~ એક ~~બીજું~~ ઉષ્મીય સંતુલન માં હોય તો તેઓ એક બીજા સાથે પણ ઉષ્મીય સંતુલન માં હશે "

આ નિયમની સમજૂતી નીચે પ્રમાણે આપી શકાય

* આકૃતિ

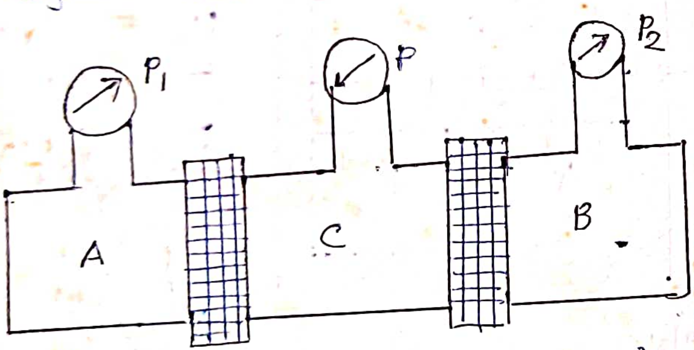


* સમજૂતી: ધારોકે પ્રણાલી A અને B ને સમોષ્મી પડદા દ્વારા અલગ રાખવામાં આવે છે. ~~પરંતુ~~ જેથી તેમની વચ્ચે ઉષ્માની આપલે થશે નહીં. પરંતુ ~~પ્રણાલી~~ પ્રણાલી A અને B ને અલગ-અલગ રીતે

અને ત્રીજુ પ્રણાલી C સાથે સંવાહક પડદા દ્વારા ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે. આ સમગ્ર ગોઠવણી સમોષ્મી દિવાલ વડે ઘેરાયેલી છે.

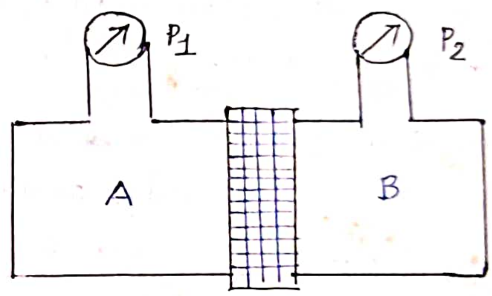
પ્રાયોગિક માહિતી એ દર્શાવે છે કે A અને B બંને ત્રીજુ પ્રણાલી C સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવે છે અને સંતુલનમાં આવ્યા પછી જો તેમને અલગ પાડતી સમોષ્મી દિવાલને બદલે તેને સ્થાને સંવાહક દિવાલ મુકવામાં આવે છે તો પણ કશો ફરક પડતો નથી. અર્થાત પ્રણાલી A અને B પણ એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં છે.

→ ધારોકે ત્રણ પ્રણાલીઓ A, B અને C લેવામાં આવે છે. આ પૈકી પ્રણાલી A અને C એકબીજા સાથે સંવાહક પડદા દ્વારા ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે. અને તેજ રીતે પ્રણાલી C અને B સાથે સંવાહક ~~ઉષ્મીય સંતુલનમાં સંપર્કે~~ પડદા દ્વારા ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે



અમુક સમય પછી પ્રણાલી A, C સાથે અને પ્રણાલી C, B સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવશે કે ઉપરોક્ત આકૃતિમાં જોઈ શકાય છે

હવે જો નીચેની આકૃતિમાં દર્શાવેલ પ્રણાલી A અને B ને પ્રણાલી C ના સંપર્કમાંથી દૂર કરી તેમને સંવાહક પડદા દ્વારા એકબીજાના સીધા ઉષ્મીય સંપર્કમાં મુકવામાં આવે તો પણ તેના અવસ્થા પ્રાચલોમાં કોઈ ફેરફાર થતો નથી. આમ પ્રણાલી A અને B પણ એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં છે



ઉષ્ણતામાન :- ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્યનો નિયમ ઉષ્ણતામાનની કાર્યવાહક (operational) વ્યાખ્યા આપે છે: જ્યારે બે પ્રણાલીઓને સંવાહક પડદા દ્વારા એકબીજાના ઉષ્મીય સંપર્કમાં લાવવામાં આવે છે ત્યારે તેઓ ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવવાનો ~~પ્રયત્ન~~ પ્રયત્ન કરે છે. ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવવા માટે પદાર્થો ગમે ત્યાં ધારતા, કે તેની ભૌતિક સ્થિતિ જવાબદાર ~~[illegible]~~ નથી. પરંતુ તે માટે જવાબદાર પરિબળ ઉષ્ણતામાનને ગણી શકાય ~~જવાબદાર પરિબળના કારણોનો ખાસ ઉલ્લેખ~~ ઉષ્ણતામાનની વ્યાખ્યા પરથી સ્પષ્ટ થાય છે ~~ના ખ્યાલ મળે છે~~. આમ ઉષ્ણતામાનની

બાષ્પા નીચે મુજબ આળી. શમય.

" પ્રવાહીનુ ઉત્કલનાંક એ એક એવો ગુણધર્મ છે કે જે આપેલ પ્રવાહી અન્ય નજીકની પ્રવાહીઓ સાથે ઉષ્મીય સંતુલન માં હશે કે કેમ તે નક્કી કરે છે.

ઉષ્ણતામાન ની આ વ્યાખ્યા ખાલી નીચેની માહિતી મળે છે.

1. એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલન માં રહેલ પ્રવાહીઓ સમાન ઉષ્ણતામાન ધરાવે છે.

2. એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલન માં ન ધરાવતી હોય તેવી પ્રવાહીઓના ઉષ્ણતામાન જુદા-જુદા હોય છે.

થર્મોમીટર વડે તાપમાન ની નોંધણી (માપન) એ શુન્ય નિયમ ઉપર આધારિત છે. જ્યારે થર્મોમીટર ને પ્રવાહીમાં મુકવામાં આવે છે ત્યારે તે પ્રવાહી સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવે છે. અને સચવુ કિંમત દર્શાવે છે

Q.2 નિરપેક્ષ ઉષ્ણતામાન સ્કેલ સમજાવો.

Absolute temp. scale - સમજાવો

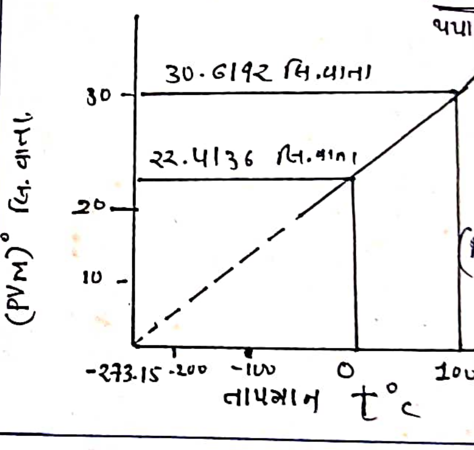
યાદરાખો - a = 22.4 ... STP ... = b = 0.082

ઉષ્ણતામાન સ્કેલમાં નેચરલ શુન્ય સ્પષ્ટ સાચા શુન્યની વ્યાખ્યા મળવી મુજબ અગત્યની છે. ઘણા સ્વસ્ત ઉષ્ણતામાન સ્કેલ જાણીતા છે.

Q.2 નિરપેક્ષ ઉષ્ણતામાન સ્કેલ સમજાવો

Absolute temp. scale

Ans નેચરલ શુન્ય માટે ઘણા ઉષ્ણતામાન સ્કેલ જાણીતા છે. જેમાં સાચા શુન્ય ની વ્યાખ્યા મળવી મુજબ અગત્યની છે પણ આ બધાજ સ્કેલ પાણીના ઠારબિંદુ ઉ.બિં. અથવા સંક્રાન્તિ તાપમાન ઉપર આધારિત છે જ્યારે સાચો સ્કેલ જુદો છે. આ સ્કેલ Real gas માટે નો છે. આ સ્કેલમાં $PV \rightarrow t$ નો ગ્રાફ દોરવામાં આવે છે. આ ગ્રાફમાં મળતી રેખાને શુન્ય દબાણ સુધી બાહ્યવેશન કરવામાં આવે છે. (-273.15 તાપમાને PV = 0 થાય) ત્યારે આપેલા તાપમાને PV ની સરખી કિંમત મળે છે. આ કિંમત ને $(PV)^0$ થી દર્શાવવામાં આવે છે અને જો વાયુ 1 મોલ લીધેલો હોય તો $(PV_M)^0$ વડે દર્શાવવામાં આવે છે



સંક્રાન્તિ તાપમાન : ક્રાંતિ તાપમાન પહેલા ... અને પછી ... ના કોઈપણ તાપમાને

નીચા દબાણે ... ઉંચા તાપમાને વાસ્તવિક વાયુ આદર્શ-વર્તણૂક ધરાવે

$\left(P+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$ વાન્ડરવાલ્સ સમી.

ઉપરોક્ત ગ્રાફમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે $(PV_M)_0$ ની કિંમત તાપમાન ની સાથે રેખીય પ્રમાણમાં છે. જેને નીચેના સ.ક. વડે દર્શાવાય છે

$(PV_M)_0 = a + bt$ —— ①

જ્યાં t = પ્રમા. વડે માપેલ તાપમાન સે.ગ્રે. (°C) માં

a & b = અચળાંક

પ્રાયોગિક રીતે 0°C તાપમાને $(PV_M)_0$ ની કિંમત 22.4136 અને 100°C તાપમાને 30.6192 લિ. વાતા. છે

આ કિંમતો ને સ.ક. ① માં મુકતાં

⇒ $t = 0°C$ તાપમાન માટે

$$(PV_M)_0 = a + bt$$

$$22.4136 = a + b(0) \quad (\because t=0)$$

$$\boxed{a = 22.4136} \text{ લિ.વાતા}$$

⇒ $t = 100°C$ તાપમાન માટે

$$(PV_M)_0 = a + bt$$

$$30.6192 = 22.4136 + b(100)$$

$$100b = 30.6192 - 22.4136$$

$$b = \frac{8.2056}{100}$$

$$\boxed{b = 0.082056 \text{ લિ. વાતા.}}$$

હવે a અને b ની કિંમતો સ.ક. ① માં મુકવાથી ક્યા તાપમાને $(PV_M)_0 = 0$ થશે તે સરળતાથી મળી શકશે.

$$(PV_M)_0 = a + bt$$

$$0 = 22.4136 + (0.082056)t$$

$$-22.4136 = 0.082056\,t$$

$$\boxed{t = -273.15\,°C}$$

જેથી $-273.15°C$ તાપમાન એ સાચુ શુન્ય (કે Natural zero) તાપમાન છે.

તેની વ્યાખ્યા નીચે મુજબ છે

"નેચરલ શુન્ય એ એક એવુ તાપમાન છે કે જે તાપમાને (PV_M) ની મર્યાદિત કિંમત શુન્ય છે"

- આ નેચરલ શુન્ય એ નિરપેક્ષ ઉષ્ણતામાન સ્કેલની વ્યાખ્યા આપે છે અને શુન્ય હાલની Real gas ની વર્તણુક ઉપર આધાર રાખે છે
- જ્યારે વાયુની વર્તણુક આદર્શ હોય ત્યારે તેને આદર્શ વાયુ ઉષ્ણતામાન સ્કેલ કહે છે.

ઉષ્ણતામાન $t°C$ ને નિરપેક્ષ સ્કેલમાં T વડે દર્શાવાય છે

$$T = t + 273.15$$

આમ આ સ્કેલમાં પાણીનુ ઉત્કલનબિંદુ 100°C નીચે મુજબ થશે

$$T = 100°C + 273.15$$

$$T = 373.15$$

પ્રાયોગિક રીતે માઈ $-273\,^{\circ}C$ ને નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાન તરીકે લેવામાં આવે છે

$$\therefore \boxed{T = 273 + t\,^{\circ}C}$$

Q.3 નર્ન્સ્ટનો ઉષ્મા પ્રમેય- સમજાવો
Neurst heat Theorum

ઉષ્ણતામાન ના ફેરફાર ની સામે થતા ઉષ્માસંચય ΔH અને મુક્તશક્તિ ΔG માં થતા ફેરફાર ને ધ્યાનમાં લઈ, 1906 માં નર્ન્સ્ટ નામના વૈજ્ઞાનિકે એક ઉષ્માપ્રમેય રજૂ કર્યો જેને નર્ન્સ્ટનો ઉષ્માપ્રમેય કહેવામાં આવે છે. આ પ્રમેય મુજબ

" ઉષ્માગતિક ક્રિયા વડે એક ચોક્કસ સંઘનિત (Condensed) પ્રણાલીને નિરપેક્ષ શૂન્ય (તાપમાન) સુધી ઠંડી પાડવી અશક્ય છે "

ગિબ્સ-હેલ્મહોલ્ટ્ઝ સ.ક. નીચે પ્રમાણે છે

$$\Delta G - \Delta H = T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p \quad — (1)$$

જ્યાં ΔG = મુક્તશક્તિ માં થતો ફેરફાર
ΔH = ઉષ્માસંચય માં થતો ફેરફાર

નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને $T = 0$

∴ સ.ક. (1) નીચે પ્રમાણે થશે

$$\Delta G - \Delta H = 0 \qquad \therefore \Delta G = \Delta H \quad — (1)$$

Q.2 નર્ન્સ્ટનો ઉષ્મા પ્રમેય- સમજાવો.
Explain- Neurst Heat Theorum.

ઉષ્ણતામાનમાં થતા ફેરફાર સામે ઉષ્માસંચય અને ગિબ્સ મુક્તશક્તિમાં થતા ફેરફાર ને ધ્યાનમાં લઈ, 1906 માં નર્ન્સ્ટ નામના વૈજ્ઞાનિકે નર્ન્સ્ટના ઉષ્મા પ્રમેય નામે ઓળખાતો એક નવો સિદ્ધાંત રજૂ કર્યો. આ સિદ્ધાંત નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય

" ઉષ્માગતિક ક્રિયા વડે એક ચોક્કસ સંઘનિત (Condensed) પ્રણાલીને નિરપેક્ષ શૂન્ય સુધી ઠંડી પાડવી અશક્ય છે "

ગિબ્સ હેલ્મહોલ્ટ્ઝ સ.ક નીચે પ્રમાણે છે

$$\Delta G - \Delta H = T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p \quad — (1)$$

જ્યાં ΔG = મુક્તશક્તિ માં થતો ફેરફાર
ΔH = ઉષ્માસંચય (એન્થાલ્પી) માં થતો ફેરફાર

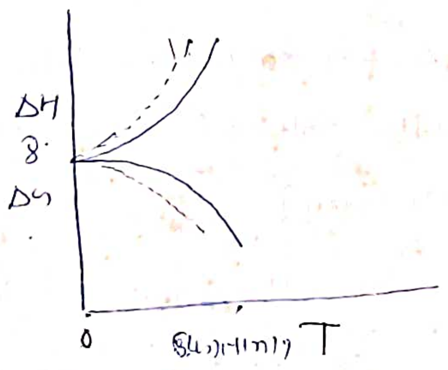
∴ નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને $\left\{ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = 0 \right\}$

$$(1) := \Delta G = \Delta H \quad — (1)$$

રિચાર્ડ્સ નામના વૈજ્ઞાનિકે, વિદ્યુતરાસાયણિક કોષો માં જુદાજુદા તાપમાને લીધેલ emf ના માપન

અરથી શોધી શક્યુ કે જેમ જેમ ઉષ્ણતામાન ઘટાડવામાં આવે છે તેમ તેમ રાશિ $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]$ ઘટતી જાય છે. અને ΔG તથા ΔH એક બીજાની વધુ નજીક જાય છે. આ અરથી નર્ન્સ્ટે એક અગત્યની માહિતી આપી કે, જેમ-જેમ ઉષ્ણતામાન ઘટતું જાય છે ~~નિરપેક્ષ શૂન્ય તરફ (નીચું) ઉષ્ણતામાન લઈ જવામાં આવે~~ છે. તેમ તેમ $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]$ ની કિંમત શૂન્ય તરફ પહોંચે છે. આ શૂન્ય નર્ન્સ્ટ ઉષ્મા પ્રમેય તરીકે ઓળખાય છે.

આ પ્રમેય મુજબ નિરપેક્ષ શૂન્યે ΔG અને ΔH સમાન હોય છે. એટલું જ નહીં પરંતુ નિરપેક્ષ શૂન્યની નજીકના ઉષ્ણતામાને પણ તેમની કિંમતો એકબીજાની નજીક પહોંચે છે. આ હકીકત બાજુમાં આપેલ આકૃતિમાં દર્શાવેલ છે.



ΔG અને ΔH એકબીજાની નજીક પહોંચે છે. તે સળંગ લાઈનથી દર્શાવ્યુ છે

નર્ન્સ્ટના ઉષ્મા પ્રમેયનું ગાણિતિક સ્વરૂપ સ.નં. નીચે (1) પ્રમાણે છે

$$\lim_{T \to 0}\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = \lim_{T \to 0}\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = 0 \quad \text{— (2)}$$

હવે થર્મોડાયનામિક્સના નિયમ પ્રમાણે

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S \quad \text{— (3)}$$

અને

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \Delta C_p \text{ (કિર્ચોફ સ.નં.)} \quad \text{— (4)}$$

જ્યાં ΔS = એન્ટ્રોપીનો ફેરફાર

ΔC_p = નીપજો અને પ્રક્રિયકોની ઉષ્માધારિતાનો તફાવત (ઉષ્મા ક્ષમતા)

આ કિંમતો સ.નં. (2) માં મૂકતાં

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \quad \text{— (5)}$$

$$\lim_{T \to 0} \Delta C_p = 0 \quad \text{— (6)}$$

સ.નં. (5) દર્શાવે છે કે ઉષ્ણતામાન નિરપેક્ષ શૂન્ય તરફ લઈ જવામાં આવે છે ત્યારે પ્રક્રિયાનો એન્ટ્રોપી ફેરફાર શૂન્ય કિંમતને પહોંચવાનો પ્રયત્ન કરે છે. અને સ.નં. (6) દર્શાવે છે કે જ્યારે ઉષ્ણતામાન

નિરપેક્ષ શુન્ય ....
... અને પ્રાયોગિક ઉષ્મા ક્ષમતા નો
... શુન્ય કિંમતને પહોંચવાનો પ્રયત્ન
પ્રમાણ કરે છે
આ પ્રક્રિયા ... ઘન પદાર્થો ધરાવતા
પ્રમાણનો પૂરતો ... છે.

નિરપેક્ષ શુન્ય ઉ.માને દરેક પદાર્થની એન્ટ્રોપીની કિંમત શુન્ય હોઈ શકે, આથી પૂર્ણ સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થની બાબતમાં જ ખરેખર શુન્ય કિંમત ધરાવે છે

Q.5: થર્મોડાયનેમિક્સ નો ત્રીજો નિયમ સમજાવો. (તેના વિવિધ કથનો આપો) તેના વડે પદાર્થની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી કેવી રીતે મેળવી શકાય તે સમજાવો.

Ans: રિચાર્ડ્સ, નર્ન્સ્ટ, મેક્સપ્લાન્ક વગેરે ઘણા વૈજ્ઞાનિકો થર્મોડાયનેમિક્સ ત્રીજા નિયમ વિશે સંશોધન કરેલ છે. જેમાં નર્ન્સ્ટના ઉષ્મા પ્રમેય પ્રમાણે

$$\lim_{T\to 0}\Delta S=0$$

નિરપેક્ષ શુન્ય તાપમાને ઘન પદાર્થોની એન્ટ્રોપીનો ફેરફાર શુન્ય બને છે "

આવુ જ વિધાન પ્લાંક નુ પણ છે. આવા તમામ વિધાનો થર્મોડા. ના ત્રીજા નિયમ તરફ દોરી જાય છે. જેમાં રેન્ડોલ અને લુઈસ નુ કથન સૌથી વધુ સ્વીકૃત બન્યુ છે. જે નીચે મુજબ છે.

" નિરપેક્ષ શુન્ય ઉષ્ણતામાને સંપૂર્ણ શુદ્ધ અને સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થની એન્ટ્રોપી શુન્ય હોય છે " OR

સંપૂર્ણ શુદ્ધ અને સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થની નિરપેક્ષ શુન્ય ઉષ્ણતામાને, એન્ટ્રોપી શુન્ય હોય છે

આમ સંપૂર્ણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થની બાબતમાં આ નિયમ પ્રમાણે એન્ટ્રોપી ખરેખર શુન્ય કિંમત ધરાવે છે

આમ ત્રીજો નિયમ કોઈ નવા ખ્યાલ તરફ દોરી જતો નથી. પરંતુ એન્ટ્રોપી ના મુલ્યની મર્યાદા નક્કી કરે છે.

આમ " શૂન્યમાન પદાર્થો ગમે તેટલા આદર્શ હોય તો પણ, ગમે તેટલાં પ્રયત્નો કરવાં છતાં ગુણાત્મક નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાન મેળવવું અશક્ય છે "

* ત્રીજા નિયમની મહત્વની એન્ટ્રોપી ની ગણત્રી

જુદા-જુદા તાપમાને, ઘન, પ્રવાહી અને વાયુ ઓની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી ની ગણતરી માટે ત્રીજા નિયમનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.

• ઘનપદાર્થોની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી ગણતરી (ગાણિતીક પદ્ધતિ)

થર્મોડા. ના બીજા નિયમ મુજબ અનંત સૂક્ષ્મ એન્ટ્રોપી ફેરફાર

$$ds = \frac{\delta q}{T} \quad \text{—} \; ①$$

અને ઉષ્માધારિતાની વ્યાખ્યા મુજબ નિયત દબાણે

$$C_p = \frac{\delta q}{dT}$$

$$\therefore \delta q = C_p \cdot dT \quad \text{—} \; ②$$

સ.+ ② ની કિંમત સ.+ ① માં મૂકતાં

$$ds = C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{—} \; ③$$

સ.S. ③ નું નિરપેક્ષ શૂન્ય ઉષ્માન $0°K$ થી આપેલા ઉષ્માન $T°K$ ની મર્યાદામાં સંકલન કરતાં

$$\int_0^T ds = C_p \int_0^T \frac{dT}{T}$$

$$S_T - S_0 = C_p \cdot \ln T \quad \text{—} \; ④$$

ત્રીજા નિયમ અનુસાર શુદ્ધ, સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થ માટે નિ. શૂન્ય તાપમાને S_0 શૂન્ય હોય છે. તેથી સ.S. ④ માં $S_0 = 0$ મૂકતાં

$$S_T = C_p \ln T \quad \text{—} \; ⑤$$

$$S_T = C_p \times 2.303 \log T \quad (\text{૧ મોલમાં})$$

n મોલ માટે

$$\boxed{S_T = n C_p \cdot 2.303 \log T}$$

જ્યાં S_T = નિરપેક્ષ દેખાતા સંપૂર્ણ સ્ફટિકમય પદાર્થની T તાપમાને નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી

* આલેખ પદ્ધતિ   સ.S ⑤ મુજબ $C_p \rightarrow \ln T$ નો આલેખ દોરવામાં આવે છે.

સામાન્ય રીતે નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને C_p નું મૂલ્ય મેળવવું શક્ય નહી હોવાથી C_p નું માપન શક્ય તેટલા (નિરપેક્ષશૂન્ય ની નજીકના) નીચા તાપમાને માપવામાં આવે છે. ~~[illegible]~~ આ માટે તેના આ પદ્ધતિ આશરે 10 થી 15°K થી ઇચ્છીત તાપમાન $T°K$ સુધીમાં પદાર્થની ઉષ્માક્ષમતા નક્કી કરવા માટે ઉપયોગી છે.

આમ $C_p \rightarrow \ln T$ નો આલેખ દોરવામાં આવે છે. ~~[illegible]~~

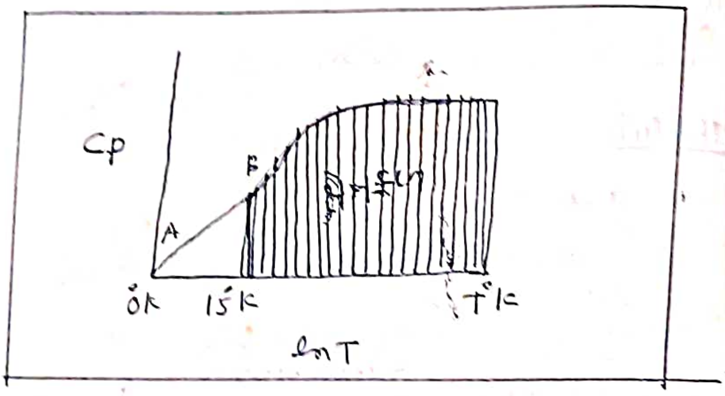
હવે આલેખના ભાગોના ભાગનુ ક્ષેત્રફળ $T°K$ તાપમાને પદાર્થની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી દર્શાવે છે.

સ.૬. ને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય

$$S_T = C_p\int_0^{T^*} \frac{dT}{T} + C_p\int_{T^*}^{T} \frac{dT}{T} \quad \text{—— (6)}$$

જ્યાં $10 < T^* < 15°K$

પ્રથમ સંકલનની કિંમત ડીબાયના તૃતીય ઘાતાંકના નિયમથી મેળવી શકાય છે



પ્રથમ સંકલનની કિંમત ડીબાયના તૃતીય ઘાતાંક ના નિયમથી મેળવી શકાય છે

આ નિયમ મુજબ અતિ નીચા તાપમાને

$$C_p = C_v = aT^3 \quad \therefore C_p = aT^3$$

આ કિંમત સ.1-(6)

$$S_T = \int_0^{T^*} aT^3 \frac{dT}{T} + \int_{T^*}^{T} C_p \frac{dT}{T} \quad \text{— (7)}$$

$$S_T = \frac{aT^{*3}}{3} + \int_{T^*}^{T} C_p \frac{dT}{T} \quad \text{—— (8)}$$

બીજા સંકલનની કિંમત ઉષ્મા ક્ષમતાના પ્રાયોગિક માપન ઉપરથી નક્કી કરવામાં આવે છે

<u>નોંધ</u> :

$$S_T = \int_0^{T^*} aT^3 \frac{dT}{T}$$

$$= \int aT^2\,dT$$

$$= a\int_0^{T} T^2\,dT$$

$$= \left[\frac{aT^3}{3}\right]_0^{T^*}$$

$$= \frac{aT^{*3}}{3} - \frac{a(0)^3}{3}$$

$$\boxed{S_T = \frac{aT^{*3}}{3}}$$

Q.5 ઉષ્માગતિ શાસ્ત્રના ત્રીજા નિયમની પ્રાયોગિક સાબિતી આપી સમજાવો.

⊛ ઉ.ગ.શા. ના ત્રીજા નિયમની સાબિતી બે જુદા જુદા સ્ફટિકમય સ્વરૂપમાં અસ્તિત્વ ધરાવતા પદાર્થ માટે છે. અને તેની ઉષ્મા ક્ષમતા (Cp) અને એન્થાલ્પીની (ΔH) માહિતી ઉપરથી આપી શકાય.

ધારોકે પદાર્થના α-સ્વરૂપમાં અને β-સ્વરૂપમાં પરિ સમતોલ પ્રમાણમાં ફેરફાર માટે એન્ટ્રોપી ફેરફાર નીચે મુજબ આપી શકાય

∴ પ્રક્રિયા $\alpha \longrightarrow \beta$

$$\therefore \Delta S = S_\beta - S_\alpha \quad \text{——} (1)$$

ગીબ્સ હેલ્મહોલ્ટ્ઝ સ.મી. નીચે મુજબ છે

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{——} (2)$$

પરંતુ સંક્રાંતિ તાપમાને $\Delta G = 0$ તેથી

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \Delta H = T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{——} (3)$$

અથવા

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

જ્યાં ΔH_{tr} = સંક્રાંતિ તાપમાને એન્થાલ્પી ફેરફાર

T_{tr} = સંક્રાંતિ તાપમાન

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

હવે ઉષ્માગતિ. ના ત્રીજા નિયમ મુજબ

$$S_\alpha = S_{0(\alpha)} + \int_0^{T_{tr}} C_{p(s)\alpha} \frac{dT}{T} \quad \text{— (5)}$$

$$S_\beta = S_{0(\beta)} + \int_0^{T_{tr}} C_{p(s)\beta} \frac{dT}{T} \quad \text{— (6)}$$

$$\Delta S_{(tr)} = S_\beta - S_\alpha$$

$$= \left[S_{0(\beta)} + \underbrace{\int_0^{T_{tr}} C_{p(s)\beta} \frac{dT}{T}} \right] - \left[S_{0(\alpha)} + \underbrace{\int_0^{T_{tr}} C_{p(s)\alpha} \frac{dT}{T}} \right]$$

જે પ્રાયોગિક રીતે

$$* \int_0^{T_{tr}} C_{p(s)\beta} \frac{dT}{T} - \int_0^{T_{tr}} C_{p(s)(\alpha)} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \quad \text{— (8)}$$

$S_{0\beta} = S_{0\alpha}$

જો સ.મી. (8) સાબિત થઈ શકે તો $\cancel{S_{0(\beta)}} = S_{0(\alpha)}$

પણ સાબિત કરી શકે ત્રીજા નિયમ મુજબ

... સ્ફટિકીય ઘટકોની એન્ટ્રોપી નિરપેક્ષ શૂન્ય

ઉષ્માગતિના સરખી હોય છે

સલ્ફર, ટીન, અને ફોસ્ફીન પ્રવાહી ઉપર કરેલા પ્રયોગો એ ઉષ્મા.ના ત્રીજા નિયમની સાબિતી આપી છે.

દા.ત. ફોસ્ફીન માટે નીચેના પરિણામો મળ્યા છે

સૈદ્ધાંતિક

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} = \frac{185.7}{49.43} \quad \text{— (9)}$$

$$= 15.73\ JK^{-1}\,mole^{-1}$$

પ્રાયોગિક

ફોસ્ફીનના કિસ્સામાં સ.મી. (8) ના બે

સમીકરણ પ્રાયોગિક રીતે 15.69 $JK^{-1}\,mole^{-1}$ મળે

$$\int_0^{T_{tr}} C_{p(s)(\beta)} \frac{dT}{T} - \int_0^{T_{tr}} C_{p(s)(\alpha)} \frac{dT}{T} = 15.69\ JK^{-1}\,mol^{-1} \quad \text{— (10)}$$

પ્રાયોગિક ભૂલની મર્યાદામાં બન્ને પરિણામોની સરખામણી કરતાં સાબિત થાય છે કે ફોસ્ફીનની બાબતમાં ઉ.ગ.શા. નો નિયમ સાચો છે

સાબિતી -2

પ્રક્રિયા $Pb_{(s)} + Br_{2(l)} \rightleftharpoons PbBr_{2(s)}$ માટે

25°C તાપમાને $Pb_{(s)}$, $Br_{2(l)}$ અને $PbBr_{2(s)}$ ના

નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી અનુક્રમે 15. ...

હવે $PbBr_2$(s) ના સર્જન માટે ΔG° ની ગણતરી નીચે મુજબ થશે.

ΔS° = નિપજોની એન્ટ્રોપી − પ્રક્રિયકોની એન્ટ્રોપી

$= S(PbBr_2) - (Pb + Br_2)$

$= (38.6) - (15.5 + 36.8)$

$= 38.6 - 52.3$

$= -13.7$ eu mole

હવે 25°C તાપમાને $\Delta H^\circ = -66000$ કેલરી/મોલ છે

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$\Delta G^\circ = -66000 - 298(-13.7)$

$\boxed{\Delta G^\circ = -61920 \text{ કેલરી}}$ $\boxed{-61920 \text{ cal}}$

પરંતુ પ્રાયોગિક આંકડો મૂલ્ય −62000 મળેલ છે. જે કે બંને કિંમતો લગભગ સરખી છે. આ ત્રીજા નિયમની સત્યતા પણ પ્રાયોગિક આધારિત છે

→ નિરપેક્ષ તાપમાને પદાર્થના ઘટકો કેવી રીતે અસ્તિત્વ ધરાવે તે તાપમાન –

(2)

*નિરપેક્ષ તાપમાને: પદાર્થનું એક સ્ફટિકમય રૂપ

(β) સ્વરૂપમાં (~~પ્રવાહીમાં ઘન~~માં) રૂપાંતર

(પ્રક્રિયા ધીરે ધીરે થાય) પણ આવી પરિસ્થિતિમાં નિરપેક્ષ તાપમાને મેળવવા પહેલા - નિરપેક્ષ તાપમાને ત્રીજો નિયમ ની પ્રાયોગિક ચકાસણી શક્ય થાય છે

Sβ — સંક્રમણ તાપમાન — Sα

$S_{0\beta} - S_{0\alpha} = 0$

$\therefore S_{0\beta} = S_{0\alpha}$ સમાન તેમ નિરપેક્ષ શૂન્યે એન્ટ્રોપી $S_{0\beta}$ & $S_{0\alpha}$ ના મૂલ્યો સમાન

આદર્શો નં (૧૫)

* આદર્શ-વાયુ (Ideal gas) અને સાચા વાયુઓ Non-ideal gas OR Real gas

યાદ રાખો — બધીજ પરિસ્થિતિમાં જે વાયુઓ $PV = nRT$ સ.ક. ને અનુસરે છે. તે વાયુઓને આદર્શ-વાયુ કહે છે.

આદર્શ-વાયુ માટે અણુનું કદ વાયુના કુલ કદની સરખામણીમાં અવગણી શકાય છે. એજ રીતે અણુઓ વચ્ચેનું આંતર-આણ્વીય આકર્ષણ બળ પણ અવગણી શકાય છે. જો ઉપરોક્ત પરિસ્થિતિ સંતોષાતી ન અનુભવાય તો વિચલન જોવા મળે છે. અને ત્યારે આદર્શ-વાયુ સાચો વાયુ (Real) Non-Ideal બને છે.

$PV = nRT$ R = 0.082 લિ.atm/
P = 1 atm   T = 273
V = 22.4 લિટર
n = 1 મોલ

OR

જો દબાણ શૂન્ય તરફ જાય તો સાચા વાયુની વર્તણૂક આદર્શ-વાયુ તરફ જાય છે.

$\lim_{P \to 0}$ Real → Ideal gas

* ફ્યુગેસીટી પદ સમજાવો અથવા ફ્યુગેસીટીનો ખ્યાલ - ચર્ચો (Concept of fugacity)

લેવિસ નામના વૈજ્ઞાનિકે સુસંગતિ સિદ્ધાંતનો ઉપયોગ કરીને, સાચા વાયુઓની વર્તણૂક, કે જે આદર્શ-વાયુઓની વર્તણૂક જેવા તરફ

કુદી છે. તે સમજાવવા માટે ફ્યુગેસીટી ~~...~~ ફ્યુગેસીટી
~~...~~ છે. નામનુ નવુ વિધેય રજુ કર્યું.

∴ અચળ તાપમાને દબાણની સાપેક્ષે મુક્તશક્તિમાં થતો ફેરફાર નીચેના સ.ક. થી દર્શાવાય છે.

$$\left(\begin{array}{l} dG = Vdp - SdT \\ T \text{ અચળ હોવાથી } \quad dG = Vdp \end{array} \right.$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{——— (1)} \qquad \therefore \frac{dG}{dp} = V$$

આ સ.ક. આદર્શ-તથા બિન આદર્શ વર્તણુંક ધરાવતા બધા વાયુઓને લાગુ પાડી શકાય છે. જો એક મોલ વાયુ ~~...~~ લેવામાં આવે તો, V મોલરકદ તરીકે ઓળખાય છે.

$$PV = RT \qquad \text{1 મોલ માટે}$$

$$V = \frac{RT}{P} \quad \text{——— (2)}$$

આ કિંમત સ.ક. (1) માં મુકતા

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = \frac{RT}{P}$$

$$\therefore (dG)_T = RT \cdot \frac{dp}{p} \quad \text{——— (3)}$$

n મોલ માટે

$$(dG)_T = nRT\frac{dp}{p}$$

$$(dG)_T = nRT \; d\ln P \quad \text{——— (4)}$$

સ.ક. (4) નુ સંકલન કરતાં નીચે મુજબ સ.ક. મળશે

$$\boxed{G = G^* + nRT\ln P} \quad \text{——— (5)}$$

જ્યાં G^* = સંકલન અચળાંક છે. T તાપમાને અને P = 1 હોય ત્યારે n-મોલ આદર્શ વાયુની મુક્ત શક્તિ આપે છે.

હવે સ.ક. (4) નુ અચળ તાપમાન T અને દબાણ P_1 અને P_2 ની વચ્ચે સંકલન કરતા

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} nRT\frac{dp}{p}$$

$$\therefore G_2 - G_1 = \Delta G = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} \quad \text{——— (6)}$$

એક મોલ માટે સ.ક.

$$\Delta G = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \quad \text{——— (7)}$$

સ.ક. (5) અને (6), સાચા વાયુ માટે નથી. કારણ કે V નુ મુલ્ય RT/p જેટલુ ગણેલ નથી.

આ સાદા સ.ક. ને સાચા વાયુઓને લાગુ પાડવા માટે લેવીસે P ની જગ્યાએ નવુ વિધેય f દાખલ કર્યું કે જેને ફ્યુગેસીટી કહે છે

$$(d\mu)_T = nRT\, d\ln f \quad \text{—— (8)}$$

અને સ.ઠ.

$$\mu = \mu^* + nRT \ln f \quad \text{—— (9)}$$

જ્યાં μ^* = જ્યારે સાચા વાયુની ફ્યુગેસીટી 1 વાતા. ત્યારે તેના n- મોલ ની મુક્તશક્તિ

સાચા ફ્યુગેસીટી એ એવું ઉષ્માગતિક દબાણ છે કે સ.ઠ. એ આદર્શવાયુ ને જ લાગુ પાડી શકાય છે. તેવા સ.ક. ને સામાન્ય સ્વરૂપમાં લાવી સાચા વાયુને ~~ફ્યુગેસીટી~~ પણ લાગુ પાડી શકાય તે માટે ફ્યુગેસીટી નો ઉપયોગ થાય છે.

T તાપમાને, P દબાણે ~~તાપમાન T એ દબાણ p~~ એ સાચા વાયુની ફ્યુગેસીટી f લેવામાં આવે તો (સ.ઠ. વડે) સાચા વાયુની મુક્તશક્તિ ની ગણતરી થઈ શકે

સ.ઠ. (8) નું અચળ તાપમાને f_1 અને f_2 ની મર્યાદામાં સંકલન કરતાં

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} (d\mu)_T = \int_{f_1}^{f_2} nRT\, d\ln f$$

$$\Delta\mu = nRT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \text{—— (10)}$$

અને એક મોલ માટે

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \text{—— (11)}$$

ઉપરોક્ત ચર્ચા પ્રમાણે, સ.ક. (10) અને (11) સાચા વાયુઓને લાગુ પાડી શકાય છે

દબાણની જેમ- ફ્યુગેસીટી ને પણ વાતાવરણમાં દર્શાવાય છે

સ.ઠ. (7) અને સ.ઠ. (11) ને સરખાવતા માલુમ પડે છે કે ફ્યુગેસીટી દબાણના સમપ્રમાણ માં છે. અર્થાત

$$f \propto P$$

$$\therefore f = \phi P \quad \text{—— (12)}$$

જ્યાં ϕ = ~~સમપ્રમાણ~~ સમપ્રમાણતા અચળાંક

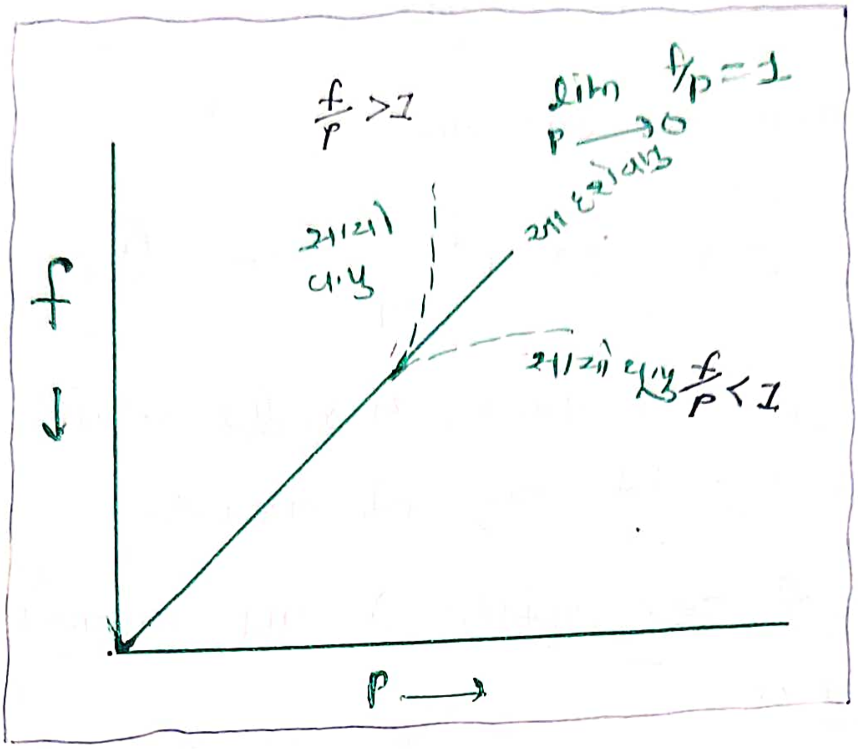
$\therefore \phi = 1$ લેવામાં આવે તો આદર્શવાયુમાં

$$f = P \quad \text{—— (13)}$$

$$\therefore f/P = 1 \text{ થા} \quad \text{—— (14)}$$

સાચા વાયુ માટે F અને P ની કિંમતો એકબીજાના સમપ્રમાણ હોતી નથી. તેથી f/P અચળ નથી જેમ વાયુનું દબાણ ઘટે તેમ. ~~તે~~ સાચા વાયુ ની

પરંતુ આદર્શ વાયુની નજીક હોય છે



Q-6 સમજાવો : પ્રવાહી-મિશ્રણમાં પ્રવાહી ઘટક ની ફ્યુગેસીટી

આપણે જાણીએ છીએ કે

1 મોલ શુદ્ધ પદાર્થ ની મુક્તશક્તિ μ અને રાસા: પોટેન્શિયલ μ સમાન છે

આદર્શ વાયુઓના મિશ્રણમાં કોઈપણ ઘટક i ના એક મોલ માટે નીચેના સ.ક. (1) ને નીચે મુજબ દર્શાવી શકાય.

$$d\mu = \cancel{n}RT\,d\ln f \quad \text{—(1)}$$

$$\therefore d\mu_i^\circ = RT\,d\ln f_i^\circ \quad \text{—(2)}$$

n=1 મોલ

મુક્તશક્તિના સ.ક. (1) નું સાદુ રૂપ નીચે મુજબ

$$\mu = \mu^* + nRT\ln f \quad \text{—(3)}$$