

UGPHS - 06

BLOCK - 01



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGPHS-06
ऊष्मागतिकी और
सांख्यिकीय यांत्रिकी

खंड

1

शून्य कोटि नियम और प्रथम नियम

इकाई 1	
ऊष्मागतिकी की आधारभूत संकल्पनाएं	5
इकाई 2	
ताप-मापन	26
इकाई 3	
ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम	45
इकाई 4	
ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुप्रयोग	65

ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी

आदिकाल से मनुष्य के कार्यकलाप की सभी विधाओं में ऊर्जा का प्रभुत्व रहा है। ऊष्मा के रूप में ऊर्जा का हमारे अस्तित्व के साथ घनिष्ठ संबंध है। जिस ऊर्जा से हम भोजन पकाते हैं, घरों को रोशनी मिलती है, मशीनें चलती हैं और ट्रेने चलती हैं, उसका स्रोत लकड़ी, कोयला, गैस या तेल के जलने से प्राप्त होने वाली ऊष्मा है। अब प्रश्न उठता है कि ऊष्मा क्या है? हम किस प्रकार ऊष्मा प्रवाह की दिशा बता सकते हैं? ऐसे सभी प्रश्नों के उत्तर प्राप्त करने की जिज्ञासा का विवेचन ऊष्मागतिकी में किया जाता है। इलेक्ट्रान, परमाणु या अणु आदि के ज्ञान के पूर्व ही यह विषय विकसित हो चुका था।

इस विषय का प्रतिपादन दो अलग-अलग विधियों द्वारा किया जा सकता है। पारंपरिक या प्रतिष्ठित विधि अनुभव से प्राप्त अभिगृहीतों पर आधारित है जबकि सांख्यिकीय विधि में ऊष्मागतिकी के भौतिकी और सांख्यिकीय आधार को तंत्रों के गुणधर्मों का उनके सूक्ष्म घटकों के साथ संबंध स्थापित करके प्रदर्शित किया जाता है। इन दोनों विधियों की अपनी-अपनी खूबियां हैं। हम समझते हैं कि दूरस्थ विद्यार्थियों को औपचारिक अभिगृहीतीय विधि से विषय समझाना सरल होगा जिसकी चर्चा इस पाठ्यक्रम के प्रथम दो खंडों में की गई है। इसमें आप इस विषय के विकास में जूल, कार्नोट, क्लासियस, केल्विन, मैक्सवेल और गिब्स के योगदानों का अध्ययन करेंगे।

खंड 3 में आप गैसों के गतिज सिद्धान्त के विषय में पढ़ेंगे। इसके विकास में सबसे महत्वपूर्ण योगदान बोल्त्समैन का रहा तथा ब्राऊन ने इसे ठोस आधार प्रदान किया। इसका अध्ययन आप इकाई 4 में करेंगे। सांख्यिकीय यांत्रिकी के विकास में बोल्त्समैन का विशेष योगदान रहा है। उसने सांख्यिकीय विधियों के साथ-साथ तंत्र के प्रत्येक कणों के लिए क्लासिकी यांत्रिकी के नियमों को भी लागू किया। क्वांटम यांत्रिकी के आगमन पर बोस, आइस्टाइन, फर्मी, डिरक और फाउलर ने इस विषय को एक नया रूप दिया। इनकी सहायता से अनेक नई-नई परिघटनाओं, जो कि क्लासिकी सांख्यिकीय भौतिकी के क्षेत्र में विलकुल अज्ञात थीं, की व्याख्या भी संतोषजनक ढंग से की जा सकी। क्वांटम सांख्यिकी पर विस्तृत चर्चा की गई है।

इस पाठ्यक्रम के खंड 4 में इसकी चर्चा की गई है। ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी स्नातक पूर्व भौतिकी के विद्यार्थियों को पढ़ाए जाने वाला एक अति आकर्षक पाठ्यक्रम है। इसका उपयोग द्रव्य-विज्ञान, इंजीनियरी, रसायन, क्वांटम, परमाणु और अणुक भौतिकी तथा स्पेक्ट्रम विज्ञान आदि में होता है। इससे हमें प्रकृति के प्रति अपनी संवेदनशीलता को विकसित करने का अवसर भी प्राप्त होता है और यह भौतिकी की शिक्षा एक अनिवार्य अंग है। अतः इस पाठ्यक्रम को सतही रूप में पढ़ने से आपको विषय का ही कुछ ज्ञान होगा परन्तु व्यापक अध्ययन करने से आपको वास्तविक आनन्द की प्राप्ति होगी।

इस पाठ्यक्रम सामग्री का अध्ययन कैसे करना है अब हम उसके बारे में कुछ शब्द कहेंगे।

अध्ययन निर्देशिका

हमारे विचार से किसी विषय को मली भाँति समझने की सर्वोत्तम विधि प्रश्नों को हल करना है। इस इकाई में हमने अनेक उदाहरण, बोध प्रश्न और अंत में कुछ प्रश्न दिए हैं। इनमें से कुछ प्रश्न तो केवल आपकी प्रगति की जानकारी प्राप्त करने के लिए दिए हैं लेकिन कुछ प्रश्न चुनौतीपूर्ण हैं। प्रत्येक इकाई के अंत में बोध प्रश्नों और अंत के प्रश्नों के उत्तर दिए गए हैं। लेकिन, आपको यह सलाह दी जाती है कि पहले प्रश्नों को स्वयं हल करने का प्रयास करें। स्वतः प्रश्न हल करने से ही विषय सृजनता, आनंद और समझ पैदा होती है।

यह एक 4 क्रेडिट पाठ्यक्रम है जिसका अर्थ यह है कि इस पाठ्यक्रम पर आपको 120 घंटे लगाने हैं। इनमें से लगभग 80 घंटे तो आपके पाठ्यक्रम में दी गई शिक्षण सामग्री को पढ़ने और बोध प्रश्नों तथा अंत के प्रश्नों को हल करने में लगाने चाहिए। शेष समय परामर्श-सत्रों, आडियो और वीडियो कार्यक्रमों के लिए है। हम आशा करते हैं कि आप इस विषय के अध्ययन में आनंद की अनुभूति करेंगे।

हमारी शुभकामनाएं आपके साथ हैं।

खंड 1 : शून्य कोटि नियम और प्रथम नियम

इस पाठ्यक्रम के प्रथम खंड में ऊष्मागतिकी की आधारभूत संकल्पनाओं, शून्यकोटि नियम, ताप मापन और ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम पर चर्चा की गई है। इसमें दी गई कुछ संकल्पनाओं का अध्ययन आप अपने विद्यालय के भौतिकी पाठ्यक्रम में कर चुके हैं। लेकिन इन संकल्पनाओं को इस खंड में शामिल करने का आशय इसे परिपूर्ण करना है। इकाई 1 में हमने इस पाठ्यक्रम में प्रयुक्त होने वाली सभी भौतिक राशियों और आधारभूत संकल्पनाओं की व्याख्या की है। इसके बाद ऊष्मागतिकी के शून्यकोटि नियम पर चर्चा की गई है। इस इकाई में आप ऊष्मागतिकी के अध्ययन में प्रयुक्त गणित भी सीखेंगे।

इकाई 2 में हमने ताप मापन के बारे में चर्चा की है, इसमें आप स्थिर आयतन गैस तापमापी, प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी, ताप-वैद्युत युग्मों और उतापमापी के बारे में विस्तृत अध्ययन करेंगे।

इकाई 3 में हमने ऊष्मा और कार्य की ऊष्मागतिक संकल्पनाओं पर चर्चा की है। इस प्रक्रिया में आप तंत्र की आंतरिक ऊर्जा का भी अध्ययन करेंगे। इसके बाद हमने ऊष्म गतिकी का प्रथम नियम सत्यापित किया है। इकाई 4 में रुद्धोष्म हास दर, ध्वनि संचरण समेत अनेक भौतिक प्रक्रमों के लिए इस नियम के अनुप्रयोगों की चर्चा की है।

हर इकाई की लंबाई अलग-अलग है, इसलिए यह हमारा सुझाव है कि प्रत्येक इकाई पर आपको लगभग निम्नलिखित समय लगाना चाहिए :

इकाई 1	—	5 घंटे
इकाई 2	—	6 घंटे
इकाई 3	—	6 घंटे
इकाई 4	—	5 घंटे

पर आपकी पढ़ाई का वास्तविक समय तो इस बात पर निर्भर करेगा कि पढ़ने में आपका कितना मन लग रहा है और आपकी शैक्षिक पृष्ठभूमि कैसी है। यदि आपने बारहवीं कक्षा हाल ही में पास की है, तो आपको इन इकाइयों में प्रयुक्त गणित काफी सरल लगेगा। परन्तु यदि आपने बारहवीं कक्षा कुछ वर्ष पहले पास की है, तो आपको चाहिए कि आप कैलकुलस को फिर से पढ़कर अपना ज्ञान ताजा कर लें। इसके लिए आप एन सी ई आर टी द्वारा प्रकाशित बारहवीं कक्षा की गणित की पुस्तक का अध्ययन कर सकते हैं। यह पुस्तक आपको अपने अध्ययन केंद्र पर उपलब्ध होगी।

इस पाठ्यक्रम में कुछ संक्षिप्त संकेतों का प्रयोग किया गया है। उदाहरण के लिए, चित्र 2.7 का अर्थ है इकाई 2 का 7वां चित्र और चित्र 1.4 का अर्थ है इकाई 1 का चौथा चित्र। इसी प्रकार भाग 2.7 का अर्थ है इकाई 2 का सातवां भाग और समीकरण 4.6 का अर्थ है इकाई 4 का छठवां समीकरण।

इकाई 1 ऊष्मागतिकी की आधारभूत संकल्पनाएं

इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 1.2 ऊष्मागतिक तंत्र
तंत्रों का वर्गीकरण
परिसीमाओं का वर्गीकरण
- 1.3 तंत्र की ऊष्मागतिक अवस्था और ऊष्मागतिक चर
अविस्तारण्यक और विस्तारण्यक चर
ऊष्मागतिक साम्य
- 1.4 ऊष्मागतिक प्रक्रम
उत्क्रमणीय और अनुक्रमणीय प्रक्रम
स्थैतिककल्प प्रक्रम
सूक्ष्म-आरेख में ऊष्मागतिक प्रक्रम का निरूपण
- 1.5 ऊष्मागतिकी का शून्य कोटि नियम
- 1.6 अवस्था समीकरण
अवस्था-समीकरण से निगमन
- 1.7 सारांश
- 1.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 1.9 हल और उत्तर
- 1.10 शब्दावली

1.1 प्रस्तावना

अपनी रोज़मर्रा की जिंदगी में यह बात आप अवश्य देखते होंगे कि जब पंप से साइकिल के टायर में हवा भरते हैं तो पंप गर्म हो जाता है। इसी प्रकार, जब आप अपने दोनों हाथों को आपस में रगड़ते हैं तो हाथ गर्म हो जाते हैं। इन दोनों उदाहरणों में, पंप अथवा हाथ किसी गर्म वस्तु के सम्पर्क में आकर गर्म नहीं हुए हैं, बल्कि पंप में हवा को संपीड़ित (compress) करने से अथवा घर्षण के विरुद्ध हाथ को रगड़ने से जो यांत्रिक कार्य होता है उसकी वजह से ये गर्म हो जाते हैं। इन उदाहरणों को देखने से यह पता चलता है कि यांत्रिक प्रभाव (mechanical effect) और ऊष्मीय प्रभाव (thermal effect) के बीच कोई न कोई संबंध अवश्य है। विज्ञान की वह शाखा जिसमें यांत्रिक ऊर्जा और ऊष्मीय ऊर्जा के परस्पर संबंध के बारे में अध्ययन किया जाता है, उसे ऊष्मागतिकी (thermodynamics) कहते हैं।

ऊष्मागतिकी का अध्ययन चार आनुभविक (empirical) नियमों पर आधारित है। दूसरे शब्दों में, हम यह मान सकते हैं कि ऊष्मागतिकी एक प्रकार की परिघटनामूलक विज्ञान (phenomenological science) है। चूंकि इससे संबंधित जो भी नियम बनाए गए हैं, वे अनुभव पर आधारित हैं, इसलिए इन नियमों को सिद्ध करने की कोई आवश्यकता नहीं है। इन नियमों का प्रयोग अंतर्दहन इंजन (internal combustion engine), प्रशीतन (refrigeration) तथा वातानुकूलन (air-conditioning) तंत्र, बिजली घरों आदि की अभिकल्पना (design) में किया जाता है। इन नियमों की सहायता से भाप इंजन, वैद्युत शक्ति संयंत्र और मोटर कारों जैसी सभी प्रकार की यांत्रिक युक्तियों की दक्षता (efficiency) ज्ञात की जा सकती है। इन नियमों का प्रयोग जैव रसायन (biochemical) और भूवैज्ञानिक (geological) तंत्रों में ऊर्जा-रूपांतरण का विश्लेषण करने के लिए भी किया जाता है।

इस इकाई में हम उन आधारभूत संकल्पनाओं की चर्चा करेंगे, जिनका प्रयोग ऊष्मागतिकी के अध्ययन में किया जाएगा। यहां हम आपको शून्य कोटि ऊष्मागतिकी नियम (zeroth law of thermodynamics) की सहायता से तापमान की संकल्पना से भी परिचित कराएंगे। इस इकाई के अंत में आप प्रसार गुणांक (coefficient of expansion), संपीड्यता (compressibility), प्रत्यास्थता (elasticity) आदि जैसी राशियों के बीच गणितीय संबंध स्थापित करने के लिए अवस्था समीकरण (equation of state) का प्रयोग करना सीखेंगे।

अगली इकाई में आप ताप-मापन के सिद्धांतों के बारे में अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

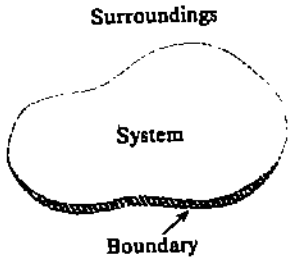
इस इकाई का अध्ययन कर लेने के बाद आप :

विभिन्न ऊष्मागतिक तंत्रों (thermodynamic systems) को उनके परिवेशों (surroundings) और परिसीमाओं (boundaries) सहित पहचान सकेंगे

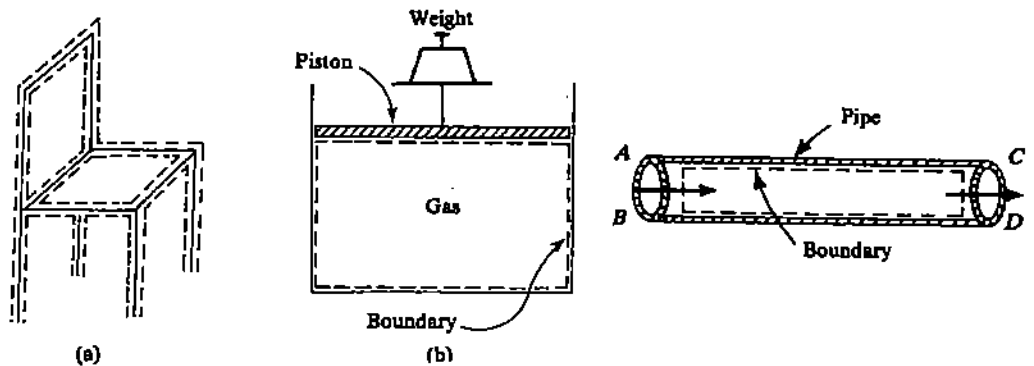
- यह बता सकेंगे कि ऊष्मागतिक चर (thermodynamic variables) क्या होते हैं और विभिन्न तंत्रों के लिए इन चरों को पहचान कर सकेंगे
- तापीय (thermal), यांत्रिक (mechanical) और रासायनिक (chemical) साम्य (equilibrium) की व्याख्या कर सकेंगे
- उत्क्रमणीय (reversible) और अनुत्क्रमणीय (irreversible) प्रक्रमों (process) में भेद कर सकेंगे
- स्थैतिककल्प प्रक्रम (quasi-static process) का महत्व समझ सकेंगे
- विभिन्न प्रकार के ऊष्मागतिक प्रक्रमों को पहचान सकेंगे और उन्हें निरूपित कर सकेंगे
- शून्य कोटि ऊष्मागतिकी नियम की सहायता से ताप को संकल्पना की व्याख्या कर सकेंगे
- तंत्र के अवस्था समीकरण का उपयोग कर ऊष्मागतिकी से संबंधित प्रश्नों को हल कर सकेंगे।

1.2 ऊष्मागतिक तंत्र

जब हम किसी व्यक्ति की जीवनी (biography) पढ़ते हैं तब उस समय हमारा पूरा ध्यान उस व्यक्ति की ओर केन्द्रित हो जाता है। हमारी इच्छा यह जानने की हो जाती है कि उसकी क्या-क्या उपलब्धियां रही हैं; अन्य व्यक्तियों के साथ उसके कैसे संबंध रहे हैं तथा इसी प्रकार की अनेक बातें। पाठक के मन में उस व्यक्ति का एक विशेष स्थान बन जाता है, जिसके इर्द-गिर्द उस व्यक्ति की जीवनी एक कहानी के रूप में विकसित होती जाती है। ठीक इसी प्रकार ऊष्मागतिकी में किसी भी प्रकार के अध्ययन के लिए द्रव्य की कुछ मात्रा अथवा क्षेत्र विशेष को अन्य वस्तुओं से अलग रखा जाता है। इसे हम ऊष्मागतिक तंत्र (thermodynamic system) या केवल तंत्र (system) कहते हैं। इस प्रकार का प्रत्येक तंत्र एक स्वेच्छ (arbitrary) पृष्ठ से घिरा होता है। इस पृष्ठ को तंत्र की परिसीमा (boundary) कहते हैं। परिसीमा वास्तविक अथवा काल्पनिक; विरामावस्था अथवा गति में हो सकती है तथा इसके रूप या आकार में परिवर्तन भी हो सकता है। तंत्र की परिसीमा के बाहर स्थित समस्त क्षेत्र को तंत्र का परिवेश (surroundings) कहा जाता है। सही मायने में तंत्र को छोड़कर अन्य सभी चीजें उस तंत्र का परिवेश होती हैं। परंतु, ऊष्मागतिकी में हम उसको ही तंत्र का प्रभावी परिवेश मानते हैं, जो तंत्र को प्रभावित कर सकता है। इकाई 3 में आप उन विभिन्न विधियों के बारे में अध्ययन करेंगे, जिनके द्वारा परिवेश किसी तंत्र को प्रभावित करता है। ऊष्मागतिकी से सम्बन्धित अध्ययन के दौरान पहले हमें तंत्र, उसकी परिसीमा और परिवेश को पहचानना होता है। इन्हें आरेख के रूप में चित्र 1.1 में दिखाया गया है। आइए अब हम विभिन्न प्रकार की परिसीमाओं वाले तंत्रों के कुछ विशिष्ट उदाहरण दें।



चित्र 1.1 : तंत्र, परिवेश और परिसीमा।



चित्र 1.2 : विभिन्न ऊष्मागतिक तंत्र और उनकी परिसीमाएं : प्रत्येक स्थिति में परिसीमाओं को बिन्दुकित रेखाओं से दिखाया गया है। (क) कुर्सी-निकाय, (ख) सिलिंडर में संपीडित गैस, (ग) पाइप में द्रव का प्रवाह।

कुर्सी-निकाय (चित्र 1.2 क) में परिसीमा वास्तविक और अचल (fixed) है। कुर्सी को छोड़कर अन्य सभी चीजें परिवेश है। सिलिंडर में संपीडित गैस वाले तंत्र (चित्र 1.2 ख) की परिसीमा वास्तविक है और गतिमान है क्योंकि पिस्टन के आंतरिक पृष्ठ को, जो परिसीमा का एक भाग है, गतिमान बनाया जा सकता है। गैस को छोड़कर अन्य सभी चीजें जिनमें पिस्टन और सिलिंडर भी शामिल है, परिवेश है। जैसा कि चित्र 1.2 ग में दिखाया गया है, एक पाइप में प्रवाहित हो रहे द्रव को यदि तंत्र माना जाये तो उसकी परिसीमा काल्पनिक होगी। पाइप का आंतरिक पृष्ठ भी परिसीमा का भाग हो सकता है, क्योंकि यह द्रव के प्रवाह में रुकावट डालता है। परंतु दो सिरों AB और CD पर कोई वास्तविक रुकावट नहीं होती है, इसलिए परिसीमा वास्तविक नहीं होगी। फिर भी, बिन्दुकित रेखा को परिसीमा के रूप में लिया

जा सकता है। इस प्रकार की परिसीमा काल्पनिक होती है। इस काल्पनिक परिसीमा से बाहर स्थित सभी चीजें परिवेश हैं।

तंत्र सरल हो सकता है, जैसे किसी पात्र में भरा पानी या जटिल हो सकता है, जैसे डेनियल सेल, जिसमें Zn और Cu दो इलेक्ट्रोड, तनु H_2SO_4 विद्युत अपघट्य (electrolyte) और $CuSO_4$ विध्रुवक (depolariser) के रूप में होते हैं। तंत्र समांग (homogeneous) अर्थात् रासायनिक संघटन (chemical composition) और भौतिक अवस्थाओं में पूर्णतः एकसमान हो सकता है। किन्तु जब यह शर्त पूर्ण न हो तो तंत्र विषमांग (heterogeneous) कहलाता है। उदाहरण के लिए, सिलिंडर में भरी हवा एक समांगी तंत्र है, क्योंकि हवा में उपस्थित गैसों (N_2 , O_2 , CO_2 आदि) का संघटन प्रत्येक स्थान पर समान होता है, जबकि बीकर में रखे बर्फ और पानी एक ठोस और द्रव का विषमांगी तंत्र कहलाएगा।

ऊष्मागतिकी में, परिवेश के साथ तंत्रों की अन्योन्यक्रिया (interaction) को ध्यान में रख कर तंत्रों का वर्गीकरण करने का काफी महत्व होता है। अब हम इस पर चर्चा करेंगे।

1.2.1 तंत्रों का वर्गीकरण

बंद तंत्र (closed system): बंद तंत्र वह तंत्र है जिसमें नियत मात्रा का द्रव्यमान होता है। इसे नियंत्रण द्रव्यमान (control mass) भी कहा जाता है। इस तंत्र की परिसीमा इस प्रकार की होती है कि इसके द्वारा द्रव्यमान का परिवेश के साथ विनिमय नहीं हो सकता है। परंतु ऊर्जा का विनिमय इस परिसीमा के द्वारा हो सकता है। यह आवश्यक नहीं है कि ऐसे तंत्रों का आयतन निश्चित ही हो (चित्र 1.3)।

उदाहरण के लिए, आइए हम फिर से पिस्टन लगे सिलिंडर (चित्र 1.2 ख) में भरी गैस पर विचार करें। जैसा कि आप जानते हैं, इस उदाहरण में गैस तंत्र है। पिस्टन का आंतरिक सतह तथा सिलिंडर का सतह तंत्र की परिसीमा है। चूंकि इस परिसीमा से द्रव्यमान न तो बाहर निकल सकता है और न ही अंदर आ सकता है इसलिए यह एक बंद तंत्र है। आपने इस बात की ओर अवश्य ध्यान दिया होगा कि ऊर्जा इस परिसीमा से तंत्र के बाहर अथवा अंदर आ सकती है।

खुला तंत्र (open system): खुला तंत्र एक विशिष्ट प्रकार से चुना गया स्थान है, जिसका निश्चित आयतन होता है। इस तंत्र को नियंत्रण आयतन (control volume) भी कहा जाता है। द्रव्यमान और ऊर्जा दोनों ही इसकी परिसीमा से तंत्र के अंदर या बाहर आ-जा सकते हैं (चित्र 1.4)।

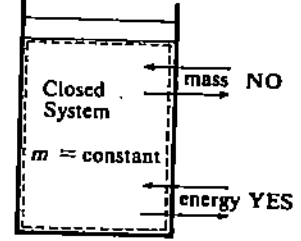
ऐसे तंत्र के एक उदाहरण के रूप में आइए हम वाटर हीटर लें, जिसे चित्र 1.5 में दिखाया गया है। मान लीजिए कि टंकी के पानी को गर्म किया जा रहा है, जिससे कि टंकी से गर्म पानी की निरंतर सप्लाई बनी रहे। चूंकि टंकी से गर्म पानी बाहर निकलता जाएगा और उसके स्थान पर ठंडा पानी टंकी में भरता जाएगा इसलिए निश्चित द्रव्यमान के पानी को तंत्र के रूप में लेना सुविधाजनक नहीं होगा। इसके स्थान पर हम टंकी के आयतन की ओर ध्यान देते हैं, जो कि निश्चित है। तब हम क्रमशः गर्म और ठंडे पानी को नियंत्रण आयतन या खुले तंत्र से बाहर निकलता हुआ या अंदर आता हुआ द्रव्यमान मान सकते हैं।

विलगित तंत्र (isolated system): विलगित तंत्र वह तंत्र है जिसमें परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय नहीं हो सकता। पूर्ण रूप से सील किए गए थर्मस फ्लास्क में रखी हुई वस्तु इस तंत्र का एक उदाहरण है।

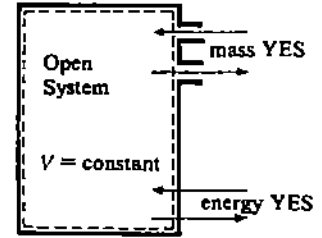
तंत्रों के वर्गीकरण का अध्ययन करने के दौरान क्या आपने इस बात की ओर ध्यान दिया था कि परिसीमा के अभिलक्षण तंत्र की प्रकृति को निर्धारित करने में एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। अतः आइए अब हम विभिन्न प्रकार की परिसीमाओं के बारे में अध्ययन करें।

1.2.2 परिसीमाओं का वर्गीकरण

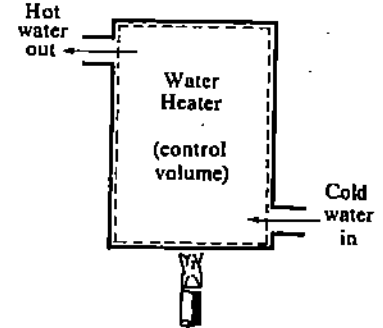
- ऊष्मा-पार्य परिसीमा (diathermal boundary):** यदि परिसीमा ऐसी हो कि तंत्र और उसके परिवेश के बीच ऊष्मा प्रवाहित हो सकती हो तो ऐसी परिसीमा को ऊष्मा-पार्य या तापचालन (thermally conducting) परिसीमा कहते हैं। इस तरह की परिसीमा वाले तंत्र अपने परिवेश के तापीय संपर्क में होते हैं। धातु की बनी चाय की केतली ऊष्मा-पार्य परिसीमा का एक उदाहरण है।
- रूद्धोष्म परिसीमा (adiabatic boundary):** यदि परिसीमा ऐसी हो कि तंत्र और उसके परिवेश के बीच ऊष्मा का प्रवाह न हो सके तो ऐसी परिसीमा को हम रूद्धोष्म परिसीमा कहते हैं तथा तंत्र को ताप विलगित तंत्र कहते हैं। एक आदर्श थर्मस फ्लास्क की दीवारें रूद्धोष्म होती हैं और भरा हुआ थर्मस फ्लास्क ताप विलगित तंत्र का एक उदाहरण है।
- दृढ़ परिसीमा (rigid boundary):** यदि परिसीमा ऐसी हो कि इसे गति न दी जा सके, चाहे उस पर कितना ही अधिक बाह्य बल लगाया गया हो, तो ऐसी परिसीमा को दृढ़ परिसीमा कहते हैं। दृढ़ परिसीमा वाले तंत्र को न तो संपीडित किया जा सकता है और न ही फैलाया (expanded) जा सकता है। सही मायने में कोई पूर्णरूपेण दृढ़ परिसीमा नहीं होती। एक भारी गोल गेंद (जिसका इस्तेमाल "शॉट-पुट" खेल के लिए किया जाता है) की सतह को लगभग दृढ़ परिसीमा का एक उदाहरण माना जा सकता है।



चित्र 1.3 : बंद तंत्र के अभिलक्षण।



चित्र 1.4 : खुले तंत्र के अभिलक्षण।



चित्र 1.5 : एक खुला तंत्र जिसमें एक प्रवेश द्वार और एक निकास द्वार है।

- iv) पारगम्य परिसीमा (permeable boundary) : यदि परिसीमा से द्रव्य का विनिमय हो जाता हो, तो इसे हम पारगम्य परिसीमा कहते हैं।
- v) अर्धपारगम्य परिसीमा (semi-permeable boundary) : यदि परिसीमा ऐसी हो जिसमें से कुछ द्रव्य बाहर निकल जाता हो और कुछ द्रव्य बाहर न निकल पाता हो तो उसे अर्धपारगम्य परिसीमा कहा जाता है। उदाहरण के लिए, गर्म क्वार्ट्ज (quartz) हीलियम को तो अपने में से प्रवाहित होने देती है, किन्तु अन्य सभी गैसों को अपने में से प्रवाहित नहीं होने देती है।

अभी तक आपने जो कुछ भी पढ़ा है, उन पर आधारित अब आप एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 1

- क) i) वास्तविक अचल परिसीमा, ii) वास्तविक चल परिसीमा, तथा iii) काल्पनिक परिसीमा का एक-एक उदाहरण दीजिए (अभी-अभी आपने जो पढ़ा है, उसे छोड़कर)।

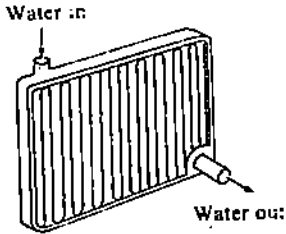
.....

.....

.....

.....

.....



चित्र 1.6 : कार इंजन रेडिएटर।

- ख) कार इंजन रेडिएटर का आरेख चित्र 1.6 में दिखाया गया है। इसे बंद तंत्र माना जा सकता है या खुला तंत्र?

.....

.....

.....

.....

.....

- ग) कमरे के तापमान पर रखे एक सॉफ्ट ड्रिंक के बोतल को ठंडा होने के लिए रेफ्रिजरेटर में रखा गया है। सॉफ्ट ड्रिंक के बोतल को आप बंद तंत्र मानेंगे या खुला तंत्र?

.....

.....

.....

.....

.....

- घ) बाग में गुलाब का पौधा खुला तंत्र का एक उदाहरण है। टिप्पणी कीजिए।

.....

.....

.....

.....

.....

- ङ) i) ऊष्मा-पार्य परिसीमा, तथा ii) पारगम्य परिसीमा से परिवर्द्ध तंत्र की प्रकृति बताइए। (अर्थात् तंत्र खुला है या बंद या फिर विलगित है)

.....

.....

.....

.....

.....

अब आप यह अच्छी तरह से समझ गए हैं कि तंत्र क्या होता है और उसका परिवेश क्या होता है। किसी प्रश्न-विशेष के लिए तंत्र और उसका परिवेश उचित रूप में अवश्य परिभाषित होने चाहिए और परिसीमा ऐसी होनी चाहिए कि वह प्रश्न द्वारा लगाए गए प्रतिबंधों को संतुष्ट कर सकें।

ऊपर दिए गए कथन को एक उदाहरण के द्वारा समझा जा सकता है। मान लीजिए आप एक कमरे में रखे हुए रेफ्रिजरेटर के बारे में यह जानना चाहते हैं कि रेफ्रिजरेटर कैसा काम कर रहा है। यहां रेफ्रिजरेटर एक तंत्र है। रेफ्रिजरेटर की दीवारें परिसीमा है और कमरा इसका परिवेश है। परंतु, यदि हम इसी कमरे के वातानुकूलन जैसे प्रश्न पर विचार करें तो इस स्थिति में कमरा स्वयं एक तंत्र हो जाता है और उसकी दीवारें, छत, दरवाजे खिड़कियां आदि इसकी परिसीमा हो जाती हैं तथा इसके आस-पास के कमरे, बरामदा आदि इसके परिवेश हो जाते हैं।

अब आप ऊष्मागतिक तंत्र, इसके परिवेश और इसकी परिसीमा को पहचानना सीख गए हैं। अध्ययन के लिए एक बार तंत्र चुन लेने के बाद उसे परिशुद्ध संख्यात्मक राशियों के रूप में व्यक्त कर देना चाहिए। उदाहरण के लिए, यांत्रिकी में किसी कण की गति को व्यक्त करने के लिए हमें मुख्यतः कण की स्थिति और उसके वेग का मान ज्ञात होना आवश्यक है। इस संदर्भ में हम कहते हैं कि कण की यांत्रिक अवस्था चर (variables) स्थिति और वेग द्वारा निर्दिष्ट होती है। इसी प्रकार, हम तंत्र की ऊष्मागतिक अवस्था (thermodynamic state) को परिभाषित करते हैं, जिसके बारे में अब आप अध्ययन करेंगे।

1.3 तंत्र की ऊष्मागतिक अवस्था और ऊष्मागतिक चर

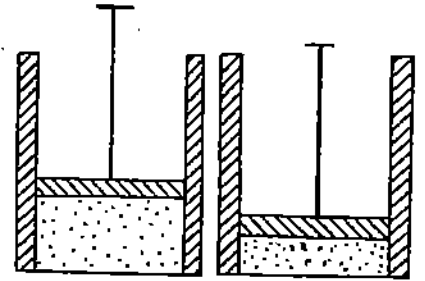
ऊष्मागतिकी में किसी तंत्र को परिभाषित करने के लिए उस तंत्र के दाब, आयतन, तापमान, द्रव्यमान, घनत्व आदि जैसे भौतिक गुणधर्मों को विनिर्दिष्ट (specify) किया जाता है। उदाहरण के लिए, किसी गैस की अवस्था उसके तापमान, दाब और आयतन के मानों से अभिलक्षित होती है। एक तनी हुई तार की अवस्था उसकी लंबाई और उसके तनाव (tension) से अभिलक्षित होती है। इन भौतिक गुणधर्मों या प्राचलों को ऊष्मागतिक चर (thermodynamic variable) कहा जाता है। गुणधर्म का वह मान जो तंत्र की अवस्था को अद्वितीय रूप से परिभाषित (uniquely define) करता है, सदा निश्चित होता है। यह मान तंत्र की उस क्षण की अवस्था पर निर्भर करता है, जिस क्षण गुणधर्म मापा जा रहा हो। उदाहरण के लिए, एक सिलिंडर में रखी गैस के तंत्र के दाब और आयतन निश्चित होते हैं, परंतु चित्र 1.7 क और 1.7 ख में दिखाई गई दो भिन्न अवस्थाओं में इनके मान अलग-अलग होते हैं। अतः तंत्र की अवस्था का अर्थ है तंत्र के उन गुणधर्मों को विनिर्दिष्ट करना जो यह सुनिश्चित करें कि अवस्था अद्वितीय रूप से परिभाषित है।

ऊपर बताए गए गुणधर्मों को अंशांकित युक्तियों (calibrated devices) की सहायता से आप सीधे माप सकते हैं। दूसरे शब्दों में, इन गुणधर्मों को इन्द्रियों द्वारा महसूस किया जा सकता है। इन गुणधर्मों को, जो तंत्र के सकल अभिलक्षण (gross characteristic) को निरूपित करते हैं, स्थूल गुणधर्म (macroscopic properties) कहा जाता है।

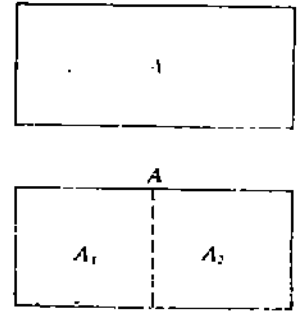
ऊष्मागतिक चर दो प्रकार के होते हैं — अविस्तारत्मक चर (intensive variable) और विस्तारत्मक चर (extensive variable)। आइए अब हम देखें कि इन दोनों में क्या अंतर है।

1.3.1 अविस्तारत्मक और विस्तारत्मक चर

मान लीजिए कोई तंत्र A है, जैसा कि चित्र 1.8 में दिखाया गया है। मान लीजिए इसे समान द्रव्यमान वाले दो भागों A_1 और A_2 में बांट दिया गया है। अब, यदि आप तंत्र A का तापमान मापें और फिर तंत्र A_1 और A_2 के तापमान मापें तो आप देखेंगे कि इसका मान समान रहता है। परंतु तंत्रों A_1 और A_2 का आयतन तंत्र A के आयतन से भिन्न होता है। उन चरों को, जिनका मान तंत्र को आकार में उप-विभाजित (sub-division) या गुणित (multiplication) करने पर भी परिवर्तित नहीं होता है उन्हें अविस्तारत्मक चर (intensive variable) कहा जाता है तथा उन चरों को, जिनके मान में परिवर्तन आ जाता है, विस्तारत्मक चर (extensive variable) कहा जाता है। यहां, दाब और तापमान अविस्तारत्मक चर हैं, जबकि द्रव्यमान और आयतन विस्तारत्मक चर हैं। अविस्तारत्मक चर द्रव्यमान पर निर्भर नहीं करते हैं, जबकि विस्तारत्मक चर द्रव्यमान पर निर्भर करते हैं। नीचे हम विभिन्न प्रकार के तंत्रों की एक सारणी दे रहे हैं। सारणी में यह भी बताया गया है कि किसी तंत्र के लिए अविस्तारत्मक चर कौन-कौन से हैं और विस्तारत्मक चर कौन-कौन से हैं। कुछ जगहें जान-बूझकर खाली छोड़ दी गई हैं, जिन्हें आपको भरना है।



चित्र 1.7 : (क) और (ख) में दाब और आयतन के अलग-अलग मान समान तंत्र की दो अलग-अलग अवस्थाओं को प्रदर्शित करते हैं।



चित्र 1.8 : अविस्तारत्मक चर और विस्तारत्मक चर में अंतर दर्शाने वाला चित्र।

आप जानते हैं कि गैस के दाब का गैस के पात्र की दीवार के प्रति एकक क्षेत्रफल पर अणुओं के संघट्टन से होने वाले संवेग-परिवर्तन (change of momentum) के औसत दर के साथ संबंध स्थापित किया जा सकता है। संवेग का परिवर्तन दर जितना अधिक होगा, दाब उतना ही अधिक होगा। इसी प्रकार, गैस के तापमान का उसके अणुओं की औसत स्थानांतरीय गतिज ऊर्जा (translational kinetic energy) के साथ संबंध स्थापित किया जा

सकता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि तंत्र को उसके परमाणुओं और अणुओं के गुणधर्मों के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है। ये गुणधर्म सीधे गोचर (perceptible) नहीं होते अतः इन्हें सूक्ष्मदर्शी गुणधर्म (microscopic properties) कहा जाता है। जब आप सांख्यिकीय विधियों (statistical methods) द्वारा किसी तंत्र के ऊष्मागतिक व्यवहार का अध्ययन करेंगे तब आपको ऊपर बताए गए तरीके से तंत्र को व्यक्त करना पड़ेगा। आप इसका अध्ययन इसी पाठ्यक्रम के खंड 3 और 4 में करेंगे।

तंत्र	अविस्तारत्मक चर	विस्तारत्मक चर
सिलिंडर में गैस	दाब (p) तापमान (T) घनत्व (ρ)	द्रव्यमान (m) आयतन (V)
अनुचुंबकीय (paramagnetic) ठोस	फ्लक्स घनत्व (B)	चुंबक तीव्रता (M)
तना हुआ तार	तनाव (F)	—
पृष्ठ फिल्म	—	क्षेत्रफल (A)
विद्युत सेल	—	—

बोध प्रश्न 2

क) सारणी 1.1 में खाली स्थान भरिए।

ख) "यदि f और g दो विस्तारत्मक चर हों, तो fg अविस्तारत्मक चर होता है" एक उदाहरण देकर इस कथन की पुष्टि कीजिए।

ग) निम्नलिखित तंत्रों को व्यक्त करने के लिए आवश्यक ऊष्मागतिक चर कौन-कौन से हैं :

- साइकिल पंप के अंदर हवा
- वैद्युत क्षेत्र में रखा हुआ एक परवैद्युत पदार्थ (dielectric substance)

कभी-कभी तंत्र के कुछ गुणधर्मों की जानकारी होने से ही तंत्र की अवस्था को पूर्ण रूप से पहचाना जा सकता है। ऐसा इसलिए है, क्योंकि ज्ञात गुणधर्मों की सहायता से शेष सभी गुणधर्मों के मान मालूम किए जा सकते हैं। उदाहरण के लिए, मान लीजिए हमें एक आदर्श गैस के दाब (p) आयतन (V) और अणुओं की संख्या (n) ज्ञात है। तब हम आदर्श गैस समीकरण :

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

की सहायता से गैस का तापमान (T) मालूम कर सकते हैं। वे समीकरण जो (1.1) के समान हैं, उन्हें अवस्था समीकरण (equation of state) कहा जाता है। जब तंत्र साम्यावस्था में होता है, तब अवस्था-समीकरण तंत्र के विभिन्न चरों जैसे p , V , n और T के मानों के बीच का एक संबंध दर्शाता है। वस्तुतः सही मानों में तंत्र के गुणधर्म तभी परिभाषित होते हैं, जब वह तंत्र साम्यावस्था में होता है। इसको हम ऊष्मागतिक साम्य (thermodynamic equilibrium) कहते हैं। आइए अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करें।

1.3.2 ऊष्मागतिक साम्यावस्था

मान लीजिए एक पात्र में 60°C पर पानी है। यदि पानी से भरे पात्र को यूँ ही छोड़ दिया जाए तो कुछ समय के बाद पानी का तापमान भी वही हो जाएगा, जो कमरे का तापमान है। अर्थात् पात्र का पानी अपने परिवेश के साथ क्रिया (interact) करता है, जिसके फलस्वरूप समय के t पर पानी का तापमान कम होता जाता है। जब इसका तापमान कमरे के तापमान के बराबर हो जाता है अर्थात् जब पानी का तापमान परिवेश के तापमान के बराबर हो जाता है तब इसके तापमान में कोई परिवर्तन नहीं होता। इस अवस्था में हम यह कहते हैं कि पात्र का पानी और परिवेश एक-दूसरे के तापीय साम्य (thermal equilibrium) में हैं।

यदि तंत्र में किसी भी बिन्दु पर दाब या प्रत्यास्थ प्रतिबल (elastic stress) में परिवर्तन हो रहा हो तो तंत्र के कुछ भाग गतिमान हो सकते हैं या फैल सकते हैं या सिकुड़ सकते हैं। अंत में जब फैलना या सिकुड़ना बंद हो जाएगा अर्थात् जब तंत्र पर कोई असंतुलित बल या बल आघूर्ण (torque) कार्य नहीं करेगा तब तंत्र यांत्रिक साम्य (mechanical equilibrium) में आ जाएगा। उदाहरण के लिए, अपने निर्माण के दौरान पृथ्वी पिघली हुई अवस्था में थी। अतः पृथ्वी के अक्षीय घूर्णन (axial rotation) के कारण उस पर लगने वाला अपकेन्द्री बल (centrifugal force) संसंजक बल (cohesive force) से अधिक था। चूंकि अपकेन्द्री बल विषुवत् वृत्त (equator) पर अधिकतम होता है और ध्रुवों (poles) पर निम्नतम हो जाता है, इसलिए यांत्रिक साम्य प्राप्त करने की प्रक्रिया में विषुवत्-वृत्त पर पृथ्वी उभर गई है।

अतः, मान लीजिए तंत्र में ऐसे पदार्थ हैं जिनमें आपस में रासायनिक अभिक्रिया हो सकती है। काफी समय के बाद, जब सभी संभव रासायनिक अभिक्रियाएं पूरी हो जाएंगी, तब इस अवस्था में यह कहा जायेगा कि तंत्र रासायनिक साम्य (chemical equilibrium) में है। दूसरे शब्दों में, पदार्थों का मिश्रण रासायनिक साम्य में होता है, जब मिश्रण में किसी भी प्रकार की रासायनिक अभिक्रिया होने की प्रवृत्ति न हो।

वह तंत्र जो तापीय, यांत्रिक और रासायनिक साम्य में होता है, उसे ऊष्मागतिक साम्य (thermodynamic equilibrium) में कहा जाता है। इस अवस्था में तंत्र के स्थूल गुणधर्मों में परिवर्तन नहीं होता है। अतः आगे जब भी वाक्यांश "तंत्र की अवस्था" आएगा उसका अर्थ होगा साम्यावस्था।

चूंकि आप साम्य के बारे में जानकारी प्राप्त कर चुके हैं, इसलिए अब हम इस बात पर चर्चा करेंगे कि किस प्रकार तंत्र एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाता है।

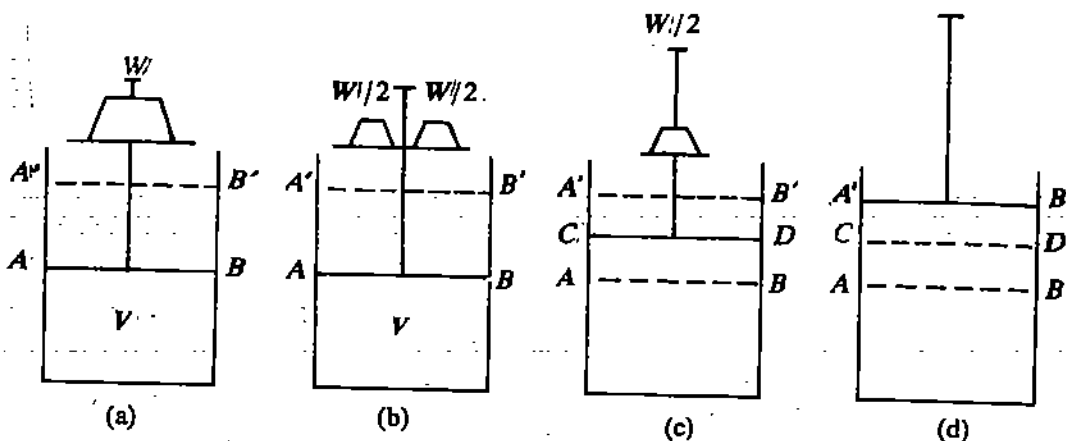
1.4 ऊष्मागतिक प्रक्रम

जब एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाने के दौरान तंत्र के किसी भी ऊष्मागतिक चर के मान में परिवर्तन होता है तो यह कहा जाता है कि तंत्र ऊष्मागतिक प्रक्रम (thermodynamic process) निष्पादित कर रहा है। इस तरह, हम यह पाते हैं कि प्रक्रम किसी तंत्र का एक साम्यावस्था से, जिसे प्रारंभिक अवस्था (initial state) कहा जाता है, दूसरे साम्यावस्था में, जिसे अंतिम अवस्था (final state) कहा जाता है, हुए परिवर्तन को प्रकट करता है। निश्चित दाब पर सिलिंडर में रखी हुई गैस को गर्म करने से उत्पन्न प्रसार एक ऊष्मागतिक प्रक्रम का उदाहरण है। मान लीजिए, एक तार को दो दृढ़ आधारों (rigid supports) के बीच खींचा गया है (चित्र 1.9 क) इस तार में कुछ तनाव है और इसकी कुछ लंबाई है। अब यदि तार को उन्हा किया जाये तो यह सिकुड़ जायेगा। चूंकि तार दो दृढ़ आधारों के बीच स्थित है इसलिए तार सिकुड़ तो नहीं सकता है। अतः तार में तनाव उत्पन्न होगा जो तार को खींचने की चेष्टा करेगा जिससे कि वह अपनी प्रारंभिक लंबाई प्राप्त कर सके (चित्र 1.9 ख)। दूसरे शब्दों में, तार की लंबाई और तनाव में परिवर्तन आ जाएगा और यह कहा जायेगा कि तार ने ऊष्मागतिक प्रक्रम निष्पादित किया है।

आगे की इकाइयों में हमारा उद्देश्य मुख्यतः ऊष्मागतिक प्रक्रमों का विश्लेषण करना है। इसके लिए पहले हम ऊष्मागतिक प्रक्रम को ग्राफीय रूप में प्रस्तुत करना चाहेंगे। मान लीजिए दो चर x और y किसी तंत्र को परिभाषित करते हैं। चित्र 1.10 देखिए। मान लीजिए A प्रारंभिक साम्यावस्था है, जिसे निर्देशांक (x_A, y_A) से निरूपित किया गया है और B अंतिम साम्यावस्था है, जिसे निर्देशांक (x_B, y_B) से निरूपित किया गया है। बिन्दुओं A और B को मिलाइए। ऊष्मागतिक प्रक्रम के इस ग्राफीय निरूपण को पथ (path) कहा जाता है। ध्यान दीजिए कि आप इन दो बिन्दुओं को अनेक विधियों से जोड़ सकते हैं, जैसा कि चित्र 1.10 में दिखाया गया है। परंतु पथ चाहे किसी भी तरह खींचे, आप यह अवश्य चाहेंगे कि बीच वाले बिन्दु भी विशिष्ट निर्देशांकों से परिभाषित हों। अब प्रश्न उठता है कि इससे क्या अर्थ निकलता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि A और B के बीच के सभी चरण (stages) साम्यावस्था में होंगे। परंतु प्रश्न उठता है कि क्या व्यवहार में यह संभव है? इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त करने के लिए पहले हम दो प्रकार के ऊष्मागतिक प्रक्रमों के बारे में पढ़ेंगे।

1.4.1 उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रम

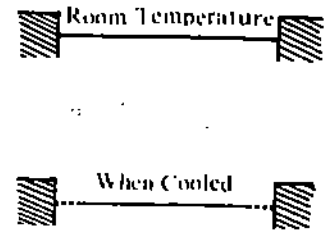
यदि प्रक्रम को बहुत धीमे और नियंत्रित ढंग से निष्पादित किया जाए जिससे कि प्रारंभिक साम्यावस्था और अंतिम साम्यावस्था के बीच की सभी अवस्थाएँ साम्य में हों और यदि आवश्यक हो तो प्रक्रम को इन्हीं साम्यावस्थाओं से गुजरते हुए अंतिम साम्यावस्था से प्रारंभिक साम्यावस्था की ओर निष्पादित किया जा सके तो इस प्रक्रम को उत्क्रमणीय प्रक्रम (reversible process) कहा जाता है। वह प्रक्रम जो इस आवश्यक शर्त का पालन नहीं करते हैं, अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (irreversible process) कहलाता है।



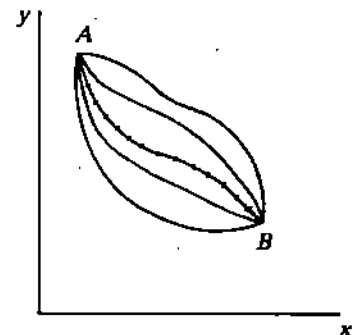
चित्र 1.11 : चित्र यह दर्शाता है कि व्यवहार में उत्क्रमणीय प्रक्रम निष्पादित नहीं हो सकता है। ऐसा प्रक्रम केवल आदर्श रूप में ही हो सकता है।

ऊष्मागतिकी की आधारभूत संकल्पनाएँ

वास्तविकता तो यह है कि तापीय, यांत्रिक और रासायनिक साम्य के अतिरिक्त प्रावस्था साम्य (phase equilibrium) भी शामिल कर लेना चाहिए। किन्तु, यहां इस पर हम विचार नहीं करेंगे। इसके बारे में आपको जानकारी खंड 2 की इकाई 9 में मिलेगी।



चित्र 1.9 : जब तार को उन्हा किया जाता है तो उसमें तनाव उत्पन्न होता है। तब यह कहा जाता है कि तार ने ऊष्मागतिक प्रक्रम निष्पादित किया है।



चित्र 1.10 : A और B साम्यावस्थाओं के बीच होने वाले विभिन्न प्रकार के प्रक्रमों का ग्राफीय निरूपण।

आइए अब हम एक उदाहरण लेकर यह देखें कि व्यवहार में उत्क्रमणीय प्रक्रम का निष्पादन किया जा सकता है या नहीं।

मान लीजिए, गैस से भरे एक सिलिंडर में एक पिस्टन लगा हुआ है (चित्र 1.11 क)। मान लीजिए गैस का आयतन V है। पिस्टन पर रखा गया बाट W ऐसा है कि इसे हटाने पर पिस्टन $A'B'$ की स्थिति पर आ जाता है और गैस का आयतन $2V$ हो जाता है। अब मान लीजिए हम गैस का आयतन बढ़ाकर $2V$ कर देना चाहते हैं। यदि केवल बाट W को हटाकर ऐसा हम कर देते हैं तो प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होगा क्योंकि यह क्रिया शीघ्रता से होती है। (चूँकि बाट W को हटाते ही गैस का आयतन $2V$ हो जाएगा)।

अब, यदि हम बाट W के स्थान पर $W/2$ के दो बराबर-बराबर बाटों को लें (चित्र 1.11 ख) तो स्थिति वही रहती है, जो कि चित्र 1.11 क में दर्शाई गई है। अब इनमें से यदि किसी एक बाट को हटाते हैं तो पिस्टन AB और $A'B'$ स्थिति के मध्य CD स्थिति पर आ जाएगा (चित्र 1.11 ग)। दूसरे बाट को भी हटा देने पर पिस्टन $A'B'$ की स्थिति पर आ जाएगा (चित्र 1.11 घ)। इस तरह हमें प्रारंभिक अवस्था और अंतिम अवस्था के बीच एक मध्यवर्ती साम्यावस्था (जिसे CD से प्रकट किया गया है) प्राप्त हो जाती है।

इसी प्रकार तीन बराबर-बराबर भार $W/3$ वाले बाट लेकर हम दो मध्यवर्ती साम्यावस्थाएं प्राप्त कर सकते हैं। अतः n बराबर-बराबर भार W/n वाले बाट लेकर हम $(n - 1)$ मध्यवर्ती अवस्थाएं प्राप्त कर सकते हैं। परंतु गैस का यह प्रसार उत्क्रमणीय प्रक्रम हो, इसके लिए यह आवश्यक है कि सभी मध्यवर्ती अवस्थाएं साम्यावस्थाएं हों। इसके लिए यह आवश्यक है कि n अनंत हो, जोकि असंभव है। इससे यह ज्ञात होता है कि उत्क्रमणीय प्रक्रम केवल आदर्श रूप में ही हो सकता है तथा व्यवहार में इसे प्राप्त नहीं किया जा सकता।

यह बात ध्यान देने योग्य है कि कोई भी तंत्र अपने अंतिम अवस्था से प्रारंभिक अवस्था में या तो उत्क्रमणीय प्रक्रम अथवा अनुत्क्रमणीय प्रक्रम द्वारा वापस लाया जा सकता है। उत्क्रमणीय प्रक्रम द्वारा तंत्र को प्रारंभिक अवस्था में लाने के दौरान परिवेश में कोई भी परिवर्तन नहीं होता है, किन्तु यदि प्रारंभिक अवस्था अनुत्क्रमणीय प्रक्रम द्वारा प्राप्त होती है तो परिवेश में कुछ परिवर्तन होता है। उदाहरण के रूप में मान लीजिए, लोलक (pendulum) के बाँब (bob) को (चित्र 1.12) स्थिति A से छोड़ा गया है। बाँब बिन्दु B तक जाता है और पुनः A अर्थात् प्रारंभिक स्थिति की ओर लौट आता है। इस क्रिया में बाँब अपनी प्रारंभिक स्थिति पर तो आ जाता है, परंतु इस दौरान परिवेश के तापमान में कुछ अंतर आ जाता है क्योंकि इस क्रिया में वायु का घर्षण बाँब की गति का सदैव विरोध करता है। अतः प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होता है। यदि लोलक को पूर्ण निर्वात (perfect vacuum) में रखा जाए तो वायु के घर्षण का प्रभाव बिल्कुल नहीं होगा और इस तरह परिवेश के तापमान में कोई भी परिवर्तन नहीं होगा। इस स्थिति में प्रक्रम उत्क्रमणीय होता है। परंतु जैसा कि आप जानते हैं कि पूर्ण निर्वात कभी भी प्राप्त नहीं किया जा सकता है। अतः उत्क्रमणीय प्रक्रम केवल एक आदर्श रूप में ही हो सकता है और व्यवहार में इसे कभी भी प्राप्त नहीं किया जा सकता है।

अतः हम यह कह सकते हैं कि सभी प्राकृतिक प्रक्रम (natural process) अनुत्क्रमणीय होते हैं।

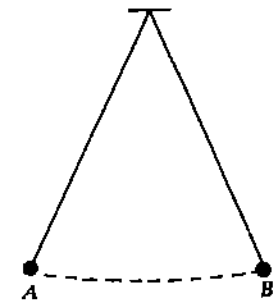
इससे यह अर्थ निकलता है कि ऐसे प्रक्रमों में मध्यवर्ती चरण साम्यावस्था में नहीं होते हैं। अतः ऐसे प्रक्रमों को एक पथ से निरूपित नहीं किया जा सकता। यदि एक पथ से इसे निरूपित नहीं किया जा सकता, तो ऊष्मागतिक दृष्टि से इसका विश्लेषण भी नहीं किया जा सकता है। तब यह महत्वपूर्ण प्रश्न उठता है कि क्या हम प्राकृतिक प्रक्रमों का ऊष्मागतिक दृष्टि से विश्लेषण नहीं कर सकते हैं? इस प्रश्न का उत्तर स्थैतिककल्प (quasi-static) प्रक्रम के विवरण से प्राप्त होता है, जिसका अध्ययन अब हम करेंगे।

1.4.2 स्थैतिककल्प प्रक्रम

यदि प्रक्रम इस तरह निष्पादित किया गया हो कि प्रक्रम के दौरान तंत्र सदैव ऊष्मागतिक साम्यावस्था के अत्यंत समीप होती हो तो ऐसे प्रक्रम को स्थैतिककल्प प्रक्रम (quasi-static process) कहा जाता है। अर्थात् इस प्रक्रम में सभी अवस्थाएं साम्यावस्था के सन्निकट होती हैं। किन्तु, यदि अवस्थाएं साम्यावस्था के अधिक निकट न हों तो प्रक्रम को असन्निकटतः स्थैतिक प्रक्रम (non-quasi-static process) कहते हैं।

मान लीजिए हम एक तंत्र का तापमान T_1 (प्रारंभिक मान) से बढ़ाकर T_2 (अंतिम मान) कर देना चाहते हैं। तंत्र को एक ऊष्मा-पार्य परिसीमा (diathermal boundary) में परिवर्द्ध करके और तंत्र के परिवेश का तापमान T_2 बनाए रखकर तंत्र के तापमान में वृद्धि की जा सकती है। परंतु, यह प्रक्रम स्थैतिककल्प नहीं होगा, क्योंकि तंत्र की परिसीमा के पास के बिन्दुओं के तापमान में आंतरिक बिन्दुओं के तापमान की अपेक्षा अधिक तेजी से वृद्धि होगी। तापमान में स्थैतिककल्प विधि से वृद्धि करने के लिए परिवेश के तापमान को T_1 पर रखा जाता है और तब इस तापमान में काफी धीरे-धीरे वृद्धि करते हैं जिससे कि किसी भी क्षण यह तंत्र के तापमान से किंचित मात्र ही अधिक हो।

वस्तुतः सभी प्राकृतिक प्रक्रम असन्निकटतः स्थैतिककल्प होते हैं, क्योंकि प्रक्रम के दौरान तंत्र के अलग-अलग भागों के दाब, तापमान आदि में सदा ही परिमित (finite) अंतर रहता है। अतः प्राकृतिक प्रक्रमों के विषय में अध्ययन करते समय हम यह मानकर चलते हैं कि प्रक्रम स्थैतिककल्प है। ऐसा करने से प्रक्रम का विश्लेषण करने में सहायता मिल जाती है। ऊपर दिए गए कथन का महत्व आप तभी समझ सकेंगे जब आप वास्तविक घटनाओं से संबंधित प्रश्नों को हल करेंगे।



चित्र 1.12 : जब लोलक का बाँब स्थिति A से स्थिति B तक दोलन करता है और फिर A पर लौट आता है तो वायु के घर्षण के कारण परिवेश के तापमान में कुछ परिवर्तन आ जाता है, जिससे यह पता चलता है कि प्रक्रम अनुत्क्रमणीय है।

अब आप उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों की संकल्पना पर एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 3

क) बताइए कि निम्नलिखित प्रक्रमों में से कौन-सा प्रक्रम उत्क्रमणीय है और कौन-सा अनुत्क्रमणीय?

- एक सिलिंडर में (जिसमें एक घर्षणरहित पिस्टन लगी है) भरी गैस का शीघ्रतापूर्वक संपीडन।
- दूध में चीनी मिलाना।
- एक आदर्श सरल लोलक के दोलन जिसका बाँव एक घर्षणरहित आधार से लटका है।

ख) अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में ऊर्जा का क्षय होता रहता है — एक उदाहरण देकर इस कथन की पुष्टि कीजिए।

अगले उपभाग का अध्ययन करने से पहले आप एक ऐसा कार्यकलाप करने की कोशिश कीजिए, जिससे कि आप स्थैतिककल्प प्रक्रम को अधिक अच्छे तरह से समझ सकें।

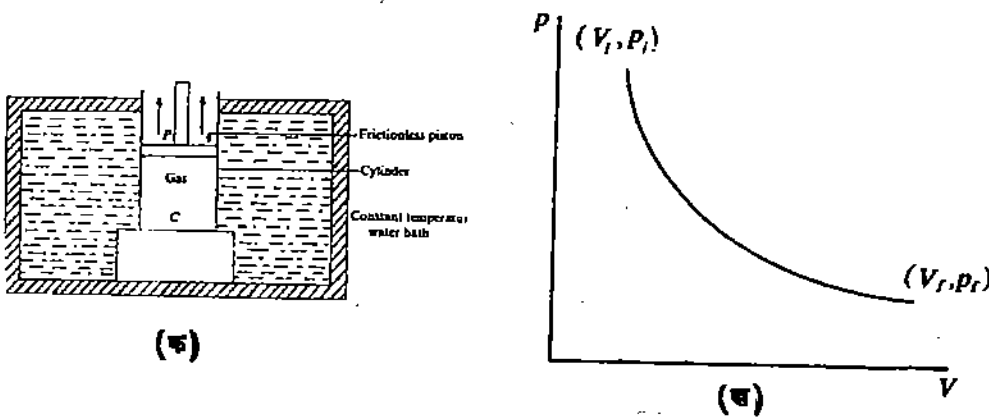
कार्यकलाप : एक घड़ी लीजिए, जिसमें तीन सूइयाँ हों। सेकंड की सूई को चलते हुए देखिए। इसकी गति को मिनट और घंटे की सूई की गति से तुलना कर टिप्पणी कीजिए।

चूंकि आपने स्थैतिककल्प प्रक्रम के बारे में जानकारी प्राप्त कर ली है, इसलिए अब हम वास्तविक प्रक्रम के निरूपण के बारे में चर्चा करेंगे।

1.4.3 सूचक आरेख में ऊष्मागतिक प्रक्रम का निरूपण

आपने यह समझ लिया होगा कि स्थैतिककल्प प्रक्रम के दौरान सभी अवस्थाएँ सन्निकट साम्यावस्थाएँ होती हैं। जैसा कि चित्र 1.10 में दिखाया गया है, इन अवस्थाओं को xy समतल में कई बिन्दुओं से प्रकट किया जा सकता है। जहाँ x और y दो ऊष्मागतिक चर हैं। इन बिन्दुओं से होकर जाने वाला वक्र प्रक्रम का पथ निरूपित करता है। इसे सूचक आरेख (indicator diagram) कहा जाता है। आइए अब हम सूचक आरेख पर वास्तविक प्रक्रम को निरूपित करना सीखें।

ऊष्मा-पार्य दीवारों वाले और घर्षणरहित पिस्टन P लगे सिलिंडर में गैस लीजिए तथा उसे निश्चित तापमान वाले जलाशय (water bath) में डुबोइए, जैसा कि चित्र 1.13 क में दिखाया गया है। मान लीजिए गैस की प्रारंभिक अवस्था (p_i, V_i, T_i) से परिभाषित की गई है। अब हम पिस्टन को धीरे-धीरे बाहर की ओर खींचते हैं, जिससे कि निश्चित तापमान पर गैस का इस तरह से प्रसार हो कि किसी भी क्षण पिस्टन पर बाह्य दाब और गैस दाब में किंचित मात्र अंतर dp रहे। मान लीजिए गैस की अंतिम अवस्था को (p_f, V_f, T_f) से सूचित करते हैं। प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था में जाने के दौरान p और V के अनेक मान प्राप्त होते हैं तथा किन्हीं दो मानों में किंचित मात्र ही अंतर होता है। V को भुज (abscissa) पर और p को कोटि (ordinate) पर लेकर इन विभिन्न मानों को ग्राफ में अंकित कर हमें अपेक्षित निरूपण प्राप्त होता है (चित्र 1.13 ख)।



चित्र 1.13 : (क) निश्चित तापमान पर गैस का प्रसार

(ख) गैस के स्थैतिककल्प समतापी प्रसार का p - V आरेख। इसे सूचक-आरेख भी कहा जाता है।

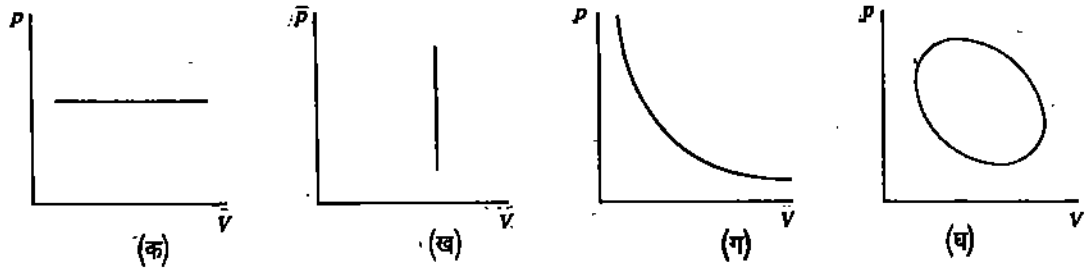
अभी तक हमने प्रक्रमों का वर्गीकरण उनकी निष्पादन की गति के आधार पर किया है। यह देखा गया है कि प्रक्रम के दौरान तंत्र के कुछ गुणधर्म स्थिर रहते हैं अर्थात् तंत्र का कोई एक ऊष्मागतिक चर स्थिर रहता है। इस तथ्य के आधार पर भी प्रक्रमों का वर्गीकरण किया जा सकता है। ऐसे प्रक्रमों को हम उस विशेष गुणधर्म के पहले उपसर्ग "सम" लगाकर प्रकट करते हैं, जो गुणधर्म प्रक्रम के दौरान स्थिर रहती है। उदाहरण के लिए, ऊपर बताए गए प्रक्रम

में गैस का प्रसार निश्चित तापमान पर हुआ है। अतः यह प्रक्रम समतापी (isothermal) है। यदि प्रक्रम स्थिर दाब पर हो रहा हो तो इसे हम समदाबी (isobaric) कहते हैं। स्थिर आयतन पर हो रहे प्रक्रम को सम-आयतनिक या समायतनी (isochoric or isovolumic or isovolümetric) कहते हैं। अवस्था-परिवर्तन (अर्थात् पानी का भाप में या पानी का बर्फ में बदलना) निश्चित तापमान और दाब पर होता है। अतः यह एक समतापी-समदाबी प्रक्रम का उदाहरण है।

यदि तंत्र की रूद्धोष्म परिसीमाएं हों तथा प्रक्रम इस तरह हो रहा हो कि तंत्र परिवेश के बीच कोई ऊष्मा-विनियम न हो रहा हो तो इसे हम रूद्धोष्म प्रक्रम (adiabatic process) कहते हैं। उदाहरण के लिए, अंतर्दहन इंजन (internal combustion engine) के पिस्टन का एक स्ट्रोक लगभग रूद्धोष्म क्रिया को दर्शाता है। वास्तव में यह क्रिया इतनी तीव्र गति से होती है कि इतने कम समय में ऊष्मा न तो तंत्र के अंदर आ सकती है और न ही तंत्र के बाहर निकल सकती है।

जब कोई तंत्र किसी भी पथ द्वारा विभिन्न अवस्थाओं से गुजरता हुआ अपनी प्रारंभिक स्थिति में वापिस आ जाता है तो इस प्रक्रम को चक्रीय प्रक्रम (cyclic process) कहते हैं। सभी प्रकार के ऊष्मा इंजनों (heat engines) और रेफ्रिजरेटोर्स के कार्यकारी पदार्थ (working substance) चक्रीय प्रक्रम ही निष्पादित करते हैं।

नीचे दिए गए (चित्र 1.14) में कुछ प्रक्रमों को p - V आरेखों में निरूपित किया गया है।



चित्र 1.14 : (क) समदाबी (ख) सम आयतनिक (ग) समतापी (घ) चक्रीय।

अब आप प्रक्रमों के निरूपण से संबंधित एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 4

एक आदर्श गैस द्वारा निष्पादित निम्नलिखित प्रक्रमों के लिए V - T और p - T आरेख बनाइए।

- समदाबी प्रसार,
- सम-आयतनिक संपीडन, और
- समतापी संपीडन।

आगे बढ़ने से पहले यह जान लेना ठीक होगा कि ऊष्मागतिकी में तापमान की संकल्पना (concept) किस प्रकार प्रस्तुत हुई। वास्तव में, "तापमान" शब्द का प्रयोग हमने कई बार किया है (चूंकि इस शब्द से आप अच्छी तरह से परिचित हैं) किन्तु इसका आधार ऊष्मागतिकी के एक नियम पर आधारित है। आइए इस नियम के बारे में पढ़ें जिसे शून्य कोटि नियम (zeroth law) कहते हैं।

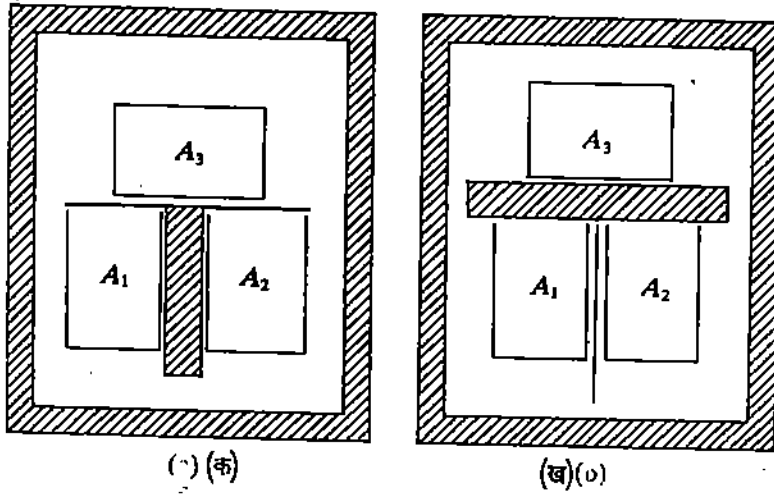
1.5 ऊष्मागतिकी का शून्य कोटि नियम

ऊष्मागतिकी का शून्य कोटि नियम यह है :

"यदि दो तंत्र A_1 और A_2 तीसरे तंत्र A_3 के साथ अलग-अलग तापीय साम्य में हों तो A_1 और A_2 भी एक-दूसरे के साथ तापीय साम्य में होते हैं।"

आइए अब हम इस नियम के बारे में चर्चा करें। इसके लिए चित्र 1.15 क देखिए।

यहां A_1 और A_2 दो तंत्र हैं, जो रूद्धोष्म दीवारों से अलग किए गए हैं। ये दोनों तंत्र, एक तीसरे तंत्र A_3 के तापीय



चित्र 1.15 : ऊष्मागतिकी का शून्यकोटि नियम (चित्र में रूद्धोष्म दीवारों को छाया से और ऊष्मा-पर्य दीवारों को ठोस रेखाओं से दिखाया गया है : (क) A_1 और A_2 अलग-अलग A_3 के तापीय संपर्क में हैं। (ख) A_1 और A_2 एक-दूसरे के तापीय संपर्क में हैं।

संपर्क में हैं। अतः A_1 और A_2 दोनों ही अलग-अलग A_3 के साथ तापीय साम्य में होंगे। अब, यदि A_1 और A_2 को एक-दूसरे के तापीय संपर्क में रखा जाए (चित्र 1.15 ख), तो शून्य कोटि नियम के अनुसार A_1 और A_2 तापीय साम्य में होंगे।

तापीय साम्य वाले सभी वस्तुओं का एक ऐसा गुणधर्म अवश्य होगा जिसका मान सभी वस्तुओं के लिए समान हो। इस गुणधर्म को तापमान कहते हैं। इस तरह, हम यह पाते हैं कि किसी वस्तु का तापमान वह गुणधर्म होता है, जिससे यह पता चलता है कि दो हुई वस्तु अन्य वस्तुओं के साथ तापीय साम्य में है या नहीं। संपर्क में आई दो वस्तुओं की प्रवृत्ति एक उभयनिष्ठ तापमान प्राप्त करने की होती है यह घटना इतनी सामान्य है कि इसकी महत्ता की ओर ध्यान ही नहीं दिया गया है। जब भौतिकीविदों ने इसकी महत्ता और मौलिक प्रकृति को पहचाना तो उन्होंने यह निर्णय लिया कि इसका स्थान भी वही होना चाहिए जोकि अन्य "ऊष्मागतिकी नियम" का है। उस समय तक ऊष्मागतिकी के प्रथम और द्वितीय नियम प्रतिज्ञापित (enunciated) किए जा चुके थे। अतः इन नियमों के ऊपर रखने के लिए इसे शून्य कोटि नियम (zeroth law) का नाम दिया गया।

अब हम चाहेंगे कि आप समीकरण (1.1) को देखें और उसके साथ दिए गए अनुच्छेद को फिर से पढ़ें। आप समीकरण (1.1) से अच्छी तरह से परिचित हैं। क्या इस प्रकार का संबंध किसी अन्य ऊष्मागतिक तंत्र के लिए भी हो सकता है? वस्तुतः शून्य कोटि नियम से गणितीय रूप में यह स्थापित किया जा सकता है कि तंत्र के तापमान और उसके अन्य ऊष्मागतिक चरों के बीच एक संबंध होता है। जैसा कि आप जानते हैं, इस प्रकार के समीकरण को अवस्था समीकरण कहा जाता है। आइए हम इस इकाई को समाप्त करने से पहले अवस्था समीकरण के बारे में कुछ विस्तार से चर्चा कर लें।

1.6 अवस्था समीकरण

तंत्र के तापमान को अन्य किन्हीं दो ऊष्मागतिक प्राचलकों (parameters) के फलन के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। यदि दो प्राचल x और y हों तो तापमान को गणितीय रूप में निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :

$$T = f_1(x, y) \quad (1.2 \text{ क})$$

समीकरण (1.2 क) को हल कर x का मान T और y में व्यक्त किया जा सकता है तथा इसी प्रकार इस समीकरण को y के लिए हल कर उसका मान T और x में व्यक्त किया जा सकता है, अर्थात्,

$$x = f_2(T, y) \quad (1.2 \text{ ख})$$

$$y = f_3(T, x) \quad (1.2 \text{ ग})$$

दूसरे शब्दों में, समीकरण (1.2 क, ख तथा ग) को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है :

$$f(x, y, T) = 0 \quad (1.3)$$

समीकरण (1.3) प्राचलिक (parametric) है, क्योंकि f का सही मान ज्ञात नहीं है। किंतु समीकरण (1.1), जोकि एक आदर्श गैस का अवस्था समीकरण (equation of state) है, एक यथार्थ (exact) समीकरण है। इसी तरह के अवस्था समीकरण वास्तविक गैस या किसी अन्य तंत्र के लिए भी अवश्य होंगे। यहां हम इन समीकरणों

को प्राप्त करने की विधि पर चर्चा नहीं करेंगे, अपितु कुछ तंत्रों के लिए उनके अवस्था समीकरणों को सारणी 1.2 में प्रस्तुत करेंगे।

सारणी 1.2

तंत्र (चर)	अवस्था समीकरण	
	प्राचलिक	यथार्थ
आदर्श गैस (p, V, T)	$f(p, V, T) = 0$	$pV = RT$ जहाँ R सार्वत्रिक गैस नियतांक है।
वास्तविक गैस (p, V, T)	$f(p, V, T) = 0$	$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ जहाँ a तथा b नियतांक हैं।
अनुचुम्बकीय ठोस (M, B, T)	$f(M, B, T) = 0$	$M = C \frac{B}{T}$ जहाँ M चुम्बकन तीव्रता तथा B चुम्बकीय क्षेत्र (जिसमें ठोस पदार्थ रखा गया है) का फ्लक्स-घनत्व है। C एक नियतांक है।
तनित तार (L, F, T)	$f(L, F, T) = 0$	$L = L_0 [1 + pF + q(T - T_0)]$ यहाँ T तथा T_0 तापक्रम पर तार की लंबाई, क्रमशः L तथा L_0 है। F तार का तनाव है तथा p और q नियतांक हैं।

अवस्था समीकरण के प्राचलिक रूप (parametric form) का उपयोग पदार्थ के तापीय प्रसार गुणांक (coefficient of thermal expansion), प्रत्यास्थता (elasticity), संपीड्यता (compressibility), आदि जैसे कुछ अभिलक्षणों का अध्ययन करने में किया जा सकता है। इस तरह का अध्ययन अब हम नीचे दिए गए उपभाग में करेंगे। इस प्रकार के अध्ययन के पश्चात् आप उन ऊष्मागतिक संबंधों का विवेचन अच्छी तरह से कर सकेंगे जिसमें आंशिक अवकलजों (partial derivatives) का प्रयोग हो रहा हो। इस प्रकार के अनेक संबंध इस पाठ्यक्रम में विशेष रूप से खंड 2 में आपको देखने को मिलेंगे।

1.6.1 अवस्था समीकरण से निगमन

अवस्था समीकरण की सहायता से कई प्रकार के अभिलक्षणों का अध्ययन करने से पहले आपको आंशिक अवकलन की थोड़ी बहुत जानकारी होनी आवश्यक है। आप देखेंगे कि आंशिक अवकलन साधारण अवकलन की संकल्पना का ही एक रूप है। इस प्रकार के अवकलन तब किए जाते हैं, जब कोई राशि एक से अधिक चरों का फलन होती है तथा किसी एक चर में हुए लघु परिवर्तन से उस राशि में हुए परिवर्तन को ज्ञात करना होता है। उदाहरण के लिए, किसी गैसीय तंत्र का तापमान, गैस के दाब और आयतन का फलन होता है। मान लीजिए सम-आयतनिक (isochoric) अवस्था में (जबकि आयतन स्थिर रहे) दाब में हुए परिवर्तन के कारण तापमान में हुए परिवर्तन का मान प्राप्त करना चाहते हैं तो हम नियत V पर p के सापेक्ष T का आंशिक अवकलज, जिसे $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$ से प्रकट करते हैं, प्राप्त करेंगे। इसी प्रकार, मान लीजिए समदाबी (isobaric) अवस्था में (जबकि दाब स्थिर रहे) यदि आयतन में लघु परिवर्तन हो तो इस स्थिति में नियत p पर V के सापेक्ष T का आंशिक अवकलन, जिसे $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ से प्रकट करते हैं, प्राप्त कर तापमान के मान में हुए परिवर्तन को ज्ञात करते हैं। इस बात की ओर अवश्य ध्यान दीजिए कि जहाँ साधारण अवकलन में हम प्रतीक “ d ” का प्रयोग करते हैं, वहीं आंशिक अवकलन में प्रतीक “ ∂ ” (इसे “डेल” कहते हैं) का प्रयोग करते हैं। अब हम किन्हीं तीन चरों से संबंधित आंशिक अवकलजों के बीच गणितीय संबंध प्राप्त करेंगे। ये संबंध अवस्था समीकरण से संबद्ध निगमन (deduction) करने में काफी उपयोगी सिद्ध होंगे।

मान लीजिए z किन्हीं दो चरों : x और y का फलन है :

$$z = z(x, y) \quad (1.4)$$

तब, सम्पूर्ण अवकल dz को निम्न रूप में व्यक्त किया जा सकता है

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.5)$$

समीकरण (1.5) x और y (जिन पर कि z निर्भर करता है) में हुए परिवर्तन के कारण z में हुए कुल परिवर्तन को

उपरोक्त गणितीय संबंध यह दर्शाता है कि किसी भी आंशिक अवकलज को उसके प्रतिलोम अवकलज (inverted derivative) के व्युत्क्रम (reciprocal) के रूप में लिखा जा सकता है; ध्यान रहे कि नियत रहने वाली राशि समान हो। एक अन्य गणितीय संबंध भी है जिसे आप नीचे दिये गये बोध प्रश्न को हल कर प्राप्त करेंगे।

बोध प्रश्न 5

क) समीकरण (1.7) में प्रतिबंध $dv = 0$ $dT \neq 0$ लागू करके यह सिद्ध कीजिए कि

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad (1.9)$$

ख) i) अनुचुंबकीय टोस

ii) खींचे हुए तार के लिए समीकरण (1.9) के संगत समीकरण लिखिए।

अब हम देखेंगे कि समीकरण (1.8) और (1.9) को किस प्रकार उपयोग में लाया जा सकता है। इसके लिए पहले हम आंशिक अवकलज की भाषा में प्रसरणीयता (expansivity) β (या आयतन प्रसार का समदाबी गुणांक) तथा आयतन प्रत्यास्थता गुणांक (bulk modulus) E_T (या समतापी प्रत्यास्थता) को निम्नलिखित रूप में परिभाषित करेंगे:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.10)$$

$$\text{और} \quad E_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (1.11)$$

इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि सभी ज्ञात तंत्रों में आयतन में वृद्धि होने पर दाब में कमी आ जाती है। अतः $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ ऋणात्मक होता है। इसीलिए समीकरण (1.11) में ऋण चिह्न लगा दिया गया है, जिससे

कि E_T का मान घनात्मक प्राप्त हो।

समीकरण (1.10) और (1.11) से:

$$\beta E_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\text{या} \quad \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = - \frac{1}{\beta E_T}$$

$$\text{या} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = - \frac{1}{\beta E_T}$$

समीकरण (1.9) का प्रयोग करने पर हमें यह प्राप्त होता है:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta E_T$$

दाब में हुए अत्यणु परिवर्तन (infinitesimal change) को भौतिक राशियों β और E_T के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। जैसे:

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

$$\text{या} \quad dp = \beta E_T dT - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

नियत आयतन पर, $dp = \beta E_T dT$

जब नियत आयतन पर, तापमान में परिमित और लघु परिवर्तन होता है तो β और E_T को नियत समझा जा सकता है। अतः तापमान में परिमित परिवर्तन, ΔT , होने पर दाब में हुए परिमित परिवर्तन, Δp को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\Delta p = \beta E_T \Delta T \quad (1.12)$$

आइए अब समीकरण (1.12) को अच्छी तरह से समझने के लिए आंकिक उदाहरण लें।

उदाहरण 1: तांबे के एक टुकड़े का तापमान 400 K से बढ़कर 410 K हो गया है। दाब में कितना परिवर्तन किया जाए कि इसका आयतन नियत बना रहे? यहाँ यह दिया हुआ है कि $\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ और $E_T = 1.3 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ ।

हल: समीकरण (1.12) में $\Delta T = 10 \text{ K}$

इसलिए $\Delta p = (5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})(1.3 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2})(10 \text{ K})$

$$\text{या} \quad \Delta p = 6.5 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$$

इस इकाई को समाप्त करने से पहले आप आंशिक अवकलज से संबंधित एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

समीकरण (1.10) और (1.11) से :

$$\beta E_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

या
$$\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = - \frac{1}{\beta E_T}$$

या
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{\beta E_T}$$

समीकरण (1.9) का प्रयोग करने पर हमें यह प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \beta E_T$$

दाब में हुए अत्यणु परिवर्तन (infinitesimal change) को भौतिक राशियों β और E_T के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। जैसे :

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

या
$$dp = \beta E_T dT - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

नियत आयतन पर, $dp = \beta E_T dT$

जब नियत आयतन पर, तापमान में परिमित और लघु परिवर्तन होता है तो β और E_T को नियत समझा जा सकता है। अतः तापमान में परिमित परिवर्तन, ΔT , होने पर दाब में हुए परिमित परिवर्तन, Δp को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\Delta p = \beta E_T \Delta T \quad (1.12)$$

आइए अब समीकरण (1.12) को अच्छी तरह से समझने के लिए आंकिक उदाहरण लें।

उदाहरण 1 : तांबे के एक टुकड़े का तापमान 400 K से बढ़कर 410 K हो गया है। दाब में कितना परिवर्तन किया जाए कि इसका आयतन नियत बना रहे? यहाँ यह दिया हुआ है कि $\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ और $E_T = 1.3 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ ।

हल : समीकरण (1.12) में $\Delta T = 10 \text{ K}$

इसलिए $\Delta p = (5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}) (1.3 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}) (10 \text{ K})$

या $\Delta p = 6.5 \times 10^7 \text{ Nm}^{-2}$

इस इकाई को समाप्त करने से पहले आप आंशिक अवकलज से संबंधित एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 6

क) समतापी संपीड्यता, κ समतापी प्रत्यास्थता का व्युत्क्रम है। अब, यदि p , पदार्थ का घनत्व हो तो दिखाइए कि :

$$(i) \kappa = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \quad (ii) \beta = - \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p$$

ख) दिखाइए कि एक आदर्श गैस के लिए $\kappa = \frac{1}{p}$, $\beta = \frac{1}{T}$

ग) सिद्ध कीजिए कि p , V , T तंत्र के लिए $\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dp$

इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है, उसका संक्षिप्त विवरण हम यहाँ दे रहे हैं।

1.7 सारांश

- किसी भी क्षेत्र विशेष जिसके बारे में अध्ययन किया जा रहा हो, उसे तंत्र कहते हैं तथा इसके आसपास की अन्य

सभी वस्तुओं को इसका परिवेश कहते हैं। तंत्र को परिवर्द्ध करने वाले खेच्छ पृष्ठ को परिसीमा कहते हैं।

- तंत्र की ऊष्मागतिक अवस्था उसके उन गुणधर्मों से विनिर्दिष्ट होती है, जो इसे अद्वितीय रूप में परिभाषित करते हैं।
- तंत्र के ऊपर बताने गए गुणधर्मों को निर्धारित करने वाली स्थूल राशियों (macroscopic properties) को ऊष्मागतिक चर कहा जाता है।
- ऊष्मागतिक चर, तंत्र के द्रव्यमान पर निर्भर करते हैं या नहीं इसके अनुसार इन्हें विस्तारत्मक चर या अविस्तारत्मक चर कहा जाता है।
- ऊष्मागतिक साम्यावस्था में तंत्र के चरों को गणितीय संबंध, जिसे तंत्र का अवस्था समीकरण कहा जाता है, के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।
- यदि समय के साथ तंत्र की अवस्था में किसी भी प्रकार का (तापीय, यांत्रिक और रासायनिक) परिवर्तन न होता हो तो तंत्र को ऊष्मागतिक साम्यावस्था में कहा जाता है।
- जब तंत्र के किसी भी गुणधर्म में परिवर्तन होता है, तो तंत्र की अवस्था में परिवर्तन होता है और तब यह कहा जाता है कि तंत्र ने एक प्रक्रम निष्पादित किया है।
- उत्क्रमणीय प्रक्रम वह प्रक्रम है, जिसके पूर्ण होने पर तंत्र और उसका स्थानिक परिवेश, दोनों ही अपनी मूल अवस्था में लौट आते हैं। इस प्रक्रिया में शेष समष्टि अप्रभावित रहती है। वह प्रक्रम जो इस आवश्यक शर्त का पालन नहीं करता है, अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है।
- यदि प्रक्रम इस तरह निष्पादित किया जा रहा हो कि प्रक्रम के दौरान तंत्र सदैव ऊष्मागतिक साम्यावस्था के अत्यंत समीप होती हो तो ऐसे प्रक्रम को स्थैतिककल्प प्रक्रम कहा जाता है।

● ऊष्मागतिकी का शून्य कोटि नियम यह है : यदि तंत्र A_1 और A_2 अलग-अलग तंत्र A_3 के साथ तापीय साम्य में हो तो A_1 और A_2 भी परस्पर एक-दूसरे के साथ तापीय साम्य में होते हैं।

● तापीय साम्य में स्थित सभी तंत्र के तापमान समान होते हैं।

● किसी भी गैस तंत्र का व्यापक अवस्था समीकरण यह होता है :

$$f(p, V, T) = 0$$

यहां f दाब p , आयतन V और परम तापमान T का एकमानी (single-valued) फलन है।

● यदि $z = z(x, y)$ तो सम्पूर्ण अवकल dz को निम्न रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

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

इससे दो प्रमुख गणितीय सम्बन्ध को स्थापित किया जा सकता है।

$$(i) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{(\partial x / \partial z)_y} \quad (ii) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right) = -1$$

● आंशिक अवकलज की भाषा में आयतन-प्रसार का समदावी गुणांक (β), समतापी प्रत्यास्थता (E_T) और समतापी संपीड्यता (κ) इस रूप में परिभाषित होते हैं :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$E_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

1.8 अंत में कुछ प्रश्न

1. क) क्या 200 अणु वाले तंत्र को ऊष्मागतिक तंत्र कहा जा सकता है? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

- ख) सिद्ध कीजिए कि किसी भी विस्तारत्मक चर का विशिष्ट मान एक अविस्तारत्मक गुणधर्म होता है। (संकेत: किसी भी चर का विशिष्ट मान उस चर के प्रति इकाई द्रव्यमान के मान के बराबर होता है।)
- ग) एक स्थान पर, जहाँ $g = 9.80 \text{ ms}^{-2}$, दाब = 1 bar तथा तापमान 0°C पर 2m^3 पारे (Hg) का भार $2.67 \times 10^5 \text{ N}$ है। इस तंत्र के लिए दो विस्तारत्मक चर तथा पांच अविस्तारत्मक चर बताइये।
2. निम्नलिखित कथनों पर विचार कीजिए :
- किसी पदार्थ का आपेक्षिक घनत्व एक अविस्तारत्मक गुणधर्म होता है, परंतु घनत्व विस्तारत्मक गुणधर्म होता है।
 - उत्क्रमणीय प्रक्रम केवल एक आदर्श रूप है और सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं।
 - विलगित तंत्र अनिवार्यतः रूद्धोष्म होता है।
- निम्नलिखित में से अपना विकल्प बताइए :
- यदि केवल (i) और (ii) सही हो
 - यदि केवल (ii) और (iii) सही हो
 - यदि केवल (i) और (iii) सही हो
 - यदि सभी कथन सही हों।
3. थार-रेगिस्तान में, जहाँ दिन और रात के तापमान में 25 K का अंतर रहता है, प्रसार जोड़ों के बिना रेल की पटरी बिछायी गई है। पटरी का अनुप्रस्थ क्षेत्रफल $3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ है। इसके पदार्थ का यंग-प्रत्यास्थता गुणांक $Y = 2 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ है और इसका रेखिक प्रसार गुणांक $\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ है। (क) यदि पटरी को लंबाई नियत रखी जाए तो रात और दिन में पटरियों के तनाव में कितना अंतर होगा? (ख) यदि पटरी 15 किलोमीटर लंबी हो और वह फैलने के लिए मुक्त हो तो दिन और रात में उसकी लंबाई में कितना परिवर्तन होगा?

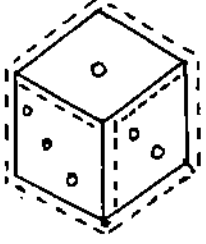
संकेत : $f(L, F, T) = 0$, $Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$ और $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$ जहाँ L लंबाई, F तनाव तथा T तापमान को प्रदर्शित करता है।

1.9 हल और उत्तर

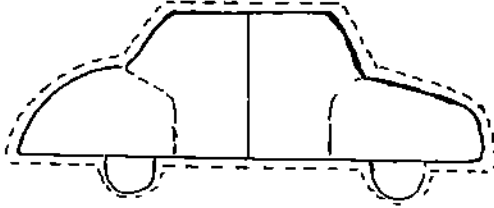
बोध प्रश्न

- क) (i) पासा (चित्र 1.16 क) (ii) कार (चित्र 1.16 ख) क्योंकि इसके दरवाजे, बोनट (bonnet) और डिक्की (dickey) खोले जा सकते हैं। (iii) चिमनी से निकलता हुआ धुआं (चित्र 1.16 ग)
 - तंत्र का आयतन नियत है। अतः यह एक खुला तंत्र है।
 - इस तंत्र का द्रव्यमान नियत है, अतः यह एक बंद तंत्र है।
 - जब हम बाग में एक गुलाब का पौधा लेते हैं तो यह पौधा तंत्र है तथा अन्य पौधे, मिट्टी और वायुमंडल इसके परिवेश हैं। दिन में यह पौधा सूर्य के प्रकाश से ऊर्जा लेता है और वायुमंडल से कार्बन डाइऑक्साइड (द्रव्य) लेता है तथा ऑक्सीजन निष्कासित करता है। पौधा अपने पोषण के लिए मिट्टी से भी पोषण पदार्थ लेता है। इस तरह, ऊर्जा और द्रव्य, दोनों का विनिमय होता है। अतः बाग में एक गुलाब का पौधा खुला तंत्र है।
- ड) (i) बंद (ii) खुला
- क) अविस्तारत्मक : पृष्ठ-तनाव (s), वि.वा.व. (E)
विस्तारत्मक : लंबाई (L), आवेश (q)
- मान लीजिए f पदार्थ का द्रव्यमान है और g उसका आयतन है, तो f/g उसका घनत्व होता है।
- दाब, आयतन, तापमान, द्रव्यमान और घनत्व
 - ध्रुवीकरण की तीव्रता (intensity of polarisation), विद्युत क्षेत्र, तीव्रता और तापमान।
- क) (i) एवं (ii) अनुत्क्रमणीय है, तथा (iii) उत्क्रमणीय है।
 - आइए हम सिलिंडर में रखे गैस के प्रसार पर विचार करें।

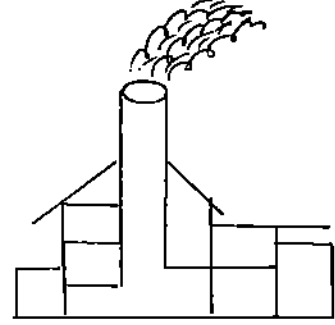
मान लीजिए सिलिंडर में लगे पिस्टन को खींचकर गैस को प्रसारित किया जा रहा है। यदि पिस्टन और सिलिंडर की भीतरी दीवार के बीच घर्षण है तो निश्चय ही प्रक्रम अनुक्रमणीय होगा। इस स्थिति में पिस्टन के खींचने से प्राप्त हुई यांत्रिक ऊर्जा का कुछ भाग पिस्टन और सिलिंडर की दीवारों को गर्म करने में चला जाता है। इससे यह पता चलता है कि अनुक्रमणीय प्रक्रम के दौरान ऊर्जा का क्षय होता है।



(क)



(ख)



(ग)

चित्र 1.16 : बोध प्रश्न (क) के उत्तर से संबंधित आरेख। प्रत्येक स्थिति में परिसीमा को बिन्दुंकित रेखा, द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

$$\text{कार्यकलाप : सेकंड की सुई की कोणीय चाल} = \frac{2\pi}{60} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

$$= \frac{\pi}{30} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1} = 3.3\pi \times 10^{-2} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

$$\text{मिनट की सुई की कोणीय चाल} = \frac{2\pi}{60 \times 60} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

$$= \frac{\pi}{1800} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1} = 5.5\pi \times 10^{-4} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

$$\text{घंटे की सुई की कोणीय चाल} = \frac{2\pi}{12 \times 60 \times 60} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

$$= \frac{\pi}{21600} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1} = 4.6\pi \times 10^{-5} \text{ रेडियन (सेकंड)}^{-1}$$

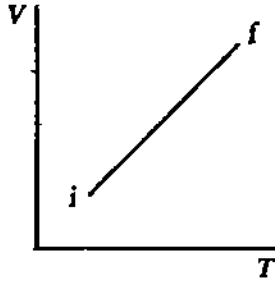
सेकंड की सुई को चलता हुआ देखा जा सकता है। मिनट की सुई और घंटे की सुई की कोणीय चाल कम होती है, इसलिए इनको चलता हुआ नहीं देखा जा सकता है। अतः इनकी गति स्थैतिककल्प है।

5. चित्र 1.7 देखिए। यहां i और f क्रमशः प्रारंभिक और अंतिम अवस्था को प्रकट करते हैं। ध्यान दीजिए कि $V - T$ आरेख के चित्र (i) में सरल रेखा का बाहर निकलता हुआ (extrapolated) भाग मूल बिन्दु से होकर जाएगा, क्योंकि $V/T =$ अचर है। $p - T$ आरेख के चित्र (ii) की स्थिति भी इसी प्रकार की होगी।

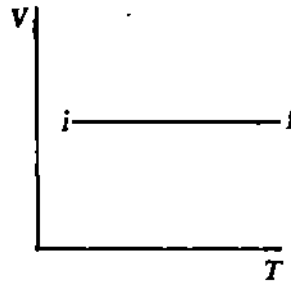
6. क) समीकरण (1.7) में $dV = 0$ और $dT \neq 0$ रखने पर हमें यह प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

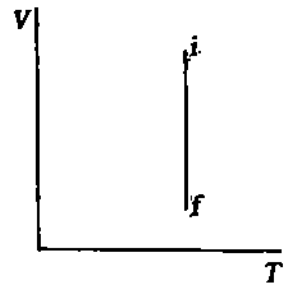
V-T Diagrams



(i)

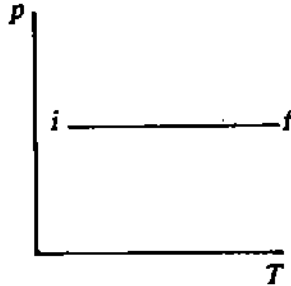


(ii)

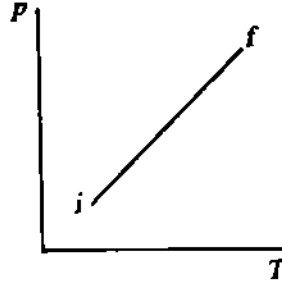


(iii)

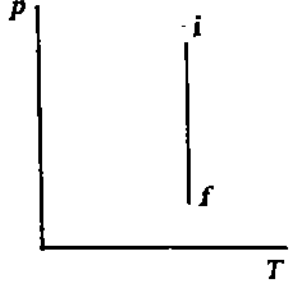
p-T Diagrams



(i)



(ii)



(iii)

चित्र 1.17

अथवा, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

अब, क्योंकि $\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ इसलिए

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$$

इस गणितीय संबंध का उपयोग किसी अवकलज को कई अन्य अवकलनों के गुणनफल के रूप में लिखने के लिए होता है। इस संबंध को लिखने का आसान तरीका यह है कि किसी भी अवकलज को लिखने के पश्चात् चरों के चक्रीय क्रमानुसार अन्य अवकलजों को लिखते जायें।

ख) (i) $\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_B = -1$

(ii) $\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_F = -1$

7. क) (i) हम जानते हैं कि घनत्व = $\frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{आयतन}}$, अर्थात् $\rho = \frac{m}{V}$

$\therefore \rho V = m$

अवकलन करने पर, $d(\rho V) = 0$ (क्योंकि m एक अचर है)

अथवा $\rho dV + V d\rho = 0$

अथवा $-\frac{dV}{V} = \frac{d\rho}{\rho}$

अथवा $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$

चूँकि $E_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

$$\text{अतः } \frac{1}{E_T} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{अथवा } \kappa = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T$$

$$(ii) \text{ यहां, } -\frac{dV}{V} = \frac{dp}{p}$$

$$\text{या } \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{या } \beta = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p$$

ख) एक आदर्श गैस के लिए, $pV = nRT$

$$\text{या } V = \frac{nRT}{p}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$\text{अब } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{nRT}{Vp^2} = \frac{pV}{Vp^2} = \frac{1}{p}$$

$$\text{और } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

ग) समीकरण (1.6 क) से हम यह जानते हैं कि

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\text{चूंकि } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ और } \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa V \text{ और } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta V$$

$$\text{अतः } dV = -\kappa V dp + \beta V dT$$

$$\text{या } \frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dp$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. क) नहीं, क्योंकि ऊष्मागतिक तंत्र इतना बड़ा होना चाहिए कि इसे एक सतत संग्रह माना जा सके। 200 अणुओं वाला तंत्र इस प्रतिबंध को पूरा नहीं करता है।

ख) परिभाषा के अनुसार, विस्तारत्मक चर जैसे, ऊर्जा E , द्रव्यमान पर निर्भर करती है, जिससे कि इसे $E \propto m$ या

$$E = km$$

के रूप में लिखा जा सकता है, यहां k आनुपातिकता नियतांक है। E का विशिष्ट मान होगा $\frac{E}{m}$ जो कि k के बराबर है। k द्रव्यमान पर निर्भर नहीं करता है। अतः विस्तारत्मक चर का विशिष्ट मान एक अविस्तारत्मक गुणधर्म है।

ग) विस्तारत्मक चर : आयतन = 2 m^3 तथा द्रव्यमान = $\frac{2.67 \times 10^5}{9.80} = 2.72 \times 10^4 \text{ kg}$

अविस्तारत्मक चर : तापमान = 0°C , दाब = 1 bar, गुरुत्वीय त्वरण = 9.80 ms^{-2} ,

$$\text{घनत्व} = \frac{2.72 \times 10^4}{2} = 1.36 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\text{आपेक्षिक आयतन} = \frac{2}{2.72 \times 10^4} = 7.35 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

(प्रति इकाई द्रव्यमान के आयतन को विशिष्ट आयतन कहते हैं।)

2. (क)

3. क) चूंकि $f(L, F, T) = 0$ इसलिए समीकरण (1.9) से

$$\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_F = -1$$

$$\text{अतः} \frac{L}{YA} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \frac{1}{\alpha L} = -1$$

$$\text{या} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -YA\alpha$$

इसलिए, यदि पटरी की लंबाई नियत रखी जाए, तो तापमान में परिवर्तन, ΔT के संगत तनाव में परिवर्तन, ΔF , को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\Delta F = -YA \alpha \Delta T$$

यहां ΔT ऋणात्मक होगा यदि तापमान में परिवर्तन दिन से रात में हो रहा हो। अतः

$$\Delta F = (2 \times 10^{11} \text{ N m}^{-2}) (3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2) (9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}) (25 \text{ K}) \text{ अथवा} \\ \Delta F = 1.44 \times 10^5 \text{ N.}$$

जब तापमान दिन से रात का होता है तो रेल की पटरी संकुचित हो जाती है। किन्तु रेल की पटरी संकुचित तो हो नहीं सकती क्योंकि उसकी लंबाई नियत है। अतः एक तनाव बल उत्पन्न होता है जो पटरी का प्रसार कर उसको अपनी प्रारम्भिक लंबाई के बराबर लाने की चेष्टा करता है। इस तरह ΔF का मान धनात्मक हुआ।

ख) $f(L, F, T) = 0$

अथवा $L = L(F, T)$

$$\therefore dL = \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T dF + \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F dT$$

उपरोक्त समीकरण में $dF = 0$ (क्योंकि रेल की पटरी में प्रसार हो सकता है) तथा $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$

रखने पर, तापमान में परिवर्तन ΔT के संगत लंबाई में परिवर्तन ΔL को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta L = \alpha L \Delta T.$$

यदि हम दिन से रात्रि के दौरान तापमान में हुए परिवर्तन को लें तो $\Delta T = -25 \text{ K}$

अतः $\Delta L = (8 \times 10^{-6} \text{ K}) (15 \times 10^3 \text{ m}) (-25 \text{ K}) = -3 \text{ m}$ अर्थात् पटरी की लंबाई में 3m की कमी आ जाएगी।

1.10 शब्दावली

अनुक्रमणीय प्रक्रम	irreversible process
अवस्था समीकरण	equation of state
अविस्तारत्मक चर	intensive variable
उत्क्रमणीय प्रक्रम	reversible process
ऊष्मागतिक साम्यावस्था	thermodynamic equilibrium

ऊष्मा-पार्थ परिसीमा

परिवेश

विस्तार चर

शून्यकोटि नियम

स्थैतिककल्प

साम्य

diathermal boundary

surroundings

extensive variable

zeroth law

quasi-static

equilibrium

इकाई 2 ताप-मापन

इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 2.2 ताप-मापन नियम
ताप-मापन संबंधित भौतिक गुणधर्म
ताप-मापक्रम
एकबिन्दु-मापक्रम
- 2.3 गैस-तापमापी
अधर आयतन गैस तापमापी
आदर्श गैस ताप-मापक्रम
- 2.4 प्रतिरोध ताप-मापी
प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी
तापी-प्रतिरोधक
- 2.5 ताप-वैद्युत युग्म
ताप-वैद्युत युग्म का निर्माण
व्यवहारिक ताप-वैद्युत युग्म
- 2.6 विकिरण उत्तापमापी
- 2.7 अंतर्राष्ट्रीय व्यवहारिक ताप-मापक्रम
- 2.8 सारांश
- 2.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 2.10 हल और उत्तर
- 2.11 शब्दावली

2.1 प्रस्तावना

गर्मी के मौसम में दोपहर में कौन बाहर जाना चाहेगा? इसी प्रकार आप जाड़े के मौसम में नल के ठंडे पानी से नहाना नहीं चाहेंगे। और, जैसा कि आप जानते हैं, ऊपर दिए गए उदाहरण अति महत्वपूर्ण ऊष्मागतिक चर (thermodynamic variable) तापमान से संबंधित है। पिछली इकाई में आप तापमान की संकल्पना से परिचित हो चुके हैं। हम इस ऊष्मागतिक चर का अनुभव अपनी इन्द्रियों से करते हैं, पर, सूंघने और स्वाद की इन्द्रियों में और इस इन्द्रिय में एक अंतर होता है। हम इन इन्द्रियों का परिमाण नहीं करते हैं। दूसरे शब्दों में, हम यह नहीं जानना चाहते कि गुलाब की खुशबू और सूरजमुखी की खुशबू में कितना अंतर है। और न तो हम यह जानने के इच्छुक होते हैं कि सलाद के मुकाबले कड़ी कितना अधिक स्वादिष्ट है। पर हम यह अवश्य जानना चाहते हैं कि कोई वस्तु दूसरी वस्तु से कितना अधिक गर्म है। हर रोज आप समाचार पत्रों से यह जान जाते हैं कि बड़े-बड़े शहरों में उस दिन का तापमान क्या रहा है। यदि कोई व्यक्ति लंबे समय तक बीमार रहता है, तो उसके शरीर का तापमान का चार्ट बनाकर रखा जाता है।

ताप मापने के लिए जिस युक्ति का प्रयोग किया जाता है, उसे तापमापी कहा जाता है। इसके लिए हम प्रायः कांचस्थ द्रव तापमापी (liquid-in-glass thermometer) का प्रयोग करते हैं जिससे कि आप अच्छी तरह से परिचित हैं।

इसमें लागू होने वाला गुणधर्म है: तापमान में वृद्धि या कमी होने के साथ द्रव के आयतन में वृद्धि या कमी। पर, यहां हमारा तापमान का संबंध केवल व्यक्ति या स्थान के तापमान तक ही सीमित नहीं है। हमारे तापमान का परिसर 0.01 K, जिस पर हीलियम जमने लगता है, से 6000 K, जो सूर्य की सतह का तापमान है, तक है। अब प्रश्न उठता है कि इन तापमानों को हम किस तरह मापते हैं? यह तो निश्चित है कि कांचस्थ द्रव तापमापी से ये तापमान नहीं मापे जा सकते। वस्तुतः ऐसे अनेक प्रकार के तापमापी होते हैं जिनका अध्ययन आप इस इकाई में करेंगे।

तापमापी चाहे किसी भी प्रकार के क्यों न हों, उनकी क्रिया किसी न किसी भौतिक गुणधर्म से संबंधित तापमान परिवर्तन पर आधारित होती है। इस इकाई में आप पढ़ेंगे कि ताप मापने के लिए गैस-तापमापी (gas thermometer), प्रतिरोध तापमापी (resistance thermometer), ताप-वैद्युत युग्म (thermocouple) और विकिरण उत्तापमापी (radiation pyrometer) का प्रयोग किस प्रकार किया जाता है।

इम इकाई में आप यह भी सीखेंगे कि किस प्रकार ताप मापने के लिए मापक्रम विकसित किया जाता है। यहां हम मुख्यतः आदर्श गैस मापक्रम (perfect gas scale) के बारे में चर्चा करेंगे। इकाई के अंत में हम अंतर्राष्ट्रीय व्यावहारिक ताप मापक्रम (international practical temperature scale) पर संक्षेप में चर्चा करेंगे।

जैसा कि आप जानते हैं ऊष्मा के कारण पिंड के तापमान में परिवर्तन होता है। पर प्रश्न उठता है कि इसकी प्रकृति क्या है? इस प्रश्न का उत्तर हमें ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से प्राप्त होता है जिसके बारे में अध्ययन आप अगली इकाई में करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन कर लेने के बाद आप

- ताप-मापन नियम बता सकेंगे
- ताप-मापन की विभिन्न विधियों की तुलना कर सकेंगे
- गैस-तापमापी, प्रतिरोध तापमापी, ताप-वैद्युत युग्म और विकिरण उतापमापी के व्यवहार और गुण-दोष के बारे में बता सकेंगे
- आदर्श गैस मापक्रम की रूपरेखा दे सकेंगे
- विशेष तापमापीय गुणधर्म के दिए हुए मानों से गुणधर्म के मान मालूम कर सकेंगे तथा
- स्थिति विशेष के लिए तापमापी का चयन करने की योग्यता हासिल कर सकेंगे।

2.2 ताप-मापन नियम

ताप मापने की क्रिया से आप अच्छी तरह से परिचित हैं। आपने डाक्टरी थर्मामीटर अवश्य देखा होगा जिसे रोगी के जीभ के नीचे रखकर उसका तापमान लिया जाता है। अब प्रश्न उठता है कि इस स्थिति में क्या होता है? इसमें तापमापी के पारा-स्तंभ (mercury column) की लंबाई बढ़ जाती है, तथा हम पारा-स्तंभ की रीडिंग (reading) लेकर रोगी के शरीर का तापमान मालूम करते हैं। दूसरे शब्दों में, ताप मापने के लिए हम तापमान की वृद्धि या कमी के साथ द्रव के आयतन की वृद्धि या कमी के गुणधर्म का उपयोग करते हैं।

2.2.1 ताप-मापन संबंधित भौतिक गुणधर्म

कुछ गुणधर्म जो तापमान में थोड़े से परिवर्तन होने पर भी प्रभावित होते हैं, वे हैं: कोशिका (capillary) में द्रव-स्तंभ की लंबाई, तरल का आयतन, नियत आयतन वाले पात्र में रखे गैस का दाब, धातु या चालक का वैद्युत प्रतिरोध, अलग-अलग तापमान पर रखे गए दो अलग-अलग धातुओं या मिश्र धातुओं (alloy) के संघियों (joints) के बीच उत्पन्न होने वाला विद्युत-वाहक बल (e.m.f.) आदि। हम इन गुणधर्मों को तापमापीय गुणधर्म (thermometric properties) कहते हैं।

आइए अब हम पुनः डाक्टरी थर्मामीटर पर विचार करें। आपने यह अवश्य देखा होगा कि इस थर्मामीटर पर अंशांकन (graduation) मोटे तौर पर 94°F से 108°F तक होता है जबकि प्रयोगशाला में सामान्य रूप से प्रयोग में लाए जाने वाले थर्मामीटर पर अंशांकन का परिसर (range) -10°C से 110°C तक होता है। थर्मामीटर चाहे डाक्टरी हो या प्रयोगशाला में इस्तेमाल होने वाला। परिसर को कुछ बराबर-बराबर भागों में बाँट दिया जाता है। अतः ताप के मापन में इस बात का काफी महत्व है कि परिसर कितना रखा जाए और इस परिसर को कितने भागों में बाँटा जाए। इस प्रक्रिया को हम ताप का मापक्रम प्राप्त करना कहते हैं। आइए अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करें।

2.2.2 ताप-मापक्रम (Scale of temperature)

तापमापी बनाने के लिए पहले हम एक ऐसा पदार्थ लेते हैं जिसमें एक तापमापीय गुणधर्म अवश्य हो। ताप का मापक्रम परिभाषित करने के लिए किसी सिद्धांत के अनुसार उसके गुणधर्म में हो रहे परिवर्तन को कुछ संख्याओं से प्रकट करते हैं। जब हम तापमापी को किसी पिंड के संपर्क में लाते हैं और उसे तापीय साम्यावस्था में आने देते हैं, तब तापमापीय गुणधर्म एक विशिष्ट मान पर आ जाता है जिसे हम निर्दिष्ट की गई संख्याओं के रूप में पढ़ते हैं। इस तरह हम पिंड का तापमान मालूम कर लेते हैं। यदि हमारे द्वारा चुने हुए गुणधर्म का, तापमान के साथ रैखिक आश्रितता (linear dependence) हो, तो मापक्रम बनाना काफी आसान हो जाता है।

अब मान लीजिए कि हम तापमापीय गुणधर्म के मान को X_T से और इसके संगत तापमान को $T(X)$ से प्रकट करते हैं। यदि हम यह मान लें कि तापमान के साथ X_T का विचरण (variation) रैखिक है तो हम लिख सकते हैं कि

$$X_T = aT(X) + b \quad (2.1)$$

जहाँ a और b अचर हैं। हम दो तापमानों पर तापमापीय गुणधर्म का मान लेकर a और b मालूम कर सकते हैं। उदाहरण के लिए यदि हम 0°C और 100°C तापमान पर तापमापीय गुणधर्म को मान X_0 और X_{100} द्वारा अंकित करें, तो

$$X_0 = a \cdot 0 + b = b$$

और

$$X_{100} = 100a + X_0 \quad (2.2)$$

$$a = \frac{X_{100} - X_0}{100} \quad (2.3)$$

प्राप्त होता है। अतः

$$T(X) = \frac{1}{a} (X_T - b) = \frac{X_T - X_0}{X_{100} - X_0} \times 100 \quad (2.4)$$

खेच्छतर से स्विच गए एक मानक तंत्र को आसानी से प्राप्त की जाने वाली अवस्था को नियम बिन्दु कहा जाता है। हिमांक (ice-point) और भाप-बिन्दु (steam-point) वे तापमान हैं जिन पर 45° के अक्षांश के समुद्र-तट पर मानक वायुमंडलीय दाब पर शुद्ध जल क्रमशः जमता और उबलता है।

आप समीकरण (2.4) से परिभाषित मापक्रम से अवश्य परिचित होंगे। यह सेल्सियस मापक्रम (celsius scale) है और ये दो-बिन्दु (two-point) मापक्रम है, क्योंकि हमने a और b मालूम करने के लिए दो नियत बिन्दुओं 0°C (हिमांक) और 100°C (भाप-बिन्दु) पर X_T के मान का प्रयोग किया है।

हिमांक और भाप-बिन्दु वायुमंडलीय दाब, तापमापीय द्रव में घुली अशुद्धता, द्रव रखने के लिए इस्तेमाल किए गए कांच की प्रकृति, आदि के प्रति काफी संवेदनशील होते हैं। इसलिए नियत बिन्दु का मान पुनरुत्पादन (reproduce) करने में काफी कठिनाई होती है। और, इस विधि से प्राप्त किया गया मापक्रम भौतिक गुणधर्म और इस्तेमाल किए गए पदार्थ पर निर्भर करता है।

वाद वाली समस्या का समाधान मापक्रम को इस तरह परिभाषित करके किया जा सकता है कि यह किसी विशेष पदार्थ के विशेष गुणधर्म पर निर्भर न करता हो। इस प्रकार के दो सैद्धांतिक मापक्रम (theoretical scales) होते हैं।

क) आदर्श गैस मापक्रम (perfect gas scale) जो कि गैस-नियम $\frac{pV}{T} = \text{अवर}$ पर आधारित है।

यह एक सार्वत्रिक नियम (universal law) है, इसलिए इस नियम से परिभाषित तापमान ऊष्मागतिक तापमान होता है (देखिए भाग 1.4)। आप भाग 2.3.2 में आदर्श गैस मापक्रम के बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

ख) उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन (reversible heat engine) के कार्य पर आधारित केल्विन ऊष्मागतिक मापक्रम (Kelvin's thermodynamic scale)।

ऊपर बताए गए दोनों मापक्रम तुल्य हैं। इस पाठ्यक्रम के खंड 2 में दिए गए कार्नो-इंजन (Carnot engine) और कार्नो प्रमेय का अध्ययन करने के बाद हम मापक्रमों की तुल्यता को सिद्ध करेंगे। फिर भी, प्रयोगिक अभिश्रितताओं, जैसे दो-बिन्दु मापक्रम से संबंधित नियत बिन्दुओं को मालूम करने से संबद्ध विधि को दूर करने के लिए 1954 में पेरिस में आयोजित बाट और माप के दसवें सम्मेलन (Tenth Conference of Weights and Measures) में एक बिन्दु मापक्रम विकसित किया गया। इस सम्मेलन में यह निर्णय लिया गया कि जल के त्रिक बिन्दु (triple point) को नियत बिन्दु माना जाए। इसका मान 273.16 और मात्रक केल्विन (kelvin) है, जिसे K से प्रकट करते हैं। इस मापक्रम पर हिमांक 273.16 है और भाप-बिन्दु 373.16 है। क्योंकि 0 K से नीचे का तापमान प्राप्त नहीं किया जा सकता, इसलिए इसे परम शून्य (absolute zero) और मापक्रम को परम मापक्रम (absolute scale) भी कहा जाता है। फिर भी व्यावहारिक कार्यों में हम सेल्सियस मापक्रम का प्रयोग करते हैं जिसमें जल का त्रिक बिन्दु 0.01°C है। इस मापक्रम में हम तापमान को t से प्रकट करते हैं। तापमान t (C) और परम तापमान T (K) में निम्नलिखित संबंध होता है।

$$t = T - 273.15 \quad (2.5)$$

यदि त्रिक बिन्दु पर तापमापी गुणधर्म का मान X_{tp} हो तो समीकरण (2.1) निम्न रूप ले लेता है:

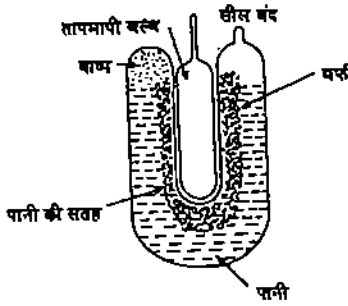
$$X_T = 273.16 a \quad (2.6)$$

क्योंकि $b = 0$ है। अब हम X_{tp} के ज्ञात मान से a का मान आसानी से मालूम कर सकते हैं। समीकरण (2.1) और समीकरण (2.6) का संयोजन करने पर हमें यह प्राप्त होता है:

$$T(X) = 273.16 (X_T/X_{tp}) \quad (2.7)$$

इस तरह, त्रिक बिन्दु पर गुणधर्म के प्रेक्षित मान (observed value) और उसके मान के अनुपात को 273.16 से गुणा करके हम तापमान और तापमापीय गुणधर्म के बीच एकक संगति (one-to-one correspondence) प्राप्त कर सकते हैं। स्पष्ट है कि इस तरह प्राप्त मापक्रम X_T/X_{tp} के मान पर निर्भर करता है जो कि सामान्यतः समान पदार्थ के अलग-अलग गुणधर्मों या अलग-अलग पदार्थों के समान गुणधर्म के लिए अलग-अलग होता है। उदाहरण के लिए, ताँबा और निकल के लिए अनुपात R_T/R_{tp} अलग-अलग होंगे, जहाँ R विद्युत-प्रतिरोध है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि यदि हम प्रतिरोध या ताप विद्युत वाहक बल (thermo — e.m.f.) जैसा गुणधर्म लें, जो तापमान पर अरैखिक (non-linear) रूप से आश्रित होता है, तो क्या होगा? ऐसे तापमापियों के अंतर्गत प्रतिरोध तापमापी (resistance thermometer), ताप-वैद्युत युग्म (thermocouple) आदि आते हैं जिनका इस्तेमाल करने में कुछ कठिनाई होती है।

अब आप ताप मापन नियम पर आधारित एक बोध प्रश्न हल करें।



समीकरण (2.7) से हम यह देखते हैं कि तापमापी के विकास में मुख्य कार्य जल के त्रिक बिन्दु पर तापमापी गुणधर्म का मान मालूम करना है। इस तापमान के निर्धारण के लिए प्रयुक्त किए जाने वाले उपकरण को त्रिक बिन्दु सेल (triple point cell) कहा जाता है। इस उपकरण का लेवल किया गया आरेख चित्र 2.1 में दिखाया गया है। पहले अधिकतम शुद्धता वाले जल को पात्र में आसन्नित (distilled) किया जाता है। जब पूरी हवा निकल जाती है तब पात्र को सेल कर दिया जाता है। पात्र को अंदरूनी दीवार पर एक हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) लगाकर उसके आस-पास चर्क को एक परत बना दी जाती है। हिमकारी मिश्रण के स्थान पर तापमापी बल्ब लाने पर उसके आस-पास चर्क को एक परतली परत बन जाती है। इस तरह U-नली के अंदर चर्क जल और जलवाष्प एक साथ साम्यावस्था में हो जाते हैं। और इनके साथ यह त्रिक बिन्दु सेल भी त्रिक बिन्दु पर साम्यावस्था में आ जाता है।

बोध प्रश्न 1

- क) तीन तापमापीय गुणधर्म बताइए जिनकी तापमान पर रैखिक आश्रितता है।
- ख) किस तापमान पर परम मापक्रम पाठ्यांक
- सेल्सियस मापक्रम पाठ्यांक से 1.5 गुना होती है?
 - सेल्सियस मापक्रम पाठ्यांक के बराबर होती है?
- ग) कोशिका नली में पारा-स्तंभ की लंबाई, 0°C पर 3.30 cm है और 1000°C पर 24.87 cm है। उस पिंड का तापमान क्या होगा जिसके लिए स्तंभ की लंबाई 18.53 cm है?

अब आप ताप-मापन के आधारभूत नियम से परिचित हो चुके हैं, इसलिए अब हम ताप-मापन के लिए उपयोग में लाई जाने वाले अलग-अलग विधियों के एक बिन्दु मापक्रम के लक्षणों के बारे में अध्ययन करेंगे।

2.2.3 एक बिन्दु मापक्रम

सामान्यतः निम्नलिखित तापमितीय गुणधर्मों का प्रयोग किया जाता है: कोशिका में द्रव-स्तंभ की लंबाई, नियत दाब पर गैस का आयतन, नियत आयतन पर गैस का दाब, धातु या अर्धचालक का प्रतिरोध और ताप-विद्युत वाहक वल। हम इन गुणधर्मों के आधार पर तापमापी के नाम भी रखते हैं और समीकरण (2.7) को संगत प्रतीकों के पदों में व्यक्त करते हैं। कांचस्थ द्रव तापमापी (liquid in glass thermometer) के लिए हम लिखते हैं कि

$$T(L) = 273.16 (L/L_p) \quad (2.8)$$

जहाँ L द्रव-स्तंभ की लंबाई है। इसी तरह, प्रतिरोध तापमापी (resistance thermometer) के लिए हम लिखते हैं कि

$$T(R) = 273.16 (R/R_p) \quad (2.9)$$

जहाँ R तापमापी पदार्थ का प्रतिरोध है। अब, आप ऊपर बताया गई संकल्पना के आधार पर एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे। इसके लिये आपको विद्यालय विज्ञान के पाठ्यक्रम से ताप-विद्युत युग्म (thermocouple) को याद करना होगा।

बोध प्रश्न 2

एक ताप-विद्युत युग्म के लिए समीकरण (2.8) और (2.9) के संगत संबंध लिखिए।

अब हमें यह मालूम करना है कि तंत्र के तापमान के लिए हम जो मान प्राप्त करते हैं, वह ताप मापने के लिए प्रयुक्त किए गए तापमापी के चुनाव पर निर्भर करता है कि नहीं। एक-बिन्दु मापक्रम परिभाषित करके हमने यह सुनिश्चित कर लिया है कि तापमापी के लिए एक मानक नियत बिन्दु होता है। अब प्रश्न उठता है कि अन्य बिन्दुओं के संबंध में इन तापमापी की क्या प्रतिक्रिया होती है? प्रयोगों से पता चलता है कि अलग-अलग प्रकार के तापमापी या ऐसे तापमापी, जिनमें अलग-अलग पदार्थ का प्रयोग किया गया हो, के लिए समान तापमान पर X_T/X_p के मान में काफी अंतर होता है। अतः एक निश्चित ताप-मापक्रम प्राप्त करने के लिए हमें एक विशेष प्रकार के तापमापी को मानक मान लेना चाहिए। फिर भी, प्रयोगों से पता चलता है कि विभिन्न नियत-आयतन गैस तापमापियों में X_T/X_p के मानों में अंतर सबसे कम होता है। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि गैस को एक मानक तापमापीय पदार्थ माना जा सकता है।

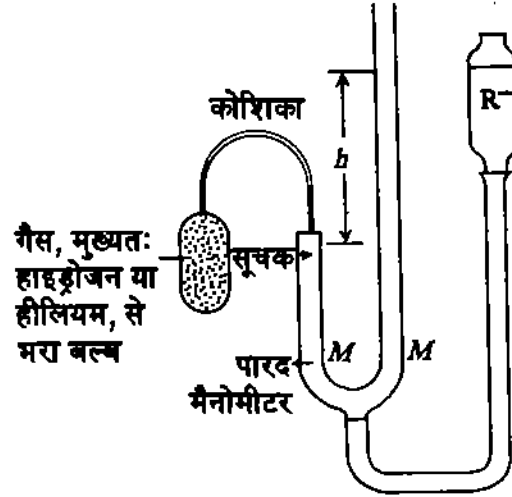
इस संबंध में यह देखा गया है कि इस प्रकार के तापमापी में गैस की मात्रा में कमी होने पर (अर्थात् दाब में कमी होने पर) विभिन्न प्रकार की गैसों का प्रयोग करने वाले गैस-तापमापी के पाठ्यांकों का अंतर भी कम हो जाता है। इससे यह पता चलता है कि यदि गैस का दाब कम हो, तो इस प्रकार के तापमापी के व्यवहार के संबंध में कुछ न कुछ मौलिक बात अवश्य होती है। हम इस तापमापी को अन्य तापमापियों के अंशशोधन (calibration) के लिए एक मानक मानते हैं। आइए अब हम इसके बारे में विस्तार से अध्ययन करें।

2.3 गैस तापमापी (Gas Thermometer)

गैस तापमापी में तापमापीय गुणधर्मों के रूप में अचर दाब पर आयतन की तापमान आश्रितता और अचर आयतन पर दाब की तापमान आश्रितता का उपयोग करते हैं। ये दोनों प्रकार के प्रसार तापमान के एक बड़े परिसर में लगभग एक समान होते हैं। पर, अचर दाब गैस तापमापी को बनाने में कुछ अधिक जटिलताएँ आती हैं। साथ ही इनसे सुसंगत परिणाम भी प्राप्त नहीं होते। अतः मानक युक्ति (standard device) के रूप में अचर आयतन तापमापी का प्रयोग अधिक उपयुक्त है। इसलिए यहाँ हम केवल अचर आयतन गैस तापमापी पर ही चर्चा करेंगे।

2.3.1 अचर आयतन गैस तापमापी

हालांकि अलग-अलग प्रयोगशालाओं में अलग-अलग विभाओं, आकार, प्रयुक्त पदार्थ वाले अचर आयतन तापमापी बनाए जाते हैं, पर चित्र 2.2 में इसके निर्माण के महत्वपूर्ण लक्षणों को दिखाया गया है तथा प्रयोग करने के नियमों को दर्शाया गया है।



चित्र 2.2 : अचर आयतन गैस तापमापी

जब तापमापी गर्म पिंड के संपर्क में होता है, तापमान में वृद्धि होने के कारण गैस फैलती है और वह पारे को नली M में डाल देती है। साम्यवस्था प्राप्त होने पर पारे का स्तर स्थिर हो जाता है। P के सापेक्ष M' में पारे के स्तर की ऊँचाई h ठीक-ठीक माप ली जाती है। इसके विपरीत, यदि हम ठंडे पिंड का तापमान मालूम करने के लिए तापमापी का प्रयोग करते हैं तो गैस सिकुड़ती (contract) है और हमें सतर्क रहना पड़ता है कि पारा बल्ब में न चला जाए। इस स्थिति में भी पारे का स्तर उपर्युक्त तरीके से प्राप्त किया जाता है।

मान लीजिए कि P से ऊपर (नीचे) M' में पारे की ऊँचाई h है। तब G में गैस का दाब

$$p = p_a + h\rho g \quad (2.10)$$

होता है। जहाँ p_a वायुमंडलीय दाब है, p परिवेश ताप (ambient temperature) पर पारे का घनत्व है और g गुरुत्व त्वरण का स्थानिय मान है। इस स्थिति में समीकरण (2.7) निम्न रूप ले लेता है

$$T(p) = 273.16 (p/p_p) \quad (2.11)$$

ध्यान देने योग्य बात यह है कि समीकरण (2.11) का प्रयोग करने से पहले निम्नलिखित कारकों के कारण p या p_p के मानों में हमें संशोधन करना पड़ सकता है।

- i) कोशिका में ताप प्रवणता (temperature gradient),
- ii) P के ऊपर और M पर गैस का दाब,
- iii) तापमान और दाब में परिवर्तन होने पर बल्ब और कोशिका के आयतन में परिवर्तन,
- iv) तापमान के साथ पारे के घनत्व में परिवर्तन,
- v) बल्ब और कोशिका की दीवारों से गैस का अधिशोषण (adsorption) या अनधिशोषण (deadsorption)।

इनमें से कुछ की देखभाल तो उचित पदार्थ और तापमापी की उचित डिजाइन लेकर की जा सकती है। उचित डिजाइन वाले गैस-तापमापी का ताप-परिसर लगभग 10 K से 1900 K तक होता है। हालांकि ये तापमापी संवेदनशील (sensitive) और परिशुद्ध (accurate) होते हैं। पर इनमें एक दोष है कि ये आकार के बड़े होते हैं और तंत्र के साथ यह साम्यवस्था स्थिति में धीरे-धीरे आता है।

अतः इन्हें व्यावहारिक तापमापी नहीं माना जाता। हम इन तापमापियों का प्रयोग अन्य तापमापियों के अंशशोधन के लिए मानक रूप में करते हैं। यहाँ हम यह भी कह सकते हैं कि यदि p_p न्यून हो, तो अलग-अलग गैसों वाले

तापमापी से समान परिणाम प्राप्त होता है। इस स्थिति को प्राप्त करने के लिए हम p/p_{wp} और p_{wp} के मध्य ग्राफ खींचते हैं (चित्र 2.3)। p_{wp} के 0 की ओर प्रवृत्त होने पर p/p_{wp} का मान मालूम करते हैं और तब समीकरण (2.11) का प्रयोग करते हैं।

अब ऊपर बतायी गई विधि पर आधारित आप एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 3

यदि अलग-अलग मात्राओं में ली गई अलग-अलग गैसों वाले अचर आयतन गैस तापमापी का प्रयोग पानी का सामान्य क्वथनांक (boiling point) मालूम करने के लिए किया गया हो, तो भाप बिन्दु पर गैस-दाब और सामान्य ताप पर गैस दाब के अनुपात के बहिर्विशिष्ट वक्र, p/p_{wp} अक्ष को 1.36604 पर काटते हैं। भाप-बिन्दु मालूम कीजिए।

अब, आप समीकरण (2.11) से अच्छी तरह से परिचित हैं, इसलिए अचर आयतन हाइड्रोजन तापमापी के प्रयोग के बारे में चर्चा करने के लिए अब हम एक उदाहरण हल करेंगे। इसके बाद आप गैस-तापमापी पर एक बोध प्रश्न हल करेंगे।

उदाहरण 1

एक अचर-आयतन हाइड्रोजन तापमापी को पहले एक त्रिक बिन्दु सेल के तापीय संपर्क (thermal contact) में लाया गया है और फिर उस पिंड के संपर्क में लाया गया है जिसका तापमान मालूम करना है। इन दो स्थितियों में पारा-स्तंभ की ऊंचाइयाँ क्रमशः -22.0 cm और -15.0 cm हैं। पिंड का तापमान क्या है? यहां यह दिया हुआ है कि वायुमंडलीय दाब = 1 बार, गुरुत्व त्वरण = 9.81 ms^{-2} और पारे का घनत्व = 13.59×10^3 kg m^{-3} ।

हल

यह दिया हुआ है कि वायुमंडलीय दाब 1 बार है,

अर्थात् $p_a = 1$ बार = 10^5 Nm^{-2}

समीकरण (2.10) से हमें त्रिक बिन्दु और पिंड के तापमान पर गैस-दाब के निम्नलिखित मान प्राप्त होता है:

$$p_{wp} = (10^5 - 0.22 \times 13.59 \times 10^3 \times 9.81) \text{ Nm}^{-2} = 7.1 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

तथा

$$p = (10^5 - 0.15 \times 13.59 \times 10^3 \times 9.81) \text{ Nm}^{-2} = 8.0 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

इन मानों को समीकरण (2.11) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न मान प्राप्त होता है:

$$T(p) = 273.16\text{K} \times \left(\frac{8.0 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}}{7.1 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}} \right)$$

बोध प्रश्न 4

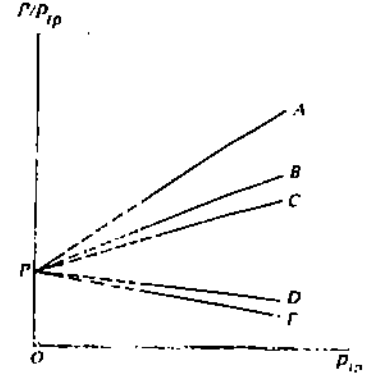
पाँच अचर आयतन गैस तापमापी लीजिए जिनमें से तीन में त्रिक बिन्दु पर क्रमशः 100 mbar, 50 mbar और 25 mbar पर He भरा हुआ हो और दो में क्रमशः 20 mbar और 5 mbar पर H_2 भरा हुआ हो। निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

- क्या इन तापमापियों से किसी पिंड का समान तापमान प्राप्त होगा?
- क्या He से भरे तीन तापमापियों से समान तापमान प्राप्त होगा?
- किस तापमापी से वास्तविक तापमान का निकटतम मान प्राप्त होगा?
- तीन तापमापियों से आप किस प्रकार वास्तविक तापमान प्राप्त करेंगे?

हम आपको भाग 2.2 में आदर्श गैस ताप-मापक्रम से परिचित करा चुके हैं। अब आप देखेंगे कि किस प्रकार समीकरण (2.11) की सहायता से इस मापक्रम को विकसित किया जा सकता है।

2.3.2 आदर्श गैस ताप-मापक्रम

हम आपको यह पहले बता चुके हैं कि यदि त्रिक बिन्दु पर भरी हुई गैस का दाब काफी कम हो तो सभी अचर आयतन गैस तापमापियों से समान परिणाम प्राप्त होते हैं। वस्तुतः इस संकल्पना का प्रयोग आदर्श गैस ताप-मापक्रम, जो सार्वत्रिक मापक्रम है, को परिभाषित करने के लिए किया जाता है। हम जानते हैं कि जब गैस का दाब काफी कम होता है तब प्रति एकक आयतन अणुओं की संख्या काफी कम हो जाती है।



चित्र 2.3 : p/p_{wp} और p_{wp} के मध्य विभिन्न गैसों A, B, C, D और E के लिए ग्राफ। $p_{wp} \rightarrow 0$ के लिए p/p_{wp} का बहिर्विशिष्ट (extrapolated) मान OP है।

अतः अणुओं की अन्योन्यक्रिया (interaction) की उपेक्षा की जा सकती है और बल्ब के आयतन की तुलना में इन अणुओं द्वारा ग्रहण किए वास्तविक स्थान की उपेक्षा की जा सकती है। अतः यह गैस एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है। इसलिए, इस संकल्पना से प्राप्त ताप-मापक्रम को आदर्श गैस ताप-मापक्रम माना जाता है। आपको याद होगा कि भाग 2.2.1 में हमने यह बताया है कि इस मापक्रम की सहायता से ऊष्मागतिक तापमान मालूम किया जा सकता है। यह इस रूप में परिभाषित होता है।

$$T(p) = \lim_{p/p_0 \rightarrow 0} [273.16 (p/p_0)] \quad (2.12)$$

इसे आदर्श गैस तापमान भी मानते हैं।

समीकरण (2.12) से हम यह देखते हैं कि $T \rightarrow 0$ जबकि $p \rightarrow 0$ अर्थात् इस मापक्रम का शून्य वह तापमान होता है जिस पर गैस द्वारा लगाया गया दाब शून्य हो। फिर भी निम्न तापमान पर, जो 0K के निकट हो, अणुओं की परस्पर क्रियाओं की उपेक्षा नहीं की जा सकती, क्योंकि इस तापमान पर सभी गैस द्रव रूप में बदल जाते हैं। और यदि हम उस ताप-परिसर में T के फलन के रूप में p को आरेखित करें, जहां विचरण रैखिक हो, तो सभी गैसों के वक्र मूल बिन्दु से होकर जाएंगे। फिर भी तापमान $T = 0$ पर पहुंचा नहीं जा सकता।

आपको याद होगा कि भाग 2.2.1 में हमने यह देखा है कि कैल्विन ताप-मापक्रम, जो किसी पदार्थ विशेष के गुणधर्मों से स्वतंत्र होता है, आदर्श गैस मापक्रम के तुल्य होता है। यही कारण है कि आदर्श गैस तापमान के लिए भी हम प्रतीक K का उपयोग करते हैं। अब आप आदर्श गैस मापक्रम पर आधारित एक सरल बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 5

कुछ व्यक्ति निम्नलिखित व्यंजक की सहायता से आदर्श गैस ताप मापक्रम परिभाषित करते हैं :

$$p_t = p_{t_0} (1 + \alpha t)$$

यदि $t=0^\circ\text{C}$ और $\alpha = 3.661 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ हो तो दिखाइए कि यह परिभाषा समीकरण (2.12) के संगत है। और ताप का वह मान भी मालूम कीजिए जिस पर $p_t = 0$ होता है।

आपने यह देखा है कि अचर आयतन गैस तापमापी एक व्यवहारिक तापमापी नहीं है। अब आप व्यवहारिक तापमापी के बारे में अध्ययन करेंगे। यहां हम कांचस्थ द्रव तापमापी पर चर्चा नहीं करेंगे क्योंकि आप अपनी पिछली कक्षाओं के विज्ञान पाठ्यक्रम में इसके बारे में अवश्य पढ़ चुके होंगे। अतः पहले हम प्रतिरोध तापमापी पर चर्चा करेंगे।

2.4 प्रतिरोध तापमापी (Resistance Thermometer)

प्रतिरोध तापमापियों में हम इस तथ्य का प्रयोग करते हैं कि तापमान में वृद्धि होने पर धातु-पदार्थ के प्रतिरोध में वृद्धि होती है (तथा अर्धचालक के प्रतिरोध में कमी आती है)। पहले हम प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी के बारे में अध्ययन करेंगे।

2.4.1 प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी

एक सीमित परिसर में धातु या मिश्रधातु के प्रतिरोध में होने वाले परिवर्तन को हम निम्नलिखित संबंध से व्यक्त कर सकते हैं :

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2) \quad (2.13)$$

जहां R_t और R_0 क्रमशः $t^\circ\text{C}$ और हिमांक पर प्रतिरोध है, तथा a और b अभिलक्षणिक अचर (characteristic constants) हैं। हम सामान्यतः प्रतिरोध तापमापी को बनाने के लिए प्लैटिनम का प्रयोग करते हैं, क्योंकि

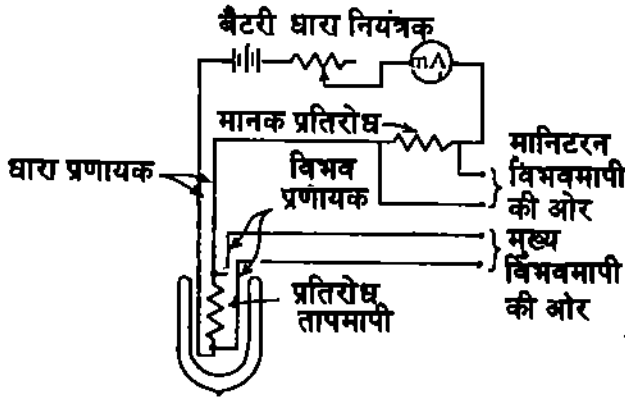
- इसे आसानी से शुद्ध किया जा सकता है,
- इसका गलनांक (1772°C) उच्च है,
- तापमान में थोड़ी-बहुत वृद्धि या कमी होने पर इसके प्रतिरोध में काफी वृद्धि या कमी दिखाई पड़ती है,
- उत्कृष्ट धातु (noble metal) होने के कारण इसके ऑक्सीकरण (oxidation) की संभावना काफी कम होती है।
- 200°C से 1200°C के ताप-परिसर में शुद्ध प्लैटिनम के लिए $a = 3.94 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ और $b = -5.8 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ हैं।



चित्र 2.4 : अप्रेराणक कुंडलन : इसे तार के स्वप्रेरकत्व को कम से कम करने के लिए किया जाता है।

प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी बनाने के लिए हम एक उपयुक्त लंबाई का शुद्ध-प्लैटिनम का तार लेते हैं। इसे अग्रक के एक पतले ढांचे पर अप्रेराणक (non-inductive) विधि से लपेट देते हैं (चित्र 2.4)। इसके बाद इसे एबोनाइट की बेलनाकार नली में ठीक ढंग से रख दिया जाता है। "तार" में ज्ञात अचर धारा प्रवाहित करके एक अति संवेदनशील विभवमापी (potentiometer) की सहायता से विभवांतर माप कर तार का सही-सही प्रतिरोध मालूम किया जाता

है (चित्र 2.5)। एक धारा नियंत्रक (rheostat) की सहायता से धारा को अचर रखा जाता है जिससे कि तापमापी के साथ श्रेणी में रखे गए प्रतिरोधक (resistor) का विभवांतर अचर बना रहता है।



चित्र 2.5 : प्रतिरोध-मापन के लिए विभवमितोय परिपथ में प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी

अब आप समीकरण (2.13) को फिर से देखिए। इसे देखने से पता चलता है कि t के साथ R_t का परिवर्तन आरेखिक होता है। अतः प्रत्येक तापमापी के साथ एक ऐसा ग्राफ दिया जाता है, जो कि मानक गैस तापमापी से उसकी वास्तविक तुलना करने पर प्राप्त होता है और जिसका प्रयोग तापमान का सीधा पाठ्यांक लेने के लिए किया जा सकता है।

अब हम प्लैटिनम प्रतिरोधक तापमापी से तापमान मालूम करने की विधि को और अच्छी तरह से समझने के लिए एक उदाहरण हल करेंगे।

एक विशेष प्रकार का वॉटस्टोन ब्रिज जिसे कलेंडर और गिफ्थ-ब्रिज (Callendar and Griffith's bridge) कहा जाता है, का भी प्रयोग प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी के प्रतिरोध मापन के लिए किया जाता है।

उदाहरण 2

प्लैटिनम तार के लिए तापमान के साथ प्रतिरोध विचरण के गुणांक $a = 3.90 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ और $b = -5.7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$ हैं।

इस तार से एक तापमापी बनाया गया है तथा $R_0 = 10.00 \text{ } \Omega$ है। उस हीट-बाथ का तापमान मालूम कीजिए जिसके संपर्क में आने पर तार का प्रतिरोध $13.12 \text{ } \Omega$ हो जाता है।

हल

यदि बाथ का तापमान $t^\circ\text{C}$ हो, तो तापमापी तार का प्रतिरोध

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2) \text{ होता है।}$$

यहाँ $R_t = 13.12 \text{ } \Omega$, $R_0 = 10.00 \text{ } \Omega$, $a = 3.90 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ और $b = -5.7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$

अतः

$$13.12 \text{ } \Omega = 10.00 \text{ } \Omega (1 + 3.90 \times 10^{-3} t - 5.7 \times 10^{-7} t^2)$$

या

$$5.7 \times 10^{-7} t^2 - 3.9 \times 10^{-3} t + 0.312 = 0$$

t में इस द्विघाती समीकरण को हल करने पर आप देखेंगे कि

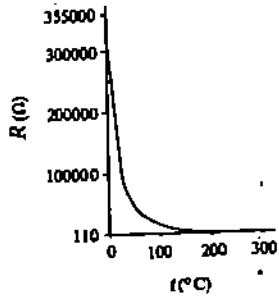
$$t = 80.8^\circ\text{C}$$

इस द्विघाती समीकरण का दूसरा मूल 6761°C है जिसे हमने भौतिक स्थितियों को ध्यान में रखकर अस्वीकार कर दिया है।

प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी के मुख्य गुण निम्नलिखित हैं:

- इसका उपयोग -200°C से 1200°C के परिसर में किया जा सकता है। 0°C से 600°C तक तो 0.02°C की परिशुद्धता होती है और इसके ऊपर के तापमान के लिए 0.1°C की परिशुद्धता होती है।
- इसका इस्तेमाल सुलभ है।
- यह अत्यन्त विश्वसनीय है तथा इसका प्रयोग मानक के रूप में भी किया जा सकता है।

इस तापमापी का मुख्य दोष यह है कि इसकी ऊष्माधारिता (thermal capacity) इतनी अधिक होती है कि यह अध्ययन किए जा रहे तंत्र पर प्रभाव डालती है तथा साम्यावस्था में आने एवं प्रतिरोध मापन में भी काफी समय लगता है। इसलिए



चित्र 2.6 : एक तापी प्रतिरोधक के लिए तापमान के साथ प्रतिरोध में होने वाले परिवर्तन का आरेख

क्या हम इसका प्रयोग लगातार बदल रहे तापमान को मापने के लिए कर सकते हैं जैसा कि रासायनिक अभिक्रिया पर आधारित प्रयोगों में होता है? इस प्रश्न का उत्तर "नहीं" में है। इसके लिए हमें एक अलग प्रकार की प्रतिरोध तापमापी की आवश्यकता होती है। इसे हम तापी प्रथिरोधक (thermistor) कहते हैं।

2.4.2 तापी प्रतिरोधक (Thermistor)

वस्तुतः यह एक क्रिस्टली (crystalline) अर्धचालक होता है। इस प्रकार के एक पदार्थ का प्रतिरोध-तापमान वक्र चित्र 2.6 में दिखाया गया है। इस आरेख को देखने से पता चलता है कि तापमान में वृद्धि होने पर प्रतिरोध में काफी अधिक कमी आ जाती है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि तापी-प्रतिरोधकों में प्रतिरोध का ऋणात्मक ताप-गुणांक होता है। प्रतिरोध के ताप-विवरण को निम्नलिखित रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$R_T = A \exp(B/T) \quad (2.14)$$

जहाँ A और B अचर हैं। B को अभिलक्षणिक ताप (characteristic temperature) कहा जाता है तथा इसका मान 2000K से 4000K के बीच होता है

अब मान लीजिए कि तापमान T_0 पर तापी प्रतिरोधक का प्रतिरोध R_0 है। तब समीकरण (2.14) से हम लिख सकते हैं कि:

$$R_0 = A \exp(B/T_0)$$

$$\text{तथा } \frac{R_T}{R_0} = \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_0}\right)$$

$$\therefore R_T = R_0 \exp\left\{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$

इस कार्य के लिए सामान्यतः हम जिन पदार्थों का प्रयोग करते हैं, वे हैं Mn, Co, Ni, Cu, आदि के आक्साइड और साधारण कार्बन। ये तापमापी 1K से 600K तक के ताप परिसर के लिए उपयोगी होते हैं। न्यून ताप परिसर में इनकी परिशुद्धता $10^{-5}K$ और 300K या इससे अधिक तापमान पर लगभग $10^{-3}K$ की परिशुद्धता होती है। 20K से कम तापमान पर कार्बन प्रतिरोधक अधिक उपयोगी होता है। ये तापमापी अधिक सुग्राही-तो होते ही हैं — साथ में आकार में भी काफी छोटे होते हैं। इस तापमापी का केवल एक दोष यह है कि इसका प्रतिरोध अस्थायी होता है। दूसरे शब्दों में एक विशेष तापमान के संगत इसका प्रतिरोध नियत नहीं बना रहता।

अब आप प्रतिरोध तापमापी पर आधारित एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 6

क) निम्नलिखित वाक्यों में खाली स्थान भरिए।

- प्रतिरोध तापमापी के निर्माण के लिए प्लैटिनम का प्रयोग किया जाता है, क्योंकि इसके में के साथ काफी परिवर्तन होता है।
- प्लैटिनम प्रतिरोध तापमापी का प्रयोग एक मानक के रूप में किया जा सकता है, क्योंकि इसका काफी विश्वसनीय होता है।
- तापमान पर द्रव के वाष्पन-दर की आश्रितता ज्ञात किए जाने वाले प्रयोग में प्लैटिनम-प्रतिरोध तापमापी का उपयोग।
- तापी प्रतिरोधक के प्रतिरोध का ताप-गुणांक है।

ख) मान लीजिए कि समीकरण (2.14) का उपयोग ताप-मापक्रम को परिभाषित करने के लिए किया गया है। इस मापक्रम और आदर्श गैस मापक्रम में संबंध स्थापित कीजिए।

प्रतिरोध तापमापी के बारे में जानकारी प्राप्त करते समय आपने इस बात की ओर अवश्य ध्यान दिया होगा कि इससे हमें ताप-मापन की एक अति सुग्राही विधि प्राप्त होती है। अब मान लीजिए कि आप धातु के प्रतिरोध का ताप-गुणांक मालूम करना चाहते हैं। और, इसके लिए आपने उस धातु से बना एक प्लेट लिया है। इसके लिए आप प्लैटिनम-प्रतिरोध तापमापी का प्रयोग नहीं कर सकते, क्योंकि इसका आकार बड़ा है। और तापी प्रतिरोधक आकार में छोटा तो होता है पर इसे प्लेट पर लगाया नहीं जा सकता। अतः इसके लिए हम एक अन्य प्रकार के तापमापी का प्रयोग करते हैं जिसमें एक दूसरे वैद्युत गुणधर्म का प्रयोग किया जाता है। यह ताप-वैद्युत युग्म (thermocouple) है। आइए-अब हम इस पर चर्चा करें।

2.5 ताप-वैद्युत युग्म (Thermocouple)

ताप-वैद्युत युग्म वस्तुतः ताप-वैद्युत तापमापी है। सीबेक (seebeck) के अनुसार अलग-अलग तापमान पर रखे गए दो अलग-अलग धातुओं या मिश्र धातुओं की संधियों के बीच एक वैद्युत बल विकसित होता है। इसे चित्र 2.7 में दर्शाया गया है। हम दो संधियों के बीच के ताप अंतर (t) पर तापी e.m.f. (E) की आश्रितता को इस रूप में व्यक्त करते हैं:

$$E = C_1 t + C_2 t^2$$

जहाँ C_1 और C_2 प्रयुक्त धातुओं या मिश्र धातुओं के तापवैद्युत अचर हैं। t के साथ E के परिवर्तन-दर को ताप वैद्युत युग्म की ताप वैद्युत शक्ति (thermoelectric power) कहा जाता है। मान लीजिए कि ताप-वैद्युत युग्म की ताप वैद्युत शक्ति $40 \mu V/^\circ C$ है। इससे यह अर्थ निकलता है कि $(1/40)^\circ C$ अर्थात् $0.025^\circ C$ पर तापी e.m.f. $1 \mu V$ होता है। अतः वोल्टमापी या विभवांतर मापने की किसी युक्ति का अल्पतमांक (least count) $1 \mu V$ हो, तो ऊपर बताया गए ताप-वैद्युत युग्म की सहायता से $0.025^\circ C$ के बराबर निम्नतम संभव तापमान मापा जा सकता है। इस तरह, हम यह पाते हैं कि ताप-वैद्युत शक्ति ताप-वैद्युत युग्म की सुग्राहिता का एक माप है। यह C_1 और C_2 के मानों पर निर्भर करता है।



चित्र 2.7

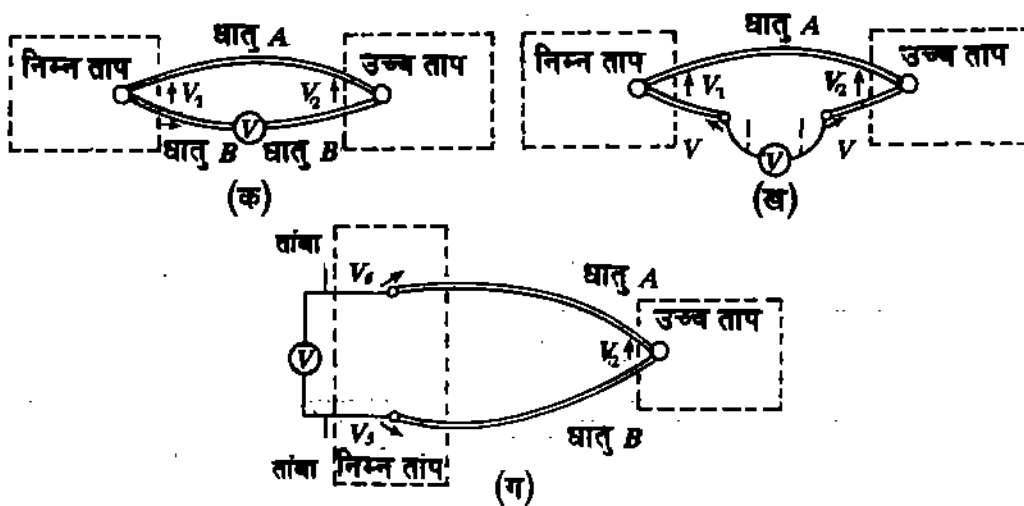
आइए अब हम ताप-वैद्युत युग्म के निर्माण के बारे में चर्चा करें और देखें कि किस प्रकार ताप-वैद्युत परिपथ (thermoelectric circuits) तैयार किए जाते हैं।

2.5.1 ताप-वैद्युत युग्म का निर्माण

मान लीजिए कि हमे तांबे और लौह के एक ताप-वैद्युत युग्म का निर्माण करना है। इसके लिए हम लौह और तांबे के तार लेते हैं और गैस या आर्क वेल्डिंग (arc welding) से दोनों के एक-एक सिरों को आपस में जोड़ देते हैं। यह सिरा एक संधि कहलाता है और इसे या तो हम इसी तरह रहने देते हैं या किसी संदूषण से बचने के लिए क्वार्ट्ज (quartz), पोर्सिलीन (porcelain) या शीशे की नली में सील करके रख सकते हैं। जिस तंत्र का तापमान हम मालूम करना चाहते हैं उसे इस प्रकार रखते हैं कि ताप-वैद्युत युग्म की संधि को चारों ओर से पूरी तरह से घेरे रहे।

धातु की प्लेट का तापमान मालूम करने के लिए जस्ता-टिन मिश्र धातु के बने एक सॉफ्ट सोल्डर (soft solder) की सहायता से इस प्लेट से संधि को जोड़ दिया जाता है। संधि को जोड़ने के लिए एक विशेष प्रकार के पेष्ट (paste) का भी प्रयोग किया जाता है।

ताप-वैद्युत युग्म का प्रयोग तीन विधियों से किया जा सकता है जैसा कि चित्र 2.8 (क, ख और ग) में दिखाया गया है। दो संधियों के बीच को एक मिली (milli) या माइक्रो (micro) वोल्टतामापी से या एक अतिसुग्राही विभवमितीय व्यवस्था की सहायता से मापा जाता है।



चित्र 2.8 : ताप-वैद्युत युग्म का इस्तेमाल करने की तीन विधियाँ : (क) आधारभूत ताप-वैद्युत परिपथ, (ख) तथा (ग) ताप-वैद्युत परिपथ में वोल्टतामापी को जोड़ने की वैकल्पिक विधियाँ।

अब, आप ताप-वैद्युत परिपथों से परिचित हो चुके हैं, इसलिए आइए अब हम कुछ व्यावहारिक ताप-वैद्युत युग्मों के बारे में चर्चा करें।

2.5.2 व्यवहारिक ताप-वैद्युत युग्म

ताप-वैद्युत युग्म का ताप-परिसर और उसकी सुग्राहिता प्रयुक्त किए गए तार के पदार्थ पर निर्भर करती है। कुछ सामान्य स्थितियों की सूची हमने सारणी 2.1 में दी है।

सारणी 2.1 : ताप-वैद्युत युग्म के अभिलक्षणों की तुलना

ताप-वैद्युत युग्म	ताप-परिसर (°C)	ताप-वैद्युत शक्ति ($\mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$)
लौह-कॉन्स्टैन्टान (iron-constantan)	-200-760	55
प्लैटिनम-प्लैटिनम (10-13%) रोडियम (rhodium) मिश्र धातु	0-1700	7-12
क्रोमेल-एलुमेल (chromel-alumel)	-220-1300	40 जहां $t > 0^\circ\text{C}$

सारणी 2.1 को देखने से यह पता चलता है कि ताप-वैद्युत युग्म का ताप परिसर लगभग वही है जो कि प्लैटिनम-प्रतिरोधक तापमापी का है। फिर भी, ताप-वैद्युत युग्म की मुख्य विशेषताएँ हैं: कम कीमत, छोटा आकार, और विचाराधीन यंत्र के साथ तुरंत साम्यावस्था में आने की क्षमता। अतः ताप में तेजी से होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन करने के लिए भी हम ताप-वैद्युत युग्म का प्रयोग कर सकते हैं।

ताप-वैद्युत युग्मों की मुख्य सीमाएँ भी हैं :

- इनके लिए सुग्राही वोल्टता मापन युक्तियों का होना आवश्यक होता है।
- तार में ताप-प्रवणता से उत्पन्न e.m.f. (थाम्सन e.m.f.), और दो आसंधियों पर अवशोषित और उन्मुक्त ऊष्मा की मात्रा के अंतर (पेल्टियर प्रभाव) के कारण संशोधन करने की आवश्यकता होती है।
- इनकी सुग्राहिता पर प्रयुक्त धातुओं या मिश्र धातुओं की शुद्धता का काफी प्रभाव होता है।

ऊपर बताए गए अंतिम दो कारकों से होने वाली त्रुटियों को कम करने और t के साथ E के विचरण की अरिखिकता पर ध्यान रखने के लिए प्रत्येक ताप-वैद्युत युग्म के लिए तापमान और तापीय e.m.f. के बीच एक अंशाकन वक्र होता है।

आइए अब हम ताप-वैद्युत युग्म से ताप मापन प्रक्रिया को भली-भांति समझने के लिए एक उदाहरण हल करें।

उदाहरण 3

लौह-कॉन्स्टैन्टान ताप-वैद्युत युग्म की तप्त संधि (hot junction) का तापमान मालूम कीजिए यदि इसके शीत संधि (cold junction) के तापमान को हिमांक पर रखा गया हो और तापीय e.m.f. 13 mV हो।
 $C_1 = 54.8 \mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$, तथा $C_2 = 0.05 \mu\text{V}^\circ\text{C}^{-2}$.

हल

क्योंकि शीत संधि को 0°C पर रखा गया है, इसलिए e.m.f. को तप्त संधि के तापमान के पदों में हम इस प्रकार लिखते हैं :

$$E = C_1 t + C_2 t^2$$

यहाँ यह दिया हुआ है कि $C_1 = 54.8 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{C}^{-1}$, $C_2 = 0.05 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{C}^{-2}$ और $E = 13 \times 10^{-3} \text{V}$. ऊपर दिए गए समीकरण में इन मानों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$13 \times 10^{-3} \text{V} = 54.8 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{C}^{-1} t + 0.05 \times 10^{-6} \text{V}^\circ\text{C}^{-2} t^2$$

$$\text{या } 0.05t^2 + 54.8t - 13 \times 10^3 = 0$$

इस द्विघात समीकरण के मूल हैं :

$$t_1 = -1296 \text{ और } t_2 = 200$$

क्योंकि हम -1296°C का तापमान प्राप्त नहीं कर सकते, इसलिए यह मूल अस्वीकार्य है। अतः तप्त संधि का तापमान 200°C है।

अब आप ताप वैद्युत युग्म पर एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 7

निम्नलिखित वाक्यों में खाली स्थान भरिए।

-के कारण और में प्राप्त होने के कारण अनुसंधान प्रयोगशालाओं में ताप मापन के लिए ताप-वैद्युत युग्म का उपयोग व्यापक रूप में होता है।

ii) प्रत्येक ताप-वैद्युत युग्म के साथ एक अंशांकन कर दिया हुआ होता है, क्योंकि के साथ में रैखिक विचरण नहीं होता है और इसका मान तथा विचरण प्रयुक्त तारों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

ताप-वैद्युत युग्म में दो धातुओं का प्रयोग किया जाता है। घनाकृतियों के ताप-प्रसार से संबंधित आपने अपनी पिछली कक्षाओं के विज्ञान-पाठ्यक्रम में दो धातुओं से बनी उस युग्म का अध्ययन अवश्य किया होगा जिसका प्रयोग एक तापमापी के रूप में किया जा सकता है। क्या आपको याद है? यह एक द्विधातु पट्टी (bimetallic strip) है जिसके बारे में अब हम संक्षेप में चर्चा करेंगे।

द्विधातु पट्टी

इसमें दो धातुओं के आपेक्षिक-प्रसार (differential expansion) का प्रयोग किया जाता है। दो अलग-अलग धातुओं की पट्टियों को एक साथ जोड़ दिया जाता है, जैसा कि चित्र 2.9 क में दिखाया गया है। जब उन्हें मुक्त रूप से फैलने दिया जाता है तो दिए हुए ताप-परिवर्तन पर इनके प्रसार अलग-अलग होते हैं। इन्हें इस प्रकार जोड़ा गया होता है कि इनके उभयनिष्ठ पृष्ठ (common surface) पर उनकी लंबाई समान बनी रहती है। अतः ताप परिवर्तन के कारण पट्टी एक वृत्ताकार चाप के रूप में मुड़ जाती है (चित्र 2.9 ख)। यदि पट्टी का एक सिरा नियत हो तो दूसरे सिरे में हो रहे विचलन के पदों में ताप-परिवर्तन को अंशांकित किया जा सकता है। तापमापी के रूप में प्रयोग करने के लिए इन पट्टियों को सर्पिल (spiral) के आकार का बनाया जाता है और उसके मुक्त सिरे पर एक सूचक लगा दिया जाता है (चित्र 2.9 ग)।

यह अपेक्षित होता है कि द्विधातु पट्टी के दो धातुओं के रैखिक प्रसार-गुणांकों में काफी अंतर रहे। इसके कारण ताप में वृद्धि होने पर पट्टी काफी मुड़ जाती है और इस तरह उपकरण की सुग्राहिता बढ़ जाती है। प्रायः दो धातुओं में से एक धातु इन्वार् (invar) रखी जाती है क्योंकि इसका रैखिक प्रसार-गुणांक बहुत ही कम होता है।

अब तक आप अनेक तापमापियों के बारे में अध्ययन कर चुके हैं। इन सभी में ताप-संवेदक (temperature sensor) और परीक्षण वस्तु के बीच भौतिक संपर्क (physical contact) का होना आवश्यक होता है। मान लीजिए कि हम सूर्य का तापमान मालूम करना चाहते हैं। यह हम कैसे मालूम करेंगे? इसके लिए जिस युक्ति का प्रयोग किया जाता है उसे विकिरण उतापमापी (radiation pyrometer) कहा जाता है। इससे हम परीक्षण वस्तु और संवेदक के बीच भौतिक संपर्क के बिना भी ताप माप लेते हैं। आइए अब इसके बारे में संक्षिप्त चर्चा करें।

2.6 विकिरण-उतापमापी

यह तापमापी परीक्षण वस्तु से उत्सर्जित होने वाले अवरूप विकिरण (infrared radiation) के आधार पर उसका ताप मापता है। इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि अवरूप विकिरण केवल तप्त वस्तुओं से ही उत्सर्जित नहीं होता। कोई भी वस्तु जिसका तापमान 0K से अधिक है विकिरण उत्सर्जित करती है। विकिरण की मात्रा उस वस्तु के तापमान पर निर्भर करती है। अतः विकिरण की इस मात्रा को माप कर उस वस्तु का तापमान मालूम किया जा सकता है।

आपने अपने पिछले पाठ्यक्रम में यह अवश्य पढ़ा होगा कि किसी भी तापमान पर विकिरण के सर्वोत्तम उत्सर्जक कृष्णिका (black bodies) होते हैं। इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 8 में आप पढ़ेंगे कि कृष्णिका द्वारा उत्सर्जित विकिरण केवल उस पिंड के तापमान पर निर्भर करता है। उत्सर्जित विकिरण का प्रति एकक क्षेत्रफल कुल शक्ति निम्नलिखित संबंध से प्राप्त हो जाते हैं।

$$M = \sigma T^4 \quad (2.17)$$

जहां σ को स्टेफन नियतांक (Stefan's constant) कहा जाता है। इसका मान $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ होता है।

आइए हम समीकरण (2.17) को अच्छी तरह से समझने के लिए एक उदाहरण हल करें।

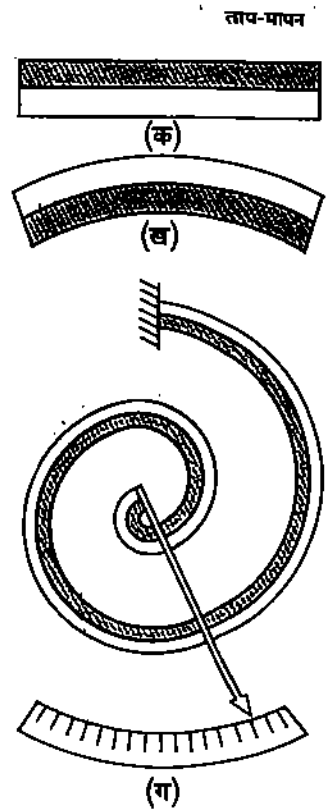
उदाहरण 4

एक 60 W बल्ब के फिलामेण्ट का पृष्ठ क्षेत्रफल 13 mm^2 है। दीप्त फिलामेण्ट का तापमान आकलित (estimate) कीजिए जबकि यहाँ यह मान लिया गया है कि इसके द्वारा उत्सर्जित विकिरण अदीप्त पिंड द्वारा उत्सर्जित विकिरण के ही बराबर है।

हल

समीकरण (2.17) से हम यह जानते हैं कि

$$T = \left(\frac{M}{\sigma}\right)^{1/4}$$



चित्र 2.9 : (क) तथा (ख) दो अलग-अलग तापमानों वाली एक द्विधातु पट्टी तथा (ग) बनावी गई द्विधातु पट्टी से बना तापमापी है।

$$यहाँ \quad M = \frac{60 \text{ W}}{13 \times 10^{-6} \text{ m}^2}$$

$$\therefore \quad T = \left(\frac{60 \text{ W}}{13 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \times 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}} \right)^{1/4}$$

$$= 30004 \text{ K}$$

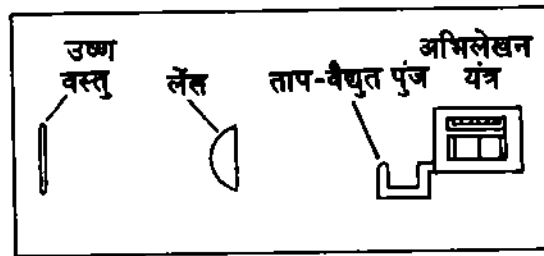
समीकरण (2.17) के आधार पर कार्य करने वाले उतापमापी को संपूर्ण विकिरण उतापमापी (total radiation pyrometer) कहा जाता है।

एक अन्य प्रकार का भी उतापमापी होता है जिसे प्रकाशिक उतापमापी (optical pyrometer) कहा जाता है। इसमें स्पेक्ट्रम (spectrum) के एक विशेष भाग में उत्सर्जित ऊर्जा को माप कर तापमान मालूम किया जाता है। यह प्लैंक के विकिरण-नियम (Planck's radiation law), जिसे आप इस पाठ्यक्रम के खंड 4 में पढ़ेंगे, से निम्न रूप में प्राप्त होता है :

$$E_\lambda d\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp (C_2/\lambda T) - 1]} \quad (2.18)$$

यहाँ E_λ प्रति एकक समय, प्रति एकक तरंगदैर्घ्य एवं प्रति एकक क्षेत्रफल में उत्सर्जित ऊर्जा है और λ तरंगदैर्घ्य (wavelength) है। $C_1 = 3.74 \times 10^{-16} \text{ Wm}^2$ तथा $C_2 = 1.44 \times 10^{-2}$ है।

विकिरण उतापमापी का चित्र रूप आरेख चित्र 2.10 में दिखाया गया है।



चित्र 2.10 : विकिरण उतापमापी का एक चित्र रूप आरेख। तप्त पिंड द्वारा उत्सर्जित-ताप-विकिरण लेंस से होता हुआ एक थर्मोपाइल (thermopile), जो ताप-वैद्युत युग्मों का संग्रह है, पर फोकस होता है। इसकी वजह से (ताप-विकिरण के समानुपात में) एक वैद्युत संकेत उत्पन्न होता है जिसे एक रिकार्डर (recorder) पर प्रदर्शित किया जा सकता है।

विकिरण उतापमापी के मुख्य लाभ ये हैं कि इससे कोई भी तापमान, चाहे कितना अधिक क्यों न हो और परीक्षण वस्तु चाहे कितनी दूर क्यों न हो, मापा जा सकता है। पर इसमें एक बहुत बड़ा दोष भी है। वह यह कि सिद्धांत रूप में यह केवल कृष्णिकाओं का तापमान माप सकता है।

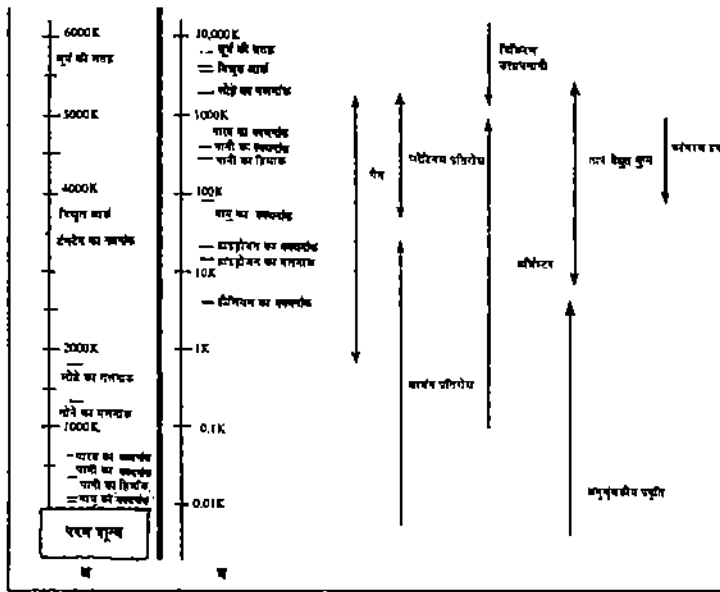
फिर भी, व्यवहार में सामान्यतः उतापमापी का प्रयोग किसी भी तप्त स्रोत (hot source) का ताप मापने में किया जा सकता है। इससे वह ताप प्राप्त होता है जिस पर आदर्श कृष्णिका (perfectly black body) की उत्सर्जन तीव्रता (intensity of emission) वही होगी जो कि स्रोत की है। इस तापमान को पदार्थ का कृष्णिका तापमान (black body temperature) भी कहा जाता है। यह तापमान पदार्थ के वास्तविक तापमान से कम होता है। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों है? इसका कारण यह है कि किसी विशेष तापमान पर कृष्णिका की उत्सर्जन शक्ति उसी तापमान पर किसी अन्य पिंड की उत्सर्जन शक्ति से अधिक होती है। अतः आप यह देख सकते हैं कि तापमान मालूम करने में सदा ही एक त्रुटि होने की संभावना बनी रहती है। पिंड की पूर्ण अदीप्ता (perfect blackness)

से अंतर जितना अधिक होगा, त्रुटि उतनी ही अधिक होगी। इस त्रुटि को ध्यान में रखने पर उतापमापी द्वारा मापे जाने वाले तापमान की निम्न व्यवहारिक सीमा लगभग 1000K होती है।

अब आप ताप मापने के लिए विभिन्न प्रकार के तापमापियों से परिचित हो गए हैं। अध्ययन के दौरान इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि ताप संवेदन के लिए प्रयुक्त पदार्थ के किसी भी गुणधर्म में तापमान के साथ रैखिक परिवर्तन नहीं होता। इसकी वजह से तापमापी निर्माताओं को तापमापी पर अंशांकित करने में कठिनाई होती है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए अंतर्राष्ट्रीय बाट और माप समिति ने एक व्यवहारिक ताप-मापक्रम तैयार करने का निश्चय किया। इस इकाई को समाप्त करने से पहले हम इस मापक्रम पर संक्षिप्त चर्चा करेंगे।

2.7 अंतर्राष्ट्रीय व्यवहारिक ताप-मापक्रम

इस मापक्रम की सहायता से किसी भी परिसर में एक विशेष तापमापी का ही प्रयोग किया जा सकता है। इसे केल्विन या सेल्सियस मापक्रम से अंशांकित किया जा सकता है। कुछ उपयोगी तापमान और संगत परिसर के साथ विभिन्न प्रकार के तापमापियों को चित्र 2.11 में दिखाया गया है।



चित्र 2.11 : कुछ उपयोगी तापमान और विभिन्न प्रकार के तापमापी के उपयोगी परिसर।

A एक रैखिक मापक्रम है और B एक लघुगणकीय मापक्रम (logarithmic scale) है।

अंतर्राष्ट्रीय व्यवहारिक ताप-मापक्रम को 1968 में अपनाया गया और इसे आई पी टी एस-68 [IPTS-68] का नाम दिया गया। इस मापक्रम के लक्षण ये हैं :

- क) यह ग्यारह संदर्भ बिन्दुओं (reference points) का समुच्चय है। इन बिन्दुओं को उत्कृष्ट उपलब्ध भाषों में ऊष्मागतिक ताप के मान प्रदान करता है।
- ख) यह संदर्भ बिन्दुओं के बीच अंतर्वेशन (interpolation) के लिए तापमापी-समुच्चय के चयन का बोध करता है। तथा
- ग) प्रयुक्त अंतर्वेशन-विधियों को मान्यता प्रदान करता है।

निर्दिष्ट तापमापी और अंतर्वेशन प्रक्रियाओं के साथ विनिर्दिष्ट तापमान वाले ये संदर्भ बिन्दु एक आनुभविक मापक्रम (empirical scale) स्थापित करते हैं जिसे इस तरह व्यवस्थित किया जाता है कि यह ऊष्मागतिक ताप के जितना निकट हो सके उतना निकट आ जाए। मानक तापमापी के नाम के साथ ताप के मान सारणी 2.2 में दिखाए गए हैं। T और t के साथ लगा अनुत्तर (suffix) यह बताता है कि मापक्रम को 1968 में अपनाया गया।

क्र. सं.	नियत बिन्दु	विनिर्दिष्ट तापमान		मानक तापमापी
		T_{68} (K)	t_{68} (°C)	
1.	सोने का हिमांक	1337.58 K	1064.43 °C	प्रकाशिक उतापमापी (1337.58 K से ऊपर)
2.	चांदी का हिमांक	1235.08 K	961.93 °C	
3.	जस्ते का हिमांक	692.73 K	419.93 °C	

निम्न ताप मापन के लिए तापमान के साथ अनुचुम्बकीय (paramagnetic) लक्षण की प्रभृति (susceptibility) विचरण का प्रयोग किया जाता है।

अंतर्वेशन एक प्रक्रिया है जिसका प्रयोग एक चर का, जो कि दूसरे (स्वतंत्र चर) का फलन है, आकलन करने में किया जाता है, जबकि स्वतंत्र चर के अनेक असंतत मानों के संगत परतंत्र चर के मान ज्ञात हो।

4.	पानी का क्वथनांक	373.15 K	100 °C	ताप वैद्युत युग्म (903.89-1337.58 K)
5.	पानी का त्रिक बिन्दु	273.16 K	0.01 °C	
6.	ऑक्सीजन का क्वथनांक	90.188 K	-182.962 °C	प्लैटिनम प्रतिरोध (13.81-903.89 K)
7.	आक्सीजन का त्रिक बिन्दु	54.361 K	-218.789 °C	
8.	नियोन का क्वथनांक	27.102 K	-246.048 °C	
9.	साम्य हाइड्रोजन द्रव का क्वथनांक	20.28 K	-252.87 °C	
10.	33 330.6 Nm ⁻² पर साम्य हाइड्रोजन द्रव और वाष्प प्रावस्थाओं में साम्यवस्था	17.042 K	-256.108 °C	
11.	साम्य हाइड्रोजन का त्रिक बिन्दु	13.81 K	-259.34 °C	

इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है आइए अब उसका संक्षिप्त विवरण दें।

2.8 सारांश

- तापमापी एक ऐसी युक्ति है जिसका प्रयोग किसी तंत्र या वस्तु का तापमान मालूम करने के लिये किया जाता है।
- (प्रयुक्त किए जा रहे) तापमितीय गुणधर्म पर एक बिन्दु मापक्रम की आश्रितता वाली समस्या का समाधान निम्न दाब पर अचर आयतन गैस तापमापी को मानक मानकर किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त ताप मापक्रम को आदर्श गैस मापक्रम कहा जाता है और यह उष्मागतिक मापक्रम के संगत होता है।
- निरपेक्ष मापक्रम पर तापमान और सेल्सियस मापक्रम पर तापमान में निम्नलिखित संबंध है :

$$T = t + 273.15$$

- गैस तापमापी अत्यधिक सुराही और परिशुद्ध होते हैं। फिर भी इनके बड़े आकार और साम्यवस्था स्थिति प्राप्त करने में अधिक समय लेने के कारण दैनिक जीवन में इनका प्रयोग नहीं किया जा सकता।
- प्लैटिनम-प्रतिरोध तापमापी तापमान के साथ प्लैटिनम तार के प्रतिरोध में वृद्धि होने पर आधारित है :

$$R_t = R_0 (1 + at + bt^2)$$

- तापी प्रतिरोधक में इस तथ्य का प्रयोग किया जाता है कि तापमान के साथ अर्धचालक के प्रतिरोध में $\exp(B/T)$ के अनुसार कमी आती है।
- ताप-वैद्युत युग्म में अलग-अलग तापमानों पर अलग-अलग धातुओं की दो संधियों के बीच ताप e.m.f. के विचरण का प्रयोग किया जाता है। E का t के सापेक्ष विचरण यह होता है :

$$E = C_1 t + C_2 t^2$$

- विकिरण उतापमापी का उपयोग अत्यधिक ताप को मापने के लिए किया जाता है। इसमें उस पिंड से उत्सर्जित विकिरण की मात्रा को मापा जाता है, जिसका ताप मापा जा रहा हो। पिंड और संवेदक के बीच भौतिक संपर्क आवश्यक नहीं होता।
- आई.पी.टी.एस. 68 में विभिन्न नियत बिन्दुओं को परिशुद्ध रूप में परिभाषित किया गया है जिसमें किसी भी तापमापी को परिशुद्ध रूप में अंशांकित किया जा सकता है।

2.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. मान लीजिए कि पानी का त्रिक बिन्दु 273.16 की बजाय 491.89 है। तापीय पदार्थ के गुणधर्म X के पदों में $T(X)$ का व्यंजक लिखिए। आप मान सकते हैं कि X तापमान के अनुलोमानुपात (direct proportionality) विचरण करता है। इस मापक्रम और केल्विन मापक्रम में क्या कोई संबंध है? नए मापक्रम पर हिमांक और क्वथनांक बिन्दु मालूम कीजिए।

(टिप्पणी : नए मापक्रम को रैंकिन (Rankine) कहा जाता है और $1^\circ R = 1^\circ F$)

2. एक ताप-वैद्युत युग्म की दो संधियों पर ताप e.m.f. क्या होता यदि $C_1 = 40\mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-1}$ और $C_2 = -0.01 \mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-2}$ जबकि शीत एवं तप्त संधियों में 700°C तापमान का अन्तर है।
3. नीचे दिए गए ताप को लगभग 0.1 K तक की परिशुद्धता तक मापने के लिए आप किस तापमापी का प्रयोग करना चाहेंगे?
(i) 60 K (ii) 250 K (iii) 1000 K (iv) 5000 K
4. खाली स्थानों पर उपयुक्त शब्द भरकर निम्नलिखित कथन पूरे कीजिए।
- i) अन्य तापमापी के अंशांकन के लिए मानक रूप में सामान्यतः प्रयुक्त होने वाले तापमापी हैं
(क) (ख)
- ii) वे तापमापी जिनका प्रयोग लगातार बदल रहे ताप के मापन में नहीं किया जा सकता कौन-कौन से हैं?
(क)
(ख)
लेकिन ऐसी स्थिति में निम्नलिखित तापमापियों का प्रयोग किया जा सकता है।
(ग)
(घ)
- iii) द्विधातु पट्टी में प्रयुक्त धातुओं के रेखक प्रसार गुणांकों का अंतर जहां तक संभव हो होना चाहिए।
- iv) एक तापमापी है जिसकी सहायता से परीक्षण वस्तु को संवेदक के संपर्क में लाए बिना उसका ताप मापा जा सकता है।

2.10 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. क) द्रव स्तंभ की लंबाई, खंडक का आयतन, अचर आयतन वाले पात्र में गैस का दाब।
ख) i) क्योंकि परम ताप मापक्रम पाठ्यांक T , सेल्सियस मापक्रम t से 1.5 गुना है, इसलिए,
$$T = 1.5 t = t + 273.15$$

इसे हल करने पर हमें निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :
$$t = 546.30^\circ\text{C}$$

और
$$T = 819.45 \text{ K}$$

ii) यह कभी नहीं हो सकता।
ग) यहाँ पारद-स्तंभ की लंबाई एक तापमितीय गुणधर्म है। इस तरह,
 $X_0 = 3.30 \text{ cm}$, $X_{100} = 24.87 \text{ cm}$, $X_T = 18.53 \text{ cm}$. समीकरण (2.4) में इनके मान प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि
$$T = \frac{18.53 \text{ cm} - 3.30 \text{ cm}}{24.87 \text{ cm} - 3.30 \text{ cm}} \times 100^\circ\text{C} = 70.6^\circ\text{C}$$
2. $T(E) = 273.16 (E/E_{fp})$
जहाँ E ताप-वैद्युत युग्म ताप e.m.f. को निरूपित करता है जिसकी तप्त संधि मापे जाने वाले ताप पर रखी गई है और शीत संधि को पानी के त्रिक बिन्दु पर रखा गया है।
3. अचर आयतन तापमापी से उस स्थिति में अति विश्वसनीय आंकड़े प्राप्त होते हैं जबकि इसमें घरी गैस का p_{fp} शून्य के निकट हो। यहाँ यह दिया हुआ है कि शून्य के निकट p/p_{fp} के संगत p_{fp} का मान 1.36604 है।
अतः अचर आयतन गैस तापमापी के लिए

$$T = 273.16 (p/p_{ip})$$

दिए हुए मान को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$T = (273.16 \times 1.36604) \text{ K} = 373.15 \text{ K}$$

4. i) नहीं
 ii) नहीं
 iii) 5 बार पर N_2 से भरे तापमापी से जो मान प्राप्त होगा, वह वास्तविक मान के काफी निकट होगा।
 iv) हम तीनों तापमापियों के लिए p/p_{ip} अभिलेखित करेंगे। और इनके तथा p_{ip} के बीच एक ग्राफ खींचेंगे।
 $p_{ip} = 0$ पर p/p_{ip} के अंतः खंड से p/p_{ip} का वास्तविक मान प्राप्त होता है और इसे 273.16 से गुणा करने पर वास्तविक तापमान प्राप्त होता है।
5. यह दिया हुआ है कि

$$p_t = p_{ip} (1 + \alpha t)$$

इसे पुनर्व्यवस्थित कर आप लिख सकते हैं कि

$$t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{p}{p_{ip}} - 1 \right)$$

इसमें α का मान प्रतिस्थापित करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$t = \frac{1}{3.661 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}} \left(\frac{p}{p_{ip}} - 1 \right) = 273.15 \left(\frac{p}{p_{ip}} - 1 \right)$$

$$\text{या } t + 273.15 = T = 273.15 (p/p_{ip})$$

यह समीकरण (2.12) से मिलता-जुलता है, अंतर केवल यह है कि यहां गुणांक 273.16 के स्थान पर 273.15 है।

और फिर, $p_t = 0$, जबकि $1 + \alpha t = 0$

$$\text{या } t = -1/\alpha = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

6. क) i) प्रतिरोध, तापमान
 ii) अंशांकन
 iii) नहीं हो सकता
 iv) ऋणात्मक

क) अर्धचालक के प्रतिरोध को R के रूप में लिखने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$T = 273.16 (R_T/R_{ip})$$

$$= 273.16 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ip}} \right) \right]$$

$$= 273.16 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273.16} \right) \right]$$

7. (i) तेजी से साम्यावस्था में आना, कम कीमत, छोटा आकार, (ii) ताप e.m.f., तापमान

अंत में कुछ प्रश्न

1. यदि यह मान लिया जाए कि पदार्थ का गुणधर्म X , तापमान के अनुलोमानु पाती है तो

$$X = a T(X)$$

त्रिक बिन्दु पर $T(X) = 491.69^\circ$ अतः आप लिख सकते हैं कि —

$$X_{ip} = 491.69 a$$

इस मापक्रम के लिए प्रतीक R का प्रयोग करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$T^{\circ}\text{R} = \frac{X}{a} = 491.69 (X/X_{tp})$$

केल्विन मापक्रम के साथ इसका संबंध मालूम करने के लिए हम यह पाते हैं कि

$$TK = 273.16 (X/X_{tp})$$

स्पष्ट है कि, $\frac{T^{\circ}\text{R}}{TK} = \frac{491.69}{273.16} = 1.80$

नए मापक्रम पर हिसांक = $273.15 \times 1.80 = 491.67^{\circ}\text{R}$

नए मापक्रम पर क्वथनांक = $375.15 \times 1.80 = 671.67^{\circ}\text{R}$

2. ताप-वैद्युत युग्म के लिए तापीय e.m.f. की ताप निर्भरता यह होती है

$$E = C_1 t + C_2 t^2$$

इसमें दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$E = (40 \times 10^{-6} \times 700 - 0.01 \times 10^{-6} \times 700^2) \text{ V} = 23.1 \text{ mV}$$

3. i) अचर आयतन गैस तापमापी, तापी-प्रतिरोधक, क्रोमेल-एलुमेल ताप-वैद्युत युग्म।
 ii) अचर आयतन गैस तापमापी, प्लैटिनम-प्रतिरोधक तापमापी, तापी प्रतिरोधक, ताप-वैद्युत युग्म।
 iii) अचर आयतन गैस तापमापी, प्लैटिनम-प्रतिरोधक तापमापी, ताप-वैद्युत-युग्म।
 iv) उत्तापमापी।
- i) क) अचर आयतन गैस तापमापी
 ख) प्लैटिनम-प्रतिरोध तापमापी
- ii) क) अचर आयतन गैस तापमापी
 ख) प्लैटिनम-प्रतिरोध तापमापी
 ग) तापी प्रतिरोधक
 घ) ताप-वैद्युत युग्म
- iii) बड़ा
- iv) विकिरण उत्तापमापी

2.11 शब्दावली

अचर आयतन गैस तापमापी	constant volume gas thermometer
अनुलम्ब	suffix
अंतर्वेशन	interpolation
अंशांकन	graduation, calibration
आनुभविक	empirical
आपेक्षिक प्रसार	differential expansion
उत्तापमापी	pyrometer
क्वथनांक	boiling point
कांचस्थ द्रव	liquid in glass
केशिका	capillary
कृष्णिका	black body
ताप-वैद्युत युग्म	thermocouple
तापी-प्रतिरोधक	thermistor
बहिर्विशित	extrapolated

। शून्य कोटि नियम और प्रथम नियम

भाप बिन्दु

मापक्रम

विकिरण उतापमापी

संधि

हिमांक

steam point

scale

radiation pyrometer

junction

freezing point

इकाई 3 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 3.2 ऊष्मा
ऊष्मा की प्रकृति
- 3.3 कार्य
आंतरिक और बाह्य कार्य
- 3.4 कार्य के व्यंजक
गैसीय तंत्र
अन्य तंत्र
- 3.5 कार्य और ऊष्मा की पथ-निर्भरता
- 3.6 आंतरिक ऊर्जा
- 3.7 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम
प्रथम नियम का अवकल रूप
- 3.8 सारांश
- 3.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 3.10 हल और उत्तर
- 3.11 शब्दावली

3.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने ताप-मापन के बारे में पढ़ा। आप यह जानते हैं कि ऊष्मा-विनियम के कारण ही तंत्र के ताप में परिवर्तन होता है। अब प्रश्न उठता है कि इस ऊष्मा की प्रकृति क्या है? यह प्रश्न लंबे समय तक वैज्ञानिकों के लिए एक पहली बना रहा। इस प्रश्न तथा इससे संबंधित अनेक प्रश्नों के उत्तर ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से प्राप्त हो जाते हैं, जिसके बारे में हम इस इकाई में अध्ययन करेंगे।

अनंत काल से हमारे आस-पास जो कुछ होता रहा है उसमें ऊर्जा का ही प्रभुत्व रहा है। जब प्राचीन काल के लोगों ने तौर चलाना या आग जलाना सीखा, तब वे यह नहीं जानते थे कि वे अलग-अलग रूपों में ऊर्जा ही खर्च कर रहे हैं। अब हम जानते हैं कि ये क्रमशः प्रत्यास्थ स्थितिज ऊर्जा और रासायनिक ऊर्जा हैं। तब से हमने इस दिशा में काफी दूरी तय कर ली है। ऊर्जा संरक्षण नियम के कथन की व्यापक सत्यता जानने के बाद हम यह अनुभव करने लगे हैं कि मनुष्य के जीवन में ऊर्जा का काफी अधिक महत्व है। ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम इस नियम का ही एक विस्तार है।

इस इकाई में पहले हम ऊष्मा की प्रकृति के बारे में चर्चा करेंगे। इसके बाद हम कार्य के बारे में ऊष्मागतिक दृष्टि से अध्ययन करेंगे। अध्ययन के दौरान आप देखेंगे कि संपीडित या विस्तारित गैस, तनित तार या चुंबकीय अनुचुंबकीय पदार्थ में कार्य निष्पादित होता है।

इसके बाद आप पढ़ेंगे कि कार्य और ऊष्मा एक दूसरे में रूपांतरित हो सकते हैं, अतः ये दोनों ऊर्जा के ही रूप हैं। सभी इंजन इसी नियम के आधार पर कार्य करते हैं। इस इकाई में आप कार्य और ऊष्मा के अतिरिक्त अन्य महत्वपूर्ण फलनों के बारे में भी अध्ययन करेंगे। एक महत्वपूर्ण फलन है पिंड की आंतरिक ऊर्जा (internal energy)। इस फलन की परिभाषा से हमें ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का औपचारिक कथन प्राप्त होता है। कुछ सरल उदाहरणों की सहायता से हम इस नियम की विवेचना करेंगे। अंत में आप इसके आधारभूत महत्व के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

अगली इकाई में हम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोगों के बारे में चर्चा करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन कर लेने के बाद आप :

- ऊष्मा की प्रकृति की व्याख्या कर सकेंगे
- कार्य को ऊष्मागतिक संकल्पना की व्याख्या कर सकेंगे
- अनेक ऊष्मागतिक तंत्रों द्वारा/पर किये गए कार्य के व्यंजक मालूम कर सकेंगे
- आंतरिक ऊर्जा परिभाषित कर सकेंगे

3.2 ऊष्मा (Heat)

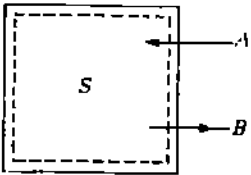
अपने अनुभव से हम यह जानते हैं कि गर्मी के मौसम में मेज पर रखा ठण्डे पानी का गिलास स्वतः गर्म होने लगता है। उसी मेज पर रखा गर्म चाय का प्याला धीरे-धीरे ठण्डा होने लगता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि जब किसी तंत्र और उसके परिवेश (surroundings) का तापमान अलग-अलग होता है तो तंत्र और उसके परिवेशी माध्यम (surrounding medium) में ऊर्जा विनिमय होता है। यह प्रक्रिया तब तक चलती है जब तक कि तापीय साम्य (thermal equilibrium) स्थापित नहीं हो जाता। अर्थात् ऊर्जा का स्थानांतरण तब तक होता रहता है जब तक कि पिंड और परिवेशी माध्यम के तापमान एक समान नहीं हो जाते। हम यह भी जानते हैं कि ऊर्जा परिवेश से गिलास की ओर प्रवाहित होती है जबकि दूसरी स्थिति में ऊर्जा प्याले से परिवेश की ओर प्रवाहित होती है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि ऊर्जा-स्थानांतरण सदैव उच्च ताप वाले पिंड से निम्न ताप वाले पिंड की ओर होता है। अब आप का प्रश्न यह हो सकता है कि ऊर्जा किस रूप में स्थानांतरित होती है? उपर्युक्त स्थितियों में यह कहा जा सकता है कि ऊर्जा ऊष्मा के रूप में स्थानांतरित होती है। अतः हम यह कह सकते हैं कि ऊष्मा, तापान्तर (temperature difference) के कारण दो (या अधिक) तंत्रों के बीच या किसी तंत्र और उसके परिवेश के बीच स्थानांतरित ऊर्जा (energy-in-transit) के रूप में होती है। उच्च ताप वाले तंत्र को स्रोत (source) कहा जाता है और निम्न ताप वाले तंत्र को अभिगम (sink) कहा जाता है। अब प्रश्न उठता है कि इस रूप में ऊर्जा की प्रकृति क्या होती है? आइए अब इसकी विस्तार से चर्चा करें।

3.2.1 ऊष्मा की प्रकृति

उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारंभ तक यह समझा जाता था कि प्रत्येक पिंड में ऊष्मा एक भौतिक पदार्थ कैलोरिक (caloric) के रूप में अंतर्निहित होती है। ऐसा विश्वास किया जाता था कि निम्न ताप वाले पिंड की अपेक्षा उच्च ताप वाले पिंड में अधिक कैलोरिक होता है। यह भी भ्रम था कि जब एक गर्म पिंड को एक ठण्डे पिंड के संपर्क में रखा जाता है तो गर्म पिंड से ठण्डे पिंड की ओर कैलोरिक तब तक स्वतः प्रवाहित होता है जब तक कि वे तापीय साम्य में नहीं आ जाते।

पर, कुछ वैज्ञानिक विशेष रूप से काउन्ट रम्फोर्ड और सर हम्फ्री डेवी इस विचार से सहमत नहीं थे। डेवी ने सिद्ध कर दिखाया कि बर्फ के दो टुकड़ों को रगड़कर पानी प्राप्त किया जा सकता है। अब, प्रश्न उठता है कि हम इसकी व्याख्या कैलोरिक संकल्पना के आधार पर कैसे कर सकते हैं? कैलोरिक सिद्धान्त के आधार पर पानी की तुलना में बर्फ में कम कैलोरिक होना चाहिए लेकिन बर्फ के टुकड़ों को रगड़ने पर बर्फ से कैलोरिक का निष्पीडन होता है तथा घर्षण से प्राप्त पानी में बर्फ की अपेक्षा कम कैलोरिक होना चाहिए। यह तथ्य कैलोरिक सिद्धान्त का अंतर्विरोध करता है। अतः यह अनुभव किया गया कि कैलोरिक सिद्धान्त तर्कसंगत नहीं है और किसी अन्य सिद्धान्त का पता लगाया जाए। अंततः 1840 में ऊष्मा और यांत्रिक कार्य की तुल्यता पर किये गए जूल के कार्य से वांछित सिद्धान्त प्राप्त हुआ। जूल के प्रयोग में सिलेंडर में भरे पानी में जब पौतल का पैडल हिलाया गया तो ऊष्मा पैदा हुई। इससे यह अर्थ निकलता है कि पैडलों की यांत्रिक ऊर्जा ऊष्मा में रूपांतरित हो गई। ऊष्मा जल-अणुओं की अस्त-व्यस्त गति से उत्पन्न होती है। इस तरह, यह निष्कर्ष निकाला जा सका कि अणु-गति (molecular motion) का ऊष्मा से संबंध है।

यहां इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि हम अपने दैनिक जीवन में, प्रायः कहते रहते हैं कि गर्म चाय के कप में ऊष्मा है तथा सूर्य में काफी ऊष्मा है। अब हम "ऊष्मा" शब्द का प्रयोग केवल तभी करेंगे जबकि यह तंत्र की परिसीमा (boundary) को पार कर जाती हो। अतः 'पिंड में ऊष्मा' कहना सही नहीं है। भाग 3.6 में आप यह देखेंगे कि जब हम पिंड में ऊष्मा कहते हैं तो हमारा मतलब उसकी आंतरिक ऊर्जा (internal energy) में होता है। आंतरिक ऊर्जा और ऊष्मा दो अलग-अलग चीजें हैं। इस भेद के बारे में अध्ययन आप इस इकाई में ही करेंगे।



चित्र 3.1 : ऊष्मा की चिन्ह परिपाटी। यहाँ S तंत्र है। A के लिए ऊष्मा S में प्रवाहित होती है और यह घनात्मक है। B के लिए ऊष्मा B से बाहर की ओर प्रवाहित होती है और यह ऋणात्मक है।

क्योंकि ऊष्मा एक दिष्ट राशि (directional quantity) है, इसलिए इसे निरूपित करने के लिए हम एक चिन्ह-परिपाटी (sign convention) अपनाते हैं। तंत्र की ओर ऊष्मा स्थानांतरित हो रही हो तो उसे घनात्मक माना जाता है और तंत्र से निकल रही ऊष्मा को ऋणात्मक माना जाता है (चित्र 3.1)। आपने भाग 1.3.3 में यह देखा कि किसी प्रक्रिया के लिए ऊष्मा स्थानांतरण ऐसा हो सकता है कि न तो यह घनात्मक हो और न ही ऋणात्मक अर्थात् वह शून्य हो। ऐसी प्रक्रिया को रुद्धोष्म (adiabatic) कहा जाता है।

आइए अब हम ऊपर की गई चर्चा पर आधारित एक उदाहरण लें।

उदाहरण 1

शुरू में आलू कमरे के तापमान (30°C) पर है। इसे 200°C पर ओवन (oven) में पकाया जाता है। आलू को एक तंत्र मानकर बताइए कि क्या इस प्रक्रिया में कोई ऊष्मा स्थानांतरित होती है?

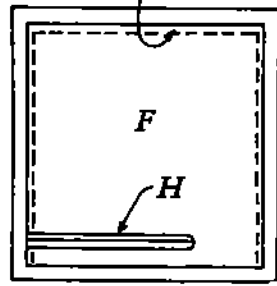
हल

आलू के छिलके को तंत्र की परिसीमा माना जा सकता है। ओवन और आलू के ताप में अंतर होने के कारण ओवन की ऊर्जा का एक अंश ऊष्मा के रूप में छिलके से होते हुए आलू में चला जाएगा।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 1

एक ऊष्मारोधी (insulated) भट्टी F को उसके तापन अवयव (heating element) H से गर्म किया जा रहा है जैसा कि चित्र 3.2 में दिखाया गया है। यदि पूरी भट्टी को, जिसमें तापन अवयव भी शामिल है, एक तंत्र माना जाए, तो क्या आप यह कह सकते हैं कि ऊष्मा स्थानांतरण हो रहा है?



चित्र 3.2

बोध प्रश्न 1 के उत्तर से इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि ऊष्मा के अतिरिक्त अन्य रूप में भी तंत्र-परिसीमा से ऊर्जा स्थानांतरित हो सकती है। ऊर्जा के इस रूप को कार्य (work) कहा जाता है। अब हम इस पर चर्चा करेंगे।

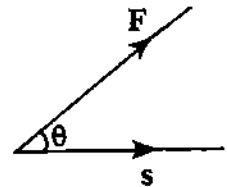
3.3 कार्य

जब ऊर्जा एक तंत्र की परिसीमा को पार करती हो और यह ऊष्मा के रूप में न हो, तो यह कार्य होगा। यदि तंत्र और उसके परिवेश के तापांतर के कारण ऊर्जा का स्थानांतरण हो रहा हो तो ऊर्जा के इस रूप को ऊष्मा कहते हैं। अतः हम यह कह सकते हैं कि यदि तंत्र और उसके परिवेश के तापांतर के कारण ऊर्जा की परस्पर क्रिया (interaction) नहीं हो रही हो, तो ऊर्जा का यह रूप कार्य होता है।

आपने अपने विद्यालय के विज्ञान पाठ्यक्रम में यह अवश्य पढ़ा होगा कि यांत्रिकी (mechanics) की दृष्टि से कार्य को किया हुआ तब कहा जाता है जबकि बल का अनुप्रयोग-बिन्दु (point of application) अर्थात् वह स्थान जहाँ बल लगाया जा रहा है, गतिमान हो जाए। इसे बल के परिमाण (magnitude) और बल की दिशा में अनुप्रयोग-बिन्दु के विस्थापन के प्रक्षेप (projection) के गुणनफल से मापा जाता है। जैसा कि आप जानते हैं, कार्य का व्यंजक

$$W = \mathbf{F} \cdot \mathbf{s} = Fs \cos \theta$$

होता है (चित्र 3.3 देखिए)। ऊष्मागतिकी में कार्य की परिभाषा देने के लिए हम ऊपर दिए गए तर्क को ही अपनाते हैं। मगर यहां हम कार्य का वर्गीकरण करते हैं, जैसा कि अभी आप देखेंगे।



चित्र 3.3 : कार्य = $Fs \cos \theta$

3.3.1 आंतरिक और बाह्य कार्य

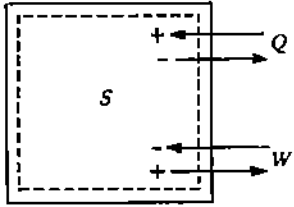
यदि संपूर्ण तंत्र अपने परिवेश पर बल लगायें और बल लगाने से तंत्र का विस्थापन हो, तो तंत्र द्वारा या तंत्र पर किए गए कार्य को बाह्य कार्य (external work) कहा जाता है। यदि एक समान दाब पर सिलिंडर में भरी हुई गैस

फैलती है, और इससे पिस्टन गतिमान हो जाता है तो यह अपने परिवेश पर बाह्य कार्य करती है। दूसरी तरफ, तंत्र के एक भाग द्वारा दूसरे भाग पर किए गए कार्य को आंतरिक कार्य (internal work) कहा जाता है।

ऊष्मागतिकी में आंतरिक कार्य का कोई महत्व नहीं है। ऊष्मागतिकी में जब कार्य के बारे में कुछ कहते हैं तो इसका अर्थ हमेशा बाह्य कार्य होता है। आइए इस संबंध में हम एक उदाहरण लें। मान लीजिए एक चूहा सीढ़ी पर चढ़ रहा है। सैद्धान्तिक रूप में यह कुछ कार्य कर रहा है। वास्तव में इस कार्य को करने के लिए चूहा अपनी जैव रसायन (bio-chemical) ऊर्जा का इस्तेमाल करता है। अतः यह एक आंतरिक कार्य है। दूसरे शब्दों में, ऊष्मागतिकी के अनुसार चूहे ने कोई कार्य नहीं किया है। इसी प्रकार यदि संचायक बैटरी काम न कर रही हो, तो सेल में हो रहे परिवर्तन, जैसे रसायनों का अन्योन्य विसरण (inter-diffusion) से कोई कार्य नहीं होता। पर यदि सेल को एक बाह्य परिपथ से जोड़ दिया जाए, तो उस परिपथ में धारा प्रवाहित होने लगेगी और इसके द्वारा एक बल्ब जलाया जा सकता है। अतः वैद्युत सेल कार्य के लिए यह आवश्यक है कि उसे एक बाह्य परिपथ से जोड़ा जाए।

तंत्र द्वारा किए गए कार्य को वांछित प्रभाव (desirable effect) और तंत्र पर किये गए कार्य को अवांछित प्रभाव (undesirable effect) माना जाता है। अतः इस संबंध में निम्नलिखित परिपाटी (convention) अपनानी जाती है। तंत्र द्वारा किया गया कार्य धनात्मक माना जाता है और तंत्र पर किया गया कार्य ऋणात्मक माना जाता है। इस परिपाटी के अनुसार कार, इंजन या गैस टरबाइन द्वारा किया गया कार्य धनात्मक है और संपीडक (compressor) या मिक्सर द्वारा किया गया कार्य ऋणात्मक होता है। हमने ऊष्मा और कार्य की चिन्ह परिपाटी (sign convention) को चित्र 3.4 में निरूपित किया है।

ऐसे अनेक प्रकार के बल हैं जो तंत्र पर कार्य कर सकते हैं। इनका अध्ययन करने से पहले आप एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे। (इस बोध प्रश्न की लंबाई को देखकर परेशान न होइए। वस्तुतः यह सरल है।)



चित्र 3.4 : S तंत्र है। ऊष्मा निवेश राशि जमा (deposit) करने के रूप में है और कार्य-निर्गम (work output) राशि निकालने (withdrawal) के रूप में है।

बोध प्रश्न 2

कोष्ठक में दिए गए शब्दों में से उपयुक्त शब्द लेकर नीचे दिए गए खाली स्थान भरिए।

(विस्थापन, बल, जड़त्व, ऋणात्मक, धनात्मक, कार्य)

क) तंत्र द्वारा किया गया कहा जाता है और माना जाता है। यदि यह परिवेश पर नेट लगता हो, जिसकी वजह से होता है।

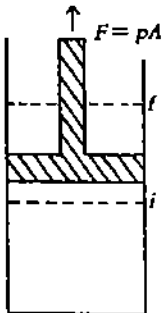
ख) बताइए कि निम्नलिखित प्रक्रिया में कोई कार्य किया गया है कि नहीं :

- एक चुंबक को धारा प्रवाहित हो रहे एक वैद्युत परिपथ के निकट लाया गया है। चुंबक के अंदर वेबर अवयवों (weber elements) के पुनसंरेखन (realignment) से चुंबकीकरण में एक परिवर्तन होता है।
- धारा प्रवाहित करके गैल्वनोमीटर कुंडली को गतिमान बना दिया जाता है।

ग) ऐसे कार्य के चिन्ह क्या हैं जिसे (i) हम चाप इंजन से प्राप्त करते हैं, (ii) पंप से जुड़े विद्युत मोटर पर किया जाता है।

3.4 कार्य के व्यंजक

ऊष्मागतिकी में हम कार्य को तंत्र के अवस्था-चर (state variables) के रूप में व्यक्त करते हैं। ऐसा करने से गणितीय दृष्टि से विश्लेषण सरल हो जाता है। इसे प्राप्त करने के लिए हमें यह सुनिश्चित करना पड़ता है कि तंत्र सदा ही लगभग साम्यावस्था में रहे अर्थात् संबंधित प्रक्रिया स्थैतिककल्प (quasi-static) होती है। इस बात को ध्यान में रखकर अब हम विभिन्न तंत्रों में किए गए कार्य के व्यंजक प्राप्त करेंगे।



चित्र 3.5 : गैसीय तंत्र के प्रसार के दौरान किया गया कार्य। यहाँ i और f क्रमशः आदि और अंतिम अवस्थाओं को प्रकट करती हैं।

3.4.1 गैसीय तंत्र

मान लीजिए घर्षणहीन पिस्टन लगे एक सिलिंडर में द्रव्यमान M चाली गैस भरी है तथा पिस्टन पर तंत्र और परिवेश दोनों ही कार्य कर सकते हैं (चित्र 3.5)। मान लीजिए कि पिस्टन का अनुप्रस्थ परिच्छेद क्षेत्रफल A है। यदि किसी क्षण पर तंत्र द्वारा पिस्टन पर लगाया गया दाब p हो, तो इस पर बल pA होगा। इस बल के कारण पिस्टन बाहर की ओर जाता है। यदि बल की दिशा में पिस्टन, dx की दूरी तक जाता हो तो हम तंत्र द्वारा किए गए कार्य को इस रूप में लिख सकते हैं :

$$\delta W = pA dx$$

आप देखेंगे कि पिस्टन की बाहर की ओर गति के कारण तंत्र के आयतन में वृद्धि होती है। $A dx = dV$ लिखने पर

हमें यांत्रिक कार्य का यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\delta W = pdV \quad (3.1)$$

अब भाग 1.4.2 को फिर से देखिए और तृतीय अनुच्छेद को पुनः पढ़िए। इसे पढ़ने पर यह पता चलता है कि हमें यह मान लेना होगा कि तंत्र स्थैतिककल्प अवस्था में (quasi-statically) आयतन V_i से V_f तक फैलता है। दूसरे शब्दों में V_i और V_f क्रमशः प्रारंभिक और अंतिम आयतन हैं। तब अपने परिवेश पर गैसीय तंत्र द्वारा किया गया कार्य

$$\Delta W = \int_{V_i}^{V_f} pdV \quad (3.2)$$

होता है। समीकरण (3.2) के समाकल का मान मालूम करने के लिए यह जानना आवश्यक है कि p किस प्रकार V पर निर्भर करता है। यह प्रक्रिया की प्रकृति से प्राप्त होता है।

आपको याद होगा कि आप भाग 1.4.3 में यह पढ़ चुके हैं कि किसी भी क्षण पर हम p और V को सूचक आरेख में एक बिन्दु के रूप में दिखा सकते हैं। इन बिन्दुओं को मिलाने वाली रेखा से प्रसार प्रक्रिया का पथ प्राप्त होता है। इस रेखा का ठीक-ठीक रूप V के साथ p के विचरण की प्रकृति पर निर्भर करता है। इसके लिए चित्र 3.6 देखिए। आप देखेंगे कि pdV छायादार पट्टी के क्षेत्रफल को निरूपित करता है। अतः ΔW प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक हुए सभी अल्पगु परिवर्तनों के लिए प्राप्त पट्टियों के क्षेत्रफलों का जोड़ है। अर्थात् यह V और p के प्रारंभिक अवस्था और अंतिम अवस्था के मानों से परिवर्द्ध तंत्र के आरेख का अंतर्गत क्षेत्रफल है।

आइए अब हम एक आदर्श गैस के समतापी प्रसार (या संपीडन) के लिए गैसीय तंत्र द्वारा किया गया कार्य मालूम करें। आपको याद होगा कि यह तंत्र निम्नलिखित अवस्था समीकरण का पालन करता है :

$$pV = nRT$$

जहाँ प्रतीकों के जाने माने अर्थ हैं।

समीकरण (3.1) में p का मान प्रतिस्थापित करने और ताप-स्थिरता (समतापी परिवर्तन) को प्रकट करने के लिए अनुलग्न T को लगाने पर हमें यह प्राप्त होता है :

$$\delta W_T = (nRT/V) dV \quad (3.3)$$

अतः समीकरण (3.2) का प्रयोग करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है

$$\begin{aligned} \Delta W_T &= nRT \ln (V_f/V_i) \\ &= 2.303 nRT \log (V_f/V_i) \end{aligned} \quad (3.4)$$

इस समीकरण को देखने से यह पता चलता है कि गैस की दी हुई मात्रा में समतापी प्रसार होता हो, तो इसके द्वारा किया गया कार्य ताप T और अंतिम आयतन तथा प्रारंभिक आयतनों के अनुपात (V_f/V_i) पर निर्भर करता है। प्रसार के दौरान $V_f > V_i$, अतः ΔW_T घनात्मक होता है और इसे चित्र 3.7 में छायादार क्षेत्र से दिखाया गया है। इसके विपरीत, जब गैस संपीडित होती है, अर्थात् $V_f < V_i$ हो तो ΔW_T ऋणात्मक होता है। इससे यह पता चलता है कि तंत्र पर कार्य किया गया है। इसका मान भी छायादार भाग के क्षेत्रफल से प्राप्त हो जाएगा।

अब, मान लीजिए कि गैस में सम-आयतनिक (isochoric) प्रक्रिया हुई है। इस स्थिति में $dV = 0$ जिससे कि $\delta W = pdV = 0$, अर्थात् सम-आयतनिक प्रक्रिया में कोई कार्य नहीं होता।

इस संकल्पना को और अच्छी तरह से समझने के लिए आइए हम एक उदाहरण हल करें।

उदाहरण 2

मानक ताप और दाब पर दो मोल आदर्श गैस को पहले अपने मूल आयतन से तीन गुने आयतन में समतापीय रूप में प्रसारित किया गया है। और फिर इसे सम-आयतनिक रूप में तब तक संपीडित किया जाता है जब तक कि दाब अपना मूल मान प्राप्त नहीं कर लेता। किया गया कुल कार्य मालूम कीजिए।

हल : समतापी प्रसार में गैस द्वारा किया गया कार्य

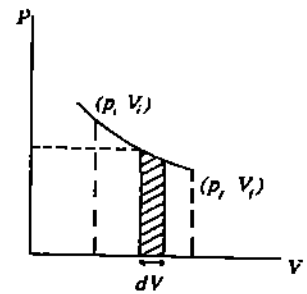
$$\Delta W_T = nRT \ln (V_f/V_i)$$

यहाँ $V_f/V_i = 3$, अतः

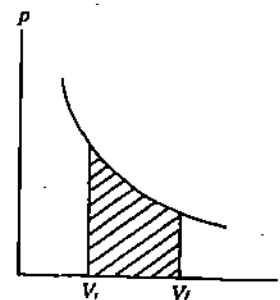
$$\Delta W_T = (2 \text{ mol}) \times (8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K}) \ln 3$$

परिपाटी

आप देखेंगे कि कार्य (W) और ऊष्मा (Q) जैसी एंशियाँ अवस्था के फलन नहीं हैं जबकि आंतरिक ऊर्जा (U), अवस्था का एक फलन है। अनावस्था फलन (non-state function) एंशी के मान में अल्पगु परिवर्तन को संबंधित एंशी की बायीं ओर δ प्रतीक रखकर प्रकट किया जाता है। कुछ पुस्तकों में δ प्रतीक के स्थान पर d का प्रयोग किया जाता है। अवस्था फलन (state function) एंशी में अल्पगु परिवर्तन को संबद्ध एंशी के बायीं ओर प्रतीक d रखकर प्रकट किया जाता है। अतः अल्पगु कार्य δW होता है, या तंत्र को दी गई अल्पगु ऊष्मा δQ होती है, जबकि आंतरिक ऊर्जा में अल्पगु परिवर्तन dU है।



चित्र 3.6 : फैल रहे गैसीय तंत्र का आरेख।



चित्र 3.7 : समतापी प्रसार में आदर्श गैस द्वारा किया गया कार्य।

$$= 5.0 \times 10^3 \text{ J}$$

सम-आयतनिक प्रक्रिया के दौरान कोई कार्य नहीं होता। अतः गैस द्वारा किया गया कुल कार्य $= 5.0 \times 10^3 \text{ J}$

अब, अन्य तंत्रों में कार्य के व्यंजक प्राप्त करने से पहले आप एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 3

क) दिखाइए कि समीकरण (3.4) को इस रूप में भी लिखा जा सकता है।

$$\Delta W_T = nRT \ln (p_1/p_2)$$

ख) समदाबी प्रतिवर्धों के अधीन एक गैसीय तंत्र आयतन V_1 से आयतन V_2 तक फैलता है। इस प्रक्रिया के दौरान किया गया कार्य मालूम कीजिए। इसे एक सूचक आरेख पर भी दिखाइए।

3.4.2 अन्य तंत्र

मान लीजिए एक तार का एक सिरा नियत है और दूसरे सिरे पर तात्क्षणिक तनाव का परिमाण F है। इस तनाव (tension) के कारण तार की लंबाई L से बढ़कर $L + dL$ हो जाती है। तब किया गया कार्य

$$\delta W_F = -FdL \quad (3.5)$$

होता है। ऋणात्मक चिन्ह से यह पता चलता है कि तार के विस्तार के लिए इस पर कार्य अवश्य किया गया है।

यदि स्थैतिककल्प ढंग (quasi-static manner) से तार की लंबाई में परिवर्तन L_i से L_f हो जाता हो, तो तार पर किया गया संपूर्ण कार्य

$$\Delta W_F = - \int_{L_i}^{L_f} FdL \quad (3.6)$$

समीकरण (3.1) और (3.5) के अनुरूप आइए निम्नलिखित स्थितियों के लिए कार्य के व्यंजक प्राप्त करें :

(i) आवेश dq के स्थानांतर के दौरान एक वैद्युत सेल द्वारा, तथा (ii) एक चुंबकीय क्षेत्र में रखे गए अनुचुंबकीय पदार्थ पर उसके चुंबकीकरण में dM से वृद्धि करने में। स्थिति (i) के लिए हमें यह प्राप्त होता है

$$\delta W_E = -Edq \quad (3.7)$$

जहाँ E सेल का e.m.f. है। स्थिति (ii) के लिए हमें यह प्राप्त होता है

$$\delta W_M = -VB_e dM$$

जहाँ B_e अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र है और V पदार्थ का आयतन है।

आइए अब ऊपर दिए गए व्यंजकों को दो संख्यात्मक उदाहरणों से समझने की कोशिश करें।

उदाहरण 3

2.5 m लंबी और $2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ अनुप्रस्थ परिच्छेद क्षेत्रफल वाले एक इस्पात तार को एक मरोड़ी शीर्ष से लटकाया गया है। मुक्त सिरे से 5 kg का एक भार लटकाने पर उसकी लंबाई बढ़ जाती है। तार पर किया गया कार्य मालूम कीजिए। इस्पात का यंग-गुणांक (Young's Modulus) $2 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ है।

हल

हम जानते हैं कि तार में उत्पन्न अनुदैर्घ्य विकृति (longitudinal strain) प्रतिबल और यंग-गुणांक के अनुपात के बराबर होता है :

$$\frac{dL}{L} = \frac{Fl}{aY}$$

विभिन्न मानों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$dL = \frac{FL}{aY} = \frac{(5 \times 9.8 \text{ N}) \times (2.5 \text{ m})}{(2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2) \times (2 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2})}$$

$$= 2.45 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$= 2.4 \times 10^{-4} \text{ m}$$

अतः तनित तार द्वारा किया गया कार्य

$$\delta W = -FdL$$

$$= -(5 \times 9.8 \text{ N}) \times (2.4 \times 10^{-4} \text{ m})$$

$$= -1.1 \times 10^{-2} \text{ J}$$

ऋणात्मक चिन्ह तार पर किये गए कार्य को निरूपित करता है।

उदाहरण 4

तापमान के साथ एक अनुचुंबकीय पदार्थ की चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) $\chi = C/T$ के अनुसार परिगमन होता है, जहाँ C एक अचर है (कूरी-नियम)। दिखाइए कि चुंबकीकरण में M_f से M_i तक के स्थैतिककल्प समतापी परिवर्तन के दौरान अनुचुंबकीय पदार्थ पर किया गया कार्य

$$\Delta W_M = \frac{CV}{2\mu_0 T} (B_{af}^2 - B_{ai}^2) = \frac{\mu_0 TV}{2C} (M_f^2 - M_i^2)$$

होता है। 2.1 K पर $\chi = 9.0 \times 10^{-2} \text{ NA}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ और आयतन $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ वाले तंत्र पर किए गए कार्य का मान निकालने के लिए इस परिणाम का प्रयोग कीजिए जबकि इस तापमान पर अनुप्रयुक्त अभिवाह घनत्व (flux density) को 0.7 T से 1.2 T तक वृद्धि करके इसे चुंबकीकृत किया गया हो। ($\mu_0 = 12.57 \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$)

हल

अनुप्रयुक्त अभिवाह घनत्व $B_a = \mu_0 H$ में चुंबकीकरण dM विकसित करने में आयतन V अनुचुंबकीय प्रतिदर्श (sample) द्वारा किया गया कार्य

$$\delta W_M = -V B_a dM$$

है। यहाँ $M = \chi B_a / \mu_0 = \left(\frac{C}{T}\right) \frac{B_a}{\mu_0}$ अतः समतापी अवस्था में $dM = (C/\mu_0 T) dB_a$

जब B_{ai} , B_{af} से परिवर्तित होकर B_{af} हो जाता है, तो प्रतिदर्श द्वारा किया गया कार्य

$$\Delta W_M = -V \int_{B_{ai}}^{B_{af}} B_a \frac{C}{\mu_0 T} dB_a = -\frac{CV}{2\mu_0 T} (B_{af}^2 - B_{ai}^2)$$

$$= -\frac{CV}{2\mu_0 T} \left\{ \left(\frac{\mu_0 T}{C} M_f\right)^2 - \left(\frac{\mu_0 T}{C} M_i\right)^2 \right\}$$

$$= -\frac{\mu_0 TV}{2C} (M_f^2 - M_i^2)$$

ऋणात्मक चिन्ह इस बात का द्योतक है कि चुंबकीकरण के दौरान पदार्थ पर कार्य किया गया है। अतः प्रतिदर्श पर किए गए कार्य का व्यंजक

$$\Delta W_M = \frac{CV}{2\mu_0 T} (B_{af}^2 - B_{ai}^2) = \frac{\mu_0 TV}{2C} (M_f^2 - M_i^2)$$

है अब दिए हुए मान प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\chi = \frac{C}{T} = 9.0 \times 10^{-2} \text{ NA}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ T}^{-1}, V = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$B_{ai} = 0.7 \text{ T}, B_{af} = 1.2 \text{ T और } \mu_0 = 12.57 \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$$

dL के मान को दो सार्थक अंकों तक रखना है। यहाँ एक विशेष परिस्थिति है क्योंकि छोड़ा जाने वाला अंक 5 है। परंपरा से, अंक 5 से पहले आने वाली सम संख्या को ज्यों का त्यों रखा जाता है।

संकेत T का प्रयोग केल्विन मापक्रम में तापमान के लिए किया जाता है। इसका मात्रक केल्विन (K) है। उदाहरण 4 में T, टेस्ला (tesla) को प्रकट करता है जो कि चुंबकीय प्रेरण या अभिवाह घनत्व का मात्रक है।

$$\chi = \frac{M}{H}, \text{ जहाँ } M \text{ प्रति एकक आयतन}$$

चुंबकीय आघूर्ण है। चुंबकीय आघूर्ण (magnetic torque) का मात्रक निम्नलिखित के तुल्य होता है।

$$\frac{\text{बलआघूर्ण}}{\text{चुंबकीय प्रेरण}}$$

अतः यह Nm T^{-1} होता है

इसलिए M का मात्रक $\text{Nm T}^{-1} \text{ m}^{-3}$

अर्थात् $\text{Nm}^{-2} \text{ T}^{-1}$ है और H का

मात्रक Am^{-1} है अतः χ का

$$\text{मात्रक } \frac{\text{Nm}^{-2} \text{ T}^{-1}}{\text{Am}^{-1}}$$

अर्थात् $\text{NA}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ है।

यदि अनुचुंबकीय पदार्थ को एक बाह्य चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाए, तो इसकी प्रवृत्ति बाह्य क्षेत्र की दिशा में दुर्बलतः संरेखित (weakly aligned) होने की होती

है। ऐसे पदार्थ की प्रवृत्ति ($\chi = \frac{M}{H}$, जहाँ H

चुंबकीय क्षेत्र है और M चुंबकीकरण की तीव्रता है) का अति निम्न ऋणात्मक मान होता है।

विचुंबकीकरण ($M_f > M_i$) के दौरान पदार्थ द्वारा कार्य किया जाता है।

$$\frac{NA^{-1}m^{-1}T^{-1}m^3T^2}{NA^{-2}}$$

- = A Tm²
- = A (weber)
- = AV-s
- = (As) (V)
- = (coulomb) (volt)
- = joule

$$\begin{aligned} \Delta W_M &= \frac{CV}{2\mu_0 T} (B_{af}^2 - B_{ai}^2) \\ &= (9.0 \times 10^{-2} NA^{-1} m^{-1} T^{-1}) \times \frac{(2 \times 10^{-4} m^3)}{(2 \times 12.57 \times 10^{-7} NA^{-2})} \times \\ &= 6.8 J (1.2^2 - 0.7^2) T^2 \end{aligned}$$

अब आप किए गए कार्य के व्यंजकों को अच्छी तरह से समझने के लिए एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 4

1.40V के e.m.f. वाले लेक्वांचे सेल (Leclanche cell) द्वारा किया गया कार्य मालूम कीजिए, जो 1 मिनट तक 150mA की अचर धारा सप्लाई करता है।

निम्नलिखित सारणी में हमने विभिन्न तंत्रों द्वारा किए गए कार्य के व्यंजक दिए हैं। यहाँ प्रयुक्त प्रतीकों के सामान्य अर्थ हैं।

सारणी 3.1 : विभिन्न तंत्रों द्वारा कार्य के व्यंजक

तंत्र	अत्यणु कार्य (δW)	प्रक्रिया के दौरान किया गया कार्य
गैसीय	$p dV$	V_i से V_f तक आयतन में प्रसार, $\Delta W_T = \int_{V_i}^{V_f} p dV$
अनुचुंबकीय पदार्थ	$-VB_a dM$	M_i से M_f तक चुंबकीकरण में वृद्धि, $\Delta W_M = -V \int_{M_i}^{M_f} B_a dM$
पृष्ठ फिल्म	$-s dA$	A_i से A_f तक पृष्ठ क्षेत्रफल में वृद्धि, $\Delta W_s = - \int_{A_i}^{A_f} s dA$
तन्तित तार	$-F dL$	L_i से L_f तक तार की लंबाई में वृद्धि, $\Delta W_F = \int_{L_i}^{L_f} F dL$
विद्युत सेल	$-E dq$	t_i से t_f के समय-अंतराल में विद्युत सेल से होकर जाने वाली धारा i के कारण कार्य, $\Delta W_E = - \int_{t_i}^{t_f} E i dt$

अब आप ऊष्मागतिक प्रक्रियाओं में किये गये कार्यों का भान मालूम कर सकते हैं। आइए अब जाने कि कार्य और ऊष्मा किसी प्रक्रिया के पथ पर निर्भर करती है कि नहीं।

3.5 कार्य और ऊष्मा की पथ-निर्भरता

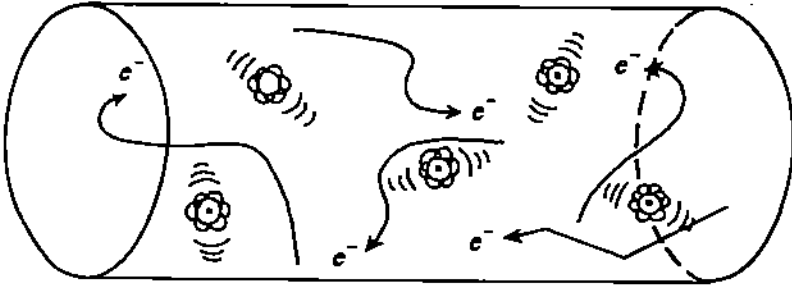
भाग 3.4.1 में आपने देखा कि गैसीय तंत्र द्वारा किए गए कार्य को प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक तंत्र के p - V आरेख के अंतर्गत क्षेत्रफल द्वारा निरूपित किया जा सकता है। अब आप चित्र 3.8 देखिए। प्रक्रिया ACB के दौरान किया गया कार्य क्षेत्रफल $ACBFG$ के बराबर है और प्रक्रियाओं $A DB$ और AEB के दौरान किए गए कार्य क्रमशः क्षेत्रफल $DBFG$ और $AEFG$ हैं। ये क्षेत्रफल बराबर नहीं हैं। अतः हम कह सकते हैं कि इन प्रक्रियाओं के दौरान किया गया कार्य समान नहीं होगा। इस तरह हम यह पाते हैं कि किया गया कार्य अनुसरण किए गए पथ पर निर्भर करता है अर्थात् किया गया कार्य प्रक्रिया के केवल प्रारंभिक और अंतिम अवस्था चरों पर ही निर्भर नहीं करता। दूसरे शब्दों में, कार्य अवस्था का फलन नहीं होता। अब प्रश्न उठता है कि क्या यह बात ऊष्मा पर भी लागू होती है? इसे समझने के लिए आइए हम एक सरल उदाहरण लें।

मान लीजिए कि एक गिलास में दूध 30°C पर है और हम इसके तापमान में 5°C की वृद्धि करना चाहते हैं। ऐसा उसे और अधिक गर्म करके, तेजी से मंथन (churning), या तापन और मंथन दोनों ही द्वारा किया जा सकता है। फिर भी, इन सभी स्थितियों में अंततः हम उस अवस्था को प्राप्त कर लेते हैं जब हम कह सकते हैं कि दूध का तापमान 35°C हो गया है। इन सभी स्थितियों में दूध का 30°C पर होना, प्रारंभिक अवस्था माना जा सकता है। इन अवस्थाओं को जोड़ने वाली प्रक्रियाएँ अलग-अलग हैं और इन तीन प्रक्रियाओं में तंत्र को दी गई ऊष्मा की मात्राएँ भी अलग-अलग हैं। अतः हम यह कह सकते हैं कि तंत्र को दी गई ऊष्मा, प्रक्रिया अनुरूपित पथ पर निर्भर करती है। अतः यह तंत्र की अवस्था का फलन नहीं है।

इस बात की ओर आपने अवश्य ध्यान दिया होगा कि पिछले उदाहरण में सभी स्थितियों में तंत्र पर किया गया कार्य भी समान नहीं है। यह कोई अप्रत्याशित बात नहीं है, क्योंकि हम यह देख चुके हैं कि कार्य, अवस्था का फलन नहीं होता। अब प्रश्न उठता है कि क्या कोई ऐसा फलन हो सकता है, जिसके मान में इन प्रक्रियाओं के दौरान समान परिवर्तन होता हो जिससे कि यह इन अवस्थाओं को जोड़ने वाले पथ से स्वतंत्र रहे? उत्तर है "हां", अर्थात् ऐसे फलन का अस्तित्व है। इसे आंतरिक ऊर्जा (internal energy) कहते हैं। आइए, अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करें।

3.6 आंतरिक ऊर्जा

तंत्र की आंतरिक ऊर्जा, इसकी अलग-अलग घटकों (components) की ऊर्जाओं का योग होती है। इसमें यादृच्छिक गति (random motion) से उत्पन्न गतिज ऊर्जा (kinetic energy) और घटकों की परस्पर क्रिया (interaction) के कारण उनकी स्थितिज ऊर्जा (potential energy) भी शामिल है। उदाहरण के लिए, एक धातु छड़ की आंतरिक ऊर्जा चालन इलेक्ट्रॉनों (conduction electrons) की गतिज ऊर्जा, धातु के परमाणुओं की स्थितिज ऊर्जा और उनकी साम्य स्थितियों के प्रति उनकी कम्पन ऊर्जा (vibrational energy) का योग होती है (चित्र 3.9)।



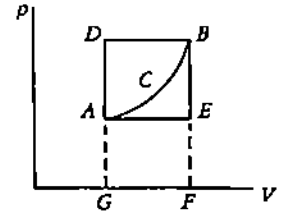
चित्र 3.9 : धातु-छड़ की आंतरिक ऊर्जा में चालन इलेक्ट्रॉनों (e^-) की गतिज ऊर्जा और धातु के परमाणुओं की कम्पन ऊर्जा शामिल है।

आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन (state function) है। यह केवल तापमान, दाब और आयतन जैसे अवस्था चरों पर ही निर्भर करती है। आप यह भी मान सकते हैं कि किसी तंत्र में किया गया कार्य इन चरों पर भी निर्भर करता है। पर, आप जानते हैं कि किया गया कार्य एक अवस्था-फलन नहीं है। इसे समझने के लिए आप इस अनुच्छेद के दूसरे वाक्य को फिर से ध्यानपूर्वक पढ़िए। इसमें हमने "केवल" शब्द पर विशेष बल दिया है। किया गया कार्य अनुसरण किए गए पथ पर भी निर्भर करता है। इस संकल्पना को और अच्छी तरह से समझने के लिए भाग 3.4 में दिए गए उदाहरण को फिर से पढ़ें। दूध के तापमान में 5°C की वृद्धि कर देने से दूध में अणुओं की गति और तेज हो जाती है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि इसकी आंतरिक ऊर्जा बढ़ गई है। क्योंकि प्रत्येक स्थिति में तापमान में समान मात्रा में वृद्धि होती है, इसलिए आंतरिक ऊर्जा में हुए परिवर्तन भी समान होते हैं। अतः दूध के तापमान में 5°C की वृद्धि करने के लिए चाहे कुछ भी ऊष्मा दी गई हो और कुछ भी कार्य किया गया हो, हर स्थिति में आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन सदा समान रहता है। इससे यह पता चलता है कि आंतरिक ऊर्जा तंत्र की अवस्था का एक फलन है। अब आप इस संकल्पना पर आधारित एक बोध प्रश्न हल करें।

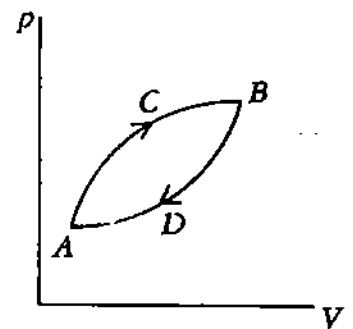
बोध प्रश्न 5

- क) आप जानते हैं कि आदर्श गैस के अणुओं के बीच कोई अंतराअणुक (intermolecular) बल नहीं होता। इस संकल्पना की सहायता से सिद्ध कीजिए कि आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा केवल तापमान पर निर्भर करती है।
- ख) चक्रीय प्रक्रिया (cyclic process) के दौरान आंतरिक ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता (चित्र 3.10)। इस कथन की विवेचना कीजिए।

अभी तक हमने यह देखा है कि तंत्र में ऊष्मा और कार्य निवेश (work-input) से उसकी आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है। इसी प्रकार, यदि तंत्र से ऊष्मा निकाल ली जाए या तंत्र द्वारा कुछ कार्य संपन्न करया जाए तो उसकी आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है। चित्र 3.11 में हमने व्यवस्थित रूप में अलग-अलग विधियों को दिखाया है जिनसे तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन किया जा सकता है। चित्र 3.11 (क) और (ख) से संबंधित कुछ उदाहरणों पर तो हमने

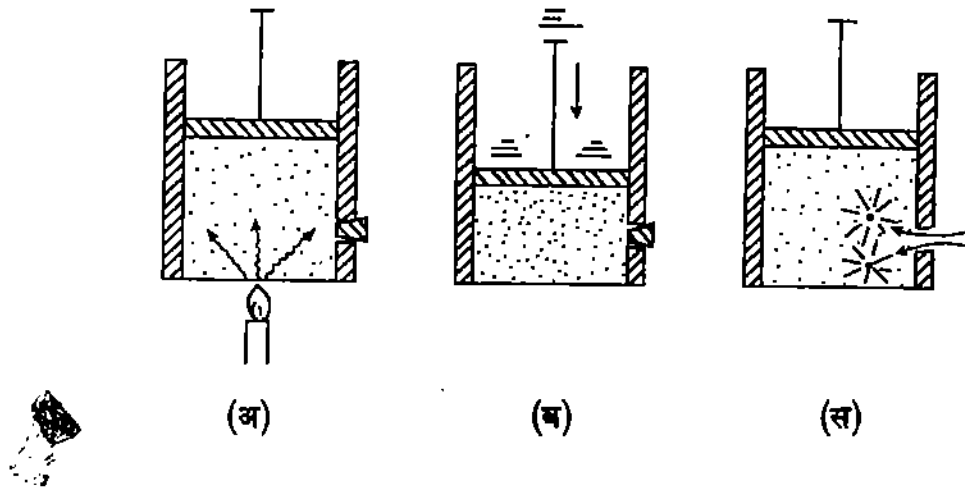


चित्र 3.8 : बिन्दुओं A और B को अनेक पथों से जोड़ा गया है। पथ ACB एक व्यापक प्रक्रिया को प्रकट करता है। पथ ADB समदाबी और सम-आयतनिक प्रक्रिया का एक संयोजन है जबकि पथ AEB सम-आयतनिक और समदाबी प्रक्रिया का संयोजन है।



चित्र 3.10 : चक्रीय प्रक्रिया।

चर्चा की है। चित्र 3.11 (ग) वाली स्थिति को विसरण अन्योन्यक्रिया (diffusive interaction) कहा जाता है। क्योंकि इस खंड में हम जिन तंत्रों पर चर्चा करेंगे उनमें विसरण अन्योन्यक्रिया का कोई विशेष महत्व नहीं है, इसलिए यहां हम इस पर चर्चा नहीं करेंगे।



चित्र 3.11 : तीन प्रकार की प्रक्रियाएँ जिनमें तंत्र की आंतरिक ऊर्जा परिवर्तित की जा सकती है। (क) ऊष्मा-ऊर्जा निविष्ट करके, (ख) इस पर कार्य करके, और (ग) इसमें कुछ पिलाकर।

अब हम आंतरिक ऊर्जा के परिवर्तन का विश्लेषण करने के लिए सुपरिचित ऊर्जा संरक्षण-नियम (principle of conservation of energy) लागू करेंगे और इस प्रक्रिया के दौरान हम ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम प्राप्त करेंगे।

3.7 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

ऊर्जा संरक्षण नियम के अनुसार ऊर्जा न तो पैदा की जा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है; इसे एक रूप से दूसरे रूप में रूपान्तरित किया जा सकता है तथा (इस विश्व में) संपूर्ण ऊर्जा सदा नियत बनी रहती है। इस नियम के अनुसार यदि किसी तंत्र की ऊर्जा में वृद्धि होती है, तो इतनी ही ऊर्जा कहीं न कहीं अवश्य खर्च हुई होगी।

आइए अब हम दूध का तापमान बढ़ाने वाले उदाहरण पर फिर से विचार करें। यहां आप यह कह सकते हैं कि दूध की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि तीन विधियों से की जा सकती है (i) केवल ऊष्मा-निवेश के जरिए (ii) केवल कार्य निवेश के जरिए, और (iii) ऊष्मा और कार्य निवेश के संयोजन के जरिए।

प्रथम अवस्था में यदि तंत्र द्वारा अवशोषित (absorbed) ऊष्मा $\Delta Q'$ है और तंत्र पर किया गया कार्य शून्य है, तो तंत्र द्वारा किया गया कार्य भी शून्य होगा। इसी प्रकार द्वितीय अवस्था में अवशोषित ऊष्मा शून्य है और तंत्र द्वारा किया गया कार्य $\Delta W'$ है, तो तंत्र पर किया गया कार्य $-\Delta W'$ होगा। तथा (iii) के लिए मान लीजिए अवशोषित ऊष्मा ΔQ है और तंत्र द्वारा किया गया कार्य ΔW है तो तंत्र पर किया गया कार्य $-\Delta W$ होगा।

हम जानते हैं कि सभी स्थितियों में आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन समान रहता है। मान लीजिए यह परिवर्तन ΔU है। (यहाँ सभी राशियों को ऊष्मा मात्रक में व्यक्त किया गया है।) ऊर्जा संरक्षण नियम के अनुसार, आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि = (अवशोषित ऊष्मा) + (तंत्र पर किया गया कार्य)

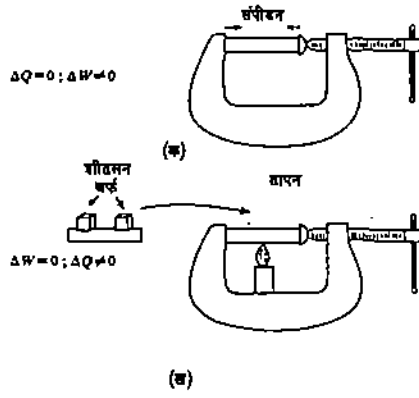
$$\begin{aligned} \text{अर्थात्} \quad \Delta U &= \Delta Q' - \Delta W' = \Delta Q + (-\Delta W) \\ \text{या} \quad \Delta U &= \Delta Q - \Delta W \end{aligned} \quad (3.9)$$

समीकरण (3.9) को ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप माना जा सकता है। इसमें विसरण-अन्योन्यक्रिया की उपेक्षा कर दी गई है। यानि यदि इस अन्योन्यक्रिया के बारे में कुछ न कहा गया हो, तो हम यह मान लेंते हैं कि यह अन्योन्यक्रिया उपस्थित नहीं है। प्रथम नियम का औपचारिक कथन यह है :

किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा अवस्था का एक फलन है और ऊष्मागतिक प्रक्रिया के दौरान इसमें होने वाला परिवर्तन तंत्र को दी गई ऊष्मा और तंत्र पर किए गए कार्य के जोड़ के बराबर होता है। इस तरह, इस नियम के अनुसार हम यह कह सकते हैं कि दो विशेष अवस्थाओं के बीच हो रही ऊष्मागतिक प्रक्रियाओं के लिए तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा और तंत्र द्वारा किए गए कार्य का अंतर सदा ही अचर रहता है और तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में हुए परिवर्तन के बराबर होता है।

अब चित्र 3.12 को देखिए और ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को भली-भांति समझने के लिए उस पर दिए गए कैप्शन (caption) को सावधानी से पढ़िए :

जब कभी ऊष्मा-ऊर्जा को किसी अन्य रूप में (जैसे भाप इंजन या बिजली के हीटर में) रूपान्तरित किया जाता है, तो प्रत्येक रूप में यह तुल्य रहती है। यदि ऊष्मा-मात्रा Q को कार्य W में पूर्णतः रूपान्तरित किया गया हो, तो W , Q के तुल्य होता है और $\frac{W}{Q} = \text{एक अचर है, जिसे ऊष्मा का यांत्रिक तुल्यांक (mechanical equivalent of heat) कहा जाता है। इसे } J \text{ से प्रकट किया जाता है और इसका मान लगभग } 4.2 \text{ joule cal}^{-1} \text{ के बराबर होता है। इस तरह, } 1 \text{ calorie ऊष्मा के } 4.2 \text{ J से व्यक्त कर सकते हैं। तब हम कहते हैं कि कार्य मात्रक में व्यक्त } 1 \text{ calorie ऊष्मा } 4.2 \text{ J है। इसी प्रकार कार्य की मात्रा को ऊष्मा मात्रकों में व्यक्त किया जा सकता है। हम अपने खंडों में विशेष समस्या पर चर्चा करने के दौरान कार्य और ऊष्मा को समान मात्रकों में व्यक्त करेंगे अर्थात् दोनों को या तो कार्य मात्रकों में या दोनों को ऊष्मा मात्रकों में व्यक्त करेंगे।}$



चित्र 3.12 : एक ही प्रारंभिक अवस्था से एक ही अंतिम अवस्था पर जाने के लिए दो बिल्कुल अलग-अलग पथों का चित्र। (क) लोहे की छड़ को क्लैम्प (clamp) में रखकर दबा दिया गया है। इस प्रक्रिया में लोहे की छड़ पर कार्य किया गया है, पर कोई ऊष्मा-ऊर्जा न तो दी गई है और न ही हटाई गई है ($\Delta W \neq 0$; $\Delta Q = 0$)। (ख) लोहे की छड़ को पहले ढंटा किया जा सकता है जिससे कि वह सिकुड़ जाए और क्लैम्प में चला जाए जिसे कि पहले से ही अपेक्षित अंतिम लंबाई के लिए समायोजित किया गया है। तब तापमान को अपेक्षित अंतिम तापमान प्राप्त करने के लिए इसे गर्म किया जा सकता है। ऐसा करने पर छड़ फैल जाती है और क्लैम्प में बिल्कुल चिपक जाती है। इस प्रक्रिया में छड़ पर कोई कार्य नहीं होता, पर कुछ नेट ऊष्मा स्थानांतरण होता है ($\Delta W = 0$; $\Delta Q \neq 0$)। दोनों ही प्रक्रियाओं पर छड़ समान अंतिम तापमान और दाब पर आ जाता है।

आइए अब हम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को अच्छी तरह से समझने के लिए दो संख्यात्मक उदाहरण लें।

पहले उदाहरण में आपको इस संकल्पना का इस्तेमाल करना होगा कि दो अवस्थाओं के बीच आंतरिक ऊर्जा में होने वाला परिवर्तन, अवस्थाओं को जोड़ने वाले पथ से स्वतंत्र होता है।

उदाहरण 5

चित्र 3.13 देखिए। जब तंत्र को पथ iaf के अनुदिश अवस्था i से अवस्था f तक ले जाया जाता है तो $\Delta Q = 45 \text{ cal}$ और $\Delta W = 20 \text{ cal}$ प्राप्त होता है। और पथ ibf के अनुदिश $\Delta Q = 30 \text{ cal}$ प्राप्त होता है।

- क) पथ ibf के अनुदिश ΔW क्या होगा?
 ख) यदि वापसी वक्र पथ fi के लिए $\Delta W = -13 \text{ cal}$ है तो इस पथ के लिए ΔQ क्या होगा?
 ग) यदि $U_i = 10 \text{ cal}$ है तो U_f क्या होगा?
 घ) यदि $U_b = 21 \text{ cal}$ है तो ib और if प्रक्रियाओं के लिए ΔQ क्या होंगे?

हल

क) हम जानते हैं कि $U_f - U_i =$ एक अचर, जो i और f को मिलाने वाले पथ से स्वतंत्र होता है। iaf के लिए, $\Delta Q = 45 \text{ cal}$, तथा $\Delta W = 20 \text{ cal}$ हैं। अतः समीकरण (3.9) से हमें यह प्राप्त होता है :

$$\Delta U = (45 - 20) \text{ cal} = 25 \text{ cal}$$

$$\therefore U_f - U_i = 25 \text{ cal}$$

अतः ibf के लिए हमें यह प्राप्त होता है

$$25 \text{ cal} = 30 \text{ cal} - \Delta W \text{ या } \Delta W = 5 \text{ cal}$$

ख) $U_f - U_i = 25 \text{ cal} \therefore U_i - U_f = -25 \text{ cal}$

इसलिए, वापसी पथ fi के लिए हमें यह प्राप्त होता है

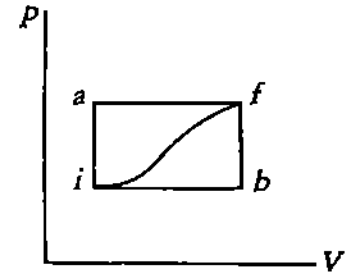
$$-25 \text{ cal} = \Delta Q - \Delta W = \Delta Q + 13 \text{ cal}$$

$$\therefore \Delta Q = -38 \text{ cal}$$

ग) $U_f - U_i = 25 \text{ cal} \therefore U_f - 10 \text{ cal} = 25 \text{ cal}$ या $U_f = 35 \text{ cal}$

घ) भाग (क) में हमने यह देखा है कि ibf के लिए $\Delta W = 5 \text{ cal}$ है पर, क्योंकि bf एक सम-आयतनिक प्रक्रिया है, इसलिए bf के लिए $\Delta W = 0$ होगा। अतः ib के लिए $\Delta W = 5 \text{ cal}$, तथा ib के लिए हम यह लिख सकते हैं कि

$$U_b - U_i = \Delta Q - 5 \text{ cal}$$



चित्र 3.13

या

$$21 \text{ cal} - 10 \text{ cal} = \Delta Q - 5 \text{ cal}$$

$$\therefore ib \text{ के लिए } \Delta Q = 16 \text{ cal}$$

और, bf के लिए, $\Delta W = 0 \text{ cal}$ तथा

$$U_f - U_b = \Delta Q - 0 \text{ cal}$$

$$\therefore 35 \text{ cal} - 21 \text{ cal} = \Delta Q$$

अतः bf के लिए, $\Delta Q = 14 \text{ cal}$

अपने विद्यालय के विज्ञान पाठ्यक्रम में आप पढ़ चुके हैं कि मानक वायुमंडलीय दाब पर, जो $1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ है, 100°C पर 1g पानी को 100°C के तापमान पर 1g भाप में रूपांतरित करने के लिए 540 cal ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इस 540 cal ऊष्मा को गुप्त ऊष्मा (latent heat) कहा जाता है, क्योंकि इस ऊष्मा के कारण तापमान में वृद्धि नहीं होती। अब प्रश्न उठता है कि इस अवशोषित ऊष्मा का क्या होता है? इसके एक भाग का उपयोग तो तंत्र द्वारा बाह्य कार्य करने में होता है और शेष भाग का उपयोग अंतर-अणुक बंधों (intermolecular bonds) को तोड़ने में होता है जिससे कि पानी, द्रव रूप से भाप में रूपांतरित हो जाता है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि शेष भाग का उपयोग तंत्र को आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में होता है। आइए अब हम परिणाम दृष्टि से इस समस्या पर विचार करें।

उदाहरण 6

मानक वायुमंडलीय दाब (अर्थात् $1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$) पर 1g पानी और 1g भाप के आयतन क्रमशः 1 c.c. और 1671 c.c. हैं। 100°C पर 1g वाष्पन प्रक्रिया के लिए ΔW और ΔU मालूम कीजिए। (भाप की गुप्त ऊष्मा = 540 cal g^{-1})

हल

समीकरण (3.9) से हम यह जानते हैं कि

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

यह दिया हुआ है कि $\Delta Q = 540 \text{ cal}$ तथा $\Delta W = p(V_2 - V_1)$ है, जहाँ V_1 और V_2 , क्रमशः पानी और भाप के विशिष्ट आयतन हैं।

यहाँ $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $V_2 = 1671 \text{ c.c.}$, तथा $V_1 = 1 \text{ c.c.}$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta W &= (1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}) \times (1670 \text{ cm}^3) \\ &= (1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}) \times (1670 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \\ &= \frac{1.013 \times 167 \text{ J}}{4.2 \text{ J cal}^{-1}} = 40.3 \text{ cal} \end{aligned}$$

तथा $\Delta U = (540 - 40.3) \text{ cal} = 499.7 \text{ cal}$

इस तरह हम यह पाते हैं कि 540 cal में से केवल 40.3 cal ऊष्मा ही बाह्य कार्य करने में खर्च होती है और शेष ऊष्मा तंत्र को आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में खर्च होती है। इस प्रक्रिया के लिए $\Delta U (= 499.7 \text{ cal})$ को प्रायः "आंतरिक गुप्त ऊष्मा" (internal latent heat) कहा जाता है।

अब आप एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 6

एक व्यक्ति प्रतिदिन 10^4 J आहार लेता है और प्रतिदिन कुल $1.2 \times 10^4 \text{ J}$ ऊर्जा खर्च करता है। प्रतिदिन आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन मालूम कीजिए। यदि खर्च हुई ऊर्जा $1.6 \times 10^4 \text{ J kg}^{-1}$ की दर से सुक्रोज (sucrose) से प्राप्त होता हो तो बताइए कि कितने दिनों में उसके द्रव्यमान में 1 kg की कमी जाएगी।

हम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के और अनुप्रयोगों के बारे में अध्ययन इकाई 4 में करेंगे। पर, इसके लिए हमें इस नियम के अवकल (differential) रूप को जानना आवश्यक होता है। अब हम इसी पर चर्चा करेंगे।

3.7.1 प्रथम नियम का अवकल रूप

आप पढ़ चुके हैं कि कार्य और ऊष्मा जैसे फलनों के परिवर्तन पथ पर निर्भर करते हैं, पर आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन पथ पर निर्भर नहीं करता। इन परिणामों के गणितीय रूपों की आवश्यकता हमें प्रथम नियम को अवकल रूप में व्यक्त करने के लिए पड़ती है। आइए अब हम इसका अध्ययन करें।

भाग 1.6.1 में आप पढ़ चुके हैं कि यदि z दो चरों x और y का फलन है, यानि

$$z = z(x, y),$$

$$\begin{aligned} \text{तो } dz &= z(x + dx, y + dy) - z(x, y) \\ &= Mdx + Ndy \end{aligned}$$

$$\text{यहां } M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ और } N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \text{ } x \text{ और } y \text{ के फलन हैं।}$$

यहाँ अत्यणु राशि dz को अन्य प्रकार की अत्यणु राशियों से भेद रखने के लिए "यथातथ अवकल" (exact differential) कहा जाता है। उदाहरण के लिए, मान लीजिए कि

$$dz = xdy + ydx$$

यह एक यथातथ अवकल है, क्योंकि

$$z = z(x, y) = xy \quad (3.10)$$

यदि कोई प्रारंभिक बिन्दु i से, जो (x_i, y_i) है, अंतिम बिन्दु f तक, जो (x_f, y_f) है, जाता है तो z में संगत परिवर्तन

$$z_f - z_i = \int_i^f dz = \int_i^f (Mdx + Ndy)$$

होता है। क्योंकि $z_f - z_i$ केवल प्रारंभिक बिन्दु और अंतिम बिन्दु पर निर्भर करता है, इसलिए समाकल (integral) भी इन्हीं बिन्दुओं पर निर्भर करेगा। यह i और f को मिलाने वाले पथ से, जिसके अनुदिश इसका मान मालूम किया जाता है, स्वतंत्र होता है (चित्र 3.14)।

ध्यान रहे कि प्रत्येक अत्यणु राशि यथातथ अवकल नहीं होती। उदाहरण के लिए मान लीजिए

$$M'(x, y) dx + N'(x, y) dy = du \quad (3.11)$$

अत्यणु राशि है, जहाँ M' और N' , चर x और y के फलन हैं और du वाम पक्ष को संक्षिप्त रूप में निरूपित करता है। सामान्यतः यह सही नहीं है कि समीकरण (3.10) में मौजूद फलन $z = z(x, y)$ की तरह $u(x, y)$ भी (x, y) के फलन के रूप में इस प्रकार प्राप्त हो कि $[u(x + dx, y + dy) - u(x, y)]$ समीकरण (3.11) के वाम पक्ष

के बराबर हो। इसलिए प्रायः यह भी सही नहीं होता कि समाकल $\int_i^f (M'dx + N'dy)$ i और f को जोड़ने

वाले पथ से स्वतंत्र होगा। इस तरह हम यह पाते हैं कि सभी अत्यणु राशियाँ यथातथ अवकल नहीं होतीं। जब अत्यणु राशि यथातथ अवकल नहीं होती तो इसे अयथार्थ अवकल (inexact differential) कहते हैं। उदाहरण के लिए, अत्यणु राशि $(y^2 dx + xdy)$ अयथार्थ अवकल है। क्योंकि U में परिवर्तन पथ स्वतंत्र होता है, इसलिए हम कह सकते हैं कि U में अत्यणु परिवर्तन एक यथातथ अवकल होता है जबकि W या Q में अत्यणु परिवर्तन अयथार्थ अवकल होता है। इस तरह, हम यह पाते हैं कि δW , δQ अयथार्थ हैं और dU यथातथ है। खंड 2 में U की तरह के और फलन तथा यथातथ अवकलों से आपका परिचय होगा।

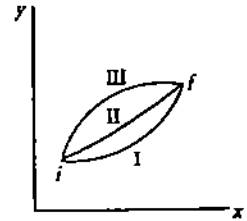
इन संकल्पनाओं की सहायता से हम समीकरण (3.9) से ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का अभीष्ट अवकल रूप प्राप्त कर सकते हैं। समीकरण (3.9) को अवकल रूप में स्थानांतरित करने पर हमें यह प्राप्त होता है:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W \\ \text{या } \delta Q &= dU + \delta W \end{aligned} \quad (3.12)$$

समीकरण (3.12) को प्रथम नियम का अवकल रूप कहा जाता है। आइए अब इससे संबंधित उदाहरण लें।

उदाहरण 7

क) इस पाठ में प्रयुक्त प्रतीकों को प्रयोग करके निम्नलिखित तंत्रों के लिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का अवकल



चित्र 3.14 : पथ I, II और III के लिए

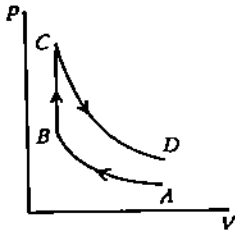
$$(z_f - z_i) = \int_i^f (Mdx + Ndy)$$

का मान समान होता है।

रूप लिखिए :

- i) पिस्टन लगे सिलिंडर में भरी गैस
- ii) तनित तार

ख) एक आदर्श गैस प्रतिदर्श में परिवर्तन स्थैतिककल्प है, जिसे p - V आरेख (चित्र 3.15) में दिखाया गया है और जिसकी व्याख्या नीचे दी गई है।



चित्र 3.15

- i) AB के अनुदिश : समतापी
- ii) BC के अनुदिश : सम-आयतनिक
- iii) CD के अनुदिश : रुद्धोष्म

मान लीजिए dV , dp , dT और dU क्रमशः आयतन, दाब, तापमान और आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन के छोटक हैं। यदि δW और δQ क्रमशः तंत्र द्वारा किए गए कार्य और तंत्र को दी गई ऊष्मा हैं तो सारणी (3.2) में खाली स्थान पर उपयुक्त राशि भरकर इस सारणी को पूरा कीजिए। इसमें अपरिवर्तन के लिए 0, परिवर्तन में कमी के लिए "-", और परिवर्तन में वृद्धि के लिए "+" लिखिए।

सारणी 3.2

पथ	dV	dp	dT	δW	δQ	dU
AB						
BC						
CD						

हल

- क) i) $\delta Q = dU + pdV$
- ii) $\delta Q = dU + Fdl$

- ख) i) पथ AB : इस पथ के लिए अनुदिश गैस समतापी रूप में संपीडित होती है जिसके लिए $dT=0$ होता है। और क्योंकि आदर्श गैस के लिए U केवल T का एक फलन होता है, इसलिए dU भी 0 होता है, dp "+" होता है और dV तथा δW "-" होते हैं, स्पष्ट है कि $\delta Q (= \delta W)$ भी "-" है।
- ii) पथ BC : इस पथ के अनुदिश समान आयतन पर दाब में वृद्धि होती है जिससे कि $dV = 0$ और dp "+" है। और, $\delta W = pdV = 0$ । अब क्योंकि केवल गैस को गर्म करके ही सम-आयतनिक रूप में दाब में वृद्धि की जा सकती है जिससे कि δQ "+" होगा। इससे dT + हो जाता है और $dU (= \delta Q - \delta W)$ भी + हो जाता है।
- iii) पथ CD : क्योंकि यह गैस के रुद्धोष्म प्रसार का पथ है, इसलिए dV "+" है, dp "-" है और δW "+" है जबकि $\delta Q = 0$ । तंत्र को दी गई ऊष्मा शून्य है और तंत्र द्वारा कार्य किया गया है। अतः ऊर्जा तंत्र-परिसीमा से बाहर प्रवाहित हो जाती। इसकी वजह से गैस ठंडी हो जाती है जिससे कि dT "-" होता है। dU भी "-" होता है।

अतः खाली स्थान भरने के बाद पूरी की गई सारणी यह होगी :

पथ	dV	dp	dT	δW	δQ	dU
AB	-	+	0	-	-	0
BC	0	+	+	0	+	+
CD	+	-	-	+	0	-

अब आप ऊपर बताई गई संकल्पना पर आधारित एक बोध प्रश्न हल करें। देखने में यह बोध प्रश्न लंबा लग सकता है पर इसकी लंबाई देखकर परेशान मत होइए। यह काफी सरल है।

बोध प्रश्न-7

- क) एक ऊष्मारोधित तंत्र के लिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप लिखिए और उसकी आंतरिक ऊर्जा में हुई परिवर्तन पर टिप्पणी दीजिए।

- ख) पाठ में प्रयुक्त प्रतीकों का प्रयोग करके निम्नलिखित तंत्रों के लिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप लिखिए। (i) चुंबकीय अभिवाह घनत्व B_a के प्रभाव में रखा एक अनुचुंबकीय पदार्थ (ii) एक विद्युत सेल, और (iii) समतापी प्रतिबंधों के अधीन निर्वात में फैल रही एक आदर्श गैस।
- ग) निम्नलिखित वाक्य में खाली स्थान भरिए।
 एक प्रक्रिया होती है, यदि $\delta Q = dU$, होती है यदि $dU = -\delta W$, और होती है, यदि $\delta Q = \delta W$ ।
- घ) पानी से भरे एक ट्रे को आप फ्रीजर (Freezer) में रखते हैं। ट्रे की वस्तुओं के लिए δW , δQ और dU के चिह्न क्या होंगे? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

इस इकाई को समाप्त करने से पहले आइए हम प्रथम नियम की सार्थकताओं के बारे में थोड़ी चर्चा कर लें।

प्रथम नियम कोई नया नियम नहीं है। यह ऊर्जा संरक्षण नियम का ही एक विस्तार है। यदि कोई मशीन ऐसी होती कि वह ऊर्जा लिए बिना ही काम करती रहती तो इस स्थिति में वह शाश्वत रूप से चलती रहती। यह मशीन कार्य करना शुरू करे, इसके लिए सिर्फ उसे प्रारंभ (start) करने की आवश्यकता होती है। ऐसी मशीन को प्रथम प्रकार की शाश्वत गति मशीन (perpetual motion machine of the first kind) कहा जाता है। प्रथम नियम के अनुसार ऐसी मशीन का अस्तित्व नहीं हो सकता। यह बात कि इस प्रकार की मशीन का बनाना संभव नहीं, प्रथम नियम का एक प्रायोगिक आधार है। प्रथम नियम के द्वारा एक फलन, यानि आंतरिक ऊर्जा, परिभाषित होता है। इससे यह पता चलता है कि ऊष्मा और कार्य के दो अयथार्थ अवकलों का अंतर एक यथातथ अवकल, अर्थात् आंतरिक ऊर्जा, के बराबर होता है।

इस इकाई में हमने आपको प्रथम नियम से परिचित कराया है और कुछ उदाहरणों पर चर्चा की है। आप अगली इकाई में इस नियम के अनेक अनुप्रयोगों के बारे में अध्ययन करेंगे।

3.8 सारांश

- ऊष्मा, ऊर्जा का एक रूप है जो तापान्तर के कारण तंत्रों के बीच या तंत्र और उसके परिवेश के बीच स्थानांतरित होती है।
- तंत्र को दी गई ऊष्मा को धनात्मक और तंत्र से ली गई ऊष्मा को ऋणात्मक माना जाता है।
- यदि तापान्तर के बिना तंत्र और उसके परिवेश के बीच ऊर्जा की अन्योन्यक्रिया होती हो तो इसे कार्य कहा जाता है।
- ऊष्मागतिक तंत्र द्वारा किए गए कार्य को धनात्मक और तंत्र पर किए गए कार्य को ऋणात्मक माना जाता है।
- विभिन्न तंत्रों में, जिनमें परिमित परिवर्तन हुआ है, किए गए कार्य के व्यंजक ये हैं :

$$\text{गैसीय तंत्र का प्रसार} : \Delta W_T = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

$$\text{आदर्श गैस का समतापी प्रसार} : \Delta W_T = nRT \ln (V_f/V_i)$$

$$\text{तनित तार} : \Delta W_f = - \int_{L_i}^{L_f} F dL$$

अभिवाह घनत्व B_a के प्रभाव में रखा हुआ एक अनुचुंबकीय पदार्थ

$$\Delta W_M = -V \int_{M_i}^{M_f} B_a dM$$

अचर विद्युत वाहक बल (emf) E पर धारा i को सप्लाई कर रहा एक विद्युत सेल :

$$\Delta W_E = - \int_{t_i}^{t_f} E i dt$$

- प्रक्रिया के दौरान तंत्र द्वारा या तंत्र पर किया गया कार्य या प्रक्रिया के दौरान तंत्र द्वारा अवशोषित या उत्सर्जित ऊष्मा पथ पर आश्रित है। कार्य और ऊष्मा तंत्र की अवस्था के फलन नहीं हैं।
- किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा तंत्र के अलग-अलग अवयवों की ऊर्जाओं का योग होती है। यह तंत्र की अवस्था का फलन होती है।

- ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम यह है : जब किसी तंत्र में कोई प्रक्रिया हो रही होती है तब इसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन का मान स्थानांतरित ऊष्मा की मात्रा और कार्य करने में खर्च हुई ऊष्मा की मात्रा के अंतर के बराबर होती है और समान प्रारंभिक अवस्थाओं और समान अंतिम अवस्थाओं से संबंधित सभी प्रक्रियाओं के लिए आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन समान रहता है।
- प्रथम नियम का अवकल रूप यह होता है।

$$\delta Q = dU + \delta W$$

3.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. तापमान T_1 पर ऊष्मा के स्रोत को और तापमान T_2 पर ऊष्मा के अभिगम को परिभाषित करने के लिए भाग 3.2 में दी गई ऊष्मा की परिभाषा का प्रयोग कीजिए।
2. दो मोल आदर्श गैस, 0.050 m^3 का आयतन ग्रहण करती हैं और $2.6 \times 10^3 \text{ Nm}^{-2}$ का दाब डालती हैं। सम-आयतनिक रूप से इसे 0.035 m^3 तक संपीड़ित कर दिया गया है। गैस द्वारा किया कार्य और उसके तापमान में हुई कमी मालूम कीजिए। दिया है $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
3. 300 K पर एक आदर्श गैस $5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ के दाब पर 0.2 m^3 का आयतन ग्रहण करती है। इसे तब तक समातापी रूप से फैलने दिया जाता है जब तक कि इसका आयतन 0.5 m^3 नहीं हो जाता। इसके बाद, गैस को समदाबी रूप से संपीड़ित करके उसे मूल आयतन (original volume) पर ला दिया जाता है। अंत में दाब में तब तक सम-आयतनिक रूप से वृद्धि की जाती है जब तक कि गैस अपनी मूल अवस्था में नहीं आ जाती। सूचक आरेख (indicator diagram) पर प्रक्रिया आलेखित कीजिए और चक्र के दौरान किया गया कार्य मालूम कीजिए।
4. बच्चे की सामान्य वृद्धि के लिए यह आवश्यक है कि उसकी आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि हो — इस कथन पर अपनी टिप्पणी दीजिए।
5. मान लीजिए एक पूर्णतः ऊष्मारक्षित पात्र में 500 g पानी है और इसे धीरे-धीरे हिलाया जा रहा है। यदि हम यह मान लें कि यह एक ऊष्मागतिक तंत्र है, तो प्रत्येक कथन के साथ कोष्ठक में 'ए गए' शब्दों में से उपयुक्त शब्द चुनकर निम्नलिखित वाक्यों के खाली स्थान भरिए। -
 - i) तंत्र से या तंत्र की ओर ऊष्मा प्रवाहित होती है, प्रवाहित नहीं होती है।
 - ii) तंत्र कार्य किया गया है। (पर, द्वारा)
 - iii) तंत्र के तापमान में (वृद्धि होती है, कमी आती है)
 - iv) तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन होता है। (घनात्मक, ऋणात्मक)
6. एक तंत्र को नीचे दी गई सारणी (3.4) में बतायी गई चार प्रक्रियाओं के अधीन रखा गया है। यदि प्रविष्टियाँ जून में की गई हों, तो प्रत्येक प्रक्रिया के लिए खाली स्थान भरिए।

सारणी 3.4

प्रक्रिया	दी गई ऊष्मा δQ	किया गया कार्य δW	आंतरिक ऊर्जा		आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन dU
			प्रारंभिक U_i	अंतिम U_f	
I	30	0	—	30	—
II	—	30	30	—	20
III	60	—	0	—	40
IV	-20	—	15	40	—

3.10 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. भट्टी के आंतरिक पृष्ठ तंत्र की परिसीमा है। तापमान में वृद्धि होने पर भट्टी की ऊर्जा में भी वृद्धि होती है। इस ऊर्जा का भट्टी में स्थानांतरण भट्टी और आस-पास की वायु के तापांतर के कारण नहीं होता। अतः स्थानांतरित

ऊर्जा ऊष्मा नहीं है।

यहाँ ऊर्जा-स्थानांतरण तापन अवयव में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के कारण होता है और यह तंत्र परिसीमा पर होता है। अतः यह विभिन्न प्रकार का ऊर्जा-स्थानांतरण है।

2. क) कार्य, घनात्मक, बल, विस्थापन

ख) i) यहाँ तंत्र एक चुंबक है। इस स्थिति में चुंबक में आंतरिक समायोजन किया जाता है। अतः कोई कार्य नहीं किया गया है।

ii) इस स्थिति में धारा अपने परिवेश से कुंडली में प्रवाहित होता है और कुंडली को घूर्णन कराया गया है। अतः कार्य किया गया है।

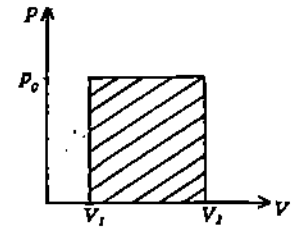
ग) (i) + (ii) -

3. क) आदर्श गैस के लिए जिसमें अवस्था (p_i, V_i) से अवस्था (p_f, V_f) तक समतापी प्रक्रिया हो रही हो, $p_i V_i = p_f V_f$ इसलिए, $V_f/V_i = p_i/p_f$ और (3.4) में प्रतिस्थापन करने पर हमें यह प्राप्त होता है।
 $\Delta W_T = nRT \ln(p_i/p_f)$

ख) क्योंकि तंत्र अचर दाब पर आयतन V_1 से V_2 तक फैलता है, इसलिए

$$\Delta W_p = \int_{V_1}^{V_2} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p \Delta V$$

सूचक आरेख पर, पथ-V अक्ष के समांतर एक सरल रेखा है और तंत्र द्वारा किए गए कार्य को चित्र 3.16 में छायादार क्षेत्र से दिखाया गया है।



चित्र 3.16

4. हम जानते हैं कि धारा

$$i = \frac{dq}{dt} \quad \text{या} \quad dq = i dt$$

अतः समय t_i से समय t_f तक अचर धारा i सप्लाई करने में E विद्युत वाहक बल (emf) वाले विद्युत सेल द्वारा किया गया कार्य

$$\Delta W_E = - \int_{t_i}^{t_f} E i dt = - E i (t_f - t_i)$$

विभिन्न मानों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\Delta W_E = - 1.40V \times 0.15A \times 60s = -12.6J$$

5. क) U अवस्था का एक फलन है और व्यापक रूप में p, V, T का एक फलन है। हमें यह सिद्ध करना है कि आदर्श गैस में U केवल T पर निर्भर करता है। यदि U, V पर निर्भर करता हो, तो तंत्र के आयतन में वृद्धि करने पर U में परिवर्तन होना चाहिए। अब, आयतन में वृद्धि करने पर अंतराअणुक अवकाश (intermolecular space) में वृद्धि होती है। यदि अंतरा-अणुक बल आकर्षी (attractive) होता तो अंतरण में वृद्धि होने पर बल के विरुद्ध कार्य किया गया होता और तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होती। यदि अंतरा-अणुक बल अपकर्षी (repulsive) होता तो U में कमी आ जाती। पर, क्योंकि कोई बल नहीं है, इसलिए U में कोई भी परिवर्तन नहीं होगा। अतः U, V पर निर्भर नहीं करता। इसी प्रकार यह सिद्ध किया जा सकता है कि U, p पर निर्भर नहीं करता। अतः यह केवल T पर निर्भर करता है।

ख) चित्र 3.17 देखिए। यह चित्र 3.10 की ही नकल है। प्रक्रिया ACB के दौरान आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन $(U_B - U_A)$ होता है और प्रक्रिया BDA के दौरान परिवर्तन $(U_A - U_B)$ होता है। अतः चक्रीय प्रक्रिया $ACBDA$ के दौरान कुल परिवर्तन यह होता है :

$$(U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0.$$

6. लिया गया आहार वैसा ही है जैसे तंत्र द्वारा दी गई ऊष्मा और खर्च हुई ऊर्जा वैसी ही है जैसे तंत्र द्वारा किया गया कार्य। इस तरह,

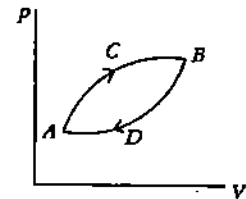
$$\delta Q = 10^4 \text{ J प्रतिदिन}$$

तथा $\delta W = 1.2 \times 10^4 \text{ J प्रतिदिन}$

अतः प्रतिदिन आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन

$$dU = \delta Q - \delta W$$

(volt) (ampere) (second)
= (volt) (coulomb)
= joule



चित्र 3.17

$$= (1.0 \times 10^4 - 1.2 \times 10^4) \text{ J}$$

$$= -2.0 \times 10^3 \text{ J}$$

यह कमी सुक्रोज में हुई कमी के संगत है। इसलिए प्रतिदिन सुक्रोज में हुई कमी

$$= \frac{2.0 \times 10^3}{1.6 \times 10^4} \text{ kg.}$$

$$= 0.125 \text{ kg.}$$

अतः 1 kg की कमी लाने में $\frac{1}{0.125} = 8$ दिन लगेंगे।

7. क) ऊष्मारोधी या रुद्धोष्म तंत्र के लिए $\delta Q = 0$. अतः समीकरण (3.12) का परिष्कृत रूप $dU = -\delta W$ हो जाता है। इस तरह, हम यह पाते हैं कि ताप वियुक्त (isolated) तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में कमी या वृद्धि तंत्र द्वारा या तंत्र पर किए गए कार्य के बराबर होती है। और, क्योंकि dU केवल प्रारंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है और पथ से स्वतंत्र होता है, इसलिए रुद्धोष्म प्रक्रिया में किया गया कार्य भी दो साम्यावस्थाओं के बीच के पथ से स्वतंत्र होता है। वस्तुतः $\delta W = -dU$ से यह पता चलता है कि आंतरिक ऊर्जा की ही कीमत पर तंत्र द्वारा कार्य किया गया है।

ख) i) $dU = \delta Q + B_a V dM$

ii) $dU = \delta Q + Eidt$

iii) $dU = \delta Q$

ग) सम-आयतनिक, रुद्धोष्म, चक्रीय

घ) ट्रे की वस्तुओं के लिए δW शून्य होता है, क्योंकि इसमें कोई गति नहीं होती, δQ ऋणात्मक होता है क्योंकि पानी से ऊष्मा की हानि होती है और dU भी ऋणात्मक होता है, क्योंकि तंत्र का तापमान गिरने लगता है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. तापमान T_1 पर ऊष्मा का स्रोत एक पिंड या तंत्र है जो कोई कार्य किए बिना अपने परिवेश को या अचर ताप T_1 पर इसके संपर्क में रखे पिंड को ऊष्मा प्रदान करता है। तापमान T_2 पर ऊष्मा का अभिगम एक पिंड होता है जो कोई कार्य किए बिना अपने परिवेश से ऊष्मा प्राप्त करता है और तापमान T_2 पर बना रहता है।
2. समदाबी प्रतिबंध के अधीन गैस द्वारा किया गया कार्य

$$\Delta W_p = p (V_f - V_i)$$

इसमें संख्यात्मक मान रखने पर हमें यह प्राप्त होता है।

$$\Delta W_p = 2.6 \times 10^5 \times (0.035 - 0.050) \text{ J}$$

$$= -3.9 \times 10^3 \text{ J}$$

ऋण चिह्न से यह पता चलता है कि गैस पर कार्य किया गया है। अब, क्योंकि आदर्श गैस के लिए अवस्था समीकरण $pV = nRT$ है इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta W_p = nR (T_f - T_i) = nR \Delta T$$

अतः तापमान परिवर्तन

$$\Delta T = \frac{\Delta W_p}{nR} = - \frac{3.9 \times 10^3 \text{ J}}{(2 \text{ mol}) \times (8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} = -2.3 \times 10^2 \text{ K}$$

इस तरह, गैस के तापमान में $2.3 \times 10^2 \text{ K}$ की कमी आ जाती है।

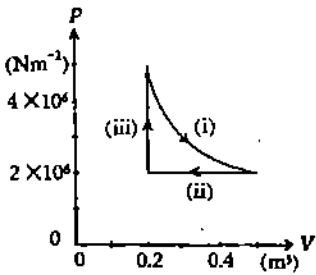
3. चक्रीय प्रक्रिया को चित्र 3.18 में दिखाया गया है। क्योंकि गैस आदर्श है, इसलिए इसके अवस्था समीकरण से आप लिख सकते हैं कि

$$n = \frac{pV}{RT}$$

दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$n = \frac{(5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}) \times (0.2 \text{ m}^3)}{(8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}$$

$$= 4.0 \times 10^2 \text{ mol}$$



चित्र 3.18

i) समतापी पथ के लिए

$$V_i = 0.2 \text{ m}^3, V_f = 0.5 \text{ m}^3, p_i = 5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$$

इसलिए,

$$p_f = \frac{p_i V_i}{V_f} = \frac{(5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}) \times (0.2 \text{ m}^3)}{(0.5 \text{ m}^3)} = 2 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$$

इस प्रक्रिया में किया गया कार्य

$$\begin{aligned} W^{(i)} &= nRT \ln(V_f/V_i) \\ &= (4.0 \times 10^2 \text{ mol}) \times (8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K}) \ln(0.5/0.2) \\ &= 9.2 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

ii) $2 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ दाब पर 0.5 m^3 से 0.2 m^3 तक संपीड़ित करने में गैस द्वारा किया गया कार्य

$$W^{(ii)} = p \Delta V = (2 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}) \times (0.3 \text{ m}^3) = 6 \times 10^5 \text{ J}$$

iii) सम-आयतनिक पथ पर किया गया कार्य = 0. अतः चक्र में किया गया कुल कार्य

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W^{(i)} - \Delta W^{(ii)} \\ &= (9.16 - 6) \times 10^5 \text{ J} = 3.16 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

4. वृद्धि के लिए लिया गया आहार (δQ) किए गए कार्य (δW) से अधिक होना चाहिए जिससे कि शेष आहार वच्चे की वृद्धि में सहायक होता है। अतः ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$dU = \delta Q - \delta W > 0$$

अतः आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है।

5. i) प्रवाहित नहीं होता

ii) पर

iii) बढ़ता है

iv) घनात्मक

6. पूरी की गई सारणी यह है

सारणी 3.5

प्रक्रिया	दी गई ऊष्मा	किया गया कार्य	आंतरिक ऊर्जा		आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन dU
			प्रारंभिक U_i	अंतिम U_f	
I	30	0	0	30	30
II	50	30	30	50	20
III	60	20	0	40	40
IV	-20	45	15	40	25

3.11 शब्दावली

अवन	oven
अंतरा-अणुक	intermolecular
अनुसुंबकीय	paramagnetic
अभिगम	sink
गुप्त ऊष्मा	latent heat
परिवेश	surroundings
यथातथ अवकल	exact differential
रूद्धोष्म	adiabatic

शून्य कोटि नियम और प्रथम नियम

सम-आयतनिक

isochoric

समतापी

isothermal

समदाबी

isobaric

स्रोत

source

इकाई 4 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुप्रयोग

इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 4.2 गैस की ऊष्मा-धारिताओं में अंतर
- 4.3 रुद्धोष्म प्रक्रम का अवस्था समीकरण
रुद्धोष्म हास दर : संवहनी संतुलन
ध्वनि की चाल
रुद्धोष्म और समतापी प्रत्यास्थताओं का अनुपात
- 4.4 एन्थैल्पी
एन्थैल्पी तथा रासायनिक प्रक्रियाएं
मानक एन्थैल्पी परिवर्तन
अभिक्रिया एन्थैल्पी
- 4.5 हैस का नियम
- 4.6 सारांश
- 4.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 4.8 हल और उत्तर
- 4.9 शब्दावली

4.1 प्रस्तावना

इकाई 3 में आप पढ़ चुके हैं कि ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम वास्तव में ऊष्मागतिक अभिक्रियाओं के लिए ऊर्जा संरक्षण नियम का ही रूप है। इससे हमें यह पता चलता है कि ऊष्मा अन्य प्रकारों की ऊर्जा के समतुल्य है। क्या आप जानते हैं कि विश्व में बहुत सारे कार्य इसी अभिघारणा के कारण ही चलते रहते हैं? हम जानते हैं कि वैद्युत ऊर्जा हमारे घरों को रोशन करती है तथा मशीनों और ट्रेनों को चलाने में प्रयुक्त होती है। इसके अधिकांश भाग का स्रोत ऊष्मा ही है। यह ऊष्मा कोयला, तेल, गैस के जलने या यूरेनियम के विखंडन से प्राप्त होती है।

एक अर्थ में ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम सार्वभौमिक है। प्रकृति और प्रयोगशाला में प्रेक्षित परिघटनाओं की व्याख्या भली-भांति करता है। उदाहरणतया जैसे-जैसे हम बाह्य वायुमंडल में ऊपर जाते हैं तापमान गिरता जाता है। इस परिघटना की व्याख्या इस नियम से अच्छी तरह से की जा सकती है। इस नियम से ध्वनि तरंग संचरण में होने वाले दाब के परिवर्तन की भी व्याख्या की जा सकती है। इस नियम का प्रवाह-प्रक्रियाओं और रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए अनुप्रयोग भी अत्यन्त रोचक है। व्यापक उपयोगिता के बावजूद भी इस नियम में अंतर्निहित कमियां हैं। इस नियम से हमें ऊष्मा प्रवाह की दिशा के बारे में ठीक जानकारी प्राप्त नहीं होती। वास्तव में यह जानकारी ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम देता है जिसका अध्ययन आप इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 5 में करेंगे।

इस इकाई में आप प्रथम नियम का विविध ऊष्मागतिक तंत्रों में अनुप्रयोग करना सीखेंगे। भाग 4.2 में हम अचर दाब और अचर आयतन पर एक आदर्श गैस की ऊष्मा-धारिताओं का परिकलन करेंगे। किसी भी पदार्थ के लिए ऊष्मा-धारिताओं के अंतर को आयतन प्रसार गुणांक और आयतन प्रत्यास्थता गुणांक जैसी राशियों के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। भाग 4.3 में हमने इस नियम का उपयोग रुद्धोष्म प्रक्रियाओं के अवस्था समीकरण प्राप्त करने के लिए किया है। इस प्रकार प्राप्त समीकरण का अनुप्रयोग करके हमने रुद्धोष्म हास दर का व्यंजक परिकलित किया है। भाग 4.4 में आपको एन्थैल्पी से परिचित कराएंगे। अल्प और पुनर्निवेशी शीतलन तथा रासायनिक अभिक्रियाओं की चर्चा में भी यह संकल्पना काफ़ी उपयोगी सिद्ध होती है। अगले खंड में आप एन्थैल्पी के बारे में विस्तृत जानकारी प्राप्त करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद आप

- अचर दाब और अचर आयतन पर ऊष्मा-धारिताओं का अंतर मालूम कर सकेंगे
- रुद्धोष्म प्रक्रिया का अवस्था समीकरण प्राप्त कर सकेंगे
- रुद्धोष्म हास-दर की व्याख्या कर सकेंगे
- वायु में ध्वनि-वेग का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- एन्थैल्पी परिभाषित कर सकेंगे और रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में इसका उपयोग कर सकेंगे
- हैस के नियम का कथन दे सकेंगे।

इकाई 3 में आप ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को सत्यापित करना और अवस्था परिवर्तन के दौरान किसी तंत्र की आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन ज्ञात करना सीख चुके हैं। इस इकाई में हम प्रथम नियम को विविध भौतिक तंत्रों पर लागू करेंगे। पहले हम एक गैसीय तंत्र पर विचार करेंगे। आप यह तो जानते ही हैं कि आदर्श गैसों की ऊष्मा-धारिता गैस की प्रकृति पर निर्भर नहीं करती। परन्तु ऊष्मा देते समय दाब तथा आयतन संबंधी परिस्थितियों के कारण ऊष्मा-धारिता के मान में परिवर्तन अवश्य हो जाता है। क्या यही बात द्रवों और ठोसों पर भी लागू होती है? इस प्रश्न का उत्तर मालूम करने के लिए आइए हम अचर दाब और अचर आयतन पर गैसों की ऊष्मा-धारिताओं का अंतर मालूम करें।

4.2 गैस की ऊष्मा-धारिताओं में अंतर

ऊष्मा एक अवस्था फलन नहीं है, इसलिए तंत्र की ऊष्मा में परिवर्तन प्रकट करने के लिए हमने Q के पहले δ लगा दिया है।

इकाई 3 से आपको याद होगा कि यदि विसरणी अन्वोन्यक्रियाएं (diffusive interactions) विद्यमान न हों तो गैसीय तंत्र के लिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का रूप निम्नलिखित होता है :

$$\delta Q = dU + pdV \quad (4.1)$$

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि समदाबी प्रक्रम में तंत्र को दी गई ऊष्मा δQ के कारण उसकी आंतरिक ऊर्जा में dU और आयतन में dV का परिवर्तन आ जाता है।

मान लीजिए कि पिस्टन लगे सिलिंडर में n मोल गैस भरी है। इकाई 1 में आप देख चुके हैं कि गैस की अवस्था को p , V और T में से किन्हीं दो ऊष्मागतिकी चरों के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। यहां हम T और V को स्वतंत्र चर लेते हैं। हम जानते हैं कि आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$U = U(T, V)$$

तथा U का अवकल

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.2)$$

इस समीकरण में δ संकेत को डेल पढ़ा जाता है। यह एक आंशिक अवकलज को प्रकट करता है। समीकरण (4.2) से dU का मान समीकरण (4.1) में प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \quad (4.3)$$

अब आप यह कल्पना करें कि पिस्टन दृढ़तापूर्वक क्लैम्प किया गया है। इस स्थिति में गर्म करने पर गैस फैल नहीं सकती। अर्थात् वह कोई कार्य नहीं करती और सम्पूर्ण ऊष्मा उसकी आंतरिक ऊर्जा (तापमान) बढ़ाने में प्रयुक्त होती है। स्थिर आयतन पर गैस के तापमान में 1°C की वृद्धि करने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को उस गैस की स्थिर आयतन पर ऊष्मा-धारिता कहा जाता है। इसे संकेत C_V द्वारा प्रकट किया जाता है और सामान्यतः इसका मात्रक J K^{-1} है। ऐसे तंत्र के लिए समीकरण (4.3) अत्यन्त परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (4.4)$$

आप देखेंगे कि ऊष्मा और तापमान में होने वाले परिवर्तनों को व्यक्त करने के लिए हमने अलग-अलग संकेतों का प्रयोग किया है। इसका कारण यह है कि ऊष्मा अवस्था फलन नहीं है।

अब कल्पना कीजिए कि पिस्टन इस प्रकार चलना प्रारम्भ करता है कि गैस का दाब अचर रहता है। इस स्थिति में गैस, पिस्टन पर कार्य करती है और ऊष्मा का कुछ अंश परिवेश (surroundings) की यांत्रिक ऊर्जा (mechanical energy) के रूप में परिवर्तित हो जाता है। अतः तापमान में वांछित परिवर्तन प्राप्त करने के लिए अचर दाब प्रक्रम में गैस को अधिक ऊष्मा देनी पड़ती है। स्थिर दाब पर गैस के तापमान में एक डिग्री की वृद्धि लाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को उस गैस की स्थिर दाब पर ऊष्मा-धारिता कहते हैं। इसे संकेत C_p द्वारा प्रकट किया जाता है। गणितीय भाषा में हम इसे निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p \quad (4.5)$$

समीकरण (4.5) का उपयोग समीकरण (4.3) में करने पर हम देखते हैं कि

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

इस परिणाम में समीकरण (4.4) का उपयोग करने पर हमें ऊष्मा-धारिताओं के अंतर के लिए एक विशिष्ट व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.6)$$

दक्षिण पक्ष में कोष्ठकों के पहले पद का आशय है कि किसी गैस की आंतरिक ऊर्जा आयतन के साथ तापमान स्थिर रहते हुए भी परिवर्तित हो सकती है। इससे यह अर्थ निकलता है कि गैस में अंतराअणुक बलों (intermolecular forces) के विरुद्ध कार्य करना पड़ता है। विवेचन की सरलता के लिए पहले हम समीकरण (4.6) को एक आदर्श गैस के लिए इस्तेमाल करेंगे, जिसके गुणधर्म निम्नलिखित हैं :

1) गैस अणु बिंदु संहति होते हैं और इसका अवस्था समीकरण आदर्श गैस नियम होता है :

$$pV = nRT \quad \text{जहाँ } R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ है।}$$

2) आदर्श गैसों में अंतराअणुक बल विद्यमान नहीं होते। इकाई 3 से आप जानते हैं कि इसका अभिप्राय यह है कि

$$\text{आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा पूर्णतः गतिज होती है और } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \text{ इस परिणाम को समीकरण (4.6) में}$$

इस्तेमाल करने पर हमें निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.7)$$

इससे पता चलता है कि स्थिर दाब एवं स्थिर आयतन पर गैस की ऊष्मा-धारिताओं का अंतर इस बात पर निर्भर करता है कि गैस के आयतन में तापमान के साथ अचर दाब पर किस प्रकार परिवर्तन होता है। हमारा अनुमान है कि ऊष्मा-धारिताओं का अंतर काफी अधिक होगा क्योंकि तापमान में थोड़ा सा परिवर्तन करने पर गैस के आयतन में काफी परिवर्तन होता है। गैस नियम को इस्तेमाल करके हम लिख सकते हैं कि

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR$$

अतः

$$C_p - C_v = nR \quad (4.8)$$

इस परिणाम को मेयर सूत्र कहा जाता है। इससे पता चलता है कि स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर एक आदर्श गैस की ऊष्मा-धारिताओं का अंतर मोलीय गैस नियतांक और मोल संख्या के गुणनफल के बराबर है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि इस परिणाम की तुलना प्रयोग के साथ किस प्रकार की जा सकती है? इस प्रश्न का उत्तर मालूम करने के लिए सारणी 4.1 देखिए जहाँ स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर गैस नियतांक के पदों में गैसों की ऊष्मा-धारिताएँ दी गई हैं। पाचवें स्तंभ में $C_p - C_v$ का अंतर R के पदों में दिया गया है।

सारणी 4.1 : स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर R के पदों में गैसों की ऊष्मा-धारिताएँ

गैस का प्रकार	गैस	C_p	C_v	$C_p - C_v$
एक-परमाणुक	He	2.5	1.5	1.00
	A	2.5	1.5	1.00
द्वि-परमाणुक	H ₂	3.45	2.45	1.00
	O ₂	3.53	2.53	1.00
	Cl ₂	4.17	3.09	1.08
बहु-परमाणुक	CO ₂	4.43	3.42	1.01
	NH ₃	4.42	3.34	1.08
	C ₂ H ₆	6.21	5.18	1.03

आप देखेंगे कि एक परमाणुक गैसों के लिए मेयर-सूत्र भली-भांति लागू होता है। द्वि-परमाणु और बहु-परमाणुक गैसों के लिए भी मेयर सूत्र और प्रायोगिक परिणामों में काफी सामंजस्य है। अन्य संबंधित प्रश्नों के उत्तर खोजने से पहले हम चाहेंगे कि आप नीचे दिए गए उदाहरण को अच्छी तरह समझ लें।

उदाहरण 1

स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर हाइड्रोजन की मोलीय ऊष्मा-धारिताएं क्रमशः $28.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ और $20.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है। आइए गैस नियतांक का मान मालूम करें।

हल

समीकरण (4.8) से आप देखेंगे कि

$$C_p - C_v = R$$

इस समीकरण में दिए हुए मान प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\begin{aligned} R &= (28.8 - 20.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

बोध प्रश्न 1

स्थिर दाब पर किसी गैस की मोलीय ऊष्मा-धारिता $C_p = 160 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है। स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर विशिष्ट ऊष्माओं का अनुपात मालूम कीजिए।

अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या मेयर सूत्र सार्वत्रिक रूप में लागू होता है? इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त करते हुए हम देखते हैं कि प्रत्येक गैस में सूक्ष्म परन्तु परिमित (finite) आकार के अणुओं में अंतर-अणुक बल शून्य नहीं होता। इसका तात्पर्य है कि आदर्श गैस नियम सघन गैस पर लागू नहीं होता तथा समीकरण (4.8) से एक सन्निकट मान ही प्राप्त हो सकता है। इसका कारण यह है कि मेयर सूत्र में आयतन के साथ आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन की कोई व्यवस्था नहीं है। अतः अंतर-अणुक बलों के विरुद्ध सदा ही कुछ न कुछ कार्य अवश्य करना होता है। इसे नीचे दिए गए उदाहरण में समझाया गया है।

उदाहरण 2

एक सघन गैस के लिए हम प्रायः वण्डर वाल्स अवस्था समीकरण का उपयोग करते हैं। यदि यह मान लिया जाए कि आंतरिक ऊर्जा $U = -\frac{a}{V} + \text{अचर}$ है, तो $C_p - C_v$ का मान मालूम कीजिए।

हल

वण्डर वाल्स अवस्था समीकरण को हम निम्न प्रकार लिखते हैं :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (i)$$

जहां a और b स्थिरांक हैं।

क्योंकि आंतरिक ऊर्जा

$$U = -\frac{a}{V} + \text{अचर}$$

है इसलिए हम यह लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

इस परिणाम को समीकरण (4.6) में इस्तेमाल करने पर आप पायेंगे कि

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (ii)$$

अतः $C_p - C_v$ का मान ज्ञात करने के लिए हमें $(\partial V/\partial T)_p$ का मान ज्ञात होना चाहिए।

समीकरण (i) से हम लिख सकते हैं :

$$\left[\left(p + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a}{V^3} (V - b) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

या

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R \left(p + \frac{a}{V^2} \right)}{\left(p + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a}{V^3} (V - b)} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)}{V^3 \left(p + \frac{a}{V^2} \right)}} \quad (\text{iii})$$

(ii) और (iii) समीकरणों में दिए व्यंजकों से आपको स्थिर दाब और स्थिर आयतन ऊष्मा-धारिताओं के अन्तर के लिए निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{V^3 RT} (V - b)^2} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{VRT}}$$

क्योंकि a और b के मान अत्यन्त लघु हैं। द्विपद (binomial) प्रसार करने पर हम लिख सकते हैं कि

$$C_p - C_v = R \left(1 + \frac{2a}{VRT} \right)$$

एक सामान्य पदार्थ के लिए स्थिर दाब और स्थिर आयतन ऊष्मा-धारिताओं के अन्तर का एक अति व्यापक संबंध यह है :

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 = T E_T \alpha^2 V$$

यहां E_T आयतन प्रत्यास्थता गुणांक (bulk modulus of elasticity) है और α आयतन प्रसार गुणांक है। हम इस परिणाम को खंड 2 की इकाई 7 में सिद्ध करेंगे। इसलिए यदि आप इसे अच्छी तरह से समझ भी न सकें तो हतोत्साहित न हों और निम्न बोध प्रश्न को हल करते हुए आगे बढ़ें।

बोध प्रश्न 2

सिद्ध कीजिए कि ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को निम्न रूप में भी लिखा जा सकता है :

$$\delta Q = C_v dT + p \cdot dV$$

तथा

$$\delta Q = C_p dT - V dp$$

आइए अब कुछ क्षण ठहर कर सोचें कि अभी तक हमने क्या सीखा है? क्या हम ठोस और द्रव पदार्थों के लिए भी स्थिर आयतन और स्थिर दाब ऊष्मा-धारिताओं में भेद करते हैं? इन पदार्थों के संदर्भ में इस भेद का कोई विशेष महत्व नहीं है क्योंकि ये असंपीड्य हैं। अर्थात् गैसों के आयतन प्रसार गुणांक की तुलना में द्रव और ठोस पदार्थों का आयतन प्रसार गुणांक काफी कम होता है। वस्तुतः द्रव और ठोस पदार्थों के भापे गए ऊष्मा-धारिताओं के मान प्रायः स्थिर दाब के लिए ही होते हैं।

अभी तक आपने स्थिर दाब और स्थिर आयतन ऊष्मा-धारिताओं का अंतर मालूम करना सीखा है। आइए अब हम एक ऐसे प्रक्रम पर विचार करें जिसमें तंत्र और परिवेश के बीच ऊष्मा का कोई विनिमय नहीं होता। क्या आपने कभी साईकिल या स्कूटर के टायर से हवा निकाली है। यदि हां तो यह अनुभव अवश्य किया होगा कि हवा कुछ ठंडी लगती है। इसी प्रकार यदि आप पूरा मुंह खोलकर अपनी हथेली के पिछले भाग पर फूंक मारते हैं तो आपको ऐसा अनुभव होगा कि आपकी सांस गर्म है। अब आप अपने मुंह को लगभग पूरा बंद करके उसी भाग पर पुनः फूंक मारें। इस स्थिति में आपको ऐसा महसूस होगा कि आपकी सांस ठण्डी है। क्या इससे यह अर्थ निकलता है कि इन दो स्थितियों में आपके शरीर का तापमान बदल जाता है या मुंह की अलग-अलग अवस्थाओं के कारण इस परिवर्तन का आभास होता है? वास्तव में इसका कारण यह है कि बाद वाली स्थिति में वायु का रुद्धोष्म प्रसार (adiabatic expansion) होता है। इकाई 1 में आप अपने आस-पास होने वाली अनेक रुद्धोष्म प्रक्रमों के बारे में पढ़ चुके हैं। परन्तु इस इकाई में हम वायु में ध्वनि संचरण (propagation of sound) और क्षोभमंडल (troposphere) में ऊपर उठती हुई वायु के प्रसार जैसी विशेष स्थितियों पर विचार करेंगे। भौतिकी प्रयोगशाला में आप ऊष्मारोधी पिस्टन लगे अचालन दीवारों वाले सिलिंडर में गैस का प्रसार या संपीड़न करके रुद्धोष्म रूपांतरण कर सकते हैं। आइए पहले हम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का अनुप्रयोग करके रुद्धोष्म प्रक्रम का अवस्था समीकरण ज्ञात करें।

4.3 रुद्धोष्म प्रक्रम का अवस्था समीकरण

रुद्धोष्म प्रक्रम में तंत्र और परिवेश तापीय संपर्क में नहीं होते। इसका अर्थ है कि रुद्धोष्म प्रक्रम में कोई ऊष्मा विनिमय नहीं होता अर्थात् $\delta Q = 0$ । अतः रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम निम्न रूप ले लेता है :

$$dU + \delta W = 0 \quad (4.9)$$

इस समीकरण से यह पता चलता है कि रुद्धोष्म प्रसार के दौरान आंतरिक ऊर्जा में कमी आती है। आंतरिक ऊर्जा U केवल T का फलन है, इसलिए आंतरिक ऊर्जा में कमी होने का अर्थ है कि रुद्धोष्म प्रक्रम में तंत्र का तापमान कम हो जाएगा। अर्थात् इस स्थिति में तंत्र ठंडा हो जाता है। क्या आप कह सकते हैं कि रुद्धोष्म संपीडन में क्या होगा? हम समझते हैं कि इस स्थिति में तापमान में वृद्धि होगी क्योंकि तंत्र पर कार्य किया जाता है। इससे आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि रुद्धोष्म प्रसार में शीतलन और रुद्धोष्म संपीडन में तपन होता है। निम्न तापमान प्राप्त करने में यह तथ्य एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। खंड 2 की इकाई 8 में आप इसका विस्तार से अध्ययन करेंगे।

अब मान लीजिए कि एक आदर्श गैस का स्थैतिककल्प रुद्धोष्म प्रसार (quasistatic adiabatic expansion) होता है। बोध प्रश्न 2 में आप सिद्ध कर चुके हैं कि

$$C_V dT + p dV = \delta Q = 0 \quad (4.10)$$

प्रसार के दौरान गैस अनंत साम्य अवस्थाओं से होकर गुजरती है। इसका अर्थ यह है कि प्रत्येक अवस्था में अवस्था समीकरण ($pV = RT$) होगा। समीकरण (4.10) में $p (= RT/V)$ का मान प्रतिस्थापित करने और पूरे व्यंजक को $C_V dT$ से भाग देकर आप प्राप्त व्यंजक को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \quad (4.11 a)$$

स्थैतिककल्प प्रक्रिया में, प्रत्येक अवस्था के लिए V और T सुपरिभाषित होते हैं। अतः यदि हम यह मान लें कि C_V तापमान पर निर्भर नहीं है तो हम समीकरण (4.11 a) का आसानी से समाकलन करके निम्नलिखित समीकरण प्राप्त कर सकते हैं :

$$\ln T = \frac{R}{C_V} \ln V + \ln K \quad (4.11 b)$$

जहां $\ln K$ समाकलन नियतांक (constant of integration) है।

प्रतिलघुगणक लेने पर हमें रुद्धोष्म रूपांतरण के लिए निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$TV^{R/C_V} = K$$

समीकरण (4.8) का उपयोग करके हम इस व्यंजक को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$TV^{(C_p - C_V)/C_V} = K$$

आप पढ़ चुके हैं कि स्थिर दाब ऊष्मा-धारिता और स्थिर आयतन ऊष्मा-धारिता के अनुपात को हम प्रायः γ से प्रकट करते हैं : $\gamma = C_p/C_V$ । अतः उपर्युक्त रुद्धोष्म रूपांतरण समीकरण को हम इस रूप में भी लिख सकते हैं :

$$TV^{\gamma-1} = K \quad (4.12)$$

इस संबंध से पता चलता है कि जब किसी आदर्श गैस में स्थैतिककल्प रुद्धोष्म परिवर्तन होता है तो जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि होती है आयतन में कमी आती चली जाती है तथा आयतन में वृद्धि होने पर तापमान में कमी आती है। यह एक महत्वपूर्ण परिणाम है। इस विवेचन को आगे बढ़ाने से पहले आप एक मिनट के लिए इस प्रश्न पर सोचें कि क्या हम इस प्रकार का संबंध दाब और तापमान या दाब और आयतन के बीच भी स्थापित कर सकते हैं? इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त करने के लिए आप बोध प्रश्न 3 हल करें।

बोध प्रश्न 3

समीकरण (4.12) की सहायता से सिद्ध कीजिए कि

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = K_1 \quad (4.13 a)$$

और

$$pV^\gamma = K_2$$

जहाँ K_1 और K_2 अचर हैं।

(संकेत : अवस्था समीकरण $pV = RT$ का उपयोग कीजिए।)

समीकरण (4.13 a) यह इंगित करता है कि रुद्धोष्म प्रक्रम के दौरान दाब में वृद्धि या कमी के संगत तापमान में भी वृद्धि/कमी होती है। क्या ऐसी बात आप समीकरण (4.13 b) के संबंध में भी कह सकते हैं?

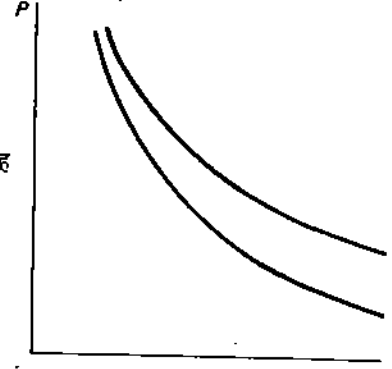
आप समझ गए होंगे की समीकरण (4.12) और (4.13) तथाकथित रुद्धोष्म समीकरण के ही तुल्य रूप हैं। यह समीकरण तभी लागू होता है जबकि

- प्रारंभिक और अंतिम अवस्थाएं साम्य अवस्थाएं हों
- आदर्श गैस समीकरण $pV = RT$ मान्य हो, और
- गैस की आंतरिक ऊर्जा तापमान के समानुपाती हो।

बोध प्रश्न 4

समीकरण (4.13 b) का V के सापेक्ष अवकलन कीजिए और रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए $(\partial p/\partial V)_s$ ज्ञात कीजिए। समतापी परिवर्तन ($pV = \text{अचर}$) के लिए भी संगत राशि मालूम कीजिए। इन परिणामों से आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं?

अब चित्र 4.1 देखिए। इसमें $p-V$ आरेख पर समीकरण (4.13 b) को चित्रित किया गया है। आप देखेंगे कि ऐडियाबेट (रुद्धोष्म परिवर्तन को प्रकट करने वाला वक्र) अतिपरवलय (hyperbola) का एक भाग है तथा इसकी प्रवणता $\gamma (p/V)$ है। इसे आपने बोध प्रश्न 4 को हल करते समय प्राप्त भी किया होगा। ऐडियाबेट और समताप रेखा की प्रवणताओं की तुलना कीजिए। आप देखेंगे कि ऐडियाबेट की प्रवणता, समताप रेखा की प्रवणता से γ गुना अधिक है। कहने का अर्थ यह है कि समताप रेखा की तुलना में ऐडियाबेट अति प्रवण है। इसका कारण है रुद्धोष्म प्रसार में गैस की आंतरिक ऊर्जा में कमी आना। इससे यह अर्थ भी निकलता है कि रुद्धोष्म प्रक्रम में आयतन में हुआ परिवर्तन समतापी परिवर्तन में आयतन में हुए सापेक्ष परिवर्तन से कम होता है।



चित्र 4.1 : ऐडियाबेट एवं समताप प्रक्रमों का चित्रण

उदाहरण 3

एक साइकिल का नॉज़ल बंद हो गया है। जब हैंडल पर कोई बल नहीं लगा है तब पंप में 300 K और वायुमंडलीय दाब पर वायु का आयतन V है। अचर बल F द्वारा हैंडल को नीचे दबाया जाता है जिससे कि वायु का आयतन पहले से आधा रह जाता है लेकिन पंप से हवा बाहर नहीं निकल पाती। इस प्रक्रिया को रुद्धोष्म परिवर्तन मान कर तथा वायु के लिए γ का मान 1.4 लेकर पंप में वायु का तापमान परिकल्पित कीजिए।

हल

क्योंकि यह रुद्धोष्म परिवर्तन है, हम समीकरण (4.13 b) का उपयोग कर सकते हैं :

$$pV^\gamma = K$$

या

$$p_i V_i^\gamma = p_f \left(\frac{V_i}{2}\right)^\gamma$$

जहाँ p_f गैस की अंतिम साम्य स्थिति का दाब है। इस व्यंजक को हम निम्न रूप में भी लिख सकते हैं :

$$p_f = p_i 2^\gamma = 2.64 p_i$$

आदर्श गैस अवस्था समीकरण का उपयोग करके हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f \left(\frac{V_i}{2}\right)}{T_f}$$

या

$$T_f = \frac{p_f}{2p_i} T_i$$

$$= \frac{2.64}{2} T_i$$

$$= 1.32 \times (300\text{K}) = 396 \text{ K}$$

ध्यान रहे कि यह तापमान पानी के क्वथनांक से भी अधिक है, अतः बंद नॉज़ल वाले पंप के नॉज़ल को कभी भी न छुएं। भौतिक दृष्टि से इसका अर्थ यह है कि रुद्धोष्म परिवर्तन में तपन होता है।

बोध प्रश्न 5

एक स्कूटर टायर में 300 K के तापमान पर हवा का दाब 2 atm है। टायर अचानक फट जाता है। यदि यह मान लिया जाए कि यह एक रुद्धोष्म परिवर्तन है तो $\gamma = 1.4$ लेकर अंतिम तापमान मालूम कीजिए।

संभवतः आप यह सोच सकते हैं कि समीकरण (4.13) और आदर्श गैस नियम परस्पर विरोधी है। पर, वास्तव में ऐसा नहीं है क्योंकि आदर्श गैस नियम ($pV = \text{अचर}$) समतापी प्रक्रम के अलावा अन्य किसी प्रक्रम के लिए मान्य नहीं होता। क्योंकि उत्क्रमणीय प्रक्रम एक साथ रुद्धोष्म और समतापी नहीं हो सकता, इसलिए यहां कोई विरोधाभास नहीं है।

उदाहरण 4

दो अभिन्न गैसीय तंत्रों का तापमान 300 K और दाब 2.0 atm है। प्रत्येक तंत्र में 0.60 mol आदर्श गैस भरी हुई है। गैस की ऊष्माधारिताओं का अनुपात 1 : 4 है। इनमें से एक गैस का रुद्धोष्म और दूसरे का समतापी प्रसार तब तक होने दिया जाता है जब तक कि वे मानक दाब पर नहीं आ जाते। दोनों गैसों के अंतिम आयतन मालूम कीजिए।

हल

आदर्श गैस नियम $pV = nRT$ से दोनों गैसों का प्रारंभिक आयतन मालूम किया जा सकता है। V के लिए हल करने पर हम देखते हैं कि

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.60 \text{ mol}) \times (8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(2.0 \text{ atm}) \times (1.0 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1})}$$

$$= 7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

समतापी प्रक्रम में तापमान 300 K पर स्थिर रहता है। अतः जब दाब आधा हो जाता है, तो समताप अवस्था समीकरण ($pV = \text{अचर}$) के अनुसार आयतन दूना हो जाता है। अतः रुद्धोष्म प्रक्रम में अवस्था समीकरण

$$p_i V_i^\gamma = \text{अचर} = p_f V_f^\gamma$$

को V_f के लिए हल करने पर हम देखते हैं कि

$$V_f = \left(\frac{p_i}{p_f}\right)^{1/\gamma} V_i = \left(\frac{2.0 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}}\right)^{1/1.4} \times (7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3)$$

$$= 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{(iii)}$$

समीकरण (i) तथा (ii) को तुलना करने पर हम देखते हैं कि जिस गैस का रुद्धोष्म प्रसार होता है उसका अंतिम आयतन समताप प्रसारी गैस के आयतन से कम होता है।

रुद्धोष्म प्रक्रम की एक महत्वपूर्ण अभिव्यक्ति क्षोभमंडल में मिलती है। हम जानते हैं कि जैसे-जैसे हम पृथ्वी के तल से ऊपर जाते हैं, तापमान धीरे-धीरे कम होता जाता है। इसे रुद्धोष्म हास-दर कहा जाता है। आओ अब हम इसमें निहित भौतिकी को समझने की कोशिश करें।

4.3.1 रुद्धोष्म हास-दर : संवहनी संतुलन

धरती द्वारा अवशोषित सूर्य की ऊष्मा अपने संपर्क में आने वाली वायु को गर्म कर देती है। इस तरह गर्म हुई हवा ऊपर उठती है और एक ऊर्ध्वाघट घनत्व प्रवणता (vertical density gradient) स्थापित हो जाता है। इससे संवहन धाराएं (convection currents) उत्पन्न होती हैं जो ठंडी हवा को नीचे की ओर एवं गर्म हवा को ऊपर की ओर लाती हैं। ऊपर उठने पर गर्म हवा फैलती है। क्या इस स्थिति में यह पर्यावरण के साथ ऊष्मा विनियम करती है? संभवतः यह ऐसा नहीं कर पाती क्योंकि वायु ऊष्मा की कुचालक है। इससे यह अर्थ निकलता है कि हवा का यह अंतमिश्रण रुद्धोष्म प्रसार प्रक्रम है।

ऊंचाई के साथ तापमान हास दर मालूम करने के लिए हम यह मानते हैं कि वायु एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है। अर्थात् वायुमंडल में जल वाष्प नहीं के बराबर है तथा इसे प्रभावित नहीं करता। इससे यह अर्थ निकलता है कि यहां हम समीकरण (4.13 a) का प्रयोग कर सकते हैं। समीकरण (4.13 a) को लघुगणकीय रूप में लिखने

पर आपको निम्न व्यंजक प्राप्त होगा:

$$\gamma \ln T - (\gamma - 1) \ln p = \ln K_1$$

अवकलन करने पर हम देखते हैं कि

$$\frac{dT}{T} - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p} = 0$$

या

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} \quad (4.14)$$

आइए कुछ क्षण ठहर कर सोचें कि वस्तुतः हम क्या प्राप्त करना चाहते हैं? हम ऊंचाई के साथ तापमान में होने वाले

परिवर्तन यानि $\frac{dT}{dh}$ का मान मालूम करना चाहते हैं। इसके लिए हमें दाब और ऊंचाई के संबंध का उपयोग करना होगा।

आपको याद होगा कि जैसे-जैसे हम ऊपर जाते हैं दाब कम होता जाता है। गणितीय रूप में इसे इस प्रकार व्यक्त किया जाता है :

$$dp = -\rho g dh$$

जहाँ ρ वायु का औसत घनत्व है और g गुरुत्व त्वरण है। ऋणात्मक चिन्ह से पता चलता है कि dp और dh व्युत्क्रमानुपाती हैं।

क्योंकि हम यह मान रहे हैं कि वायु एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है, इसलिए उपरोक्त व्यंजक में हम अवस्था समीकरण $p = RT/V$ इस्तेमाल कर सकते हैं। इससे हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh \quad (4.15)$$

जहाँ $M = \rho V$ वायु का औसत अणु भार ($= 28.9 \mu$) है।

समीकरण (4.14) और (4.15) से हमें रुद्धोष्म हास दर का अभीष्ट व्यंजक प्राप्त हो जाता है :

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \quad (4.16)$$

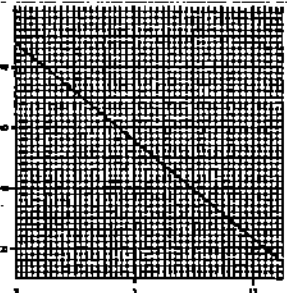
दाएं पक्ष में लगा ऋणात्मक चिन्ह इस बात का द्योतक है कि ऊपर जाने पर तापमान कम होता है। हास-दर का मान ज्ञात करने के लिए अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 6

वायु के लिए M , g , R और ρ के उपयुक्त मान लेकर हास-दर मालूम कीजिए।

इस बोध प्रश्न को हल करने पर आप देखेंगे कि इसका यह अर्थ है कि एक किलोमीटर की ऊंचाई तक जाने पर तापमान लगभग 10 K कम हो जाता है। चित्र 4.2 में दिए गए आलेख से आप यह देख सकते हैं कि औसत हास-दर का मान लगभग 6.5 K प्रति किलोमीटर है जो परिकल्पित मान से कम है।

आप अब यह अवश्य जानना चाहेंगे कि इस अंतर का कारण क्या है? इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त करने के लिए हमें समीकरण (4.16) प्राप्त करने के लिए की गई परिकल्पनाओं पर पुनः विचार करना होगा। वास्तव में हमने अपनी परिकल्पना शुष्क वायुमंडल के लिए की थी, यानि हम यह मान कर चले थे कि वायुमंडल में जल वाष्प नहीं के बराबर है। अब प्रश्न उठता है कि क्या यह परिकल्पना तब भी लागू होती है जब वायुमंडल में एक से चार प्रतिशत जल वाष्प मौजूद है? निश्चित ही नहीं। हास दर के प्रेक्षित मानों और अपेक्षित मानों के अंतर से यह पता चलता है कि जल वाष्प हास दर को प्रभावित करता है। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों होता है? जब संवहनी धारा के साथ जल वाष्प ऊपर उठता है तो यह ठंडा हो जाता है और अंततः द्रव रूप में परिवर्तित हो जाता है। इस प्रक्रिया में मुक्त हुई वाष्पीकरण गुप्त ऊष्मा (latent heat of vaporisation) वायुमंडल के शीतलन दर को कम करती है। वैसे हास दर का वास्तविक मान, जल वाष्प के मूल सांद्रण, दाब और तापमान पर निर्भर करता है। पर्वत, ग्लेसियर, ज्वालामुखी आग और फैक्टरियों/वाहनों से निकलने वाले धुआ आदि से भी ऊर्ध्वधर ताप प्रवणता में स्थानीय परिवर्तन हो सकते हैं।



चित्र- 4.2 : रुद्धोष्म हास दर का ऊंचाई के सापेक्ष आरेख

4.3.2 ध्वनि की चाल

दोलन और तरंग (पी एच ई-02) पाठ्यक्रम की इकाई 6 में आप वायु में ध्वनि संचरण के बारे में अध्ययन कर चुके हैं। वस्तुतः इस प्रक्रिया में माध्यम में दाब दोलित होता है जिसके कारण तापमान में स्थानीय परिवर्तन होता है लेकिन

तंत्र की कुल ऊर्जा संरक्षित रहती है। अर्थात् हम यह कह सकते हैं कि जब ध्वनि का संचरण होता है तब वायु में रुद्धोष्म परिवर्तन होते हैं। अब आप यह जानना चाहेंगे कि ध्वनि की चाल कैसे निर्धारित होती है? इस प्रश्न का उत्तर जानने के लिए आपको यह स्मरण होगा कि वायु में ध्वनि की चाल का व्यंजक

$$v = \sqrt{\frac{E_s}{\rho}} \quad (4.17)$$

है, जहाँ E_s और ρ क्रमशः रुद्धोष्म आयतन प्रत्यास्थता और माध्यम के घनत्व हैं।

आयतन प्रत्यास्थता गुणांक को हम निम्न रूप में परिभाषित करते हैं :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\text{प्रतिबल}}{\text{आयतन विकृति}} \\ &= \frac{\Delta p}{(\Delta V/V)} = V \left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right) \end{aligned}$$

कलन (Calculus) की भाषा में

$$E = -V \frac{dp}{dV}$$

ऋणात्मक चिन्ह यह बताता है कि सभी ज्ञात तंत्रों में p में वृद्धि होने पर V में कमी आती है।

रुद्धोष्म आयतन प्रत्यास्थता गुणांक को हम निम्न रूप में लिखते हैं :

$$E_s = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \quad (4.18)$$

समीकरण (4.13 b) से आप यह जानते हैं कि

$$pV^\gamma = K$$

इसका अवकलन करने पर आप देखेंगे कि

$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

या

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = - \frac{\gamma p}{V}$$

समीकरण (4.18) में इस परिणाम का उपयोग करने पर हम देखते हैं कि

$$E_s = \gamma p \quad (4.19)$$

इस परिणाम से पता चलता है कि रुद्धोष्म प्रत्यास्थता सामान्य दाब से γ गुना अधिक होती है।

इस परिणाम को समीकरण (4.17) में रखने पर हमें अभीष्ट व्यंजक प्राप्त होता है :

$$v = \sqrt{\gamma p / \rho} \quad (4.20)$$

ध्वनि वेग के इस व्यंजक को लाप्लास सूत्र कहा जाता है। वायु के लिए $\gamma = 1.4$, $\rho = 1.29 \text{ kg m}^{-3}$ और $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, अतः

$$v = \sqrt{\frac{1.4 \times (1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}{1.29 \text{ kg m}^{-3}}} = 331 \text{ ms}^{-1}$$

आप देखेंगे कि यह प्रेक्षित मान (332 ms^{-1}) के बराबर ही है। इससे आप कह सकते हैं कि ऊष्मागतिक तर्क सुरुचिपूर्ण है।

बोध प्रश्न 7

मान लीजिए कि वायु में ध्वनि तरंग संचरण प्रक्रिया समतापी है। तब

$$v = \sqrt{E_T / \rho} \quad (4.21)$$

इस समीकरण को न्यूटन का ध्वनि वेग सूत्र कहा जाता है। इसे प्राप्त कीजिए और लाप्लास सूत्र से प्राप्त मान से इसका प्रतिशत अंतर अवकलित कीजिए।

इस व्यंजक से पता चलता है कि वायु में ध्वनि वेग तापमान के वर्गमूल के अनुलोमानुपाती और वायु के अणु भार के वर्गमूल के प्रतिलोमानुपाती है। क्या ये प्रगतियां प्रेक्षणों से मेल खाती हैं? जी हां, ये एक दूसरे से काफी मेल खाती हैं।

ध्वनि की चाल की तापमान पर निर्भरता के कारण ध्वनि तरंगें वायुमंडल में अपवर्तित (refract) हो जाती हैं। वस्तुतः ये तरंगें ठंडे क्षेत्र की ओर मुड़ती हैं (गर्म क्षेत्र में ध्वनि तरंगों का वेग अधिक होगा)। क्या आप जानते हैं कि इस मनमोहक प्रभाव का मूर्त रूप प्रदर्शन 1924 में, फ्रेंस में हुए एक बड़े विस्फोट में हुआ? घनात्मक तापमान प्रवणता के कारण ऊपर की ओर गतिमान तीव्र ध्वनि तरंगें क्षोभमंडल द्वारा पृथ्वी की सतह की ओर अपवर्तित हो गई थी।

4.3.3 रुद्धोष्म और समतापी प्रत्यास्थताओं का अनुपात

हम जानते हैं कि गैस संपीड्यता (compressibility) तथा प्रत्यास्थता परिवर्तन के उत्तरदायी प्रतिबंधों पर निर्भर करती है। ऐसी दो संभावनाएं हो सकती हैं : तापमान स्थिर रहे या ऊष्मा की मात्रा संरक्षित रहे।

इसी के अनुसार हम समतापी प्रत्यास्थता और रुद्धोष्म प्रत्यास्थता परिभाषित करते हैं। अब हम यह सत्यापित करेंगे कि इनका अनुपात स्थिर दाब तथा स्थिर आयतन ऊष्मा-धारिताओं के अनुपात के बराबर होता है :

$$\frac{E_s}{E_T} = \frac{(\partial p / \partial V)_s}{(\partial p / \partial V)_T} = \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (4.22)$$

समीकरण (4.19) से आप यह जानते हैं कि

$$E_s = \gamma p$$

और बोध प्रश्न 7 को हल करने में आपने यह अवश्य सिद्ध किया होगा कि समतापी प्रत्यास्थता का संख्यात्मक मान दाब के बराबर होता है :

$$p = E_T$$

इन परिणामों को एक साथ मिलाकर आप अपेक्षित व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं।

भाग 4.2 से आपको याद होगा कि C_v , आंतरिक ऊर्जा का एक अवकल है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि क्या हम C_p के संगत भी किसी अवस्था फलन को परिभाषित कर सकते हैं या आपका प्रश्न यह भी हो सकता है कि क्या कुछ ऐसी प्रक्रियाएँ हैं जहाँ U और pV को एक साथ रखा जाता है? यह बात समदानी रासायनिक अभिक्रियाओं (isobaric chemical reactions) और प्रवाह प्रक्रियाओं (flow processes) में होती है। प्रवाह प्रक्रियाओं के बारे में विस्तृत जानकारी आपको इकाई 7 में जूल-थाप्सन प्रभाव और पुनर्निवेशी शीतलन (regenerative cooling) के विशेष संदर्भ में प्राप्त होगी। यहां केवल उस फलन को जान लेना ही काफी है जो इन परिवर्तनों/प्रक्रियाओं को नियंत्रित करता है।

4.4 एन्थैल्पी

आइए हम U को T और p के फलन के रूप में व्यक्त करें :

$$U = U(T, p)$$

तब हम यह लिख सकते हैं कि

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.23)$$

समीकरण (4.3) में इसे प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम निम्न रूप ले लेता है :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p dV$$

अतः स्थिर दाब पर ऊष्मा-धारिता का व्यंजक

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

है जिसे हम निम्न रूप में भी लिख सकते हैं :

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \quad (4.24)$$

$(U + pV)$ योगफल को एक नए फलन से निरूपित किया जाता है जिसे एन्थैल्पी कहा जाता है। इसका प्रतीक

H है :

$$H = U + pV \quad (4.25)$$

तथा

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.26)$$

U की तरह H भी एक अवस्था फलन है। यह तंत्र का एक विस्तारी गुणधर्म (extensive property) भी है। विभिन्न पुस्तकों में आपको एन्थैल्पी के अलग-अलग नाम भी मिल सकते हैं जैसे पूर्ण ऊष्मा और पूर्ण ऊर्जा। परन्तु हम एन्थैल्पी का ही प्रयोग करेंगे।

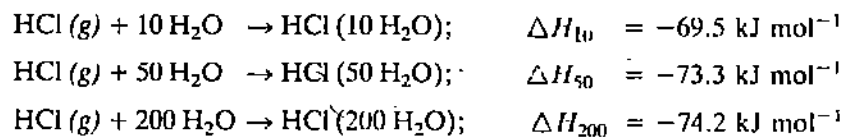
4.4.1 एन्थैल्पी तथा रासायनिक प्रक्रिया

अभी तक हमने केवल भौतिक प्रक्रियाओं पर ही विचार किया है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि क्या प्रक्रियाओं का कोई ऐसा अन्य वर्ग भी है जहाँ ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम लागू होता है? हम जानते हैं कि जैविक और रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन होता है। उदाहरण के लिए, हमारे जिज्ञासा हो सकती है कि एक सेल (cell) के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है? इसी प्रकार जब तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा मैग्नेशियम क्रिया करते हैं, तो ऊर्जा उत्पन्न होती है। परन्तु जब सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल क्रिया करते हैं तो ऊर्जा अवशोषित होती है। रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान होने वाले ऊर्जा परिवर्तन के अध्ययन को ऊष्म-रसायन (thermochemistry) कहा जाता है। क्योंकि रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा परिवर्तन ऊष्मा के रूप में होता है, जो कि पथ का फलन है, यह जानना अति आवश्यक हो जाता है कि अभिक्रिया किस तरह हो रही है। यही कारण है कि हम प्रायः रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा परिवर्तन का विवेचन एन्थैल्पी के पदों में करते हैं।

यहां हम इस पर संक्षेप में चर्चा करेंगे। इस पर विस्तृत चर्चा सी एवं ई-01 परमाणु और अणु पाठ्यक्रम में की गई है। जिन अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H > 0$ होता है, उन्हें हम ऊष्माशोषी (endothermic) कहते हैं। जिन अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H < 0$ होता है, उन्हें ऊष्मा उन्मोची (exothermic) कहा जाता है। जब अभिक्रिया एक रूद्धोष्म पात्र में होती है, तो ऊष्माशोषी अभिक्रिया से शीतलन होता है अर्थात् तापमान में कमी आती है और ऊष्मा उन्मोची अभिक्रिया में तापन होता है अर्थात् तापमान में वृद्धि होती है। साधारण प्रयोगशालाओं में इस्तेमाल किए जाने वाले कांच के उपकरण, जैसे परखनली या बॉकर, हीन ऊष्माशोषी (poor heat insulators) होते हैं। इसका नतीजा यह होता है कि ऊष्मा उन्मोची अभिक्रिया में, ज्यों ही तापमान बढ़कर परिवेश के तापमान से अधिक होता है ऊष्मा तंत्र से बाहर निकलती है। पर, यह बात हम निश्चित रूप से कह सकते हैं कि जब प्रारंभिक और अंतिम तापमान समान रहते हैं, ऊष्मा उन्मोची अभिक्रिया में ऊष्मा तंत्र से बाहर निकलती है और ऊष्माशोषी अभिक्रिया में तंत्र में प्रवेश करती है। यहां इस बात पर ध्यान देना अति आवश्यक है कि ऊष्मा उन्मोची अभिक्रिया से अभिकारकों (reactants) की अपेक्षा निम्न ऊर्जा उत्पाद प्राप्त होते हैं। पर इससे यह अर्थ नहीं निकलता कि ऊष्मा उन्मोची अभिक्रियाएं स्वतः हो सकती हैं। हां ऊष्माशोषी अभिक्रियाएं तो कभी भी स्वतः नहीं हो सकती।

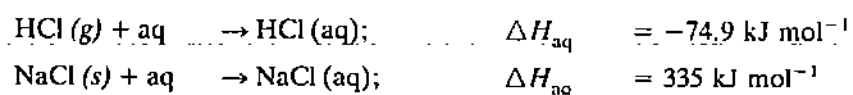
4.4.2 मानक एन्थैल्पी परिवर्तन

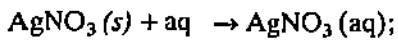
जब किसी अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन होता है तो उसे अभिक्रिया एन्थैल्पी (reaction enthalpy) कहते हैं और इसे ΔH से व्यक्त किया जाता है। किसी अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी उस एन्थैल्पी परिवर्तन को कहते हैं जबकि मानक अवस्थाओं में अभिकारक मानक अवस्थाओं (यानि 25°C तथा एक एटमस्फियर दाब पर) शुद्ध रूप वाले उत्पादों में परिवर्तित होते हैं। हम पदार्थ की भौतिक अवस्था (ठोस, द्रव और गैस), तापमान और सांद्रण (घोल की संख्या) लिखकर निर्दिष्ट करते हैं। उदाहरण के लिए, अलग-अलग सांद्रण (concentration) के गैसीय हाइड्रोजन क्लोराइड के पानी में विलयन (dissolution) की अभिक्रिया को इस रूप में लिखते हैं :



आप देखेंगे कि जैसे-जैसे घोल तनु होता है, एन्थैल्पी में परिवर्तन होता जाता है। तनुता (dilution) के साथ एन्थैल्पी परिवर्तन को तनुता एन्थैल्पी (enthalpy of dilution) कहते हैं। क्या आप बता सकते हैं कि जब पानी की मात्रा 10 mol से 50 mol की गई है तो उपरोक्त अभिक्रिया की तनुता एन्थैल्पी क्या है? आप आसानी से मात्सूम कर सकते हैं कि इस का मान -3.8 kJ mol^{-1} है।

आप यह भी देखेंगे कि जैसे-जैसे घोल तनु होता है, एन्थैल्पी कम हो जाती है। यदि तनुकरण से एन्थैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं होता तो घोल को जलीय घोल (aqueous solution) कहा जाता है। कुछ जलीय घोलों के ऊष्मा-रसायन समीकरण नीचे दिए गए हैं :





$$\Delta H_{\text{aq}} = 22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुप्रयोग

4.4.3 अभिक्रिया एन्थैल्पी

हम जानते हैं कि किसी रासायनिक अभिक्रिया में एक या अधिक अभिकारकों से एक बिल्कुल ही अलग उत्पाद प्राप्त होता है। ऊष्मागतिकी दृष्टिकोण से हम कहते हैं कि बाह्य प्रतिबंधों के अधीन रासायन तंत्र प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक परिवर्तित होता है। ऐसे परिवर्तन में रासायनिक बंधों (chemical bonds) की व्यवस्था में पुनर्गठन होता है: अभिकारकों में उपस्थित बंध टूटते हैं और उत्पादों में नए बंधों का निर्माण होता है। इस प्रक्रिया में ऊर्जा का निकलना या अवशोषण ऊष्मा के रूप में होता है। इसे अभिक्रिया एन्थैल्पी कहते हैं।

दिए हुए तापमान और आयतन पर हो रही अभिक्रिया के लिए प्रथम नियम से पता चलता है कि स्थिर आयतन पर अभिक्रिया एन्थैल्पी उत्पादों और अभिकारकों की आंतरिक ऊर्जाओं के अंतर के बराबर होती है, अर्थात्

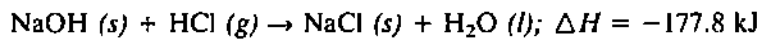
$$\delta Q_V = dU = U_P - U_R$$

इसके विपरीत, समदाबी प्रक्रम में स्थिर दाब अभिक्रिया एन्थैल्पी उत्पादों और अभिकारकों की एन्थैल्पियों के अंतर के बराबर होती है, अर्थात्

$$\delta Q_P = dH = H_P - H_R$$

बोध प्रश्न 8

निम्नलिखित समीकरण की व्याख्या कीजिए :



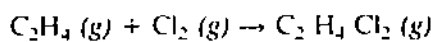
आप जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रिया एन्थैल्पी वह ऊर्जा होती है जो अभिकारकों के बंधों को तोड़ने और उत्पादों में बंधों के निर्माण में निहित होती है। अतः आबंध के वियोजन (dissociation) की एन्थैल्पी के बारे में कुछ कहना आवश्यक हो जाता है। एक मोल गैसीय पदार्थ के सभी आबंधों के वियोजन में माध्य एन्थैल्पी परिवर्तन को आबंध एन्थैल्पी या आबंध ऊर्जा कहा जाता है। कुछ विशेष स्थितियों के लिए आबंधों के वियोजन की एन्थैल्पी सारणी 4.2 में दी गयी है।

सारणी 4.2 : आबंध एन्थैल्पी के विशेष मान

आबंध	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$	आबंध	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$
H - H	36.0	C = C	615.0
H - Cl	431.4	C ≡ C	811.7
O - H	462.8	C - O	351.5
O - O	138.4	C = O	728.0
O = O	497.3	C - N	291.6
C - H	413.4	C - Cl	326.4
C - C	347.7	Cl = Cl	242.7

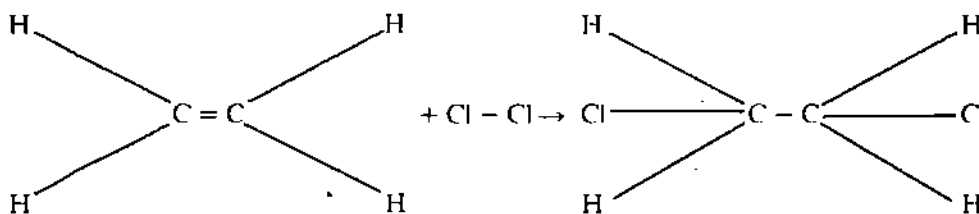
उदाहरण 5

सारणी 4.1 से आबंध ऊर्जाओं के मान लेकर निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी मालूम कीजिए :



हल

ऊपर दी गई अभिक्रिया को हम निम्न रूप में व्यक्त कर सकते हैं :



हम देखते हैं कि इस अभिक्रिया में

- i) $\text{Cl}_2 (g)$ का एक $\text{Cl} - \text{Cl}$ आबंध टूटता है,
- ii) $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$ का एक $\text{C} = \text{C}$ आबंध टूटता है जबकि चार $\text{C} - \text{H}$ आबंध अप्रभावित रहते हैं, और
- iii) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ में एक $\text{C} = \text{C}$ और दो $\text{C} - \text{Cl}$ आबंधों का निर्माण होता है।

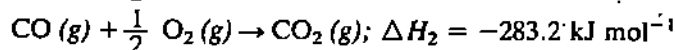
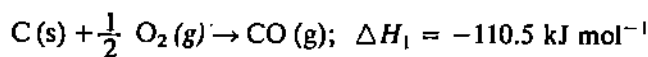
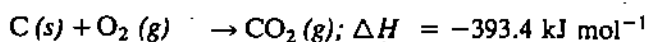
इसलिए अभिक्रिया एन्थैल्पी

$$\begin{aligned} \Delta H &= \text{एक } \text{C} - \text{C} \text{ और दो } \text{C} - \text{Cl} \text{ आबंधों की निर्माण ऊर्जा} + \text{एक } \text{Cl} - \text{Cl} \text{ आबंध और एक } \text{C} = \text{C} \\ &\quad \text{आबंध की भंगन ऊर्जा (energy of breaking)} \\ &= (-347.7 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \times (326.4 \text{ kJ mol}^{-1}) + (242.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (615.0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -142.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

स्पष्ट है कि यह एक ऊष्मा उन्मोची अभिक्रिया है।

4.5 हैस का नियम

हैस का नियम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का एक उपप्रमेय है। हैस के नियम के अनुसार, स्थिर आयतन या स्थिर दाब पर रासायनिक परिवर्तन में अवशोषित या उन्मुक्त एन्थैल्पी प्रक्रिया द्वारा अनुसरित पथ पर निर्भर नहीं करती। इससे यह अर्थ निकलता है कि यदि कोई रासायनिक तंत्र एक या अधिक चरणों में प्रारम्भिक अवस्था से अंतिम अवस्था में पहुँचता है तो अभिक्रिया एन्थैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं होता। इसे अच्छी तरह से समझने के लिए आओ CO_2 गैस बनाने की अभिक्रिया पर विचार करें। यह कार्य ग्रैफाइट को आक्सीजन में जलाकर या पहले कार्बन-मोनोऑक्साइड बनाकर उसके ऑक्सीकरण द्वारा कर सकते हैं। इसमें निम्नलिखित ऊष्मरसायन अभिक्रियाएँ होती हैं :



आप देखेंगे कि ΔH_1 और ΔH_2 का योग ΔH के बराबर है। इससे यह पता चलता है कि हैस के नियम से हम ऊष्मरसायन समीकरणों को ठीक उसी तरह जोड़ या घटा सकते हैं जैसे कि हम साधारण बीजीय समीकरणों को जोड़ते या घटाते हैं।

4.6 सारांश

- स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर एक मोल आदर्श गैस की ऊष्मा-धारिताओं का अंतर गैस नियतांक के बराबर होता है।

$$C_p - C_v = R$$

- तापमान और आयतन के पदों में रुद्धोष्म प्रक्रम के अवस्था समीकरण को निम्न रूप में लिख सकते हैं

$$TV^{\gamma-1} = \text{अचर}$$

तापमान और दाब के पदों में इसका रूप

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{अचर}$$

होता है तथा दाब और आयतन के पदों में हम लिख सकते हैं कि

$$pV^\gamma = \text{अचर}$$

- क्षोभमंडल में रुद्धोष्म हास दर संवहनी धाराओं के माध्यम से होता है। इसे निम्नलिखित व्यंजक से प्राप्त कर सकते हैं :

$$\frac{dT}{dh} = - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

- वायु में ध्वनि संचरण एक रुद्धोष्म प्रक्रम है। ध्वनि वेग का व्यंजक

$$v = \sqrt{\frac{E_s}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

है जहां E_s रुद्धोष्म प्रत्यास्थता है और p वायु का औसत घनत्व है।

- किसी पदार्थ की रुद्धोष्म प्रत्यास्थता और समतापी प्रत्यास्थता का अनुपात स्थिर दाब और स्थिर आयतन पर गैस की ऊष्मा-धारिताओं के अनुपात के बराबर होता है :

$$\frac{E_s}{E_T} = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

- $U + pV$ योगफल को एन्थैल्पी कहा जाता है। यह एक अवस्था फलन है।
- किसी अभिक्रिया की एन्थैल्पी अवशोषित या दी गई वह ऊर्जा होती है जिससे बाह्य प्रतिबंधों के अधीन अभिकारक पूरी तरह से उत्पादों में परिवर्तित हो जाते हैं।
- ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H < 0$ होता है जबकि ऊष्मा उन्मोची अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H > 0$ होता है।
- अभिक्रिया की एन्थैल्पी पथ का फलन नहीं होती।

4.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का अनुप्रयोग कर दिखाइए कि

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{V\alpha} - p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha$$

$$\text{और} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{pV}{E_T} - \frac{C_p - C_v}{\alpha E_T}$$

जहां E_T समतापी प्रत्यास्थता है और α आयतन प्रसार गुणांक है।

2. एक शुद्ध अनुचुंबकीय पदार्थ के लिए ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम निम्न रूप ले लेता है :

$$\delta Q = dU - BdM$$

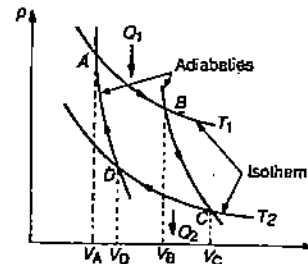
जहां B और M क्रमशः चुंबकीय क्षेत्र और चुंबकीकरण को प्रकट करता है।

सिद्ध कीजिए कि स्थिर B और स्थिर M पर ऊष्मा-धारिताओं का अंतर

$$C_B - C_M = \frac{kB^2}{T^2}$$

है तथा $C_B = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_B$ और $C_M = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_M$ हैं।

3. समतापी संपीड्यता (β_T), समतापी प्रत्यास्थता का व्युत्क्रम है। (i) आदर्श गैस तथा वण्डरवाल्स गैस के लिए β_T परिकलित कीजिए।
4. एक चक्रीय प्रक्रम में चार चरण हैं : समतापी प्रसार, रुद्धोष्म प्रसार, समतापी संपीडन और रुद्धोष्म संपीडन, जैसा कि चित्र 4.3 में दिखाया गया है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की सहायता से इस प्रक्रम में कुल कार्य परिकलित कीजिए।



चित्र 4.3 : एक विशेष चक्रीय प्रक्रम

4.8 हल और उत्तर

1. हम जानते हैं कि स्थिर दाब पर मोलीय ऊष्मा-धारिता $160 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है। समीकरण (4.8) का प्रयोग करके हम C_v मालूम कर सकते हैं

$$C_v = C_p - R$$

यहां $R = 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है। अतः

$$C_V = (160.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ = 151.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

तथा

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{160.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{151.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1.05$$

2. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$\delta Q = dU + pdV \quad (i)$$

समीकरण (4.4) का अनुप्रयोग करके हम लिख सकते हैं कि

$$dU = C_V dT$$

$$\text{अतः } \delta Q = C_V dT + pdV \quad (ii)$$

आदर्श गैस के अवस्था समीकरण

$$pV = RT$$

का अवकलन करने पर हम देखते हैं कि

$$pdV + Vdp = RdT$$

(ii) में इस परिणाम को प्रयोग करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\delta Q = (C_V + R) dT - Vdp \\ = C_p dT - Vdp \quad (iii)$$

3. $TV^{\gamma-1} = K$ (i)

आदर्श गैस अवस्था समीकरण

$$pV = RT \quad (ii)$$

से V का मान प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \frac{K}{R^{\gamma-1}} = K_1 \quad (iii)$$

इसी प्रकार (i) और (ii) से T का निरसन करने पर हम लिख सकते हैं कि

$$pV^\gamma = KR = K_2 \quad (iv)$$

4. समीकरण (4.13 b) से हम जानते हैं कि

$$pV^\gamma = K$$

p का V के सापेक्ष अवकलन करने पर हम देखते हैं कि

$$\gamma pV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0$$

$$\therefore \left(\frac{dp}{dV}\right)_s = -\gamma \left(\frac{p}{V}\right) \quad (i)$$

समतापी प्रक्रिया के लिए

$$pV = \text{अचर}$$

$$\therefore pdV + Vdp = 0$$

$$\text{या } \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\left(\frac{p}{V}\right) \quad (ii)$$

इन परिणामों से यह पता चलता है कि समतापी वक्र की तुलना में एडियाबेट अधिक ढालू होता है।

5. क्योंकि परिवर्तन रुद्धोष्ण है और तापमान में परिवर्तन मालूम करना है, हम समीकरण (4.13 a) का प्रयोग करते हैं :

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = K$$

$$\text{अतः } \frac{T_i^\gamma}{p_i^{\gamma-1}} = \frac{T_f^\gamma}{p_f^{\gamma-1}} \text{ या } T_f = \left(\frac{p_f}{p_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T_i$$

दिए गए आंकड़ों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$T_f = 2^{41.4} \times 300 \text{ K} \\ = 365.7 \text{ K} \\ = 366 \text{ K}$$

6. रुद्धोष्म हास दर का व्यंजक

$$\frac{dT}{dh} = - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

दिए हुए आंकड़ों को प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि

$$\left| \frac{dT}{dh} \right| = \frac{0.4}{1.4} \times \frac{(28.9 \text{ u}) \times (1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (9.8 \text{ ms}^{-2})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})}$$

$$= \frac{1141.4}{11.64} \times 10^{-4}$$

$$= 9.8 \times 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$$

7. हम जानते हैं कि

$$v = \sqrt{\frac{E_T}{\rho}}$$

आदर्श गैस के लिए

$$pV = RT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{V^2}$$

$$\text{अतः } E_T = - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

$$= \frac{RT}{V}$$

$$\text{तथा } v = \sqrt{\frac{RT}{V\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

p और ρ के मान प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$v = \sqrt{\frac{1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}{1.29 \text{ kg m}^{-3}}}$$

$$= 280 \text{ ms}^{-1}$$

अतः लाप्लास और न्यूटन द्वारा प्राप्त मानों का अंतर

$$\Delta v = (331 - 280) \text{ ms}^{-1}$$

$$= 51 \text{ ms}^{-1}$$

तथा मानक (लाप्लास) मान के सापेक्ष % अंतर = 15.4%

8. इससे हम यह अर्थ निकालते हैं कि मानक तापमान और दाब पर जब एक मोल HCl के साथ एक मोल ठोस NaOH अभिक्रिया करता है तो एक मोल ठोस NaCl और एक मोल द्रव जल प्राप्त होता है। अभिक्रिया की ऊष्मा -177.8 kJ है। ऋण चिह्न यह बताता है कि अभिक्रिया ऊष्मा उन्मोची है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. समीकरण (4.6) से हम जानते हैं कि

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

परिभाषा के अनुसार, आयतन प्रसार गुणांक

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{अतः } C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] V\alpha$$

पदों को व्यवस्थित करने पर हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त हो जाता है

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{\alpha V} - p \quad (i)$$

दूसरे परिणाम को सिद्ध करने के लिए हम U को p और T के फलन के रूप में लिखते हैं :

$$U = U(p, T)$$

तब
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT$$

अतः
$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + pdV$$

पूरे समीकरण को dT से भाग देने और दाब को अचर रखने पर हम देखते हैं कि

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha \quad (ii)$$

आंतरिक ऊर्जा की दाब परिवर्तन दर मालूम करने के लिए आप (i) को निम्न रूप में लिखें :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{\alpha V} - p \quad (iii)$$

परिभाषा के अनुसार समतापी प्रत्यास्थता

$$E_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

या
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{E_T}{V}$$

इस परिणाम को (iii) में प्रतिस्थापित करने पर हमें आंतरिक ऊर्जा की दाब के साथ परिवर्तन दर प्राप्त होती है :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{pV}{E_T} - \frac{C_p - C_v}{\alpha E_T} \quad (iv)$$

2. एक शुद्ध अनुचुंबकीय पदार्थ के लिए

$$\delta Q = dU - BdM \quad (i)$$

U को T और M का फलन लेकर हम लिख सकते हैं कि

$$U = U(T, M)$$

तथा
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM$$

इसे (i) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - B \right] dM$$

समीकरण (4.6) प्राप्त करने के लिए अपनायी गई विधि का उपयोग करके आप लिख सकते हैं कि

$$C_B - C_M = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - B \right] \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (ii)$$

एक शुद्ध अनुचुंबकीय पदार्थ के लिए

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$$

अतः
$$C_B - C_M = -B \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (iii)$$

क्यूरी के नियम के अनुसार

$$M = \frac{kB}{T}$$

जहाँ K एक अचर है।

अतः हम लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\frac{kB^2}{T^2}$$

इस परिणाम को (iii) में प्रतिस्थापित करने पर हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$C_B - C_M = \frac{kB}{T^2} \quad (\text{iv})$$

यह परिणाम रुद्धोष्म विद्युत्कीकरण प्रक्रिया द्वारा निम्न तापमान प्राप्त करने वाले सिद्धांत में प्रयुक्त होता है। आप इसे इकाई 7 में प्रयोग करना सीखेंगे।

3. एक आदर्श गैस का अवस्था समीकरण

$$pV = RT \quad (\text{i})$$

$$\text{अतः} \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2 T} = \frac{1}{p} \quad (\text{ii})$$

अर्थात् β_T आदर्श गैस के दाब का व्युत्क्रम होता है। आप यह परिणाम, समीकरण (4.19) से भी प्राप्त कर सकते हैं।

इसी प्रकार वण्डरवाल्स गैस के लिए

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (\text{iii})$$

$$\text{या} \quad p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\text{अतः} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\text{और} \quad -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{2a}{V^2} + \frac{RT}{(V-b)^2} V$$

(iii) का उपयोग करने और V की तुलना में b की उपेक्षा करने पर हमें निम्न परिणाम प्राप्त होता है।

$$\beta_T = \frac{1}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^2}}$$

$$= \frac{1}{p - \frac{a}{V^2}}$$

इससे पता चलता है कि $(\beta_T)_{\text{वण्डरवाल्स}} < (\beta_T)_{\text{आदर्श}}$
भौतिक रूप में ऐसे होने की आशा भी की जा सकती है क्योंकि प्रत्येक गैस में अंतरापरमाणुक बल विद्यमान होते हैं।

4. समतापी प्रक्रिया में $dU = 0$ होता है। इसलिए इस प्रक्रिया के दौरान अवशोषित हुई समस्त ऊष्मा, कार्य में रूपांतरित हो जाती है :

$$\delta Q = pdV$$

$$\text{अतः} \quad W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 pdV = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= RT_1 \ln(V_2/V_1) \quad (\text{i})$$

जहाँ T_1 वह तापमान है जिस पर तंत्र द्वारा ऊष्मा अवशोषित होती है।

रुद्धोष्म प्रसार में $\delta Q = 0$ होता है और आयतन वृद्धि होने पर आंतरिक ऊर्जा (या तापमान) कम होता है। अतः

$$T_2 < T_1 \text{ तथा}$$

$$\begin{aligned} W_{2 \rightarrow 3} &= \int_2^3 p dV \\ &= K \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= -\frac{K}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right] \end{aligned}$$

रुद्धोष्म प्रक्रिया से संबंधित अवस्था समीकरण का प्रयोग करके हम इसे निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$W_{2 \rightarrow 3} = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma-1} \quad \text{(ii)}$$

इसी प्रकार, समतापी संपीड़न के लिए आप यह सिद्ध कर सकते हैं कि

$$W_{3 \rightarrow 4} = RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) = -RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad \text{(iii)}$$

तथा रुद्धोष्म संपीड़न के लिए

$$W_{4 \rightarrow 1} = -\frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma-1} \quad \text{(iv)}$$

(i) से (iv) तक परिणामों को एक साथ मिलाने पर हमें प्राप्त व्यंजक

$$\begin{aligned} W &= W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} \\ &= RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \end{aligned}$$

4.9 शब्दावली

ऊष्मरसायन	thermochemistry
ऊष्माउत्प्रेक्षी	exothermic
ऊष्माशोषी	endothermic
ऊष्मा-धारिता	heat capacity
एन्थैल्पी	enthalpy
प्रत्यास्थता	elasticity
रुद्धोष्म प्रक्रम	adiabatic process
संवहनी धारा	convective current
ह्रास दर	lapse rate



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGPHS-06

ऊष्मागतिकी और
सांख्यिकीय यांत्रिकी

खंड

2

ऊष्मागतिकी के द्वितीय और तृतीय नियम

इकाई 5 एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम	5
इकाई 6 ऊष्मागतिक विभव	26
इकाई 7 प्रावस्था संक्रमण	47
इकाई 8 निम्न ताप उत्पादन और तृतीय नियम	60

खंड प्रस्तावना

खंड 1 में आपने ऊष्मागतिकी की आधारभूत संकल्पनाओं, तापमान मापन, ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम और इसके अनुप्रयोगों के बारे में अध्ययन किया। खंड 2 में हम एन्ट्रॉपी, ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम, ऊष्मागतिक विभव, प्रावस्था संक्रमण, निम्नताप उत्पादन और ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के बारे में अध्ययन करेंगे। इकाई 5 में हम आपको एन्ट्रॉपी की संकल्पना से परिचित कराएंगे और ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के साथ इसका निकट संबंध स्थापित करेंगे। इस इकाई में आप एक आदर्श गैस के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन का व्यंजक प्राप्त करेंगे और उत्क्रमणीय इंजन (reversible engine) की दक्षता के बारे में अध्ययन करेंगे। इस इकाई के अध्ययन करने पर आप यह महसूस करेंगे कि क्लासियस द्वारा एन्ट्रॉपी की संकल्पना को प्रस्तुत करते ही ऊष्मागतिकी एक अतिशक्तिशाली विज्ञान कैसे बन गई। इसका मुख्य कारण यह है कि एन्ट्रॉपी, ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी में संबंध स्थापित करती है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि एन्ट्रॉपी की सहायता से हम तंत्र के स्थूल (macroscopic) और सूक्ष्म (microscopic) व्यवहारों का सहसंबंधन करते हैं।

इकाई 6 में हम ऊष्मागतिक विभवों (thermodynamic potentials) की चर्चा करेंगे जिनका ज्ञान ऊष्मागतिक साम्य की व्यापक अवस्था मालूम करने के लिए आवश्यक है। आप देखेंगे कि ये विभव समस्त महत्त्वपूर्ण ऊष्मागतिक संबंधों को प्राप्त करने का अमूल्य खजाना हैं। इनकी सहायता से मैक्सवेल संबंध आसानी से प्राप्त किए जा सकते हैं और प्रावस्था संक्रमणों (phase transitions) तथा निम्नताप भौतिकी के अध्ययन में, जिन्हें आप क्रमशः इकाई 7 और इकाई 8 में पढ़ेंगे, ये काफी उपयोगी हैं।

इस खंड की सभी इकाइयां लगभग बराबर हैं। हमारा अनुमान है कि प्रत्येक इकाई में आपको निम्नलिखित समय लगाना चाहिए :

इकाई 5	6 घंटे
इकाई 6	6 घंटे
इकाई 7	5 घंटे
इकाई 8	6 घंटे

इन इकाइयों में अत्यंत सरल गणित का उपयोग हुआ है तथा हमारी राय में आपको इन संबंधों को रटने की जरूरत नहीं है। अभीष्ट संबंध प्राप्त करने के लिए हम स्मरणोपकारी आरेखों पर अधिक बल देंगे। इसे दर्शाने के लिए इस खंड में कुछ उदाहरण दिए गए हैं। आप ऐसे अनेक उदाहरण ऊष्मागतिकी में स्मरणोपकारी आरेख नामक वीडियो कार्यक्रम में देखेंगे। हम आशा करते हैं कि इस विषय को पढ़ने में आपको आनंद आएगा।

हम आपकी सफलता की कामना करते हैं।

आभार

हम श्री सुंदर सिंह, श्री लक्ष्मण शर्मा एवं श्री कृष्ण गोपाल के सचिवालय सहायता के लिए आभारी हैं।

इकाई 5 एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

इकाई की रूपरेखा

5.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

5.2 एन्ट्रॉपी क्या है ?

5.3 ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

5.4 आदर्श गैस में एन्ट्रॉपी परिवर्तन

मिश्रण एन्ट्रॉपी

प्रावस्था संक्रमण एन्ट्रॉपी

5.5 कानों चक्र

ऊष्मा इंजन

रेफ्रिजरेटर

5.6 सारांश

5.7 अंत में कुछ प्रश्न

5.8 हल और उत्तर

5.9 शब्दावली

5.1 प्रस्तावना

खंड 1 में आप पढ़ चुके हैं कि ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊष्मागतिक तंत्रों के लिए ऊर्जा संरक्षण नियम है। हालांकि यह नियम एक अर्थ में सार्वत्रिक है, फिर भी इसकी कुछ अपनी सीमाएं हैं। मिसाल के तौर पर आइए एक प्याले में गर्म चाय में होने वाले परिवर्तनों पर विचार करें। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार चाय, प्याला और परिवेश की कुल ऊर्जा अचर है। पर, अपने अनुभव से हम यह जानते हैं कि चाय अपनी ऊर्जा (ऊष्मा) परिवेश को देकर ठंडी हो जाती है। पर ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार तो (कम तापमान वाला) परिवेश भी (अधिक तापमान वाली) चाय में कुछ ऊर्जा स्थानांतरित कर सकता है। (यदि यह बात सत्य होती तो हम बिना ईंधन के ही ऊर्जा पैदा कर सकते थे और इससे संबंधित अनेक परेशानियों से बच जाते।) उपर्युक्त दोनों प्रक्रमों में कुल ऊर्जा अचर रहती है और ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का उल्लंघन भी नहीं होता। हम सभी यह जानते हैं कि कभी भी ऊष्मा स्वतः निम्न तापमान वाले तंत्र से उच्च तापमान वाले तंत्र की ओर प्रवाहित नहीं होती। पर, क्यों? इसका कारण यह है कि शीतलन एकदिश प्राकृतिक प्रक्रम है। संभवतः भौतिकी रूप से विविध तंत्रों में होने वाले अनेक एकदिश प्रक्रमों से आप परिचित होंगे। हम अचर आयतन में गैस का प्रसार (मुक्त प्रसार), प्रचालन में बैटरी का विसर्जन (रासायनिक प्रक्रिया) और दो तरलों का परस्पर मिश्रण (विसरण), आदि अनेक उदाहरण दे सकते हैं।

क्या आप जानते हैं कि प्राकृतिक प्रक्रम एक दिशा में ही क्यों विकसित होते हैं? अब प्रश्न उठता है कि प्राकृतिक प्रक्रम की दिशा कैसे निर्धारित होती है? क्या हम इस परिवर्तन को नियंत्रित करने वाले किसी परिमाणात्मक ऊष्मागतिक फलन के बारे में बता सकते हैं? ऐसे अनेक प्रश्नों का उत्तर क्लासियस ने 1850 में एन्ट्रॉपी (ग्रीक शब्द द्रोप से व्युत्पन्न) नामक ऊष्मागतिक फलन के प्रस्तुतीकरण द्वारा किया। क्लासियस ने यह दर्शाया कि प्राकृतिक प्रक्रियाओं में विश्व की एन्ट्रॉपी में कभी भी कोई कमी नहीं आ सकती। कहने का अर्थ यह है कि प्राकृतिक प्रक्रम उस दिशा में विकसित होते हैं जिसमें एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है। लेकिन एन्ट्रॉपी क्या है? इस प्रश्न का उत्तर ढूंढने के लिए हम इस इकाई में पहले एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के संदर्भ में एन्ट्रॉपी को परिभाषित करेंगे। पर क्योंकि प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय (irreversible) होते हैं, इसलिए प्रश्न उठता है कि हम ऐसे प्रक्रमों के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन का परिकलन किस प्रकार करते हैं? इस इकाई का अध्ययन करने

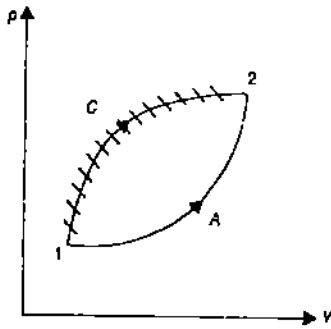
पर आपको इस प्रश्न का उत्तर मिल जाएगा। भाग 5.3 में हमने ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम को एन्ट्रॉपी के पदों में व्यक्त किया है। भाग 5.4 में आदर्श गैस की एन्ट्रॉपी परिवर्तन के व्यंजक प्राप्त किए हैं। इसके बाद हमने $T-S$ आरेख की सहायता से उत्क्रमणीय इंजन की दक्षता का व्यंजक प्राप्त किया है। अंत में ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के पारंपरिक कथन और इनकी समानता की चर्चा की गई है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- एन्ट्रॉपी परिभाषित कर सकेंगे
- तंत्र में उत्क्रमणीय/अनुत्क्रमणीय परिवर्तन के दौरान उसमें होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कर सकेंगे
- $T-S$ आरेख की सहायता से उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन की दक्षता का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे, तथा
- द्वितीय नियम के विभिन्न कथनों में तुल्यता स्थापित कर सकेंगे।

5.2 एन्ट्रॉपी क्या हैं ?



चित्र 5.1: $p-V$ आरेख

एन्ट्रॉपी क्या है? यदि आप समझते हैं कि एन्ट्रॉपी एक अमूर्त संकल्पना (abstract concept) है तो आप कोई गलती नहीं कर रहे हैं। आगे अध्ययन करने पर आप यह पाएंगे कि p , V और T की तरह इसे मापा नहीं जा सकता। वास्तव में, यह केवल एक गणितीय युक्ति है जिसका प्रयोग प्राकृतिक प्रक्रम की दिशा को निरूपित करने के लिए किया जाता है। यानि हम यह कह सकते हैं कि किसी तंत्र के ऊष्मागतिक व्यवहार का अध्ययन करने का यह एक अति प्रभावशाली साधन है। अतः हमें अच्छी तरह से समझ लेना चाहिए कि एन्ट्रॉपी क्या है।

मान लीजिए कि दाब p पर एक आदर्श गैस के n मोल एक घर्षणहीन पिस्टन लगे एक ऊष्मारोधी सिलिंडर में परिवर्द्ध हैं। सूचक आरेख में तंत्र की इस अवस्था को चित्र 5.1 में 1 द्वारा निरूपित किया गया है। अब तापमान T पर इस तंत्र को अनुत्क्रमणीय पथ 1A 2 के अनुदिश उत्क्रमणीय ऊष्मा की एक अल्पणु मात्रा δQ दें। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से हम लिख सकते हैं कि

$$\delta Q_{rev} = nc_V dT + pdV \quad (5.1a)$$

यहां पदाक्षर rev यह बताता है कि हम उत्क्रमणीय प्रक्रम पर विचार कर रहे हैं।

पूरे समीकरण को T से भाग देने पर आपको निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होगा :

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (5.1b)$$

एक आदर्श गैस के अवस्था समीकरण

$$pV = nRT$$

का उपयोग करके आप लिख सकते हैं कि

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

तथा समीकरण (5.1b) यह रूप ले लेता है :

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

अब मान लीजिए कि ऊष्मा देने पर तंत्र अवस्था 1 से अवस्था 2 में परिवर्तित हो जाता है। $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ के मान में नेट परिवर्तन

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n \int_1^2 c_V \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

होता है। यदि प्रारंभिक अवस्था और अंतिम अवस्था को क्रमशः ऊष्मागतिक चरों (V_1, T_1) तथा (V_2, T_2) से प्रकट करें, और c_V तापमान पर निर्भर न करे तो आप ये समाकल आसानी से परिकलित कर सकते हैं :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = nc_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.2)$$

इस परिणाम से यह पता चलता है कि $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ के मान में होने वाला परिवर्तन T_1, T_2, V_1 और V_2 पर निर्भर करता है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि केवल प्रारंभिक और अंतिम अवस्थाओं से ही $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ में परिवर्तन मालूम हो जाता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ गैस के किसी ऐसे नए गुणधर्म को परिभाषित करता है जो कि अवस्था का फलन है। आप देखेंगे कि इस बात का कोई खास महत्त्व नहीं है कि इस अवस्था में तंत्र किस प्रकार आया। आप इसकी पुष्टि कैसे करेंगे? इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 3 से आपको याद होगा कि δQ_{rev} अथवातथ अवकल (inexact differential) है, अर्थात् पथ का फलन है। पर $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ का मान, जो कि पथ फलन और अवस्था चर का अनुपात है, केवल प्रारंभिक और अंतिम अवस्थाओं से निर्धारित होता है। यह केवल तभी हो सकता है जबकि $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ किसी नए फलन को परिभाषित करे। इस फलन को **एन्ट्रॉपी** कहते हैं और इसे प्रतीक S से प्रकट किया जाता है :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5.3)$$

अतः जब नियत तापमान T वाले तंत्र में अत्यणु ऊष्मा उत्क्रमणीय प्रक्रम में देते हैं तो तंत्र की एन्ट्रॉपी में $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ का परिवर्तन (वृद्धि) होता है।

SI मात्रकों में, एन्ट्रॉपी को जूल प्रति केल्विन (JK^{-1}) में व्यक्त किया जाता है। दाब, आयतन और तापमान की तरह एन्ट्रॉपी भी एक ऊष्मागतिक अवस्था चर है। क्या एन्ट्रॉपी भी एक ऊष्मागतिक अवस्था चर है। क्या आप एन्ट्रॉपी को एक विस्तारी चर (extensive variable) के रूप में वर्गीकृत कर सकते हैं? हाँ हम ऐसा कर सकते हैं और हम विशिष्ट एन्ट्रॉपी को एन्ट्रॉपी प्रति मोल या प्रति एकक द्रव्यमान के रूप में परिभाषित करते हैं

$$s = \frac{S}{n} \quad \text{या} \quad s = \frac{S}{m}$$

आइए अब हम कुछ देर सोचें और यह प्रश्न करें : समीकरण (5.3) का महत्त्व क्या है? आप देखेंगे कि हालांकि हमने इस समीकरण को एक गैसीय तंत्र लेकर प्राप्त किया पर यह प्रत्येक ऊष्मागतिक तंत्र के लिए मान्य है। और साथ ही इस समीकरण की सहायता से हम किसी भी तंत्र की एन्ट्रॉपी परिवर्तन का व्यंजक लिख सकते हैं :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5.4)$$

इस समाकल की सीमाएं S_1 और S_2 की ऊष्मागतिक अवस्थाओं को दर्शाती हैं।

समीकरण (5.4) से आप निम्नलिखित निष्कर्ष निकाल सकते हैं :

- उत्क्रमणीय चक्र के लिए एन्ट्रॉपी में कोई नेट परिवर्तन नहीं होता, अर्थात् एन्ट्रॉपी संरक्षित रहती है।
- हम एन्ट्रॉपी में केवल नेट परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं उसका निरपेक्ष मान नहीं।
- स्वेच्छ अवस्था n के सापेक्ष किसी तंत्र की दी गई अवस्था में एन्ट्रॉपी

$$S = S_n + \int_n^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5.5)$$

आप देखेंगे कि हमने समीकरण (5.3) की व्युत्पत्ति नहीं की है। S का अस्तित्व अभिग्रहीत किया है।

अवकल समीकरण के ज्ञान से आप जानते हैं कि एक अथवातथ समीकरण को समाकल कारक द्वारा अथवातथ बनाया जा सकता है। यहां T^{-1} , δQ_{rev} के लिए समाकल कारक का कार्य करता है।

गुह्व स्थिज ऊर्जा की भांति एन्ट्रॉपी का मान स्वेच्छ अवस्था के सापेक्ष परिकलित किया जाता है।

जहां S_n स्वेच्छ अवस्था की एन्ट्रॉपी है। नियतांक S_n के बारे में आप इकाई 8 में विस्तार से पढ़ेंगे। उपर्युक्त संकल्पनाओं को भली-भांति समझने के लिए आप निम्नलिखित उदाहरण को ध्यानपूर्वक पढ़ें।

उदाहरण 1

लोहे के दो ब्लॉक ऊष्मीय सम्पर्क में हैं। ब्लॉक A का तापमान 300K है जबकि ब्लॉक B का तापमान 300K से अत्यणु ज्यादा है। ब्लॉक इतने बड़े हैं कि B से A में 600 J ऊष्मा से उनके तापमान में कोई अंतर नहीं आता। अलग-अलग ब्लॉकों की एन्ट्रॉपी में क्या परिवर्तन होता है? कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन भी परिकलित कीजिए। आप मान सकते हैं कि प्रक्रम उत्क्रमणीय है।

हल

चूंकि ब्लॉक A का तापमान कम है, यह ऊष्मा अवशोषित करेगा। अतः समीकरण (5.3) द्वारा आप एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं :

$$\text{ब्लॉक A की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन } \Delta S_A = \frac{\delta Q_A}{T} = \frac{600 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 2 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{ब्लॉक B की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन } \Delta S_B = \frac{\delta Q_B}{T} = -\frac{600 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -2 \text{ JK}^{-1}$$

ऋणात्मक चिन्ह यह दर्शाता है कि B से ऊष्मा का प्रवाह होता है। इसका अर्थ यह है कि जिस तंत्र को गर्म किया जाता है उसकी एन्ट्रॉपी में बढ़ोतरी होती है। अतः

$$\text{कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन } \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2 \text{ JK}^{-1} - 2 \text{ JK}^{-1} = 0$$

अर्थात् उत्क्रमणीय ऊष्मा अंतरण में ब्लॉक A और B की एन्ट्रॉपियों में बराबर परिवर्तन होता है, परन्तु इसके चिन्ह विपरीत हैं। परिणामस्वरूप, एन्ट्रॉपी में कोई परिवर्तन नहीं होता और आप कह सकते हैं कि उत्क्रमणीय प्रक्रम में कुल एन्ट्रॉपी संरक्षित रहती है।

- iv) समीकरण (5.4) को एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए व्युत्पन्न किया गया है। मुक्त प्रसार (free expansion) या ऊष्मा प्रवाह (heat flow) जैसे प्राकृतिक प्रक्रमों के बारे में क्या कहा जा सकता है? चित्र 5.1 को देखिए और पथ 1C2 के अनुदिश ऊष्मा प्रवाह की कल्पना कीजिए। यह एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है। अब आप इस प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन कैसे परिकलित करेंगे? इसके लिए हम मान लेते हैं कि अत्यणु चरणों में ऊष्मा दी गई है ताकि 1 और 2 अवस्थाओं के बीच के अनुत्क्रमणीय प्रक्रम को अनंत स्थैतिककल्प साम्य अवस्थाओं द्वारा उत्क्रमणीय प्रक्रम में बदला जा सकता है तथा हम समीकरण (5.4) की सहायता से एन्ट्रॉपी परिवर्तन मालूम करते हैं। और, हम यह भी कह सकते कि किन्हीं भी दो साम्य अवस्थाओं के बीच उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन एक ही समीकरण से प्राप्त किए जा सकते हैं। ऐसा करना इसलिए संभव हुआ है क्योंकि एन्ट्रॉपी अवस्था का गुणघर्म है और एन्ट्रॉपी अंतर इस बात पर निर्भर नहीं करता कि तंत्र उस अवस्था में किस प्रकार आया है।

इन संकल्पनाओं को और अच्छी तरह से समझने के लिए हम चाहेंगे कि आप नीचे दिए गए उदाहरण को ध्यानपूर्वक पढ़ें।

उदाहरण 2

1.5 kg भार वाले तांबे के एक टुकड़े को 300 K से 350 K तापमान तक गर्म किया गया है। इसका एन्ट्रॉपी परिवर्तन मालूम कीजिए। तांबे की विशिष्ट ऊष्माधारिता $389 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है। यहां आप यह मान लें कि ऊष्मा अनुत्क्रमणीय रूप से दी गई है।

हल

हालांकि ऊष्मा अनुत्क्रमणीय रूप में दी गई है, फिर भी हम समीकरण (5.4) की सहायता से ΔS परिकलित कर सकते हैं :

$$\Delta S = \int_{300\text{K}}^{350\text{K}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

तापमान में अत्यणु वृद्धि के लिए अवशोषित ऊष्मा

$$\delta Q_{\text{rev}} = m \times s \times \Delta T$$

है। यहां m टुकड़े का द्रव्यमान है और s विशिष्ट ऊष्माधारिता है। दिए गए आंकड़ों को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\delta Q_{\text{rev}} = (1.5 \text{ kg}) \times (389 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \Delta T$$

तथा

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{300\text{K}}^{350\text{K}} \frac{(1.5 \text{ kg}) \times (389 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \Delta T}{T} \\ &= 583.5 \ln \left(\frac{350}{300} \right) \text{ JK}^{-1} \\ &= 583.5 \times 2.3 \times \log_{10} (1.67) \text{ JK}^{-1} \\ &= 583.5 \times 2.3 \times 0.0671 \\ &= 90.0 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

यहां आप s को विशिष्ट एन्ट्रॉपी न समझें।

ऊपर बतायी गई बातों को आप कितना समझा पाये हैं, यह जानने के लिए आप एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 1

100°C तापमान और 1 atm दाब पर 10 g भाप को उसी तापमान और दाब पर द्रवित किया जाता है। इस प्रक्रम में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान ज्ञात कीजिए। भाप की गुप्त ऊष्मा $= 2.238 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ ।

एन्ट्रॉपी की भौतिक सार्थकता क्या है? इसे जानने के लिए आइए हम यह सोचें कि जब बर्फ को ऊष्मा दी जाती है तो क्या होता है? आप जानते हैं कि प्रत्येक पदार्थ परमाणुओं/अणुओं से बना होता है। ऊष्मा देने पर बर्फ पिघलने लगती है। इसके परिणामस्वरूप पानी में अणु विन्यास (molecular arrangement) कुछ ढीला पड़ जाता है। और ऊष्मा देने पर पानी वाष्प में बदल जाता है। इस अवस्था में अणुओं की गति काफी अव्यवस्थित हो जाती है। अतः आप कह सकते हैं कि ऊष्मा देने या एन्ट्रॉपी में वृद्धि होने से अणु विन्यास अव्यवस्थित हो जाता है। इसके विपरीत, जब गैस द्रवित होती है या द्रव, ठोस रूप में आता है यानि ऊष्मा का विमोचन होता है, तो अणु विन्यास व्यवस्थित होता है। कहने का अर्थ है कि जब गैसीय पदार्थ ठोस अवस्था में बदलता है तब अणु विन्यास व्यवस्थित होता है और जब ठोस पदार्थ गैसीय अवस्था में बदलता है, तब अव्यवस्था बढ़ जाती है। अतः आप कह सकते हैं कि **एन्ट्रॉपी तंत्र की अव्यवस्था का एक सूचक है।**

अभी तक हमने एन्ट्रॉपी की संकल्पना पर चर्चा की और उत्क्रमणीय/अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित किया। ऐसा परिवर्तन तंत्र, इसके परिवेश और संपूर्ण विश्व को किस प्रकार प्रभावित करता है? यह अध्ययन हमें ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम की ओर अग्रसर करता है जो सार्वत्रिक नियम (universal law) है। यह हमारे शरीर के अंदर होने वाले प्रक्रमों, ऑटोमोबाइल, विमान और राकेट के ईंधन के दहन और रेफ्रिजरेटरों की कार्यप्रणाली के बारे में बोध कराता है। इसकी सहायता से हम सभी प्राकृतिक प्रक्रमों के विकास की दिशा मालूम कर सकते हैं। आइए अब इस पर विस्तार से चर्चा करें।

5.3 ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

मान लीजिए कि तापमान T_{sur} वाले परिवेश से ऊष्मा की एक अत्यणु मात्रा δQ तापमान T_{sys} वाले विचाराधीन तंत्र में प्रवाहित होती है। तंत्र और परिवेश की एन्ट्रॉपियों में नेट परिवर्तन

$$\Delta S = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = \delta Q \left(\frac{1}{T_{sys}} - \frac{1}{T_{sur}} \right) \geq 0 \quad (5.6)$$

केल्विन-प्लांक और क्लासियस ने
ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का कथन
कुछ भिन्न लेकिन समतुल्य तरीके से दिया
है। इन्हें आप भाग 5.5 में पढ़ेंगे।

है। यहां समता चिन्ह उत्क्रमणीय ऊष्मा प्रवाह को प्रकट करता है, जबकि असमता चिन्ह
अनुत्क्रमणीय ऊष्मा प्रवाह को प्रकट करता है। चूंकि सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं,
संभवतः आप यह निष्कर्ष निकालें कि विश्व की एन्ट्रॉपी में लगातार वृद्धि हो रही है। यदि आप
ऐसा सोचते हैं तो वास्तव में आप सही सोच रहे हैं। प्राकृतिक प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी में लगातार हो रही
इस वृद्धि को **एन्ट्रॉपी वृद्धि नियम** कहा जाता है। और ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का कथन इस
प्रकार दिया जा सकता है:

विश्व की एन्ट्रॉपी में कभी भी कमी नहीं आ सकती।

आइए अब किसी निर्माणाधीन भवन की एन्ट्रॉपी पर विचार करें। प्रारंभ में निर्माण सामग्री पृथ्वी में
बिखरी हुई थी। निर्माण प्रक्रम के दौरान निर्माण सामग्री अव्यवस्थित अवस्था से सुव्यवस्थित अवस्था
में आ जाती है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि एन्ट्रॉपी में कमी होती है। खंड 1 की इकाई
3 में आप पढ़ चुके हैं कि बढ़ते बच्चों या पौधे की आंतरिक ऊर्जा भी बढ़ती है। पर, यादृच्छिक अणु
मिश्रण से होने वाली जीवाणुओं की वृद्धि में एन्ट्रॉपी में कमी होती है। यह तथ्य ऊष्मागतिकी के
प्रथम और द्वितीय नियमों को गलत साबित करता हुआ प्रतीत होता है। यह समझने के लिए कि
वास्तव में यह सही नहीं है, आप सोचें कि इस घरती पर जीव और उसकी सभी क्रियाओं के लिए
कौन उत्तरदायी है? इसका श्रोत न्यूक्लीय संलयन द्वारा सूर्य के क्रोड में जनित ऊर्जा है। उदाहरण
के लिए, पौधे प्रकाश संश्लेषण (photosynthesis) द्वारा सौर ऊर्जा का उपयोग करते हैं। इसी प्रकार,
मानव भी आहार श्रृंखला के माध्यम से सौर ऊर्जा ही ग्रहण करता है। अतः उपर्युक्त प्रश्न का उत्तर
जानने के लिए हमें पृथ्वी-सूर्य निकाय पर विचार करना चाहिए। जब आप ऐसा करेंगे तो आप
देखेंगे कि घरती के जीव से संबंधित एन्ट्रॉपी के परिमाण में जो कमी होती है, वह सूर्य के क्रोड में हो
रहे न्यूक्लीय संलयन से संबंधित एन्ट्रॉपी में हो रही वृद्धि से कम ही होगी। कहने का अर्थ यह है कि
पदार्थ संगठन में होने वाला एन्ट्रॉपी परिवर्तन विश्व में कहीं न कहीं (सूर्य) बड़ी अव्यवस्था की प्रवृत्ति
से नियंत्रित होता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि पृथ्वी-सूर्य निकाय की एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है।

इस तरह, एन्ट्रॉपी के पदों में द्वितीय नियम का एक अधिक औपचारिक कथन यह है:

जब किसी वियुक्त निकाय में कोई परिवर्तन होता है, तो उसकी एन्ट्रॉपी में
कमी नहीं होती; या तो यह बढ़ती है या फिर अचर रहती है।

अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि एन्ट्रॉपी में वृद्धि कब तक होती रहेगी? प्राकृतिक जगत का
ऊष्मीय भविष्य क्या है? हमारा अनुमान है कि विश्व की एन्ट्रॉपी की कोई न कोई ऊपरी सीमा
अवश्य होनी चाहिए। अर्थात् विश्व की एन्ट्रॉपी एक प्रगतिरोध अवस्था (stagnant state) की ओर
बढ़ रही है।

अब आप इस बात से सहमत होंगे कि ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम-ऊर्जा संरक्षण नियम का कथन
है और द्वितीय नियम ऊर्जा के साथ एन्ट्रॉपी के संबंध को स्थापित करता है। इन नियमों के एकीकृत
कथन का उपयोग करके किसी भी प्रक्रम में एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित किया जा सकता है। अब
हम अभीष्ट परिकलन करना सीखेंगे।

एन्ट्रॉपी के पदों में प्रथम नियम

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम आंतरिक ऊर्जा (U) के अस्तित्व को अवस्था के फलन के रूप में
स्थापित करता है। इसी प्रकार, द्वितीय नियम एन्ट्रॉपी (S) को एक अवस्था फलन के रूप में स्थापित
करता है। अब प्रश्न यह उठता है कि क्या हम इन फलनों के बीच संबंध स्थापित कर सकते हैं? यदि
कर सकते हैं तो कैसे? इस प्रश्न का उत्तर मालूम करने के लिए आपको इकाई 3 से याद होगा

कि किसी भी अविसरणी क्रिया (non-diffusive interaction) में अवस्था परिवर्तन के लिए U में परिवर्तन को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (5.7)$$

दो साम्य अवस्थाओं के बीच एक अत्यणु उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम हमें बताता है कि

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.8)$$

इन समीकरणों को समायोजित करके हम निम्न व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं :

$$T dS = dU + \delta W \quad (5.9)$$

यह एक अति-महत्त्वपूर्ण ऊष्मागतिक संबंध है। अगली इकाई में हम इसका उपयोग अनेक ऊष्मागतिक संबंध प्राप्त करने के लिए करेंगे।

हम जानते हैं कि pVT तंत्र के लिए $\delta W = pdV$, अतः समीकरण (5.9) निम्न रूप ले लेता है :

$$T dS = dU + p dV \quad (5.10)$$

यह समीकरण सभी ऊष्मागतिक चरों के बीच संबंध स्थापित करता है।

समीकरण (4.13) की सहायता से हम समीकरण (5.10) को निम्नलिखित तीन तुल्य रूपों में लिख सकते हैं :

$$T dS = n c_V dT + p dV \quad (5.11a)$$

$$T dS = n c_p dT - V dp \quad (5.11b)$$

और

$$T dS = \frac{1}{R} [c_p p dV + c_V V dp] \quad (5.11c)$$

जहाँ c_p और c_V क्रमशः नियत दाब और नियत आयतन पर प्रति मोल ऊष्माधारिताएँ हैं

आप समीकरण (5.11a, b, c) द्वारा एक आदर्श गैस की ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन विभिन्न भौतिक अवस्थाओं में परिकल्पित कर सकते हैं। ऐसा करने से पहले आप निम्न बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित तंत्रों के लिए ऊष्मागतिकी के प्रथम और द्वितीय नियम के संयोजित गणितीय रूप लिखिए :

- क) एक तनित तार
- ख) एक पृष्ठीय फिल्म और
- ग) एक अनुचुंबकीय पदार्थ

5.4 आदर्श गैस में ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन

मान लीजिए कि एक सिलिंडर में तापमान T पर n मोल आदर्श गैस भरी हुई है। प्रतिबंधों के अनुसार इसकी अवस्था को समीकरण (5.11a, b, c) में से एक न एक समीकरण व्यक्त करता है। आइए पहले समीकरण (5.11a) लें। यदि आप इस समीकरण को T से भाग दें और अवस्था समीकरण $pV = nRT$ का उपयोग करें तो आपको निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होगा

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (5.12)$$

अतः तापमान T_1 और T_2 तथा आयतन V_1 और V_2 द्वारा अभिलक्षित अवस्थाओं के बीच एक आदर्श गैस के ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन को इस व्यंजक के समाकलन द्वारा प्राप्त कर सकते हैं। यदि c_V तापमान पर निर्भर न हो तो आप पाएंगे कि

$$\Delta S = nc_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.13)$$

जो कि समीकरण (5.2) के समतुल्य है।

इस समीकरण को किस तरह लागू किया जा सकता है, यह जानने के लिए आप नीचे दिए गए उदाहरण को अच्छी तरह से समझ लें।

उदाहरण 3

1g हाइड्रोजन का तापमान -173°C से 27°C बढ़ाने पर आयतन चार गुना हो जाता है। इसकी एन्ट्रॉपी में हुई वृद्धि मालूम कीजिए। यहां $c_V = 2.43 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $R = 2.01 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ और $M_H = 2$

हल

n मोल आदर्श गैस का एन्ट्रॉपी परिवर्तन समीकरण (5.13) द्वारा परिकलित किया जा सकता है। लेकिन 1g गैस के लिए इस समीकरण में R के स्थान पर

$$r = \frac{2.01 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2 \text{ g mol}^{-1}} = 1.005 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

लेना होगा। दिए हुए आंकड़ों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2.303 \left[c_V \log_{10} \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + (1.005 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \log_{10} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right] \\ &= 2.303 \times [(2.43 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \log_{10} 3 + (1.005 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \log_{10} 4] \\ &= 2.303 [2.43 \times 0.4771 + 1.005 \times 0.6021] \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= (2.669 + 1.393) \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 4.062 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

समीकरण (5.11 ख, ग) को लेकर आप यह दर्शा सकते हैं कि (T_1, p_1) और (T_2, p_2) द्वारा परिभाषित अवस्थाओं के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S = nc_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (5.14)$$

होता है।

यदि संदर्भ अवस्थाएं (p_1, V_1) और (p_2, V_2) से परिभाषित हों, तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S = nc_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + nc_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (5.15)$$

होता है। हम गैस को समतापीय रूप में प्रसारित या संपीड़ित कर सकते हैं। जब एक मोल आदर्श गैस में समतापी परिवर्तन होता है तो समीकरण (5.13) और (5.14) के अनुसार एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S_T = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (5.16)$$

ΔS_T के साथ लगा पदाक्षर T यह बताता है कि तापमान अचर है।

अर्थात् जब एक आदर्श गैस में समतापी प्रसार होता है ($V_2 > V_1, p_1 > p_2; T = \text{अचर}$) तब इसकी एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है। यदि गैस में समतापी संपीड़न हो तो एन्ट्रॉपी में कैसा परिवर्तन होगा? एन्ट्रॉपी घटेगी।

उदाहरण 4

एक मोल आदर्श गैस समतापीय प्रसार में अपने प्रारंभिक आयतन से चार गुना जगह घेरती है। गैस नियतांक R के पदों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।

हल

समीकरण (5.16) से हम देखते हैं कि

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S_T}{R} &= \ln(V_2/V_1) \\ &= 2.303 \log_{10}(V_2/V_1)\end{aligned}$$

क्योंकि $V_2/V_1 = 4$ है, समतापी प्रसार के दौरान R के पदों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S_T}{R} &= 2.303 \log_{10} 4 \\ &= 2.303 \times 0.6020 \\ &= 1.386\end{aligned}$$

समदाबी परिवर्तन (isobaric change) के लिए समीकरण (5.14) और (5.15) से आप देखेंगे कि

$$\Delta S_p = nc_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = nc_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5.17)$$

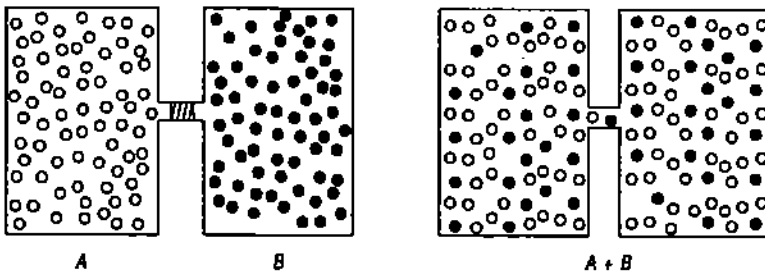
इस परिणाम से हमें पता चलता है कि यदि समदाबी प्रक्रम के दौरान तापमान या आयतन में वृद्धि हो तो एन्ट्रॉपी भी बढ़ेगी।

बोध प्रश्न 3

अचर आयतन पर 300 K से 600 K तक गर्म किए गए 1 मोल आर्गन की एन्ट्रॉपी में हुई वृद्धि ज्ञात कीजिए।

5.4.1 मिश्रण एन्ट्रॉपी

चित्र 5.2 देखिए। मान लीजिए कि दो अलग-अलग पात्रों में, जो अचर तापमान T और दाब p पर हैं, खाली वृत्त n_1 मोल आक्सीजन और ठोस वृत्त n_2 मोल नाइट्रोजन को अभिव्यक्त करते हैं। इसमें लगी एक रोधनी (stop cock) इन गैसों को अलग रखती है। हम यह मान लेते हैं कि ये गैसों आदर्श हैं। यदि रोधनी को खोल दिया जाए तो क्या होगा? ये दोनों गैस मिश्रित हो जाएंगी। मान लीजिए कि मिश्रण में इनके आंशिक दाब p_1 और p_2 हैं। जब गैसों मिश्रण में अपने प्रारंभिक दाब



चित्र 5.2: मिश्रण एन्ट्रॉपी का परिचय

से आंशिक दाब तक प्रसारित होती हैं तो मिश्रण एन्ट्रॉपी प्रत्येक गैस के एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के योग के बराबर होती है। अचर तापमान पर मिश्रित होने के दौरान इन गैसों के एन्ट्रॉपी परिवर्तन ΔS_1 और ΔS_2 समीकरण (5.14) से प्राप्त किए जा सकते हैं :

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln\left(\frac{p}{p_1}\right)$$

और

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln\left(\frac{p}{p_2}\right)$$

अतः जब गैस मिश्रित हो जाती हैं, तब मिश्रण एन्ट्रॉपी निम्न व्यंजक द्वारा व्यक्त की जाती है :

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \left(\frac{P}{P_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{P}{P_2} \right) \quad (5.18)$$

आप अपने विद्यालय के रसायन विज्ञान पाठ्यक्रम से यह जानते हैं कि आंशिक दाबों को निम्नलिखित संबंधों के जरिए कुल दाब के पदों में व्यक्त किया जा सकता है :

$$P_1 = x_1 P$$

और

$$P_2 = x_2 P$$

जहां x_1 और x_2 दो गैसों के मोल अंश (mole fraction) हैं। समीकरण (5.18) में इन्हें प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= n_1 R \ln \left(\frac{P}{x_1 P} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{P}{x_2 P} \right) \\ &= n_1 R \ln \left(\frac{1}{x_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{1}{x_2} \right) \\ &= -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 \end{aligned} \quad (5.19)$$

अब मान लीजिए कि आपको मिश्रण की प्रति मोल मिश्रण एन्ट्रॉपी परिकलित करनी है। समीकरण (5.19) को दोनों ओर $n_1 + n_2$ से भाग देने पर आपको निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होगा :

$$\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{n_1 + n_2} = -R \left[\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln x_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln x_2 \right]$$

अनुपात $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ और $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ इन गैसों के मोल अंशों को परिभाषित करते हैं। अतः मिश्रण की प्रतिमोल मिश्रण एन्ट्रॉपी के व्यंजक को इस प्रकार भी लिख सकते हैं :

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (5.20)$$

हम जानते हैं कि x_1 और x_2 के मान एक से कम हैं। इसलिए मिश्रण एन्ट्रॉपी सदा धनात्मक होती है।

आप देखेंगे कि हमने समीकरण (5.20) को आदर्श गैसों के लिए प्राप्त किया है। परन्तु यह समीकरण द्रवों पर भी लागू होगा जहां घटकों के बीच अंतराअणुक बल (Intermolecular forces) समदैशिक एवं समान हैं। इस भाग में विकसित की गई संकल्पना को निम्नलिखित उदाहरण में समझाया गया है।

उदाहरण 5

एक ही तापमान और दाब पर समान आयतनों में ली गई दो गैसों को इस प्रकार मिश्रित किया गया है कि अंतिम दाब वही रहता है जो मिश्रण के पहले था और कुल आयतन इन गैसों के मूल आयतनों से दो गुना हो जाता है। एक मोल मिश्रण के लिए गैसों की मिश्रण एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए।

हल

क्योंकि दोनों गैस समान तापमान और दाब पर हैं, इसलिए आवोगाद्रो परिकल्पना (Avogadro's hypothesis) से आप यह कह सकते हैं कि समान आयतन में सभी गैसों के अणुओं की संख्या समान होती है, अर्थात् $n_1 = n_2 = n$ । अतः एक मोल मिश्रण में प्रत्येक गैस का मोल अंश 0.5 है तथा मिश्रण एन्ट्रॉपी

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \\ &= -(8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) [0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5] \\ &= 4.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

हम सभी जानते हैं कि उपयुक्त तापमान और दाब पर द्रव, ठोस अवस्था से तरल अवस्था (बर्फ से पानी), तरल अवस्था से गैस अवस्था (पानी से भाप), या ठोस सीधे गैस अवस्था (शुष्क बर्फ, अर्थात् ठोस कार्बन-डाई-ऑक्साईड से CO₂ गैस) में परिवर्तित हो जाते हैं। इस प्रकार के रूपांतरणों को प्रावस्था संक्रमण (phase transition) कहा जाता है। आप इकाई 7 में प्रावस्था संक्रमणों के परिमाणतात्मक पहलुओं के बारे में अध्ययन करेंगे। इस इकाई में हम अपने अध्ययन को प्रावस्था संक्रमण में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तनों तक ही सीमित रखेंगे।

5.4.2 प्रावस्था संक्रमण एन्ट्रॉपी

आप जानते हैं कि वायुमंडलीय दाब पर पानी 100°C पर उबलता है। उबलते हुए पानी को आप फ्लास्क में डालें और उसे बंद करें। कुछ समय में यह ठंडा हो जाएगा और इसका तापमान 100°C से नीचे आ जाएगा। पर, आप फ्लास्क पर पानी डाल कर इसमें पुनः उबाल ला सकते हैं। इसका अर्थ यह है कि किसी दिए हुए दाब पर प्रावस्था संक्रमण एक नियत तापमान पर ही संभव है। लेकिन इसमें ऊष्मा का अवशोषण या विमोचन होता है। इकाई 4 से आप पढ़ चुके हैं कि समदाबी-समतापीय प्रक्रम में तंत्र द्वारा विमोचित या अवशोषित ऊष्मा को एन्थैल्पी कहते हैं।

अतः समतापीय-समदाबी प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्नलिखित व्यंजक द्वारा परिकलित किया जा सकता है :

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (5.21)$$

आप इस परिणाम को ठोस से द्रव या द्रव से वाष्प में संक्रमण होने पर एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित करने के लिए उपयोग में ला सकते हैं। इसका उपयोग उन पदार्थों के लिए भी किया जा सकता है जो एक अपररूप (allotropic form) से दूसरे अपररूप में परिवर्तित होते हैं, जैसे विषमलंबाक्ष गंधक (rhombic sulphur) से एकनताक्ष गंधक (monoclinic sulphur) और एकनताक्ष गंधक से विषमलंबाक्ष गंधक।

जब एक मोल ठोस पिघलकर द्रव अवस्था में आता है तब संलयन एन्ट्रॉपी (entropy of fusion) का व्यंजक का रूप यह है :

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} \quad (5.22)$$

यहां ΔH_{fusion} संलयन मोलीय एन्थैल्पी है और T_{fusion} गलनांक (melting point) है। इसी प्रकार, वाष्पन एन्ट्रॉपी निम्न व्यंजक द्वारा परिकलित की जा सकती है :

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \quad (5.23)$$

जहां ΔH_{vap} वाष्पन मोलीय एन्थैल्पी है और T_{vap} क्वथनांक है।

नीचे दिए गए उदाहरण में एन्ट्रॉपी परिवर्तन ज्ञात करने लिए उपर्युक्त संबंधों के इस्तेमाल को दर्शाया गया है।

उदाहरण 6

सामान्य क्वथनांक 351.1 K पर इथेनॉल की वाष्पन एन्थैल्पी 43.5 kJmol⁻¹ है। इसकी वाष्पन एन्ट्रॉपी ज्ञात कीजिए।

हल :

समीकरण (5.23) से हम जानते हैं कि

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{43500 \text{ J mol}^{-1}}{351.5 \text{ K}} = 124 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ΔS_{vap} और ΔS_{fusion} के सापेक्ष परिणामों के बारे में बोध कराने के लिए हम ΔS_{fusion} भी परिकलित करते हैं। अपने सामान्य गलनांक 156 K पर एथैनॉल की संलयन एन्थैल्पी 4.6 kJ mol^{-1} होती है। अतः

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{4600 \text{ J mol}^{-1}}{156 \text{ K}} = 29.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

आप देखेंगे कि ΔS_{vap} , S_{fusion} से बहुत ज्यादा है। इन मानों से यह पता चलता है कि जब तंत्र पर कम प्रतिबंध होते हैं तो इसकी एन्ट्रॉपी ज्यादा होती है। जब कोई ठोस पिघलता है, तो इसके परमाणु अपने स्थान पर गतिशील और अव्यवस्थित हो जाते हैं। जब कोई द्रव वाष्पित होता है तब गैसीय अवस्था में अणुओं की गति अधिक मुक्त हो जाती है।

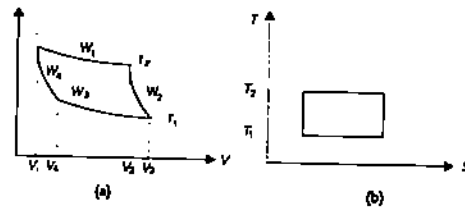
बोध प्रश्न 4

1 bar दाब पर पानी का गलनांक 273.16 K है और गलन गुप्त ऊष्मा 334.4 Jg^{-1} है। एक मोल पानी के लिए संलयन एन्ट्रॉपी ज्ञात कीजिए।

अब आप यह जानते हैं कि एक चक्रीय उत्क्रमणीय प्रक्रम (cyclic reversible process) में एन्ट्रॉपी संरक्षित रहती है। एक सरलतम लेकिन अत्याधिक व्यवहारिक उपयोगी उत्क्रमणीय चक्र कार्नो चक्र (Carnot cycle) है। आइए अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करें।

5.5 कार्नो चक्र

चित्र 5.3 (क) देखिए। यह सूचक आरेख (indicator diagram) पर कार्नो चक्र का व्यवस्थात्मक निरूपण है। आप देखेंगे कि इस चक्र में चार उत्क्रमणीय प्रक्रम (चरण) हैं :



चित्र 5.3: कार्नो चक्र का (क) $p-V$ आरेख (ख) $T-S$ आरेख

1. समतापी प्रसार
2. रुद्धोष्म प्रसार
3. समतापी संपीडन
4. रुद्धोष्म संपीडन

चित्र 5.3 (ख) में हमने $T-S$ आरेख पर कार्नो चक्र को दर्शाया है। यह किसी निकाय के ऊष्मागतिक व्यवहार को निरूपित करने के लिए सूचक आरेख का ही विकल्प है। एक आदर्श गैस के लिए समतापी रेखा (अक्षर T वाली रेखा) S -अक्ष के समानान्तर होती हैं, जबकि एडियाबेट (अक्षर S , $\delta Q = 0$) T -अक्ष के समानान्तर होती हैं। इस चक्र में नेट एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित करने के लिए हम एक सिलिंडर में एक मोल आदर्श गैस की कल्पना करते हैं।

चरण 1:

तापमान T_1 पर गैस Q_1 ऊष्मा उत्क्रमणीय रूप से अवशोषित कर आयतन V_1 से V_2 तक समतापीय रूप में प्रसारित होती है। दाब p_1 से घटकर p_2 हो जाता है। समीकरण (5.3) का इस्तेमाल करके आप गैस की एन्ट्रॉपी में वृद्धि परिकलित कर सकते हैं :

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \quad (5.24a)$$

चरण 2:

अब इस गैस का V_2 से V_3 आयतन तक रुद्धोष्म प्रसार किया जाता है। दाब p_2 से घटकर p_3 हो जाता है। इकाई 4 से हम यह जानते हैं कि रुद्धोष्म प्रक्रम में तंत्र और उसके परिवेश के बीच ऊष्मा का कोई आदान-प्रदान नहीं होता। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार ऐसी स्थिति में तंत्र की

सूचक आरेख एक प्रक्रम को $p-V$ के पदों में निरूपित करता है। इसी प्रकार $T-S$ आरेख एक प्रक्रम को T और S चरों में व्यक्त करता है।

आंतरिक ऊर्जा घट जाती है और इसका तापमान भी गिर जाता है। मान लीजिए कि तापमान T_2 हो जाता है। पर क्योंकि ऊष्मा विनिमय नहीं होता, इसलिए एन्ट्रॉपी में भी कोई परिवर्तन नहीं होता। अर्थात्

$$\Delta s_2 = 0 \quad (5.24b)$$

चरण 3:

अब T_2 तापमान पर गैस को समतापीय रूप से संपीडित किया जाता है। मान लीजिए कि इसका आयतन घटकर V_4 हो जाता है। इस प्रक्रम में यदि गैस Q_2 ऊष्मा परिवेश को देती है तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta s_3 = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (5.24c)$$

होता है।

अंत में गैस को रुद्धोष्म रूप से उसके मूल आयतन और दाब तक संपीडित किया जाता है। ऐसा करने पर गैस अपने मूल तापमान पर तो आ जाती है, पर इस प्रक्रम में भी इसकी एन्ट्रॉपी संरक्षित रहती है:

$$\Delta s_4 = 0 \quad (5.24d)$$

क्योंकि कार्नो चक्र उत्क्रमणीय है, इसीलिए इसमें एन्ट्रॉपी में कोई नेट परिवर्तन नहीं होता और आप लिख सकते हैं कि

$$\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 + \Delta s_4 = 0$$

समीकरण (5.24 a-d) का उपयोग करने पर आपको निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होगा :

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

आप इसे इस रूप में भी लिख सकते हैं :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (5.25)$$

इस परिणाम से यह पता चलता है कि उत्क्रमणीय चक्र में अवशोषित (निष्कासित) ऊष्मा स्रोत (अभिगम) के तापमान के समानुपाती है।

ऊष्मा इंजन

आपने अपने विद्यालय के भौतिकी पाठ्यक्रम में अवश्य पढ़ा होगा कि $Q_1 - Q_2 = W$ कार्य करने के लिए उपलब्ध अधिकतम ऊष्मा होती है। पावर संयंत्र (ऑटोमोबाइल या भाप इंजन) में हम Q_1 ऊष्मा जनित करने के लिए ईंधन जलाते हैं, जिससे टरबाइन (पिस्टन) के माध्यम से कार्य W प्राप्त होता है। इन दोनों के अंतर की ऊष्मा वातावरण में छोड़ दी जाती है जो अंशतः तापीय प्रदूषण और पारिस्थितिकीय असंतुलन के लिए उत्तरदायी है। ऊष्मा को कार्य में रूपांतरित करने वाली मशीन की दक्षता को हम η द्वारा निरूपित करते हैं। ऊष्मा को कार्य में रूपांतरित करने वाले यंत्र को ऊष्मा इंजन कहते हैं। नियत तापमान T_1 और T_2 के बीच कार्य कर रहे यंत्र की दक्षता के व्यंजक को हम निम्न रूप में लिख सकते हैं :

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

समीकरण (5.25) का प्रयोग करके आप लिख सकते हैं कि

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

अतः

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.26)$$

दक्षता का व्यंजक प्राप्त करने में हमने चिरसम्मत विधि नहीं अपनाई है क्योंकि वर्तमान विधि सरल और परिष्कृत है।

समीकरण (5.26) हमें बताता है कि

- i) दक्षता $T_1 - T_2$ पर निर्भर करती है। यह तापमान अंतर जितना अधिक होगा, η उतना ही अधिक होगा। व्यवहार में, T_2 परिवेश के तापमान तक सीमित रहता है। और η में वृद्धि लाने का केवल मात्र एक रास्ता T_1 में वृद्धि करना रह जाता है। यानि उच्च तापमान पर ऊष्मा अधिक उपयोगी होती है। यही कारण है कि उच्च दाब पर संतृप्त भाप ज्यादा दक्ष होती है। क्या इससे यह अर्थ नहीं निकलता कि जब ऊष्मा गर्म पिंड से ठंडे पिंड की ओर प्रवाहित होती है तो निम्नीकृत हो जाती है? निश्चित ही इसकी उपयोगिता कम रह जाती है।
- ii) η सदैव एक से कम होता है। यह ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम द्वारा लगाया गया एक मूलभूत प्रतिबंध है। हम जानते हैं कि अधिकांश वैद्युत ऊर्जा बड़े-बड़े जीवाश्मी (कोयला, तेल गैस) या न्यूक्लीय शक्ति संयंत्रों में जनित होती है। मूलतः ये ऊष्मा इंजन हैं जिनमें रासायनिक या न्यूक्लीय अभिक्रियाओं में ऊर्जा पैदा होती है। (इनमें कार्यकारी पदार्थ पानी को एक बॉयलर में गर्म करके उच्च दाब भाप में बदला जाता है। यह टरबाइन में रूद्धोष्म प्रसारित होती है। यह टरबाइन एक जनरेटर से जुड़ा होता है जो यांत्रिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में रूपांतरित कर देता है) जीवाश्मी ईंधन (fossil fuel) संयंत्र की अधिकतम दक्षता 40% होती है। इसका तात्पर्य यह है कि एक संयंत्र में जनित आधी से भी कम ऊष्मा उपयोगी कार्य में प्रयुक्त होती है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि शेष ऊष्मा का क्या होता है? यह उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध नहीं होती। इसका अभिप्राय है कि इसने हमें ईंधन की काफी अधिक मात्रा व्यर्थ ऊष्मा में बदल जाती है। यह ऊष्मा पर्यावरण में छोड़ी जाती है तथा तापीय प्रदूषण बढ़ाती है जो पारिस्थितिकीय समस्याओं का महत्वपूर्ण कारण है। आज इसने एक विकराल समस्या का रूप ले लिया है जिसके कारण पृथ्वी के तापमान में भी बढ़ोत्तरी हुई है और हमारे अस्तित्व के लिए खतरा पैदा हो गया है।
- iii) यदि $T_1 = T_2$ हो तो $\eta = 0$ होगा। कहने का अर्थ है कि यदि ऊष्मा भंडारों के तापमानों में कोई अंतर न हो तो चक्र प्रचालन नहीं हो सकता। और हम ऊष्मा को कार्य में रूपांतरित नहीं कर सकते। इसको भली-भांति समझने के लिए आप निम्नलिखित स्थिति की कल्पना कीजिए :

आप अपने मोटरबोट को समुद्र में ले जाते हैं और बीच में ही ईंधन समाप्त हो जाता है। (यदि आपका भाग्य अच्छा है तो कोई अन्य बोट आपको बचा सकती है।) ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार तो आपको सुरक्षित लौट आना चाहिए क्योंकि समुद्र अथाय तापीय ऊर्जा का स्रोत है, लेकिन द्वितीय नियम के अनुसार इस ऊर्जा को उपयोगी कार्य में नहीं बदला जा सकता क्योंकि समुद्र का जल लगभग एक तापमान पर है। यही तथ्य केल्विन-प्लांक के ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के कथन में निहित है :

कोई कितना ही आदर्श इंजन एक चक्र में कार्य करते हुए समस्त ऊष्मा को कार्य में नहीं बदल सकता।

- iv) कार्नों इंजन की दक्षता कार्यकारी पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर नहीं करती। इससे आप यह अपेक्षा कर सकते हैं कि वास्तविक इंजन भी कार्यकारी पदार्थ पर निर्भर नहीं करते। इस स्थिति में हमारा प्रश्न है : फिर हम क्यों कुछ विशेष ईंधनों को लेकर इतना चिंतित रहते हैं? इस प्रश्न का उत्तर ईंधन की उपलब्धता, इसके मूल्य, इसकी प्रौद्योगिकीय सुगमता और पर्यावरणीय कारकों पर निर्भर करता है। कहने का अर्थ यह है कि ऊर्जा स्रोतों को उपयोग में लाने की विभिन्न विधियों में से कौन सी विधि उत्तम है, इसका निर्णय केवल ऊष्मागतिक तथ्यों पर विचार करके नहीं किया जा सकता।

उदाहरण 7

तारपुर का न्यूक्लीय शक्ति संयंत्र 540 MW विद्युतशक्ति जनित करता है। रियेक्टर के कोर में 1600 MW की दर से ऊष्मा उत्पादित होती है। रिएक्टर में बनी भाप 560 K तापमान पर

टरबाइन में जाती है और 350 K तापमान पर उससे बाहर निकलती है। शक्ति संयंत्र की अधिकतम दक्षता ज्ञात कीजिए।

हल

हम समीकरण (5.26) से ऊष्मागतिक दक्षता परिकलित कर सकते हैं :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{350K}{560K} = 0.375$$

अर्थात् यंत्र केवल 37.5% दक्ष है।

किसी शक्ति संयंत्र की वास्तविक दक्षता निर्गमित विद्युत शक्ति और उत्पादित ताप शक्ति का अनुपात है :

$$\eta = \frac{540 \text{ MW}}{1600 \text{ MW}} = 0.337$$

शेष 1060 MW ऊष्मा सामान्यतः नदी या समुद्र में (व्यर्थ) विसर्जित कर दी जाती है। यह काफी बड़ी मात्रा है। विसर्जित ऊर्जा के जलीय जीवन पर होने वाले दुष्परिणामों को कम करने के लिए नरोरा (उ. प्र.) शक्ति संयंत्र में शीतलन मीनारों का प्रयोग किया गया है जहां भाप को प्रसारित करके ठंडा किया जाता है। ऐसा करने से ऊष्मा पानी की जगह वायुमंडल में जाती है।

वाहनों में प्रयुक्त किए जाने वाला डीजल इंजन, ऊष्मा इंजन का एक अन्य उदाहरण है। एक विशिष्ट ऑटोमोबाइल इंजन लगभग 800 K पर प्रचालित होता है और लगभग 300 K पर पर्यावरण में गैस निष्कासित करता है। इसकी अधिकतम दक्षता

$$\eta = 1 - \frac{300K}{800K} = 0.63$$

होनी चाहिए। वैसे व्यवहार में वास्तविक दक्षता इससे काफी कम होती है और गर्म गैसों का निष्कासन पर्यावरण प्रदूषण और ग्रीन हाउस प्रभाव के लिए उत्तरदायी है। वायु प्रदूषण दिल्ली, कलकत्ता, बंबई, बंगलौर, मद्रास, अहमदाबाद, कानपुर आदि शहरों में एक भयावह सीमा तक पहुंच गया है। इसलिए हमें हवा को शुद्ध रखने के लिए अपने वाहनों का निरीक्षण करवाते रहना चाहिए।

बोध प्रश्न 5

- ऊष्माकटिबंधीय प्रदेशों में समुद्र की सतह और 300 m की गहराई पर तापमान क्रमशः 25°C और 5°C हैं। क्या आप इस ऊर्जा स्रोत से ऊर्जा प्राप्ति की सिफारिश करेंगे ?
- एक कार्नो इंजन को हिमांक (273 K) और नाइट्रोजन तापमान (77 K) के बीच प्रचालित किया जाता है। इसकी दक्षता ज्ञात कीजिए। क्या आप इतनी दक्षता वास्तव में प्राप्त कर सकते हैं ?
- आप देखेंगे कि समीकरण (7.26) हमें ऊष्मागतिक दक्षता के अधिकतम मान का बोध कराता है। इसका कारण यह है कि कार्नो चक्र में सभी प्रक्रम उत्क्रमणीय हैं। इस परिणाम को कार्नो प्रमेय कहा जाता है। इसका कथन इस प्रकार दिया जा सकता है :

समान तापमानों के बीच कार्य कर रहे सभी ऊष्मा इंजनों में उत्क्रमणीय कार्नो इंजन की दक्षता अधिकतम होती है।

कार्नो प्रमेय से हमें यह पता चलता है कि

- समान तापमान सीमाओं के बीच कार्य कर रहे सभी इंजनों की दक्षता समान होती है, और
- कार्यकारी पदार्थ की प्रकृति का कोई विशेष महत्त्व नहीं है।

कार्नो चक्र की खूबी यह है कि इसके सभी चरण पूर्णतः उत्क्रमणीय हैं। अतः यदि आप ऊष्मा इंजनों में होने वाले प्रक्रमों के क्रम को उलट दें तो आपको एक रेफ्रिजरेटर प्राप्त हो जाएगा। क्या आप

जानते हैं कि एयरकंडीशनर भी एक रेफ्रिजरेटर होता है जिसे पूरे कमरे को ठंडा करने की दृष्टि से बनाया जाता है ? आइए अब हम इस युक्ति की भौतिकी के बारे में जानकारी प्राप्त करें।

रेफ्रिजरेटर

आपने टी वी सेट पर रेफ्रिजरेटर के विज्ञापन में पेग्विन को यह कहते हुए अवश्य देखा/सुना होगा : **It is the coolest.** क्या आपने कभी इस बात पर विचार किया है कि रेफ्रिजरेटर शीतलन कैसे करता है ? ऊष्मागतिक दृष्टि से, रेफ्रिजरेटर ऊष्मा को उसकी प्राकृतिक दिशा के विरुद्ध प्रवाहित करता है। अर्थात् निम्न तापमान से उच्च तापमान की ओर प्रवाहित करता है। इसका अनुभव आप रेफ्रिजरेटर की कुंडली (coil) के पास अपना हाथ रखकर कर सकते हैं। यह प्रेरित तथ्य ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम से संबंधित क्लासियस के कथन में निहित है :

हमारे लिए ऐसा इंजन बनाना संभव नहीं है जो एक चक्र में प्रचालन करते हुए केवल ठंडे पिंड से गर्म पिंड में ऊष्मा स्थानांतरित करता रहे।

आप यह समझ रहे होंगे कि द्वितीय नियम से संबंधित क्लासियस के कथन और केल्विन-प्लॉक के कथन में कोई संबंध नहीं है। पर वास्तव में बात यह नहीं है। दोनों कथन समतुल्य हैं और उनके परिणाम भी समान हैं। वास्तव में, एक कथन में दूसरा कथन निहित है। यदि इनमें से एक कथन मान्य नहीं है तो निश्चित ही दूसरा कथन भी मान्य नहीं होगा। इसे समझने के लिए आइए हम यह मान लें कि केल्विन-प्लॉक कथन सत्य नहीं है। इसका अर्थ यह है कि हम किसी पिंड से ऊष्मा लेकर पूर्णतः कार्य में बदल सकते हैं। अनुभव से हम यह जानते हैं कि घर्षण या अन्य ऊर्जा क्षयकारी यांत्रिकत्व के जरिए कार्य (व्यवस्था) को ऊष्मा (अव्यवस्था) में बदल सकते हैं। इस प्रक्रम में पिंड का तापमान बढ़ सकता है। इस प्रक्रिया को बार-बार करके आप तापमान को अनिश्चित मान तक बढ़ा सकते हैं। इस कार्य-कलाप का नेट परिणाम बिना किसी बाहरी प्रयास के ऊष्मा को निम्न तापमान वाले पिंड से उच्च तापमान वाले पिंड में स्थानांतरित करना होगा। परन्तु यह तो द्वितीय नियम के क्लासियस के कथन का उल्लंघन है।

इसी प्रकार आप सिद्ध कर सकते हैं कि यदि किसी प्रक्रम के लिए क्लासियस का कथन मान्य नहीं है, तो केल्विन-प्लॉक कथन का उल्लंघन भी अवश्य होगा।

रेफ्रिजरेटर के कार्य सिद्धांत को जानने के बाद आप यह प्रश्न कर सकते हैं : इसकी प्रभाविता को किस प्रकार मापा जाता है ? इसे प्रायः निष्पादन गुणांक (coefficient of performance) या दक्षतांक (figure of merit) के रूप में व्यक्त किया जाता है। आइए अब इसकी चर्चा करें।

रेफ्रिजरेटर का निष्पादन गुणांक निम्न तापमान पर निष्कासित ऊष्मा और किए गए निवेश कार्य की मात्रा का अनुपात होता है। गणितीय रूप में इसे हम यून भी लिख सकते हैं :

$$\text{COP} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \quad (5.27)$$

जहां Q_c निम्न तापमान (ठंडे पिंड) पर निष्कासित ऊष्मा है और Q_h उच्च तापमान (रसोई का परिवेश) पर निष्कासित ऊष्मा है। समीकरण (5.25) से समायोजित करके आप इसे निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\text{निष्पादन गुणांक} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (5.28)$$

इस परिणाम से आप निम्नलिखित निष्कर्ष निकाल सकते हैं:

- i) निष्पादन गुणांक T_c के अनुक्रमानुपाती है। अर्थात् निम्न T_c पर निष्पादन गुणांक भी कम होता है। वास्तव में, $T_c \rightarrow 0$ के लिए निष्पादन गुणांक भी शून्य की ओर प्रवृत्त होता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि जैसे-जैसे T_c का मान कम होता है रेफ्रिजरेटर द्वारा ऊष्मा के दिए गए मान को स्थानांतरित करने के लिए अधिक कार्य करना होगा। अतः आप कह सकते हैं कि निम्न तापमान पर ऊष्मा की गुणता (quality) गिर जाती है। $T_c = 0$ पर शीतलन के लिए अनंत कार्य करना पड़ेगा। क्या हम यह तापमान प्राप्त कर सकते हैं ?

- ii) निष्पादन गुणांक $T_h - T_c$ के प्रतिलोमानुपाती है। अर्थात् गर्म और ठंडे पिंडों में तापमान में जितना कम अंतर होगा निष्पादन गुणांक उतना ही अधिक होगा। जैसे $T_h - T_c$ शून्य की ओर प्रवृत्त होता है, निष्पादन गुणांक अनंत की ओर प्रवृत्त होता है। इसका अर्थ यह है कि रेफ्रिजरेटर सर्वाधिक प्रभावशाली तभी होता है जबकि उसमें रखे खाद्य पदार्थ/रसायन परिवेश के तापमान पर हों। अतः ऊर्जा संरक्षण करने के लिए हमें अपने घर के रेफ्रिजरेटर में गर्म खाद्य पदार्थ नहीं रखने चाहियें।

उदाहरण 8

एक घरेलू फ्रीजर -18°C और 30°C के बीच प्रचालित होता है। इसके निष्पादन गुणांक का अधिकतम मान ज्ञात कीजिए। इस निष्पादन गुणांक पर 0°C पर रखे 0.5 kg पानी को जमाने के लिए कितनी विद्युत ऊर्जा की आवश्यकता होगी। संलयन गुप्त ऊष्मा = 334 kJ kg^{-1} है।

हल

$$\text{निष्पादन गुणांक} = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{255\text{K}}{303\text{K} - 255\text{K}} = \frac{255\text{K}}{48\text{K}} = 5.3$$

0.5 kg बर्फ जमाने के लिए हमें पानी से ऊष्मा निकालनी पड़ती है। यह ऊष्मा

$$Q = mL$$

है जहाँ L संलयन गुप्त ऊष्मा है। अतः

$$Q = (0.5\text{ kg}) \times (334\text{ kJ kg}^{-1}) = 167\text{ kJ}$$

समीकरण (5.27) से आप लिख सकते हैं कि

$$W = \frac{Q_c}{\text{निष्पादन गुणांक}} = \frac{167\text{ kJ}}{5.3} = 31.5\text{ kJ}$$

वास्तव में, निष्पादन गुणांक कम होगा और अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के कारण संगत निवेश कार्य अधिक होगा।

आपको याद होगा कि इकाई 2 में तापमान के मापन के संबंध में की गई चर्चा के दौरान यह तथ्य हमारे सामने आया कि कोई भी एक ऐसी विधि नहीं है जिसे सभी तापमानों को मापने के लिए उपयोग में लाया जा सकता है। अंत में हम इस निष्कर्ष पर पहुंचे कि गैस थर्मामीटर ही सर्वोत्तम प्रयोगशाला थर्मामीटर है। परन्तु हीलियम गैस थर्मामीटर भी 1 K से नीचे के तापमान नहीं माप सकता। क्या इससे यह अर्थ निकलता है कि हम 1 K से नीचे तापमान माप ही नहीं सकते? उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन के प्रचालन से तापमान मापन की एक नई विधि प्राप्त हुई जो किसी विशेष युक्ति पर निर्भर, नहीं करती और जिसे किसी भी मान / परिसर में उपयोग में लाया जा सकता है। इसके लिए आपको केवल एक पूर्णतः उत्क्रमणीय वक्र में ऊष्मागतिक युक्ति को प्रचालित करना होगा। यदि आप कार्यकारी पदार्थ द्वारा अवशोषित और उत्सर्जित ऊष्माओं को माप सकें तो आप दो तापमानों के अनुपात को आसानी से परिकल्पित कर सकते हैं। इन तापमानों में से एक तापमान की जानकारी होने पर दूसरे का मान सरलतापूर्वक मालूम किया जा सकता है। वैसे तो यह तापमान मापन के लिए घुमावदार तरीका प्रतीत होता है लेकिन यह विधि विशेष रूप से न्यूनतम तापमानों पर उपयोगी होती है। वस्तुतः इससे हम परम तापमान परिभाषित कर सकते हैं। इस प्रकार परिभाषित तापमान को ऊष्मागतिक तापमान कहते हैं और जिस मापक्रम पर इसे मापा जाता है उसे परम ताप मापक्रम या ऊष्मागतिक मापक्रम कहते हैं।

ऊष्मागतिक मापक्रम का शून्य-परम शून्य (absolute zero) —अधिकतम व्यवस्था स्थिति को प्रकट करता है। यह -273°C के संगत होता है। इसका अर्थ यह है कि हिमांक 273.16 K है। परम मापक्रम पर प्रत्येक डिग्री का परिमाण सेल्सियस मापक्रम के एक डिग्री के बराबर होता है।

5.6 सारांश

- एन्ट्रॉपी की परिभाषा निम्नलिखित संबंध से दी जाती है:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

एन्ट्रॉपी एक विस्तारी चर है तथा अवस्था फलन है।

- एन्ट्रॉपी तंत्र में अव्यवस्था का सूचक है। तंत्र जितना अव्यवस्थित होगा, उसकी एन्ट्रॉपी उतनी ही अधिक होगी।
- ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम मुख्यतया एन्ट्रॉपी वृद्धि का नियम है। इस नियम के अनुसार जब किसी विद्युत् तंत्र में कोई परिवर्तन होता है तो उसकी एन्ट्रॉपी में कमी नहीं आ सकती; या तो उसमें वृद्धि होती है या वह अचर बनी रहती है। गणितीय रूप में इसे

$$\Delta S \geq 0$$

द्वारा व्यक्त किया जाता है।

- निम्नलिखित संबंधों द्वारा एक आदर्श गैस में एन्ट्रॉपी परिवर्तन मालूम किये जा सकते हैं :

$$\begin{aligned} \Delta S &= n c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= n c_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + n c_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \\ &= n c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \end{aligned}$$

- ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के दो अन्य समतुल्य कथन केल्विन-प्लांक और क्लासियस के नामों से जाने जाते हैं। केल्विन-प्लांक कथन ऊष्मा इंजन की कार्य प्रणाली के विषय में बताता है और इसे निम्नलिखित रूप में व्यक्त किया जा सकता है। हम किसी भी ऐसे आदर्श इंजन का निर्माण नहीं कर सकते जो एक चक्र में कार्य करके समस्त ऊष्मा को कार्य में रूपांतरित कर दे। ऊष्मा इंजन की दक्षता का व्यंजक

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

है।

- द्वितीय नियम का क्लासियस कथन रेफ्रिजरेटर की कार्य प्रणाली का सिद्धांत है। इस कथन को निम्न रूप में व्यक्त किया जाता है : एक चक्र में कार्य करते हुए कोई भी रेफ्रिजरेटर पूर्णतः ठंडे पिंड से गर्म पिंड को ऊष्मा स्थानांतरित नहीं कर सकता। रेफ्रिजरेटर का निष्पादन गुणांक

$$\text{निष्पादन गुणांक} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

5.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. 1000 K तापमान पर तांबे के एक ब्लॉक को दूसरे बड़े तांबे के ब्लॉक, जिसका तापमान 500 K है, से छड़ द्वारा जोड़ दिया जाता है। ऊष्मा चालन दर 10^4 J s^{-1} है। इस प्रक्रम के कारण विश्व की एन्ट्रॉपी में होने वाले परिवर्तन का मान ज्ञात कीजिए।
2. एडिंगटन का कहना था कि एन्ट्रॉपी समय की भांति बढ़ती ही जाती है। इस कथन की व्याख्या कीजिए।

3. m ग्राम पानी को T_1 तापमान पर उतनी ही मात्रा के T_2 तापमान वाले पानी में मिला दिया गया है। सिद्ध कीजिए कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन $2m c_p \ln(T_{av}/\sqrt{T_1 T_2})$ है, जहां

$$T_{av} = \frac{T_1 + T_2}{2} \text{ है।}$$

एन्ट्रॉपी और उष्मागतिकी का
द्वितीय नियम

5.8 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. $\delta Q = ml$
 $= 10^{-2} \text{ kg} \times 2.238 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$
 $= 2.238 \times 10^4 \text{ J}$

अतः

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{2.238 \times 10^4 \text{ J}}{373 \text{ K}}$$

$$= 60 \text{ JK}^{-1}$$

2. क) $T dS = dU - F dl$
 ख) $T dS = dU - \sigma dA$
 ग) $T dS = dU - BdM$

3. $\Delta s_V = n c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
 $= c_V \ln 2$

क्योंकि $c_V = \frac{3}{2}R$ है, इसलिए हम पाते हैं कि

$$\Delta s_V = \frac{3}{2} \times (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln 2$$

$$= 8.64 \text{ J K}^{-1}$$

4. $\Delta s_{\text{melt}} = \frac{m \Delta l}{T_{\text{melt}}}$
 $= \frac{(18 \text{ g}) \times (334.4 \text{ Jg}^{-1})}{273.16 \text{ K}}$
 $= \frac{6019.2 \text{ J}}{273.16 \text{ K}}$
 $= 22 \text{ J K}^{-1}$

5. क) $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
 $= 1 - \frac{278 \text{ K}}{298 \text{ K}}$
 $= \frac{20}{298}$
 $= 0.07$
 $= 7\%$

ऊर्जा का यह स्रोत एक अति अदक्ष तंत्र है।

$$\begin{aligned} \text{b) } \eta &= 1 - \frac{77 \text{ K}}{273 \text{ K}} = \frac{196}{273} \\ &= 0.72 \\ &= 72\% \end{aligned}$$

यह इतना अधिक है कि व्यवहार में इसे प्राप्त नहीं किया जा सकता।

अंत में कुछ प्रश्न

- ऊष्मा स्थानांतरण उत्क्रमणीय लेकर हम यह परिकल्पित कर सकते हैं कि

$$\Delta S = (q/T_1) - (q/T_2) = (10^4 \text{ J s}^{-1}) [(1/500 \text{ K}) - (1/1000 \text{ K})] = 10 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

अतः विश्व की एन्ट्रॉपी में 10 J K^{-1} प्रति सेकेंड की वृद्धि होती है।

- एडिगटन का कथन तर्कसंगत है। यदि आप दो अलग-अलग समयों पर विश्व की एन्ट्रॉपी ज्ञात करें, तो अधिक एन्ट्रॉपी वाली अवस्था बाद वाले समय पर होगी। इस कथन की पुष्टि इस बात से भी हो जाती है कि सृष्टि सृजन ही से विश्व का लगातार फैलाव हो रहा है। यदि हम गैलेक्सियों की गति को देखें तो पता चलता है कि ये प्रेक्षण बिंदु से दूर जाती प्रतीत होती हैं। इससे यह अर्थ निकलता है कि समय के साथ-साथ विश्व की एन्ट्रॉपी में लगातार वृद्धि हो रही है।
- हम जानते हैं कि मिलाए गए पानी के द्रव्यमान बराबर हैं, इसलिए मिश्रण का तापमान T_1 और T_2 का समांतर माध्य (arithmetic mean)

$$T_{\text{mix}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = T_{\text{av}}$$

होगा। क्योंकि प्रक्रम समदाबी है, इसलिए पानी के जिस प्रतिदर्श का तापमान T_1 से बढ़कर T_{av} होता है उसकी एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \frac{\delta Q}{T} \\ &= m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{i})$$

है। इसी प्रकार, पानी कि जिस प्रतिदर्श का ताप T_2 से गिरकर T_{av} हो गया है उसकी एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S_2 = m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{T_2} \right) \quad (\text{ii})$$

है। अतः एन्ट्रॉपी में नेट परिवर्तन को निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{T_1} \right) + m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{iii})$$

क्योंकि $\ln a + \ln b = \ln(ab)$, इसलिए आप लिख सकते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta S &= m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}^2}{T_1 T_2} \right) \\ &= m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{\sqrt{T_1 T_2}} \right)^2 \\ &= 2m c_p \ln \left(\frac{T_{\text{av}}}{\sqrt{T_1 T_2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{iv})$$

क्योंकि $\ln x^n = n \ln x$.

T_1 और T_2 का समांतर माध्य T_m है और गुणोत्तर माध्य $\sqrt{T_1 T_2}$ है। हम यह भी जानते हैं कि दो असमान घन सख्याओं का समांतर माध्य उनके गुणोत्तर माध्य (geometric mean) से अधिक होता है। अतः लघुगणकीय फलन (logarithmic function) का कोणांक फलन एक से अधिक है और तंत्र की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है :

$$\Delta S > 0$$

(v)

आप देखेंगे कि यह आवश्यक नहीं है कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन के साथ ऊष्मा प्रवाह भी हो। यही कारण है कि जूल-प्रसार, गैस प्रसारण आदि में एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

5.9 शब्दावली

अनुत्क्रमणीय प्रक्रम	irreversible process
आदर्श गैस	ideal gas
उत्क्रमणीय चक्र	reversible cycle
कार्यकारी पदार्थ	working substance
गुप्त ऊष्मा	latent heat
दक्षता	efficiency
निष्पादन गुणांक	coefficient of performance
मोल अंश	mole fraction
प्रावस्था संक्रमण	phase transition

इकाई 6 ऊष्मागतिक विभव

इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 6.2 ऊष्मागतिक विभव फलन
- 6.3 ऊष्मागतिक साम्य का व्यापक प्रतिबंध
 - विशिष्ट प्रक्रमों के साम्यावस्था प्रतिबंध
- 6.4 मैक्सवेल संबंध
- 6.5 मैक्सवेल संबंधों से निगमन
 - TdS -समीकरण
 - ऊर्जा समीकरण
 - ऊष्माधारिता समीकरण
- 6.6 सारांश
- 6.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 6.8 हल और उत्तर
- 6.9 शब्दावली

6.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों में आप तीन ऊष्मागतिक फलनों — आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी — के बारे में पढ़ चुके हैं। इन फलनों के अतिरिक्त हम तीन ऊष्मागतिक चरों p , V और T से भी परिचित हैं। अपने अनुभव से हम जानते हैं कि प्रत्येक तंत्र की सहज प्रवृत्ति साम्यावस्था की ओर अग्रसर होने की होती है और उपर्युक्त छः चर ऊष्मागतिक साम्य का व्यापक प्रतिबंध जानने के लिए पर्याप्त नहीं हैं। वस्तुतः व्यापक प्रतिबंध मालूम करने के लिए हमें दो नए फलन - हेल्महोल्ट्स विभव F और गिब्स विभव G , जिनकी विमाएं ऊर्जा की हैं, जानने की जरूरत पड़ती है। आगे अध्ययन में आप देखेंगे कि इन फलनों के अद्वितीय भौतिक महत्व हैं। फलन समूह U, H, G और F को ऊष्मागतिक विभव या मुक्त ऊर्जा (free energy) कहा जाता है। प्रत्येक विभव ऊष्मागतिक चरों के युग्मों से संबंधित है। और, इनका प्रयोग तंत्र के आधारभूत गुणधर्मों के बारे में जानकारी प्राप्त करने में किया जा सकता है। इन पर भाग 6.2 में चर्चा की गई है। इसके बाद हम प्राप्यता (availability) से आपको परिचित कराएंगे। इसका महत्व ऊष्मागतिक साम्य का व्यापक प्रतिबंध प्राप्त करने में किया गया है।

मैक्सवेल संबंध प्राप्त करने में ऊष्मागतिक विभव बहुत उपयोगी हैं। वस्तुतः ये सभी महत्वपूर्ण ऊष्मागतिक संबंधों के जनक के रूप में उपयोग में लाये जाते हैं। आप भाग 6.4 में मैक्सवेल संबंधों को व्युत्पन्न करना सीखेंगे तथा हम भाग 6.5 में इन्हें अनेक ऊष्मागतिक संबंधों को प्राप्त करने के लिए हस्तेमाल करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- ऊष्मागतिक विभव को परिभाषित कर सकेंगे
- ऊष्मागतिक साम्य का व्यापक प्रतिबंध व्युत्पन्न कर सकेंगे और उसे विशिष्ट प्रक्रमों/तंत्रों पर लागू कर सकेंगे
- ऊष्मागतिक विभवों से मैक्सवेल संबंध व्युत्पन्न कर सकेंगे, तथा

हेल्महोल्ट्स विभव को A द्वारा भी व्यक्त किया जाता है।

- ऊष्माधारिता समीकरण, TdS -समीकरण और ऊर्जा समीकरण प्राप्त करने के लिए मैक्सवेल संबंधों को इस्तेमाल कर सकेंगे।

6.2 ऊष्मागतिक विभव फलन

मान लीजिए कि एक गैस घर्षणहीन पिस्टन वाले सिलिंडर में भरी हुई है। आप जानते हैं कि इस गैस के व्यवहार को p , V और T चरों में से किन्हीं दो चरों के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। (तीसरा चर अवस्था समीकरण के कारण स्वतः अचर रहता है।) ऐसे तंत्र को द्वि-निर्देशांक तंत्र कहा जाता है। ऐसे तंत्र के लिए भी हमें कुछ अधिक अवस्था फलनों S , H और U की जरूरत होती है। इनमें U और H की विमा ऊर्जा की हैं। सिद्धांत रूप में, इन फलनों के संयोजन से हम अनंत अवस्था फलन प्राप्त कर सकते हैं। लेकिन शायद कुछ फलनों को छोड़ कर शेष फलनों का कोई भी भौतिक महत्त्व नहीं होता। यदि हम p , V , T और S का संयोजन इस प्रकार करें कि गुणनफल की विमा ऊर्जा की हों तो हम हेल्महोल्त्स फलन और गिब्स फलन परिभाषित कर सकते हैं। आगे अध्ययन में आप देखेंगे कि दो-निर्देशांक तंत्र के व्यवहार के बारे में चार ऊष्मागतिक विभवों में से किसी भी एक ऊष्मागतिक विभव से जानकारी प्राप्त की जा सकती है। जब कोई तंत्र दाब के प्रभाव में कार्य करता है तो इन फलनों को निम्नलिखित रूप में परिभाषित किया जा सकता है :

- आंतरिक ऊर्जा : U
 - एन्थैल्पी : $H = U + pV$
 - हेल्महोल्त्स विभव : $F = U - TS = H - pV - TS$
 - गिब्स विभव : $G = U - TS + pV = F + pV$
- (6.1)

हेल्महोल्त्स विभव का अपना विशेष महत्त्व है क्योंकि यह ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी के बीच संबंध स्थापित करता है। यानि यह स्थूल और सूक्ष्म दृष्टिकोणों के बीच संबंध स्थापित करता है। इस पाठ्यक्रम के खंड 4 में आपको इसके बारे में विस्तृत जानकारी मिलेगी। गिब्स विभव प्रावस्था संक्रमणों के अध्ययन में, जिन्हें आप अगली इकाई में पढ़ेंगे, लाभकारी है।

ऐसे तंत्र जिनके ऊष्मागतिक व्यवहार को p और V चरों द्वारा निरूपित नहीं किया जा सकता उनके लिए इन विभवों को $-p$ और V के स्थान पर अन्य उपयुक्त युग्म σ , A , F और L (सारणी 3.1 देखिए) प्रतिस्थापित करके परिभाषित किया जाता है।

विभव फलनों का भौतिक महत्त्व इनके अवकल रूपों से स्पष्ट होता है। आइए अब हम इनके बारे में जानकारी प्राप्त करें।

विभव फलनों के अवकल

एक ऐसे गैसीय तंत्र की कल्पना कीजिए जिसमें अत्यणु उत्क्रमणीय प्रक्रम हो रहा है। समीकरण (5.10) में आपने देखा कि आंतरिक ऊर्जा के परिवर्तन को हम निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dU = T dS - p dV \quad (6.2a)$$

इसी प्रकार, $H = U + pV$ द्वारा परिभाषित एन्थैल्पी में लघु परिवर्तन को आंतरिक ऊर्जा, आयतन और दाब के पदों में इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$dH = dU + p dV + V dp$$

इस समीकरण में dU का मान समीकरण (6.2 a) से प्रतिस्थापित करके आप लिख सकते हैं कि

$$dH = T dS + V dp \quad (6.2b)$$

इसी प्रकार आप दिखा सकते हैं कि

$$dF = -S dT - p dV \quad (6.2c)$$

और $dG = -S dT + V dp \quad (6.2d)$

आप देखेंगे कि उपर्युक्त प्रत्येक समीकरण के दक्षिण पक्ष में दो पद हैं। और, प्रत्येक पद में ऊष्मागतिक चर का एक युग्म इस तरह मौजूद है कि उनके गुणनफल की विमा ऊर्जा की है। विशेष बात यह है कि प्रत्येक विभव में ऊष्मागतिक चरों के अलग-अलग स्वाभाविक युग्म हैं :

$$U = U(S, V); H = H(S, p); F = F(T, V) \text{ और } G = G(T, p)$$

बोध प्रश्न 1

समीकरण (6.2c) और समीकरण (6.2d) को सिद्ध कीजिए।

मान लीजिए कि हमें केवल एक ही विभव की विशिष्ट रूप से जानकारी है। अब प्रश्न उठता है : क्या तंत्र के बारे में पूरी जानकारी प्राप्त करने के लिए यह पर्याप्त है ? इस प्रश्न का उत्तर जानने के लिए हम उस विभव से अवस्था प्राचल परिकलित करते हैं। हम हेल्महोल्ट्स विभव लेकर इसकी विवेचना करेंगे।

जैसा कि आप देख चुके हैं, F से संबंधित प्राकृतिक चर T और V हैं। यदि हमें F इनके पदों में ज्ञात हो तो समीकरण (6.2c) की सहायता से हम S और p परिकलित कर सकते हैं :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (6.3a)$$

और

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6.3b)$$

क्योंकि किसी पदार्थ की एन्ट्रॉपी एक निश्चित धन राशि होती है, इसलिए समीकरण (6.3a) से हम कह सकते हैं कि तापमान में वृद्धि होने पर हेल्महोल्ट्स विभव के मान में कमी आती है। और, उच्च एन्ट्रॉपी वाले पदार्थ के लिए ह्रास-दर भी अधिक होगी। इससे यह स्पष्ट हो जाता है कि गैसों के लिए F के मान में अधिक हानि क्यों होती है। समीकरण (6.3b) से यह पता चलता है कि प्रसार होने पर आयतन में वृद्धि के कारण हेल्महोल्ट्स फलन में कमी आती है।

U, H और G के व्यंजकों को हम F के पदों में लिख सकते हैं। उदाहरण के लिए, समीकरण (6.3a) से S का व्यंजक आंतरिक ऊर्जा को F के पदों में परिभाषित करने वाले समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त होता है :

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V = \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right]_V \quad (6.4)$$

$$\text{क्योंकि } \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} dT.$$

इसे गिब्स-हेल्महोल्ट्स समीकरण कहते हैं। ताप रसायन में इसके अनेक अनुप्रयोग हैं।

इसी प्रकार समीकरण (6.3a) और समीकरण (6.3b) से क्रमशः S और p के मान प्रतिस्थापित करके आप लिख सकते हैं कि

$$H = F + TS + pV = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6.5)$$

तथा

$$G = F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right) \right]_T \quad (6.6)$$

समीकरण (6.4), (6.5) और (6.6) से पता चलता है कि हेल्महोल्ट्स विभव ज्ञात होने पर किसी भी तंत्र की समस्त ऊष्मागतिक जानकारी प्राप्त की जा सकती है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि क्या हम यही बात अन्य ऊष्मागतिक विभवों के बारे में भी कह सकते हैं ? निश्चित रूप से हम ऐसा कह सकते हैं। इस विषय में स्वयं को संतुष्ट करने के लिए आप निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 2

क) H और G के प्रथम अवकलज प्राप्त कीजिए जो निम्नलिखित कथनों की पुष्टि करते हैं :

- अचर एन्ट्रॉपी पर दाब के साथ एन्थैल्पी की वृद्धि-दर ठोस की अपेक्षा गैस के लिए अधिक होती है।
- समतापी अवस्था में द्रव या ठोस की अपेक्षा गैस के लिए दाब के साथ गिब्स ऊर्जा में अधिक तेजी से वृद्धि होती है।

ख) सिद्ध कीजिए कि

$$i) \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$ii) \quad H = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p$$

$$iii) \quad F = \left[\frac{\partial(G/p)}{\partial(1/p)}\right]_T$$

आपने यह देखा कि किसी तंत्र के आधारभूत गुणधर्मों की जानकारी प्राप्त करने के लिए ऊष्मागतिक विभवों का प्रयोग कैसे किया जा सकता है। यह बात प्रत्येक तंत्र के लिए सत्य है कि वह अपने परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय करता है और साम्यावस्था की ओर जाने की उसकी सहज प्रवृत्ति होती है। प्रायः हम तंत्र के गुणधर्म परिवेश की प्रकृति से मुक्त करना चाहते हैं। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : ऊष्मागतिक साम्यावस्था को परिभाषित करने में ये फलन किस प्रकार सहायक सिद्ध होते हैं ? इस प्रश्न का उत्तर निम्नलिखित भाग में दिया गया है।

6.3 ऊष्मागतिक साम्य का व्यापक प्रतिबंध

मान लीजिए कि नियत संयोजन वाला तंत्र ऊष्मा भंडार से तापीय क्रिया करता है। यदि इस प्रक्रम में δQ_0 ऊष्मा आदान-प्रदान हुई हो तो एन्ट्रॉपी वृद्धि नियम से हम कह सकते हैं कि तंत्र की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

$$\delta Q_0 \leq T_0 dS \quad (6.7)$$

है, जहां T_0 परिवेश का तापमान है। समता चिन्ह उत्क्रमणीय परिवर्तन को दर्शाता है, जबकि असमिका चिन्ह (inequality) अनुत्क्रमणीय परिवर्तन के लिए प्रयुक्त हुआ है। यदि परिवेश दाब p_0 पर है एवं कार्य के लिए केवल यही उत्तरदायी है तो

$$\delta W = p_0 dV$$

इन्हें व्यंजक

$$\delta Q = dU + \delta W$$

में प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि

$$dU + p_0 dV - T_0 dS \leq 0$$

यदि p_0 और T_0 अचर हों, तो इसे हम इस रूप में भी लिख सकते हैं :

$$dA \leq 0 \quad (6.8)$$

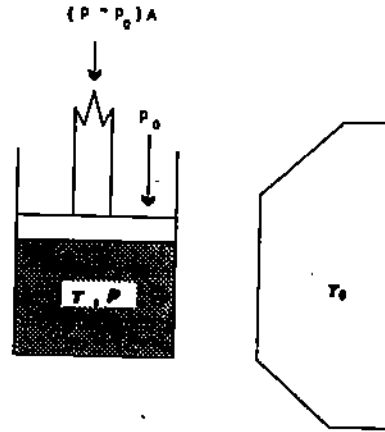
जहां

$$A = U + p_0 V - T_0 S \quad (6.9)$$

को तंत्र की प्राप्यता कहते हैं। आप देखेंगे कि इस व्यंजक में T_0 और p_0 परिवेश से संबंधित हैं। (सामान्यतया ये तंत्र के तापमान और दाब से बिल्कुल अलग हो सकते हैं।) समीकरण (6.8) यह बताता है कि किसी भी परिवर्तन में तंत्र की प्राप्यता में वृद्धि नहीं हो सकती। अतः किसी भी परिवेश में तंत्र की ऊष्मागतिक साम्यावस्था का व्यापक प्रतिबंध तंत्र की प्राप्यता का न्यूनतम होना है। ऐसी स्थिति में हम लिख सकते हैं कि

$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS = 0 \quad (6.10)$$

प्राप्यता दिए हुए परिवेश में तंत्र से प्राप्त हो सकने वाले अधिकतम कार्य का मापक है। आइए अब हम इस कथन की भौतिक सार्थकता को समझने की कोशिश करें।



चित्र. 6.1

एक घर्षणहीन पिस्टन लगे सिलिंडर में गैस की कल्पना कीजिए जिस पर p_0 से भिन्न दाब (p) डाला जा सकता है (चित्र 6.1). अब मान लीजिए कि यह परिवेश से ताप वियुक्त है तथा इसका तापमान T_0 से भिन्न है। इकाई S से आप यह जानते हैं कि किसी भी अवस्था परिवर्तन में हमें अधिकतम कार्य तभी मिल सकता है जबकि परिवर्तन उत्क्रमणीय हो। अतः उत्क्रमणीय परिवर्तन के लिए समीकरण (6.10) से पता चलता है कि

$$dA = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV \quad (6.11)$$

क्योंकि $dU = T dS - p dV$.

अब मान लीजिए कि विचाराधीन तंत्र और उसके परिवेश के बीच उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन प्रचालित हो रहा है। ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार समष्टि की एन्ट्रॉपी अचर रहती है और इंजन द्वारा किया गया नेट कार्य उच्च तापमान पर अवशोषित ऊष्मा और निम्न तापमान पर निराकृत ऊष्मा के अंतर के बराबर होगा :

$$\delta W_e = \delta Q_0 - \delta Q = T_0 dS - T dS = -(T - T_0) dS$$

इस व्यंजक को देखने से यह पता चलता है कि समीकरण (6.11) का पहला पद तंत्र से प्राप्त किये जा सकने वाले अधिकतम कार्य को निरूपित करता है। इसी प्रकार, $(p - p_0) dV$ पिस्टन पर किया गया नेट यांत्रिक कार्य है। वास्तव में, $T = T_0$ और $p = p_0$ के लिए हम तब तक तंत्र से कार्य ले सकते हैं और प्राप्यता को कम करते जा सकते हैं, जब तक कि यह निम्नतम नहीं हो जाती। दिए हुए परिवेश से जितना अधिकतम कार्य हम ले सकते हैं, उसका मान $A - A_{\min}$ है, यहाँ A का निम्नतम मान A_{\min} है।

हमारा अनुमान है कि अब आप अच्छी तरह समझ गए होंगे कि प्राप्यता किस प्रकार ऊष्मागतिक साम्य के व्यापक प्रतिबंध को नियंत्रित करती है। यदि आप समीकरण (6.10) को देखें तो आप यह पाएंगे कि इसमें परिवेश से संबंधित प्राचल हैं। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या हम केवल तंत्र के प्राचलों के पदों में तंत्र की साम्यावस्था बता सकते हैं ? हां हम ऐसा कर सकते हैं। और, यह उत्तर ढूंढने के लिए आइए हम कुछ विशिष्ट प्रक्रमों की कल्पना करें।

6.3.1 विशिष्ट प्रक्रमों के साम्य प्रतिबंध

क) ताप-वियुक्त, सम-आयतनिक तंत्र

जब कोई तंत्र ताप-वियुक्त (thermally isolator) होता है, तो वह अपने परिवेश के साथ ऊष्मा का आदान-प्रदान नहीं कर सकता। प्रायः इसका तापमान परिवेश के तापमान से भिन्न होगा, यानि $T \neq T_0$. अतः समीकरण (6.11) का पहला पद शून्य हो, इसके लिए यह आवश्यक है कि $dS = 0$ हो। भौतिक दृष्टि से इसका अर्थ यह है कि तंत्र की एन्ट्रॉपी अधिकतम है। क्या यह निम्नतम नहीं

आपको प्राप्यता और गिब्स विभव को एक ही नहीं मान लेना चाहिए, हालांकि देखने पर गणितीय रूप में दोनों एक जैसे लगते हैं।

हो सकती। इसका कारण यह है कि एन्ट्रॉपी का निम्नतम मान शून्य है और यह केवल परम शून्य पर ही संभव है। समीकरण (6.11) का दूसरा पद शून्य हो, इसके लिए यह आवश्यक है कि $p = p_0$ हो। ऐसी स्थिति में समीकरण (6.10) से पता चलता है कि

$$dA = dU = 0$$

अतः ताप वियुक्त सम-आयतनिक तंत्र के ऊष्मागतिक साम्य के उपयुक्त प्रतिबंधों को हम निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0 \quad (6.12)$$

ख) ताप-वियुक्त, समदाबी तंत्र

समीकरण (6.11) को पुनः देखिए। इस समीकरण का पहला पद शून्य हो, इसके लिए यह आवश्यक है कि $dS = 0$ हो। क्योंकि आयतन में परिवर्तन हो सकता है, इसलिए किसी भी अत्यणु उत्क्रमणीय परिवर्तन में समीकरण (6.11) के दूसरे पद को शून्य करने के लिए यह आवश्यक है कि $p = p_0$ हो, अर्थात् $dp = 0$ ।

अब हम समीकरण (6.10) को इस रूप में लिख सकते हैं :

$$dA = dU + p dV = dU + d(pV) = 0$$

क्योंकि p अचर है।

अतः ताप-वियुक्त समदाबी तंत्र के लिए हम देखते हैं कि

$$d(U + pV) = dH = 0$$

अर्थात् अचर p और S पर अत्यणु उत्क्रमणीय परिवर्तनों के लिए तंत्र की साम्यावस्था को एन्थैल्पी नियंत्रित करती है। सरंध डाट (porous plug) प्रयोग इस तंत्र का एक सुपरिचित उदाहरण है। इस विषय में आप इकाई 8 विस्तार से पढ़ेंगे।

हम ताप-वियुक्त समदाबी तंत्र के ऊष्मागतिक साम्य के उपयुक्त प्रतिबंधों को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$dS = 0, \quad dp = 0, \quad dH = 0 \quad (6.13)$$

ग) ऊष्मा-चालक सम-आयतनिक तंत्र

यदि कोई ऊष्मा चालक तंत्र अपने परिवेश के साथ ऊष्मा का आदान-प्रदान करता है तो इसकी एन्ट्रॉपी में परिवर्तन हो सकता है और किसी अत्यणु उत्क्रमणीय परिवर्तन के लिए समीकरण (6.11) का पहला पद केवल $T = T_0$ अर्थात् $dT = 0$ के लिए हो सकता है।

क्योंकि $dV = 0$ है, इसलिए दूसरा पद सदैव शून्य होगा चाहे $p = p_0$ क्यों न हो। ऐसी स्थिति में समीकरण (6.10) यह रूप ले लेता है :

$$dA = dU - T dS = dU - d(TS) = 0$$

क्योंकि T अचर है। अतः अचर आयतन और अचर तापमान पर समीकरण (6.10) निम्नलिखित परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$d(U - TS) = dF = 0$$

अर्थात् अचर T और अचर V पर होने वाले परिवर्तनों के लिए तंत्र की साम्य अवस्था को हेल्महोल्ट्स विभव नियंत्रित करती है। इस संबंध को एक अन्य दृष्टि से भी देखा जा सकता है। dF और dU में TdS का अंतर है, जो कि तंत्र की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन होने के कारण अप्राप्य ऊर्जा (non-available energy) है। इसीलिए तंत्र से प्राप्त की जाने वाली ऊर्जा सदैव उसकी आंतरिक ऊर्जा से कम होती है। इसलिए F को मुक्त ऊर्जा भी कहा जाता है।

V और T के अचर मानों के लिए ऊष्मागतिक साम्य के उपयुक्त प्रतिबंध ये हैं :

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0 \quad (6.14)$$

घ) ताप-बालक समवाही तंत्र

उपर्युक्त स्थिति (ग) की तरह यहां भी $dT = 0$ होना चाहिए। इसी प्रकार, स्थिति (ख) में दिए गए तर्क के अनुसार साम्यावस्था के लिए $p = p_0$ या $dp = 0$ अपेक्षित है। अतः समीकरण (6.10) का परिष्कृत रूप यह हो जाता है :

$$dA = dU - T dS + p dV = dU - d(TS) + d(pV) = 0$$

क्योंकि T और p अचर हैं। इस संबंध को हम ऐसे भी लिख सकते हैं :

$$d(U - TS + pV) = dG = 0$$

अर्थात् अचर p और T पर, ऊष्मागतिक साम्य में गिब्स विभव अचर रहता है। हेल्महोल्ट्स विभव की तरह T और p अचर रहने पर किसी तंत्र द्वारा निष्पादित अधिकतम कार्य एन्वैल्पी परिवर्तन और अप्राप्य ऊर्जा के अंतर के बराबर होता है। (अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में प्राप्य ऊर्जा इससे भी कम होगी।) ऊष्मीय ऊर्जा की अप्राप्यता का संबंध ऊष्मा की यादृच्छिक प्रकृति (random nature) से है। ऐसे तंत्र के ऊष्मागतिक साम्य के लिए उपयुक्त प्रतिबंध ये हैं :

$$dT = 0, \quad dp = 0, \quad dG = 0 \quad (6.15)$$

अतः ऊष्मागतिक साम्य का निम्नलिखित चार प्रतिबंधों का समुच्चय है :

$$\begin{array}{lll} dS = 0, & dV = 0, & dU = 0 \\ dS = 0, & dp = 0, & dH = 0 \\ dT = 0, & dV = 0, & dF = 0 \\ dT = 0, & dp = 0, & dG = 0 \end{array} \quad (6.16)$$

आप देखेंगे कि प्रत्येक विभव अपने प्राकृतिक चर समुच्चय के साथ है। वैसे प्रतिबंधों के ये चार समुच्चय समतुल्य हैं क्योंकि इनसे एक ही जैसे भौतिक परिणाम प्राप्त होते हैं। अतः यह सुविधा पर निर्भर करता है कि हम किस विशेष समुच्चय का उपयोग करते हैं। उदाहरण के लिए, यदि एक तंत्र को अचर ताप और अचर दाब पर रखा जाए तो हमारा स्पष्ट विकल्प गिब्स विभव को न्यूनतम करना होगा, क्योंकि इसके संगत प्रतिबंधों की पूर्ति स्वतः हो जाती है।

समीकरण (6.8) और किसी भी विभव की आधारभूत परिभाषा के संदर्भ में समीकरण (6.16) से हम प्रतिबंधों की प्रकृति को आसानी से पहचान जाते हैं। उदाहरण के लिए, आइए हम तीसरे प्रतिबंध पर विचार करें। F निम्नलिखित समीकरण से परिभाषित होता है :

$$F = U - TS$$

सामान्यतः F में अत्यणु परिवर्तन को निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dF = dU - S dT - T dS = dU - S dT - T_0 dS \quad (\because T = T_0)$$

इस परिणाम को समीकरण (6.10) में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह समता प्राप्त होती है :

$$dA = dF + S dT + p_0 dV$$

इससे हमें पता चलता है कि T और V के दिए हुए मानों में यदि F का मान निम्नतम हो तो A भी निम्नतम होगा। यदि F और V दिए हुए हों तो A कैसे निम्नतम होगा? यह केवल T के निम्नतम मान के लिए ही हो सकता है।

इस प्रकार किसी तंत्र के ऊष्मागतिक साम्य के लिए कुल बारह प्रतिबंध हो सकते हैं। इन्हें सारणी 6.1 में दिया गया है।

	चर		साम्य प्रतिबंध
प्रायः इस्तेमाल किए जाने वाले	U	V	$S \rightarrow$ अधिकतम
	T	P	$G \rightarrow$ निम्नतम
	T	V	$F \rightarrow$ निम्नतम
	S	V	$U \rightarrow$ निम्नतम
कभी-कभी इस्तेमाल किया जाने वाले	S	P	$H \rightarrow$ निम्नतम
	U	S	$V \rightarrow$ निम्नतम
	H	S	$P \rightarrow$ अधिकतम
	H	P	$S \rightarrow$ अधिकतम
	F	T	$V \rightarrow$ निम्नतम
	F	V	$T \rightarrow$ निम्नतम
	G	T	$p \rightarrow$ अधिकतम
	G	P	$T \rightarrow$ निम्नतम

ये सभी प्रतिबंध एन्ट्रॉपी वृद्धि नियम की पुष्टि करते हैं। और ये सभी प्रतिबंध इस नियम का अनुप्रयोग दी गई स्थिति में करने की सरलतम विधि को निरूपित करते हैं।

अगले भाग को पढ़ने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 3

मान लीजिए कि एक फ्लास्क में रासायनिक अभिकारक हैं और इसे वायुमंडलीय दाब पर गर्म किया जाता है ! किसी तापमान पर अभिक्रिया (reaction) शुरू हो जाती है। इस परिवर्तन को कौन सी विभव नियंत्रित करेगी ? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

अब आप ऊष्मागतिक विभवों (F, G, H और U) के बारे में पढ़ चुके हैं और इनका अनुप्रयोग अनेक ऊष्मागतिक संबंध प्राप्त करने के लिए कर सकते हैं। इसे हम मैक्सवेल प्रतिबंध प्राप्त करके प्रदर्शित करेंगे। आगे के अध्ययन में आप यह देखेंगे कि इन संबंधों की उपयोगिता इस बात से है कि ये प्रायः असंबंधित लगने वाली राशियों के बीच संबंध दर्शाते हैं। मैक्सवेल संबंधों की वास्तविक सुंदरता इस बात में है कि ये ऊष्मागतिक विश्लेषण को सरल कर देते हैं।

6.4 मैक्सवेल संबंध

आप इस पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 3 में यथातथ अवकलों (exact differentials) के बारे में पढ़ चुके हैं। अब हम इस संकल्पना का उपयोग मैक्सवेल संबंध प्राप्त करने के लिए करेंगे। भाग 3.7 से आपको याद होगा कि दो चरों वाले फलन

$$Z = Z(x, y)$$

के यथातथ अवकल को निम्न रूप में लिख सकते हैं:

$$dZ = M dx + N dy$$

जहां $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y$ और $N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x$ हैं।

अतः x को अचर रख कर y के सापेक्ष M की परिवर्तन दर होती है।

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}$$

इसी प्रकार, x के सापेक्ष N की परिवर्तन दर को इसी प्रकार लिख सकते हैं :

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$$

हम जानते हैं कि अवकलन क्रम अवस्था फलन के मान को प्रभावित नहीं करता। इसलिए

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$$

अतः

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

संक्षेप में हम कह सकते हैं कि

यदि

$$dZ = M dx + N dy \quad (6.17a)$$

एक यथातथ अवकल है जिसमें Z, M और N, x और y के फलन हैं तो

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (6.17b)$$

आप ऊष्मागतिक विभवों से मैक्सवेल संबंध प्राप्त करने के लिए समीकरण (6.17a) और समीकरण (6.17b) को इस्तेमाल कर सकते हैं। आप U, H, F और G में से किसी एक विभव को p, V और T में से किन्हीं दो का फलन मान सकते हैं।

समीकरण (6.2a) की तुलना समीकरण (6.17a) से कीजिए। आप देखेंगे कि ये समीकरण समानयन हैं। यदि आप Z और U, M और T, N और $-p, S$ और x तथा V और y का अभिनिर्धारण करें तो ये समीकरण सर्वसम लगेंगे। इसका अर्थ यह है कि U, T और p अब S और V के फलन हैं। अतः समीकरण (6.17b) से आप लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

समीकरण (6.2b), (6.2c) और (6.2d) के उपयोग और उपर्युक्त चरणों को क्रमशः लागू करने पर आपको तीन और संबंध प्राप्त होंगे। इन चार संबंधों को मैक्सवेल संबंध कहा जाता है और ये क्रमशः U, H, F और G से प्राप्त होते हैं।

इन संबंधों को निम्नलिखित गणितीय
अंशक से प्राप्त किया जा सकता है :

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

जहाँ x और y (S, V), (S, p), (T, V)
और (T, p) आदि युग्म हो सकते हैं।

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (6.18a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (6.18b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.18c)$$

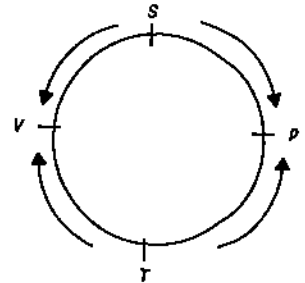
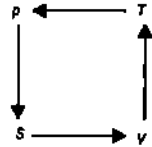
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.18d)$$

इन संबंधों से आप देखेंगे कि

- i) आंशिक अवकलजों में मौजूद चरों के वज्रगुणन (cross multiplication) से सदैव $(TS) = (pV)$ का रूप प्राप्त होता है जिसकी विमा ऊर्जा की हैं।
- ii) वाम पक्ष के आंशिक अवकलज का स्वतंत्र चर दक्षिण पक्ष का अचर है और दक्षिण पक्ष का स्वतंत्र चर वाम पक्ष का अचर है। इसका विलोमतः कथन भी सत्य है।
- iii) यदि आंशिक अवकलज में T और p साथ हैं तो दोनों अवकलजों का घनात्मक चिन्ह होगा। (p घनात्मक के लिए है)

आप इन संबंधों का काफ़ी प्रयोग करेंगे और इन्हें रटने की सहज प्रवृत्ति हो सकती है। हम चाहते हैं कि आप इस आदत को छोड़ें। अब हम एक ऐसी विधि बता रहे हैं जिसमें आप स्मरणोपकारी चित्र (mnemonic diagram) द्वारा कोई सा भी मैक्सवेल संबंध प्राप्त कर सकते हैं। इसके लिए आप Special Programme on TeleVision नामक कथन को स्मरणोपकारी चित्र 6.2 पर स्थानांतरित कीजिए। आप पहले संबंध को प्राप्त करने के लिए T को संदर्भ बिंदु लें और वामावर्त बढ़ते हुए अन्य चरों को लिखें। इस प्रकार प्राप्त आरेख को गणितीय रूप में यूँ लिखा जाता है :

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

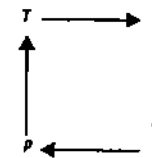


चित्र 6.2: Special Programme on TeleVision कथन के स्मरणोपकारी चित्र से मैक्सवेल संबंध प्राप्त करने की विधि

यहां ऋणात्मक चिन्ह वामावर्त गति को प्रकट करता है।

दूसरे संबंध के लिए भी आप पुनः T को संदर्भ बिंदु लेकर दक्षिणावर्त (clockwise) बढ़ते हुए अन्य चरों को लिखें। इस प्रकार प्राप्त आरेख से आप लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$



तीसरे और चौथे संबंधों को प्राप्त करने के लिए S को संदर्भ बिंदु लें और क्रमशः दक्षिणावर्त और वामावर्त दिशा में चरों को लिखें। ऊष्मागतिकी में स्मरणोपकारी चित्र नामक विडियो कार्यक्रम में आप इनके बारे में विस्तार से जानकारी प्राप्त करेंगे।

मैक्सवेल संबंधों का महत्त्व क्या है? ये संबंध जानकारी के खजाने हैं। उदाहरण के लिए, तीसरा मैक्सवेल संबंध [समीकरण (6.18c)] किसी पदार्थ की दो प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व के बारे में समझने में लाभकारी है। इसी प्रकार चौथा मैक्सवेल संबंध पानी के असंगत प्रसार (anomalous expansion) को समझने में सहायक है। क्या आपने कभी इंडिया रबर को हाथ से खींचकर अपने होठों से स्पर्श किया है? आप ऐसा करें और देखें क्या होता है? आपको गर्मी का आभास होगा। क्या आप चौथे मैक्सवेल संबंध के आधार पर इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं?

6.5 मैक्सवेल संबंधों से निगमन

अत्यणु उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान स्थानांतरित होने वाली ऊष्मा को $\delta Q = TdS$ द्वारा निरूपित कर सकते हैं। आइए अब यह देखें कि भिन्न-भिन्न भौतिक स्थितियों में मैक्सवेल संबंध ऊष्मा स्थानांतरण परिकलित करने में कैसे सहायता करते हैं? हम जो भी स्वतंत्र चर लेते हैं उसके अनुसार प्राप्त होने वाले समीकरणों को TdS समीकरण कहते हैं। आइए अब इन्हें लिखना सीखें।

6.5.1 TdS - समीकरण

हम जानते हैं कि किसी पदार्थ की एन्ट्रॉपी को T और V के एक फलन के रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

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

T और/या V में अत्यणु परिवर्तन एन्ट्रॉपी में भी परिवर्तन ला सकता है। गणितीय रूप में इसे हम इस तरह व्यक्त कर सकते हैं :

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

पूरे समीकरण को T से गुणा करने पर हम देखते हैं कि

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

आपको याद होगा कि $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = n c_V$ और $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ का मान समीकरण (6.18c) से प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न संबंध प्राप्त होता है :

$$T dS = n c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (6.19a)$$

इस समीकरण को प्रथम TdS -समीकरण कहा जाता है। इसकी उपयोगिता को समझाने के लिए हम एक उदाहरण दे रहे हैं।

उदाहरण 1

एक मोल वाण्डरवाल्स गैस का आयतन v_i से आयतन v_f तक उत्क्रमणीय समतापी प्रसार होता है। इस प्रक्रम में कितनी ऊष्मा स्थानांतरित होती है ?

हल

एक मोल के लिए

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

जहां s , c_v और v गैस की क्रमशः मोलीय एन्ट्रॉपी, अचर आयतन पर ऊष्माधारिता और मोलीय आयतन को प्रकट करते हैं।

वाण्डरवाल्स गैस निम्नलिखित अवस्था समीकरण का पालन करती है:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

इससे आप आसानी से लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

प्रथम TdS -समीकरण में इस परिणाम को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$T ds = c_v dT + RT \frac{dv}{v-b}$$

क्योंकि गैस में समतापी प्रसार होता है, इसलिए $dT = 0$ होगा। और, क्योंकि प्रक्रम उत्क्रमणीय है, इसलिए स्थानांतरित ऊष्मा

$$q = RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b} = RT \ln \left[\frac{v_f - b}{v_i - b} \right]$$

$$S = S(T, p) \text{ और } S = S(p, V)$$

लेकर तथा समीकरण (6.19a) के लिए अपनाई गई विधि द्वारा दो अन्य TdS समीकरण प्राप्त कर सकते हैं :

$$TdS = nc_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (6.19b)$$

$$TdS = nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dp \quad (6.19c)$$

आप देखेंगे कि TdS समीकरणों की सहायता से हम भौतिक रूप से मापी न जा सकने वाली राशि, एन्ट्रॉपी, का ऊष्माधारिता, तापमान, दाब और आयतन जैसी राशियों से संबंध स्थापित कर सकते हैं। हाँ इन समीकरणों से उपयोगी जानकारी प्राप्त करने के लिए हमें अवस्था समीकरण का ज्ञान होना आवश्यक है। अब आप TdS समीकरणों पर एक बोध प्रश्न हल करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 4

- समीकरण (6.19b) और (6.19c) को सिद्ध कीजिए।
- यदि 0°C पर 0.015 लीटर पारे पर दाब शून्य से 1000 atm तक उत्क्रमणीय और समतापीय रूप में बढ़ाया जाए, तो समीकरण (6.19b) की सहायता से ऊष्मा स्थानांतरण ज्ञात कीजिए। पारे के लिए $\beta = 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ है और $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ । यह मान लीजिए कि प्रक्रम के दौरान V और β अचर रहते हैं।

6.5.2 ऊर्जा समीकरण

जिस तरह मैक्सवेल संबंधों की सहायता से हम ऊष्मा स्थानांतरण मालूम कर सकते हैं, ठीक उसी तरह हम यह भी अध्ययन कर सकते हैं कि आंतरिक ऊर्जा में आयतन, तापमान या दाब के साथ किस प्रकार परिवर्तन होता है? इस प्रकार प्राप्त संबंधों को **ऊर्जा समीकरण** कहते हैं। प्रथम ऊर्जा समीकरण प्राप्त करने के लिए हम समीकरण (6.2a) को dV से भाग देते हैं। ऐसा करने पर आप देखेंगे कि

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p$$

आप U, S और p को T और V का फलन मान सकते हैं। यदि T को अचर रखा जाए तो उपर्युक्त समीकरण के अवकलजों को आंशिक अवकलज माना जा सकता है और आप लिख सकते हैं कि

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

समीकरण (6.18c) का इस्तेमाल करने पर हमें निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (6.20a)$$

इस परिणाम को **प्रथम ऊर्जा समीकरण** कहते हैं। इसकी उपयोगिता समझाने के लिए हम यहां एक उदाहरण दे रहे हैं। एक आदर्श गैस के लिए हम जानते हैं कि

$$p = \frac{nRT}{V} \text{ और } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

इसे समीकरण (6.20a) में प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि प्रथम ऊर्जा समीकरण के अनुसार आयतन के सापेक्ष आंतरिक ऊर्जा अचर रहती है :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

जिससे यह पता चलता है कि एक आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा उसके आयतन पर निर्भर नहीं करती। सामान्यतः U, T और V दोनों का ही फलन होता है। नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करने पर आप इसे भली-भांति समझ जाएंगे।

बोध प्रश्न 5

समीकरण (6.20a) का उपयोग करके दिखाइए कि एक मोल वाण्डरवाल्स गैस के लिए $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$

समीकरण (6.2a) को dp से भाग देकर उपर्युक्त विधि द्वारा आंतरिक ऊर्जा की दाब आश्रितता प्राप्त की जा सकती है। इस परिणाम को **द्वितीय ऊर्जा समीकरण** कहा जाता है

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (6.20b)$$

ऊष्माधारिता समीकरण प्राप्त करने से पहले हम चाहेंगे कि आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 6

समीकरण (6.20b) को सिद्ध करें।

इकाई 4 में आप गैस की ऊष्माधारिताओं के अंतर को परिकल्पित करना सीख चुके हैं। वहां हमने व्यापक परिणाम के बारे में भी बताया था। अब हम इसे मैक्सवेल संबंधों की सहायता से सिद्ध करेंगे।

6.5.3 ऊष्माधारिता समीकरण : ऊष्माधारिताओं का अंतर

ऊष्माधारिता समीकरण प्राप्त करने के लिए हम S को T और V का फलन मानते हैं :

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

अतः

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

पूरे समीकरण को dT से भाग देने और समीकरण (6.18c) इस्तेमाल करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

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

अचर दाब पर हम इस परिणाम को इस रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

पूरे समीकरण को T से गुणा करने और यह जानने पर कि $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ और

$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ हैं, हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p = C_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

या

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.21a)$$

पिछले खंड की इकाई 1 में आप सिद्ध कर चुके हैं कि

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

इस परिणाम को समीकरण (6.21a) में प्रतिस्थापित करने पर हमें अभीष्ट व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (6.21b)$$

ऊष्माधारिताओं के अंतर का यह व्यापक व्यंजक है। इसमें $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$ कभी भी ऋणात्मक नहीं हो सकता, क्योंकि यह एक पूर्ण वर्ग है। गैसों के लिए $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ सदा ऋणात्मक होता है। अतः $T \rightarrow 0$ के लिए $C_p - C_v \rightarrow 0$, अर्थात् $C_p \rightarrow C_v$ । इससे यह पता चलता है कि परम शून्य पर दोनों ऊष्माधारिताएं बराबर हो जायेंगी। प्रेक्षणों से प्राप्त परिणामों से हमारे इस अनुमान की पुष्टि हो जाती है और $T \rightarrow 0$ के लिए ऊष्माधारिताएं एक दूसरे से संलीन हो जाती हैं।

द्रवों और ठोसों के लिए $(\partial V/\partial T)_p$ अपेक्षाकृत कम होता है। यह इनकी असंपीड्यता (incompressibility) के कारण होता है। अतः C_p और C_v में अंतर बहुत कम हो जाता है। और, जब $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$, जैसा कि पानी के त्रिक बिंदु (triple point) पर होता है, तब $C_p \rightarrow C_v$ ।

अब आप ऊष्माधारिताओं पर आधारित एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 7

समीकरण (6.21) का उपयोग करके यह दिखाइए कि

- i) आदर्श गैस के लिए $C_p - C_v = nR$
- ii) सामान्य ठोस या तरल के लिए $C_p - C_v = TV\beta^2 E_T$

जहां β समदाबी आयतन प्रसारिता है और E_T समताप प्रत्यास्थता है।

6.6 सारांश

- जब किसी तंत्र से केवल दाब के प्रभाव में कार्य लिया जा सकता है तो हम चार ऊष्मागतिक विभवों का समुच्चय परिभाषित कर सकते हैं: आंतरिक ऊर्जा U ; एन्थैल्पी $H = U + pV$; हेल्महोल्ट्स फलन $F = U - TS$; गिब्स फलन $G = U - TS + pV$
- ऊष्मागतिक विभवों में अत्यणु परिवर्तनों को हम निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dU = T dS - p dV, \quad dH = T dS + V dp$$

$$dF = -S dT - p dV, \quad dG = -S dT + V dp$$

- तंत्र की प्राप्यता

$$A = U + p_0 - T_0 S$$

होती है।

- किसी तंत्र की ऊष्मागतिक साम्यावस्था का व्यापक प्रतिबंध निम्नलिखित है :

$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS = 0$$

- ऊष्मागतिक साम्य को निम्नलिखित प्रतिबंध समुच्चय नियंत्रित करता है:

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0$$

$$dS = 0, dp = 0, dH = 0$$

$$dT = 0, dV = 0, dF = 0$$

$$dT = 0, dp = 0, dG = 0$$

- मैक्सवेल के चार संबंध ये हैं:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

- TdS -समीकरण एन्ट्रॉपी परिवर्तन का तापमान, आयतन या दाब-परिवर्तन के साथ संबंध स्थापित करते हैं :

$$T dS = n c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$T dS = n c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dV$$

$$T dS = n c_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + n c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

- ऊर्जा समीकरण आयतन और दाब के साथ अचर तापमान पर आंतरिक ऊर्जा के परिवर्तन को निर्दिष्ट करते हैं :

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

- ऊष्माधारिता समीकरण :

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = TV \beta^2 E_T$$

6.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. चुंबकीय तंत्र की आंतरिक ऊर्जा में अत्यणु परिवर्तन को इस रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$dU = T dS + VB dM$$

जहां B अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र है, और M चुंबकन की तीव्रता है। यदि $M = \frac{m'}{V}$, जहां m' चुंबकीय आघूर्ण है तो आप लिख सकते हैं कि

$$dU = T dS + B dm'$$

इस समीकरण से चुंबकीय तंत्र के लिए

क) समीकरण (6.18) के संगत चार मैक्सवेल संबंध तथा

ख) द्वितीय TdS -समीकरण लिखिए

2. एक गैस निम्नलिखित समीकरण का पालन करती है :

$$p(v-b) = RT$$

जिसमें b अचर है। सिद्ध कीजिए कि

- क) U केवल T का एक फलन है
 ख) γ अचर है
 ग) इस गैस के लिए रुद्धोष्म प्रक्रम में $p(v-b)^\gamma$ अचर होता है।

6.8 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. $F = U - TS$

F में अत्यणु परिवर्तन को निम्न रूप में व्यक्त कर सकते हैं:

$$dF = dU - T dS - S dT$$

समीकरण (6.2a) से हम जानते हैं कि

$$dU = T dS - p dV$$

या

$$dU - T dS = -p dV$$

$$\therefore dF = -S dT - p dV$$

जो समीकरण (6.2c) है।

इसी प्रकार

$$G = U - TS + pV = F + pV$$

$$\therefore dG = dF + p dV + V dp = -S dT - p dV + p dV + V dp$$

या

$$dG = -S dT + V dp$$

जो समीकरण (6.2d) है।

2.क)(i) समीकरण (6.2b) से हम यह जानते हैं कि

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

यदि द्रव्यमान नियत हो, तो ठोस की अपेक्षा गैस का आयतन अधिक होता है। अतः अचर एन्ट्रॉपी पर p के साथ H की वृद्धि ठोस की अपेक्षा गैस के लिए अधिक होती है।

(ii) समीकरण (6.2d) से हम जानते हैं कि

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

उपर्युक्त कारणों से हम यह कह सकते हैं कि अचर तापमान पर द्रव या ठोस की अपेक्षा गैस के लिए p के साथ G में अधिक तेजी से वृद्धि होती है।

ख) समीकरण (6.2c) से हम यह जानते हैं कि

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

F का मान प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि

$$p = - \left[\frac{\partial}{\partial V} (U - TS) \right]_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

इस संबंध से पता चलता है कि दाब में दो पदों का योगदान है: आयतन के साथ आंतरिक ऊर्जा और एन्ट्रॉपी परिवर्तन। पहला पद ठोसों में अधिक महत्वपूर्ण होता है जबकि रबर जैसे प्रत्यास्थ बहुलकों (polymers) में दूसरा पद अधिक प्रभावी होता है।

यदि किसी तंत्र की ऊर्जा अचर रहे तो आयतन के साथ इसकी एन्ट्रॉपी परिवर्तन से भी दाब का मान बदल सकता है। ठीक यही अचर तापमान पर एक आदर्श गैस में होता है।

ग) हम जानते हैं कि $G = H - TS$ और $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$.

इस व्यंजक को निम्न रूप में भी लिख सकते हैं

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$= T^2 \left[\frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} \right] = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p$$

लेकिन $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_p = -\frac{1}{T^2}$.

$$\therefore H = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p$$

3. $G = U - TS + pV$

$$\therefore dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$T = T_0$ और $p = p_0$ लेकर हम लिख सकते हैं कि

$$dG = dU - T_0 dS - SdT + p_0 dV + Vdp$$

या

$$dU + p_0 dV - T_0 dS = dG + SdT - Vdp$$

या $dA = dG + SdT - Vdp$

क्योंकि T और p दिए हुए हैं, इसलिए $dT = 0 = dp$

अतः $dA = dG$

और A निम्नतम हो, इसके लिए आवश्यक है कि G भी निम्नतम हो।

4.क) $S = S(T, p)$

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

इस समीकरण को T से गुणा कर समीकरण (6.18d) के इस्तेमाल से हम लिख सकते हैं कि

$$T dS = n c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

जो समीकरण (6.19b) के सर्वसम है।

इसके बाद हम एन्ट्रॉपी को p और V का फलन लेते हैं :

$$S = S(p, V)$$

$$\therefore dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$$

तथा

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$$

इसे आप यूँ भी लिख सकते हैं :

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$\text{या } T dS = n c_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

जो समीकरण (6.19) के समानयन है।

ख) क्योंकि प्रक्रम उत्क्रमणीय और समतापी है, इसलिए (6.19b) से हमें यह प्राप्त होता है :

$$\delta Q = T dS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -TV \beta dp$$

इसका समाकलन करने पर आप देखेंगे कि

$$Q = -\int TV \beta dp = -T \int V \beta dp \quad (\because T \text{ is a constant.})$$

क्योंकि प्रक्रम के दौरान V और β अचर हैं, इसलिए

$$Q = -TV \beta \int dp = -TV \beta (p_f - p_i)$$

यहां p_i और p_f क्रमशः प्रारंभिक और अंतिम दाब हैं। हम जानते हैं कि

$$T = (0 + 273) \text{ K} = 273 \text{ K}, V = 0.015 \text{ लीटर}, \beta = 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1},$$

$$p_f = 1000 \text{ atm} \text{ तथा } p_i = 0 \text{ atm}$$

इन आंकड़ों को उपर्युक्त व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि

$$Q = -(273 \text{ K}) \times (0.015 \text{ litre}) \times (178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}) \times (1000 \text{ atm}) \\ = -0.729 \text{ litre atm}$$

$$1 \text{ litre} = 10^{-3} \text{ m}^3, \text{ and } 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\therefore Q = -0.729 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ Nm}$$

$$= -72.9 \text{ J}$$

$$= -\frac{72.9 \text{ J}}{4.2 \text{ J cal}^{-1}}$$

$$= -17.4 \text{ cal}$$

कृष्णात्मक चिन्ह से यह पता चलता है कि इस प्रक्रम के दौरान ऊष्मा तंत्र से बाहर प्रवाहित होती है।

5. एक मोल वाण्डरवाल्स गैस के लिए अवस्था समीकरण को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

अतः

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{v-b}$$

समीकरण (6.16a) से हमें यह प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

जहां $u = \frac{U}{m}$ तथा $v = \frac{V}{m}$ हैं।

p और $(\partial p / \partial T)_v$ के मान प्रतिस्थापित करने पर हमें अभीष्ट व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2}$$

$$= \frac{a}{v^2}$$

$$6. \quad dU = T dS - p dV$$

दोनों पक्षों को dp से भाग देकर हम अचर T के लिए लिख सकते हैं कि

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

समीकरण (6.14a) का उपयोग करने पर हम लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

एक आदर्श गैस के लिए

$$pV = nRT$$

$$\text{या } V = \frac{nRT}{p} \text{ और } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \text{ तथा } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p} - p \frac{nRT}{p^2} = 0$$

अतः U दाब पर निर्भर नहीं करता।

$$7. \quad (i) \text{ एक आदर्श गैस के लिए, } pV = nRT$$

$$\text{अतः } V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\text{और } p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

अब समीकरण (6.21a) से हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{nR}{V}\right) \left(\frac{nR}{p}\right) = \frac{(nR)^2}{(pV/T)} = \frac{(nR)^2}{nR} = nR$$

$$(ii) \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = \beta^2 V^2$$

और

$$E_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{E_T}{V}$$

अब समीकरण (6.21b) से हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= -T(\beta^2 V^2) \left(-\frac{E_T}{V}\right) \\ &= TV\beta^2 E_T \end{aligned}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1.क) हम जानते हैं कि

$$dU = T dS + B dm'$$

यदि हम इस समीकरण की तुलना समीकरण (6.2a) से करें तो हम देखेंगे कि इसमें p के स्थान पर B और V के स्थान पर $-m'$ है। इसे ध्यान में रखकर हम चुंबकीय तंत्र के लिए समीकरण (6.2) के अनुरूप निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं :

$$dU = T dS + B dm'$$

$$dH = T dS - m' dB$$

$$dF = -S dT + B dm'$$

$$dG = -S dT - m' dB$$

अब प्रतिबंध (6.13) को इस्तेमाल करके हम निम्नलिखित चार मैक्सवेल संबंध प्राप्त कर सकते हैं :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m'}\right)_S = \left(\frac{\partial B}{\partial S}\right)_{m'}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial m'}{\partial S}\right)_B$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m'}\right)_T = -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{m'}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m'}{\partial T}\right)_B$$

ख) p के स्थान पर B और V के स्थान पर m' लेकर भी हम TdS समीकरण प्राप्त कर सकते हैं ।
अतः समीकरण (6.19b) से हमें यह प्राप्त होता है :

$$T dS = C_B dT + T \left(\frac{\partial m'}{\partial T}\right)_B dB$$

2. (i) $p(v-b) = RT$

$$\therefore p = \frac{RT}{v-b} \text{ और}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

समीकरण (6.20a) से हम लिख सकते हैं कि

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{RT}{v-b} - p = 0$$

इसलिए u केवल T का ही फलन है ।

(ii) समीकरण (6.21a) से हम जानते हैं कि

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

तथा

$$v-b = \frac{RT}{p} \therefore \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

अतः $c_p - c_v = T \left(\frac{R}{v-b}\right) \frac{R}{p} = R = a$ जो एक अचर है । पर हम जानते हैं कि c_v भी

एक अचर होगा । अतः $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ भी एक अचर है ।

iii) समीकरण (6.19 a,b) से हम लिख सकते हैं कि

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

और

$$T ds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए $TdS = 0$

ऊष्मागतिक के द्वितीय और
तृतीय नियम

$$\therefore c_v dT = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \text{ और } c_p dT = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\text{या } c_v dT = -\frac{RT}{v-b} dv \text{ और } c_p dT = \frac{RT}{p} dp$$

अतः

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{RT}{p} dp}{-\frac{RT}{v-b} dv} = -\frac{v-b}{p} \frac{dp}{dv}$$

6.9 शब्दावली

अत्यन्तु	: infinitesimal
ऊष्मागतिक	: thermodynamic potential
ऊष्माधारिता	: heat capacity
ताप-वियुक्त	: thermally isolated
परम शून्य	: absolute zero
प्राप्यता	: availability
मुक्त ऊर्जा	: free energy

इकाई 7 प्रावस्था संक्रमण

इकाई की रूपरेखा

- 7.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 7.2 प्रावस्था साम्य
 - प्रावस्थाओं के मध्य माध्य प्रतिबंध
 - प्रावस्था आरेख
- 7.3 प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण
 - गुप्त उष्मा समीकरण
- 7.4 उच्च कोटि प्रावस्था संक्रमण
- 7.5 गिब्ज प्रावस्था नियम
- 7.6 सारांश
- 7.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 7.8 शब्दावली

7.1 प्रस्तावना

हमारे आस-पास द्रव्य तीन प्रावस्थाओं—ठोस, तरल और गैस—में पाया जाता है। हमारे पर्यावरण में ऐसे अनेक पदार्थ हैं जिनके तापमान और / या दाब में परिवर्तन किया जा सकता है। बर्फ के पिघलने से पानी का बनना और पानी के वाष्पन से भाप का बनना प्रावस्था संक्रमण (phase transitions) के जाने माने उदाहरण हैं। ठोस से तरल में परिवर्तन होने पर पदार्थ के विरूपण बल (deforming force) सहन शक्ति में असंतत परिवर्तन होता है। तरल से गैस प्रावस्था संक्रमण होने पर घनत्व में असंतत परिवर्तन होता है। कुछ प्रावस्था संक्रमणों में विद्युत चालकता में असंतत परिवर्तन होता है। इसके कुछ अति महत्त्वपूर्ण उदाहरण सामान्य चालक से अतिचालक (superconductor) संक्रमण, जिसमें पदार्थ द्वारा-प्रवाह में प्रतिरोध उत्पन्न नहीं करता, और गैस से प्लाज्मा जो कि द्रव्य की चौथी अवस्था है, संक्रमण हैं। कुछ अन्य प्रावस्था संक्रमणों में चुंबकत्व (अनुचुंबकत्व से लोह चुंबकत्व) और श्यानता / उष्माधारिता (सामान्य हीलियम से अतितरल (superfluid) हिलियम में) परिवर्तन होता है। अतः हम कह सकते हैं कि प्रावस्था संक्रमण में सदैव किसी न किसी भौतिक गुणधर्म में यकायक परिवर्तन होता है।

अब आप यह जानना चाह सकते हैं : क्या प्रावस्था-संक्रमण का कोई महत्त्व है ? पहली बात तो यह है कि ये प्रायः हमारे परिवेश में देखे जाते हैं। और साथ ही अनेक प्रावस्था-संक्रमण प्रौद्योगिक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण और भौतिक दृष्टि से रोचक होते हैं। हाल ही में 35K - 120 K के उच्च तापमान अतिचालन प्रावस्था संक्रमण का शोध सूचना, प्रौद्योगिकी, कंप्यूटर, अंतरिक्ष, उपग्रह आदि, भूतल परिवहन और इलेक्ट्रॉनिकी क्षेत्रों में अति महत्त्वपूर्ण है। इसलिए हमारे लिए प्रावस्था संक्रमण की भौतिकी के बारे में जानना आवश्यक है। इस इकाई में आपको इसके विषय में अध्ययन करने का अवसर मिलेगा।

यदि आप कभी जाड़े के मौसम में मनाली और दार्जीलिंग जैसे हिल स्टेशनों पर गए हैं तो आपने बर्फ से ढकी चोटियों के पास बादलों का जमाव अवश्य देखा होगा। यह ठोस और वाष्प प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व को प्रकट करता है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं कि इस सह-अस्तित्व (co-existence) को कौन-कौन से प्राचल निर्धारित करते हैं ? ऐसा क्यों और कैसे होता है ? ऐसे सभी प्रश्नों के उत्तर आप भाग 7.2 में सीखेंगे। प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण का समीकरण भाग 7.3 में दिया गया है। भाग 7.4 में उच्च कोटि प्रावस्था संक्रमणों पर चर्चा की गई है। इस अध्ययन में आप पिछली इकाई के ज्ञान का उपयोग करेंगे। इसलिए यह आवश्यक है कि इस इकाई का अध्ययन करने से पहले आप पिछली इकाई को अच्छी तरह समझ लें। यदि हमारी रूचि के तंत्र में एक से अधिक रासायनिक पदार्थ हैं और प्रत्येक घटक का अस्तित्व अनेक प्रावस्थाओं में हो सकता है तो इनके सह-अस्तित्व को गिब्ज प्रावस्था नियम निर्धारित करता है। इसके अनुप्रयोग की चर्चा हमने भाग 7.5 में की है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

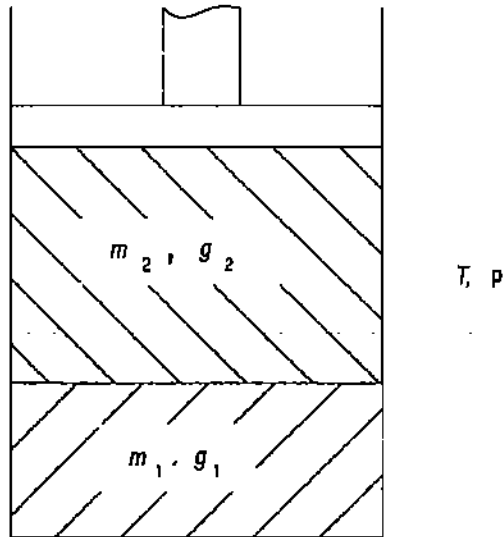
- प्रावस्था साम्य परिभाषित कर सकेंगे
- प्रावस्था साम्य निर्धारित करने वाले प्रतिबंध लागू कर सकेंगे
- गुप्त ऊष्मा समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकेंगे और उन्हें विभिन्न तंत्रों पर लागू कर सकेंगे
- गुप्त ऊष्मा समीकरणों पर आधारित संख्यात्मक प्रश्न हल कर सकेंगे, तथा
- एक और दो घटकीय तंत्रों पर गिब्स प्रावस्था नियम का अनुप्रयोग कर सकेंगे।

7.2 प्रावस्था साम्य

हम सभी जानते हैं कि जाड़े के मौसम (आर्द्र अवस्था) की तुलना में गर्मी के मौसम (शुष्क अवस्था) में कपड़े जल्दी सूखते हैं। वर्षा के मौसम में कपड़ों को सूखने में सबसे अधिक समय लगता है। भौतिक दृष्टि से देखें तो जब सापेक्ष आर्द्रता (relative humidity) 100% होती है, तब द्रव प्रावस्था से वाष्प प्रावस्था में कोई रूपांतरण नहीं होता। यह द्रव प्रावस्था और वाष्प प्रावस्था के सह-अस्तित्व को प्रकट करता है। ठोस और द्रव प्रावस्था का सह-अस्तित्व जमे झील में देखने को मिलता है, जबकि ठोस और वाष्प प्रावस्थाओं का सह-अस्तित्व हिमालय की बर्फ से ढकी चोटियों के पास होता है। आइए अब प्रावस्था के सह-अस्तित्व के प्रतिबंध की जानकारी प्राप्त करें।

7.2.1 प्रावस्थाओं के मध्य साम्य प्रतिबंध

जब किसी तंत्र में एक से अधिक प्रावस्थाएं होती हैं तो प्रत्येक प्रावस्था को एक स्वतन्त्र तंत्र माना जा सकता है। ऐसी स्थिति में पूरे तंत्र के ऊष्मागतिक प्राचलों को घटक प्रावस्थाओं के प्राचलों से प्राप्त



चित्र 7.1: एक-घटकीय तंत्र

किया जाता है। यदि प्रावस्थाओं के मध्य अनोन्यक्रिया ऊष्मा प्रवाह या कार्य निष्पादन तक ही सीमित हो तो पूरे तंत्र के लिए ऊष्मागतिकी से कोई नया परिणाम प्राप्त नहीं होगा। फिर भी यदि प्रावस्थाओं के बीच द्रव्यमान अभिगमन (transport) या रचकों के बीच रासायनिक अभिक्रिया जैसे प्रक्रम तंत्र में हों तो (भाग 6.3 में प्राप्त) ऊष्मागतिक साम्य प्रतिबंधों से नए परिणाम प्राप्त होते हैं। सरलता के लिए, हम ऐसे समांग एक घटकीय तंत्र की कल्पना करते हैं जिसकी एक से अधिक प्रावस्थाएं हो सकती हैं। अपनी सुगमता के लिए हम केवल ऐसे तंत्र के लिए परिणाम प्राप्त करेंगे जो केवल दाब के प्रभाव में कार्य करता है।

एक समान दाब और तापमान पर दो प्रावस्थाओं वाले एक घटकीय तंत्र की कल्पना कीजिए (चित्र 7.1) यह तंत्र वाष्प के संपर्क में द्रव (पानी) या द्रव (पानी) के संपर्क में ठोस (बर्फ) भी हो सकता है । हम अंतरापृष्ठ पर सभी संभव प्रभावों की उपेक्षा करेंगे । समीकरण (6.2 c) से आपको याद होगा कि अचर T और p ऊष्मागतिक साम्य को गिब्स विभव नियंत्रित करता है :

$$G = \text{constant}$$

या $dG = 0$

यदि इन प्रावस्थाओं में द्रव्यमान m_1 और m_2 हैं तथा इनके विशिष्ट गिब्स फलन g_1 और g_2 हैं तो

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2 \quad (7.1)$$

जहां $G, p, T, m_1,$ और m_2 का फलन हैं । (इसके विपरीत, g_1 और g_2 केवल p और T के फलन हैं) क्योंकि p और T अचर हैं, इसलिए साम्य प्रतिबंध को इस रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$dG = g_1 dm_1 + g_2 dm_2 = 0 \quad (7.2)$$

ध्यान रहे कि हम एक संवृत तंत्र पर विचार कर रहे हैं जिसमें द्रव्यमान संरक्षित रहता है । अर्थात्

$$m_1 + m_2 = \text{constant}$$

या

$$dm_1 + dm_2 = 0$$

जिससे यह अर्थ निकलता है कि

$$dm_2 = -dm_1 \quad (7.3)$$

अतः समीकरण (7.2) से हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$g_1 dm_1 - g_2 dm_1 = 0$$

या

$$g_1 = g_2 \quad (7.4)$$

अर्थात् जब किसी पदार्थ की दो प्रावस्थाएं साम्यावस्था में हैं, तो उनकी विशिष्ट गिब्स विभव बराबर होते हैं । इस तर्क को आप दो से अधिक प्रावस्थाओं वाले तंत्र के लिए सहज व्यापीकृत कर सकते हैं । आपको याद होगा कि समीकरण (7.4) में दिया गया प्रतिबंध अचर तापमान और दाब वाले तंत्र के लिए प्राप्त किया था। वास्तविकता तो यह है कि यह बाह्य प्रतिबंधों पर निर्भर नहीं करता । नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करके आप इसे स्वयं अच्छी तरह से समझ सकते हैं ।

बोध प्रश्न 1

सिद्ध कीजिए कि समीकरण (7.4) अचर आयतन और अचर तापमान पर एक तंत्र के प्रावस्था साम्य को नियंत्रित करता है ।

(संकेत : ऐसे तंत्र के लिए साम्य प्रतिबंध $dF = 0$ होता है और कुल द्रव्यमान अचर है, यानि $m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2$ अचर रहता है, जहां ν_1 और ν_2 प्रावस्थाओं के विशिष्ट आयतन प्रति एकक द्रव्यमान आयतन हैं ।

अब आप पदार्थों की अलग-अलग प्रावस्थाओं के मध्य स्थायी ऊष्मागतिक साम्य के प्रतिबंध जानते हैं, इसलिए आइए अब प्रावस्था आरेख (phase diagram) खींचना सीखें ।

7.2.2 प्रावस्था आरेख

अब आप सभी पदार्थों के लिए जानते हैं कि जिस तापमान पर प्रावस्था संक्रमण होता है वह केवल दाब पर निर्भर करता है । दाब और तापमान, जिन पर किसी विशेष पदार्थ का प्रावस्था परिवर्तन (ठोस → द्रव → गैस) होता है, के मध्य आरेख को प्रावस्था आरेख कहते हैं । एक सामान्य पदार्थ की ठोस, द्रव और गैसीय प्रावस्थाओं का प्रावस्था आरेख चित्र 7.2 में दिया गया है । इस आरेख की प्रत्येक रेखा दो प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व के लिए p और T के बीच अद्वितीय संबंध को निरूपित करती है । सभी तीन प्रावस्थाओं का सह-अस्तित्व उस बिंदु पर होता है जिस पर ये रेखाएं

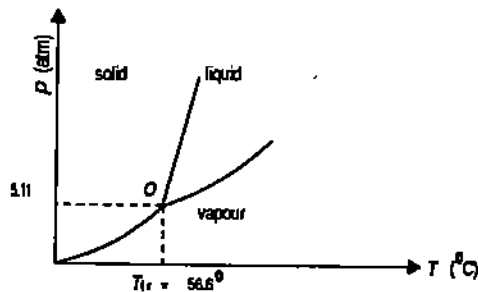


Fig. 7.2: CO₂ का प्रावस्था आरेख

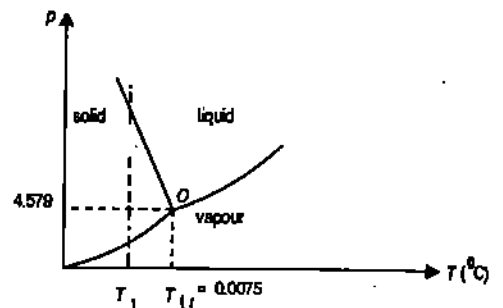


Fig. 7.3: पानी का प्रावस्था आरेख

प्रतिच्छेदित होती हैं। इस अद्वितीय बिंदु को त्रिक बिंदु (triple point) कहा जाता है। कुछ पदार्थों के त्रिक बिंदुओं को परिभाषित करने वाले दाब और तापमान सारणी 7.1 में दिए गए हैं।

सारणी 7.1: कुछ पदार्थों के त्रिक बिंदु दाब और तापमान

पदार्थ	प्रावस्था	त्रिक बिंदु	
		दाब	तापमान(°C)
पानी	बर्फ, जल, वाष्प	4.579 atm	0.0075
गंधक	विषमलंबाक्ष, एकनताक्ष, वाष्प	0.01 mm	95.5
	एकनताक्ष, द्रव, वाष्प	0.025 mm	120
	विषमलंबाक्ष, एकनताक्ष, द्रव	1290 mm	151
CO ₂	ठोस, द्रव और गैसीय CO ₂	5.11 mm	-56.6

इससे आप यह निष्कर्ष न निकालें कि जो पदार्थ अलग-अलग प्रावस्थाओं में पाया जा सकता है, उसके लिए हम त्रिक बिंदु परिभाषित कर सकते हैं क्योंकि यह बात सदा सत्य नहीं होती। क्या आप कोई ऐसा पदार्थ बता सकते हैं जो कि अलग-अलग प्रावस्थाओं में तो रह सकता हो पर उसका कोई त्रिक बिंदु न हो? खंड 4 में आप यह देखेंगे कि हीलियम तीन अलग-अलग प्रावस्थाओं में मिलती है। परन्तु इसका कोई त्रिक बिंदु नहीं होता। इसका कारण यह है कि ठोस प्रावस्था लगभग 25 atm दाब पर प्राप्त होता है।

चित्र 7.2 को पुनः देखिए। आप देखेंगे कि :

1. अधिक दाब पर सघन प्रावस्था प्राप्त होने की संभावना बढ़ जाती है। भौतिक दृष्टि से इससे यह अर्थ निकलता है कि अधिकांश पदार्थों के गलनांकों (melting point) और क्वथनांकों (boiling point) के मानों में दाब के साथ वृद्धि होती है। यही कारण है कि प्रेसर कुकर में खाना जल्दी पकता है और अधिक ऊंची पहाड़ की चोटियों पर अच्छी गर्म चाय बनाना भी कठिन होता है।
2. ठोस-गैसीय, ठोस-द्रव और द्रव-गैसीय प्रावस्थाओं को विभाजित करने वाली रेखाओं की प्रवृत्ति ऊपर की ओर दाएं तरफ जाने की होती है।
3. यदि आप इस आरेख की तुलना पानी के प्रावस्था आरेख से करें, जिसे चित्र 7.3 में दिखाया गया है, तो आप पाएंगे कि पानी के संबंध में ठोस-द्रव परिसीमा की प्रवणता ऋणात्मक होती है। इसका अभिप्राय है कि जमने पर पानी फैलता है और दाब बढ़ने पर बर्फ पिघल जाती है। यही कारण है कि अन्य ठोसों की अपेक्षा दाब लगाने पर बर्फ फिसलनी हो जाती है, और उस पर स्केटिंग की जा सकती है।
4. आप देखेंगे कि गैसीय प्रावस्था और द्रव प्रावस्था को अलग करने वाली रेखा अनिश्चित रूप से नहीं बढ़ती। वास्तव में, T_c और p_c द्वारा परिभाषित क्रांतिक बिंदु (critical point) के बाद किसी भी पदार्थ की गैसीय और द्रव्य प्रावस्थाओं में कोई स्पष्ट भेद नहीं रहता। इससे यह

अर्थ निकलता है कि घनत्व में कोई परिवर्तन नहीं होता, अर्थात् कोई प्रावस्था परिवर्तन नहीं होता।

गलन, वाष्पन और ऊर्ध्वपातन (sublimation) सुपरिचित प्रावस्था-संक्रमण हैं। ये एक विशेष तापमान पर असंतत एन्ट्रॉपी और आयतन के परिवर्तनों से अभिलक्षित होते हैं और इन्हें हम प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण कहते हैं। आइए अब इनके बारे में विस्तृत जानकारी प्राप्त करें।

7.3 प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण

आप जानते हैं कि 0°C पर 1 g बर्फ को पिघलाने के लिए आपको 80 कैलोरी ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इससे यह पता चलता है कि एन्ट्रॉपी में असंतत परिवर्तन होता है। और, आप यह भी जानते हैं कि बर्फ और पानी के विशिष्ट आयतन अलग-अलग होते हैं। अर्थात् हमें आयतन में भी असंतत परिवर्तन देखने को मिलता है। इस प्रकार का परिवर्तन अचर p और T पर अभिलक्षित प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण का एक उदाहरण है। गणितीय रूप में दो या दो से अधिक प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व प्रतिबंधों को गिब्स विभव नियंत्रित करता है। एक घटकीय तंत्र के लिए, जिसकी दो प्रावस्थाएं हो सकती हैं, आप समीकरण (6.2d) से विशिष्ट गिब्स विभव $g = \frac{G}{m}$, जहां m किसी एक प्रावस्था का द्रव्यमान है, को इस रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dg = -s dT + v dp \quad (7.5)$$

जहाँ $s = \frac{S}{m}$ और $v = \frac{V}{m}$ क्रमशः विशिष्ट एन्ट्रॉपी और विशिष्ट आयतन हैं।

इन्हे हम g के प्रथम कोटि अवकलजों के रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad \text{और} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$$

चित्र 7.4 प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण के लिए तापमान के साथ G, S, V और C_p में होने वाले परिवर्तनों को दर्शाता है। इस चित्र के भाग (d) में दिखाया गया C_p का T के साथ परिवर्तन विशेष महत्त्वपूर्ण है। प्रावस्था संक्रमण के दौरान तापमान अचर बना रहता है, इसलिए $dT = 0$ । परन्तु

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \rightarrow \infty.$$

कल्पना कीजिए कि वायुमंडलीय दाब पर पानी 100°C पर उबलता है और इसकी दो प्रावस्थाएं - द्रव और वाष्प-साम्यावस्था में हैं। क्या आप बता सकते हैं कि यदि दाब कम कर दिया जाए तो क्वथनांक पर क्या प्रभाव पड़ेगा? या क्या हम उस दाब का अनुमान लगा सकते हैं जिस पर क्वथनांक को कम या अधिक किया जा सकता है? इन प्रश्नों के उत्तर प्राप्त करने के लिए हमें यह समझ लेना चाहिए कि जब दो प्रावस्थाओं का सह-अस्तित्व साम्य में हो, तब तापमान और दाब के परिवर्तन एक दूसरे से किस प्रकार संबंधित होते हैं। यह सूचना क्लासियस-क्लैपेरोन गुप्त ऊष्मा समीकरण में निहित है। आइए अब हम इस समीकरण को प्राप्त करना सीखें।

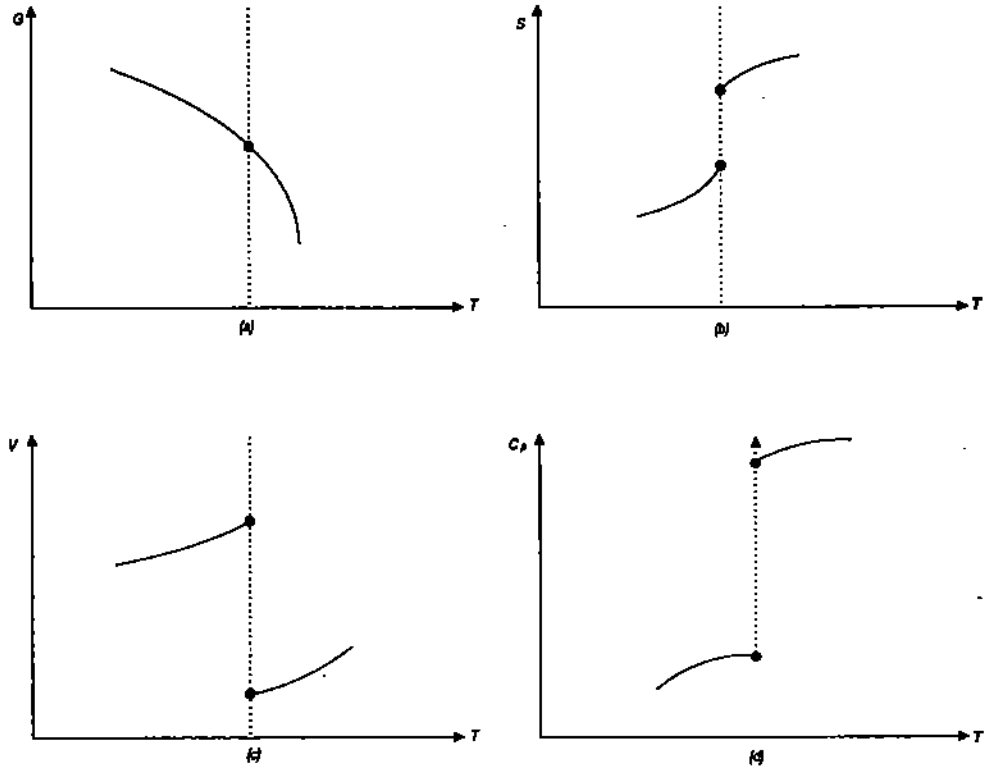
7.3.1 गुप्त ऊष्मा समीकरण

आप जानते हैं कि सामान्यतः किसी भी पदार्थ का ऊष्मागतिक व्यवहार स्वतंत्र ऊष्मागतिक चरों पर निर्भर करता है। यहाँ स्वतंत्र चरों के रूप में आप दाब और तापमान ले सकते हैं। लेकिन जब पानी अपने वाष्प के साथ साम्य में होता है तो दाब वाष्प दाब के बराबर होता है और यह तापमान का एक अद्वितीय फलन हो जाता है। इसका अर्थ यह हुआ कि ऐसी स्थिति में दाब और तापमान स्वतंत्र नहीं रहते। यदि दाब को वाष्प दाब से अधिक कर दिया जाए तो वाष्प द्रवित हो जाएगा। और यदि दाब को साम्य मान से कम कर दिया जाये, तो द्रव विसृत होने लगेगा। Δp और ΔT में संबंध स्थापित करने के लिए हम इस तथ्य का इस्तेमाल करते हैं कि सह-अस्तित्व के लिए दो प्रावस्थाओं के गिब्स विभव या रासायनिक विभव बराबर होंगे :

$$g_1 = g_2$$

(7.6)

ऊष्मागतिकी के द्वितीय और तृतीय नियम



चित्र 7.4: (a) गिब्स फलन (b) एन्ट्रॉपी, (c) आयतन और (d) C_p का तापमान के साथ प्रथम कोटि प्रावस्था संक्रमण के आरेख

यदि हम तापमान और दाब को क्रमशः ΔT और Δp से परिवर्तित करें तो विशिष्ट गिब्स विभवों में भी संगत परिवर्तन होगा। पर, इन प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व के लिए यह आवश्यक है कि

$$g_1 + \Delta g_1 = g_2 + \Delta g_2 \quad (7.7)$$

हो। समीकरण (7.6) और (7.7) को संयोजित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\Delta g_1 = \Delta g_2$$

अर्थात् जब प्रावस्थाएं साम्य में होती हैं तब प्रथम प्रावस्था रासायनिक विभव में परिवर्तन द्वितीय प्रावस्था रासायनिक विभव में परिवर्तन के बराबर होता है।

समीकरण (7.5) से Δg_1 और Δg_2 के मानों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$v_1 \Delta p - s_1 \Delta T = v_2 \Delta p - s_2 \Delta T$$

या

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

जहाँ Δs और Δv एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था में जाने पर क्रमशः विशिष्ट एन्ट्रॉपी और विशिष्ट आयतन में परिवर्तनों को प्रकट करते हैं। यदि प्रावस्था 1 से प्रावस्था 2 में परिवर्तन होने पर (अवशोषित) विशिष्ट गुप्त ऊष्मा / हो तो हम लिख सकते हैं कि

$$s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$$

और स्थायी साम्य के लिए दाब और तापमान के परिवर्तनों में निम्नलिखित व्यंजक संबंध बताता है :

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)} = \frac{l}{T \Delta v} \quad (7.8)$$

यह प्रथम गुप्त ऊष्मा समीकरण या क्लासियस-क्लैपेरॉन समीकरण है। यह हमें दो प्रावस्थाओं के साम्य में रहने के लिए तापमान के साथ दाब परिवर्तन दर का बोध कराता है। यह उन सभी प्रावस्था संक्रमणों को नियंत्रित करता है जिनमें संक्रमण पर एन्ट्रॉपी और आयतन असंतता दर्शाते हैं। ज्यामिति की भाषा में, समीकरण (7.8), p - T आरेख पर द्रव और गैसीय प्रावस्थाओं के मध्य साम्य रेखा की प्रवणता को व्यक्त करता है। जब कोई द्रव उबलता है, v_1 और v_2 क्रमशः पानी और वाष्प के विशिष्ट आयतनों को प्रकट करते हैं। अपने अनुभव से हम यह जानते हैं कि v_2 सदैव v_1 से अधिक होता है। अतः $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ घनात्मक होता है, अर्थात् दाब में वृद्धि होने पर पानी का क्वथनांक भी बढ़ जाता है। इससे यह बात स्पष्ट हो जाती है कि प्रेसर कुकर रसोई में एक अधिक उपयोगी बर्तन क्यों है और पर्वतारोहियों को अधिक ऊंचाईयों पर खाना पकाना क्यों कठिन होता है। इसी प्रकार, आप यह दिखा सकते हैं कि दाब में वृद्धि होने पर गलनांक कम हो जाता है और बर्फ पर स्केटिंग करना संभव हो पाता है।

आइए अब हम क्लासियस-क्लैपेरॉन समीकरण पर आधारित एक प्रश्न हल करें।

उदाहरण 1

100°C तापमान और वायुमंडलीय दाब (760 mm of Hg) पर जल वाष्प का विशिष्ट आयतन 1671 cm³ g⁻¹ है। 99°C पर पानी का वाष्प दाब क्या होगा? $l = 540 \text{ cal g}^{-1}$

$\rho(\text{Hg}) = 13.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ और $g = 9.8 \text{ ms}^{-2}$ हैं।

हल

समीकरण (7.8) से हम जानते हैं कि

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$$

या

$$\Delta p = \frac{l \Delta T}{T(v_2 - v_1)} \quad (i)$$

यहाँ $\Delta T = -1^\circ\text{C} = -1\text{K}$, $T = (100 + 273) \text{K} = 373\text{K}$, $v_2 = 1671 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ और

$v_1 = 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ हैं। अतः $v_2 - v_1 = 1670 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 1670 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ और

$l = 540 \text{ cal g}^{-1} = 540 \times 4.2 \text{ J g}^{-1}$ हैं।

इन मानों को (i) में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{(540 \times 4.2 \text{ J g}^{-1}) \times (-1\text{K})}{(373\text{K}) \times (1670 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1})} \\ &= -3.6 \times 10^3 \text{ Nm}^{-2} \quad (\because \text{J} = \text{Nm}) \end{aligned}$$

अब हमें इसके समतुल्य Hg के स्तंभ की लंबाई ज्ञात करनी है। $\rho(\text{Hg})$ और g के मानों से हमें यह लंबाई सहज प्राप्त हो जाती है :

$$\begin{aligned} L &= -\frac{3.6 \times 10^3 \text{ Nm}^{-2}}{(13.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.8 \text{ ms}^{-2})} \\ &= -0.027\text{m} = -27\text{mm of Hg} \end{aligned}$$

अतः अभीष्ट वाष्प दाब = 733 mm of Hg.

आगे बढ़ने से पहले हम यह चाहेंगे कि आप बोध प्रश्न 2 हल करें।

बोध प्रश्न 2

- क) सिद्ध कीजिए कि दाब में वृद्धि होने पर पानी का गलनांक कम हो जाता है।
ख) नेपथेलीन का गलनांक 80°C है। पिघलने पर इसके विशिष्ट आयतन में $0.146 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ की वृद्धि होती है। यदि संलयन गुप्त ऊष्मा 35.6 cal g^{-1} हो तो प्रति वायुमंडलीय दाब गलनांक परिवर्तन दर ज्ञात कीजिए।

7.4 उच्च कोटि प्रावस्था संक्रमण

पिछले भाग में आपने प्रथम कोटि संक्रमणों के बारे में अध्ययन किया। ये संक्रमण एन्ट्रॉपी और आयतन के असंतत परिवर्तनों से अभिलक्षित होते हैं जो कि गिब्स विभव के प्रथम कोटि अवकलज हैं। अब आप यह जानना चाहेंगे: क्या यह संभव है कि संक्रमण तापमान पर एन्ट्रॉपी और आयतन संतत हों? ऐसा उच्च कोटि प्रावस्था संक्रमणों में निश्चित ही होता है। इन्हें गिब्स विभव के द्वितीय कोटि अवकलजों के असंतत परिवर्तनों से परिभाषित किया जाता है। कहने का अर्थ यह है कि ऊष्माधारिता, संपीड्यता (compressibility) और समदाबी आयतन प्रसार गुणांक में परिमित परिवर्तन होते हैं।

ऐसे संक्रमणों के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण हैं : (i) द्रव हीलियम में अतितरल (superfluid) संक्रमण और (ii) अतिचालन संक्रमण (superconducting transition). आप खंड 4 में अतितरलता के बारे में विस्तार से अध्ययन करेंगे। अतिचालन संक्रमण अनेक धातुओं और उनकी मिश्रधातुओं (alloys) में विशेष रूप से निम्न तापमानों (25K) पर होता है। अतिचालन अवस्था शून्य वैद्युत प्रतिरोध और परिपूर्ण प्रतिचुंबकत्व (diamagnetism) से अभिलक्षित होता है

अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या हम उच्च कोटि संक्रमणों के लिए भी क्लासियस-क्लैपेरॉन समीकरण का प्रयोग कर सकते हैं? यदि आप ऐसा करेंगे तो आपको एक अर्निधाय परिणाम प्राप्त होगा। क्या आप इसका कारण जानते हैं? ऐसा हर और अंश दोनों का शून्य होना है। ऐरनफेस्ट ने इस प्रक्रम का विस्तार से अध्ययन किया। उसके अनुसार द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमणों के लिए हमें संक्रमण तापमान पर विशिष्ट गिब्स विभवों की समता के स्थान पर विशिष्ट एन्ट्रॉपियों या विशिष्ट आयतनों की समता का उपयोग करना चाहिए। अतः हम मान लेते हैं कि तापमान T और दाब p पर दो प्रावस्थाओं की विशिष्ट एन्ट्रॉपियां समान हैं :

$$s_1 = s_2 \quad (7.9)$$

यदि तापमान को $T + \Delta T$ और दाब को $p + \Delta p$ किया जाता है तो मान लीजिए कि एन्ट्रॉपियों में परिवर्तन Δs_1 और Δs_2 होता है। तब प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व के लिए

$$s_1 + \Delta s_1 = s_2 + \Delta s_2 \quad (7.10)$$

या

$$\Delta s_1 = \Delta s_2$$

प्राप्त होता है। पर, क्योंकि s, T और p का फलन है, इसलिए आप लिख सकते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta s &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \Delta p \\ &= \frac{c_p}{T} \Delta T - \nu \beta \Delta p \end{aligned} \quad (7.11)$$

जहां c_p अचर दाब पर ऊष्माधारिता है और β समदाबी आयतन प्रसारिता है।

क्योंकि दोनों प्रावस्थाओं में विशिष्ट आयतन समान रहता है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{c_{p_1}}{T} \Delta T - \nu \beta_1 \Delta p = \frac{c_{p_2}}{T} \Delta T - \nu \beta_2 \Delta p$$

या

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{c_{p_2} - c_{p_1}}{T \nu (\beta_2 - \beta_1)} \quad (7.12a)$$

इसे **ऐरनफेस्ट समीकरण** कहा जाता है। यह द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमण के दौरान तापमान पर दाब की निर्भरता को व्यक्त करता है।

क्योंकि द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमण में विशिष्ट आयतनों की समता भी अभिलक्षित होती है, इसलिए आप $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ को परिभाषित करने वाला एक अन्य ऐरनफेस्ट समीकरण भी लिख सकते हैं।

यदि आप प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व के लिए आवश्यक प्रतिबंध

$$v_1 = v_2$$

लेकर ऊपर बताए गए चरणों को क्रमबद्ध अपनायें तो आपको निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होगा :

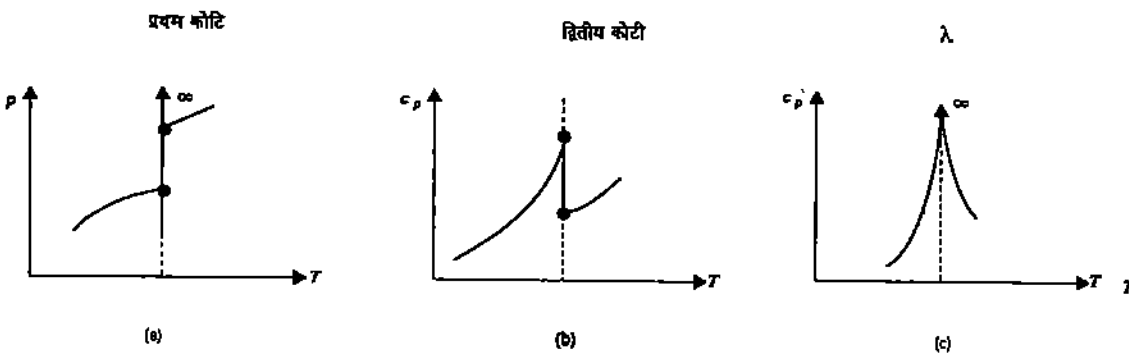
$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T_2} - \kappa_{T_1}} \quad (7.12b)$$

जहां $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ समतापी संपीड्यता है।

एक अन्य रोचक उच्च कोटि प्रावस्था संक्रमण और भी है। इसे **लेम्डा संक्रमण (lambda transition)** कहते हैं। इसके निम्नलिखित अभिलक्षण हैं :

- (i) T, p और G अचर रहते हैं
- (ii) S और $V(U, H$ तथा F भी) अचर होते हैं
- (iii) c_p और k_T अनंत होते हैं।

अब आप चित्र 7.5 देखिए। इसमें प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि और लेम्डा संक्रमणों के लिए T के



चित्र 7.5। प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि एवं λ -संक्रमणों के लिए ऊष्माधारिता के आरेख

साथ c_p के आरेख दिए गए हैं। क्या आप बता सकते हैं कि कौन सा ग्राफ किस प्रकार के संक्रमण को निरूपित करता है? चित्र 7.5 (c) का ग्राफ ग्रीक अक्षर लेम्डा (λ) से मिलता जुलता है। (यही कारण है कि इस संक्रमण को लेम्डा संक्रमण कहा जाता है।) λ -संक्रमण के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण-ये हैं :

- (i) क्यूरी बिंदु पर लोहचुंबकत्व से अनुचुंबकत्व संक्रमण और
- (ii) द्रव हीलियम में अतितरल संक्रमण।

एक घटकीय तंत्र के संबंध में प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि और लेम्डा संक्रमणों के विस्तार से अध्ययन करने के बाद आइए हम यह पूछें : किसी बहु-घटकीय तंत्र में अनेक प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व को किस प्रकार मालूम कर सकते हैं? इन प्रश्नों के उत्तर गिब्स प्रावस्था नियम में अंतर्निहित हैं। हम इस संबंध को केवल लिखेंगे। लेकिन विशिष्ट तंत्रों में इसके अनुप्रयोगों के बारे में विस्तार से चर्चा करेंगे।

7.5 गिब्स प्रावस्था नियम

हम यह मानते हैं कि बहु-घटकीय तंत्र की विभिन्न प्रावस्थाओं के मध्य साम्य को केवल तापमान, दाब और सांद्रण प्रभावित करते हैं न कि गुरुत्व, वैद्युत या चुंबकीय क्षेत्र जैसे बाह्य कारक। ऐसे तंत्र की स्वातंत्र्य कोटि (degrees of freedom) F , घटक C तथा प्रावस्था p में निम्नलिखित संबंध है

$$F = C - P + 2$$

या

$$F + P = C + 2 \quad (7.13)$$

इस नियम को समझने के लिए आइए पहले हम पानी के त्रिक बिंदु के अस्तित्व पर विचार करें।
जैसा कि आप जानते हैं, यह बिंदु बर्फ, पानी और वाष्प के सह-अस्तित्व को प्रदर्शित करता है। यहाँ
 $C = 1$ है क्योंकि बर्फ, पानी और वाष्प का संयोजन एक ही है और $P = 3$ अतः

$F = 1 - 3 + 2 = 0$ अर्थात्, यहाँ कोई भी स्वातंत्र्य कोटि नहीं है। इससे यह अर्थ निकलता है कि
पानी के त्रिक बिंदु पर तापमान और दाब के मान अचर हैं। और, जैसा कि हम भाग 7.3 में पढ़
चुके हैं, इस तंत्र का अस्तित्व तीन से अधिक प्रावस्थाओं में हो भी नहीं सकता।

किसी निकाय की स्वातंत्र्य कोटियों
की संख्या उन स्वतंत्र चरों की संख्या
के बराबर होती है जो निकाय के
संपूर्ण विवरण के लिए आवश्यक होते
हैं, जैसे तापमान, दाब, सांद्रण, आदि
। दूसरे शब्दों में, ये उन चरों की
संख्या के बराबर हैं जिन्हें निकाय की
अवस्था को बदले बिना परिवर्तित
किया जा सकता

आइए अब एक और उदाहरण लें जिसके तीन भाग हैं। यहाँ हम केवल दो भागों पर चर्चा करेंगे।
तीसरा भाग एक बोध प्रश्न के रूप में आपको हल करने के लिए छोड़ा है।

- पानी के एक बीकर पर एक बेलजार रखा हुआ है। जार की हवा, जल-वाष्प से संतृप्त हो
जाती है। यहाँ $C = 2$ (H_2O और हवा), $P = 2$ (पानी और हवा-वाष्प मिश्रण)। अतः
 $F = 2$ । इसका अर्थ यह है कि तंत्र को प्रभावित किए बिना हम दो चरों में परिवर्तन कर
सकते हैं। ये चर तापमान और दाब हो सकते हैं। बेलजार को एक पंप से जोड़कर दाब में
परिवर्तन किया जा सकता है।
- यदि (i) में हवा वायुमंडलीय दाब पर है, और पानी में ऐल्कोहॉल मिलाया गया है तब
 $C = 3$ (H_2O , ऐल्कोहॉल और हवा), $P = 2$ (पानी-ऐल्कोहॉल मिश्रण, और वायु-वाष्प
मिश्रण)। अतः $F = 3$ । चर तापमान, दाब और पानी में ऐल्कोहॉल का सांद्रण हो सकते हैं।

बोध प्रश्न 3

माल लीजिए कि उपर्युक्त उदाहरण के भाग (ii) में कुछ बर्फ, पानी और ऐल्कोहॉल के मिश्रण के
साथ साम्य में है। F ज्ञात कीजिए और बताइये कि संभव चर क्या हो सकते हैं ?

अब हम इस इकाई में दी गई पाठ्य सामग्री का संक्षिप्त विवरण दे रहे हैं।

7.6 सारांश

- दो प्रावस्थाओं के मध्य साम्य निम्नलिखित प्रतिबंध नियंत्रित करता है :

$$g_1 = g_2$$

- प्रथम और द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमण के अभिलक्षण निम्न सारणी में दिए गए हैं :

कोटि	असांतत्व			
	g के अवकल में		संगत प्रायोगिक राशियों में	
प्रथम	s	v	s	v
द्वितीय	$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \end{array} \right\}$		c_p	β κ

- प्रथम कोटि प्रावस्था समीकरण के लिए तापमान के साथ दाब विचरण को नियंत्रित करने वाला
समीकरण यह है :

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$$

- द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमण में प्रावस्थाओं के सह-अस्तित्व को निम्नलिखित समीकरण नियंत्रित करते हैं

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{c_{p2} - c_{p1}}{T v (\beta_2 - \beta_1)}$$

और

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}}$$

- जब विभिन्न प्रावस्थाओं के मध्य साम्य पर गुप्तवीय, चुंबकीय या वैद्युत क्षेत्रों की बजाय तापमान, दाब और सांद्रण का प्रभाव होता है तब तंत्र की स्वातंत्र्य कोटि F , घटक C तथा प्रावस्था P के मध्य संबंध को गिब्स प्रावस्था नियम कहते हैं :

$$F = C - P + 2$$

7.7 अंत में कुछ प्रश्न

- आप जानते हैं कि द्वितीय कोटि प्रावस्था संक्रमण में एक विशेष तापमान और दाब पर $s_1 = s_2$ और $v_1 = v_2$ होते हैं, जहाँ 1 और 2 क्रमशः प्रारंभिक और अंतिम प्रावस्थाओं को प्रकट करते हैं। सिद्ध कीजिए कि ऐसे संक्रमण के लिए

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{c_{p2} - c_{p1}}{T v (\beta_2 - \beta_1)} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}}$$

जहाँ $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ और $v_1 = v_2 = v$ हैं।

- बेलजार के नीचे रखे एक बीकर में बर्फ और पानी साम्य में हैं। किसी युक्ति से इसमें लवण धीरे-धीरे मिलाया जाता है। (जार में हवा वायुमंडलीय दाब पर है।) F परिकलित कीजिए और संभव चर मालूम कीजिए जबकि
 - सभी लवण घुल जाता है
 - कुछ लवण बिना घुले रह जाता है।

7.8 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

$$1. \quad m_1 v_1 + m_2 v_2 = \text{अचर}$$

$$d(m_1 v_1 + m_2 v_2) = 0$$

$$\text{या} \quad m_1 dv_1 + m_2 dv_2 + v_1 dm_1 + v_2 dm_2 = 0 \quad (i)$$

क्योंकि

$$F = m_1 f_1 + m_2 f_2$$

और यदि साम्य प्रतिबंध $dF = 0$ है तो आप लिख सकते हैं कि

$$m_1 df_1 + m_2 df_2 + f_1 dm_1 + f_2 dm_2 = 0 \quad (ii)$$

अब (i) को p से गुणा करके (ii) में जोड़ने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$(f_1 + p v_1) dm_1 + (f_2 + p v_2) dm_2 + m_1 (df_1 + p dv_1) + m_2 (df_2 + p dv_2) = 0$$

हम जानते हैं कि

$$df = -s dT - p dv$$

और उत्क्रमणीय समतापी परिवर्तन के लिए

$$df + p dv = -s dT = 0$$

अतः

$$df_1 + p dv_1 = df_2 + p dv_2 = 0$$

इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$(f_1 + p v_1) dm_1 + (f_2 + p v_2) dm_2 = 0$$

अर्थात्

$$g_1 dm_1 + g_2 dm_2 = 0 \quad (f + p v = g)$$

$$\text{पर } dm_1 = dm_2 \neq 0 \Rightarrow g_1 - g_2 = 0$$

2. क) आप जानते हैं कि बर्फ का विशिष्ट आयतन पानी के विशिष्ट आयतन से अधिक होता है। इसलिए जब बर्फ पिघलती है, तो $v_2 < v_1$, अर्थात् $v_2 - v_1$ ऋणात्मक होता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ भी ऋणात्मक है। अतः जब दाब में वृद्धि होती है (Δp धनात्मक है) तब ΔT ऋणात्मक होता है, अर्थात्, गलनांक कम हो जाता है।

$$\text{ख) } l = 35.6 \text{ cal g}^{-1} = 35.6 \times 4.2 \text{ J g}^{-1}, T = (80 + 273) \text{ K} = 353 \text{ K}$$

$$v_2 - v_1 = 0.146 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} = 0.146 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}, \Delta p = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

अतः

$$\Delta T = \frac{T \Delta p (v_2 - v_1)}{l} = \frac{(353 \text{ K}) \times (10^5 \text{ Nm}^{-2}) \times (0.146 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1})}{35.6 \times 4.2 \text{ J g}^{-1}}$$

$$= 0.345 \text{ K}$$

अर्थात् गलनांक में 0.345K वृद्धि प्रति वायुमंडलीय दाब होती है।

3. यहाँ $C = 3$ (H_2O , ऐल्कोहॉल और हवा), $P = 3$ (बर्फ, पानी-ऐल्कोहॉल मिश्रण और हवा-वाष्प मिश्रण), अतः $F = 2$ एक चर तो वायुमंडलीय दाब है। दूसरा चर, जो T को निर्धारित करता है, ऐल्कोहॉल सांद्रण हो सकता है। इसका यह अर्थ है कि यहाँ तापमान एक स्वतंत्र चर नहीं है।

अंत में कुछ प्रश्न

$$1. \quad v = v(p, T)$$

अतः

$$\Delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

$$\therefore \Delta v_1 = \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_T \Delta p = v_1 \beta_1 \Delta T - v_1 \kappa_1 \Delta p$$

और

$$\Delta v_2 = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_T \Delta p = v_2 \beta_2 \Delta T - v_2 \kappa_2 \Delta p$$

$$\text{परन्तु } v_1 = v_2 \text{ और } \Delta v_1 = \Delta v_2$$

$$\therefore \beta_1 \Delta T - \kappa_1 \Delta p = \beta_2 \Delta T - \kappa_2 \Delta p$$

$$\text{या } (\kappa_2 - \kappa_1) \Delta p = (\beta_2 - \beta_1) \Delta T$$

$$\therefore \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_2 - \kappa_1}$$

अब एन्ट्रॉपी को p और T का फलन लेकर हम लिख सकते हैं कि

$$s = s(p, T)$$

$$\therefore \Delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \Delta T$$

मैक्सवेल संबंध का प्रयोग करके आप यह लिख सकते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta s &= - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Delta p + \frac{c_p}{T} \Delta T \\ &= -v\beta \Delta p + \frac{c_p}{T} \Delta T \end{aligned}$$

जहाँ β आयतन प्रसार गुणांक है।

अतः

$$\Delta s_1 = -v_1 \beta_1 \Delta p + \frac{c_{p1}}{T} \Delta T$$

और

$$\Delta s_2 = -v_2 \beta_2 \Delta p + \frac{c_{p2}}{T} \Delta T$$

पर

$$\Delta s_1 = \Delta s_2 \quad \text{and} \quad v_1 = v_2 = v$$

$$\therefore v(\beta_2 - \beta_1) \Delta p = \frac{1}{T} (c_{p2} - c_{p1}) \Delta T$$

या

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{c_{p2} - c_{p1}}{Tv(\beta_2 - \beta_1)}$$

2.(i) $C = 3$ ($H_2O, NaCl$ और हवा), $P = 3$ (ठोस, $NaCl$ का द्रव घोल और वायु-वाष्प मिश्रण)

$$\therefore F = 3 - 3 + 2 = 2$$

अतः तापमान निर्धारित करने वाले चर दाब और घोल में लवण का सांद्रण हैं।

ii) पहले की तरह $C = 3$ तथा $P = 4$. अतिरिक्त प्रावस्था ठोस लवण का है। इसलिए $F = 1$. यदि हम दाब को मानें तो घोल का सांद्रण और तापमान नियत हो जाते हैं। यह बात जम रहे मिश्रण के लिए सार्थक है।

7.9 शब्दावली

अतिचालक	superconductor
अतितरल	superfluid
ऋपनांक	boiling point
गलनांक	melting point
गुप्त ऊष्मा	latent heat
त्रिक बिंदु	triple point
प्रावस्था आरेख	phase diagram
प्रावस्था संक्रमण	phase transition
प्रावस्था साम्य	phase equilibrium
स्वातंत्र्य कोटि	degree of freedom

इकाई 8 निम्न ताप उत्पादन और तृतीय नियम

इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 8.2 शीतलन की साधारण विधियाँ
- 8.3 जूल-टामसन प्रभाव
 - गैसों का द्रवण
- 8.4 रुद्धोष्म विचुंबकन
- 8.5 ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम
 - तृतीय नियम के फल
 - परम शून्य की अनुपगम्यता
- 8.6 सारांश
- 8.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.8 हल और उत्तर
- 8.9 शब्दावली

8.1 प्रस्तावना

गर्मी के मौसम में हमें ज्यादा प्यास लगती है। प्यास बुझाने के लिए हम या तो घड़े का ठंडा पानी पीते हैं या फिर पेय लेते हैं। क्या आप जानते हैं कि घड़े का पानी वाष्पन से ठंडा होता है? परन्तु इस विधि से आप पानी को बहुत अधिक ठंडा नहीं कर सकते। रेफ्रिजरेटर में आप पानी को 0°C तक ठंडा कर सकते हैं। आपने किसी खोमचे वाले को मीठे दूध और अन्य पदार्थों से भरे एक बेलनाकार पात्र को बर्फ और नमक के हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) से भरे एक बक्से में रखकर आइसक्रीम तैयार करते हुए अवश्य देखा होगा। इस व्यवस्था से वह -21°C तक तापमान प्राप्त कर लेता है। वास्तव में, शून्य से नीचे का तापमान प्राप्त करने के लिए बर्फ में विभिन्न प्रकार के लवण (NH₄Cl, NaNO₃, CaCl₂, KOH) आदि मिलाना एक बहुत पुरानी विधि है। इस विधि का उपयोग फैराडे ने Cl₂, H₂S आदि गैसों के द्रवण के लिए किया था। इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि निम्न तापमान (~1K) पर अनेक महत्वपूर्ण परिघटनाएं घटित होती हैं। इस इकाई में आप निम्न तापमान प्राप्त करने की विधियाँ सीखेंगे। विशेष रूप से हम पुनर्निवेशी शीतलन (regenerative cooling) की जूल-टामसन विधि और रुद्धोष्म विचुंबकन (adiabatic demagnetisation) विधि के बारे में विस्तार से चर्चा करेंगे। इस अध्ययन ने भौतिकी में एक नई शाखा को जन्म दिया जिसे निम्नताप भौतिकी या निम्नतापिकी (Cryogenics) कहा जाता है।

हम पहले निम्नताप प्राप्त करने की वाष्पन और रुद्धोष्म शीतलन विधियों की चर्चा करेंगे। इसके बाद हम जूल-टामसन प्रभाव की चर्चा करेंगे। इसी भाग में गैसों के द्रवीकरण के लिए उपयोग में लाई जाने वाली पुनर्निवेशी शीतलन विधि की बात करेंगे। भाग 8.4 में रुद्धोष्म विचुंबकन विधि पर चर्चा की गई है। इस चर्चा के दौरान आप देखेंगे कि हम जितना निम्न तापमान प्राप्त करना चाहेंगे उतनी ही अधिक कठिनाई होगी। इस बात को ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के रूप में अभिगृहीत किया गया है। तृतीय नियम और उसके फलों की चर्चा भाग 8.5 में की गई है।

उद्देश्य

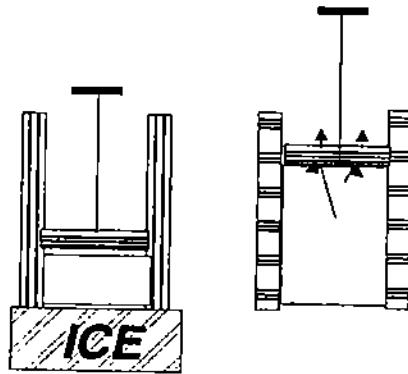
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- रुद्धोष्म शीतलन विधि की व्याख्या कर सकेंगे
- जूल - टामसन गुणांक का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- रुद्धोष्म विचुंबकन सिद्धान्त की व्याख्या कर प्रायोगिक व्यवस्था का विवरण दे सकेंगे, तथा
- ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के फलों की चर्चा कर सकेंगे।

8.2 शीतलन की साधारण विधियाँ

हमारे वातावरण का तापमान लगभग 300 K है। प्रायः हमें वस्तुओं को इस मान से कुछ कम तापमान तक ठंडा करने की आवश्यकता होती है। इसके लिए हमें उस पिंड से ऊष्मा निकालनी पड़ती है जिसे ठंडा करना होता है। यही कारण है कि आइसक्रीम बेचने वाला आइसक्रीम के बक्से के चारों ओर एक हिमकारी मिश्रण रखता है। घरेलू रेफ्रिजरेटोरों में भी उसके अंदर रखे खाद्य पदार्थों से ऊष्मा निकाली जाती है। पर ये विधियाँ वस्तुओं के तापमान को 0°C से बहुत नीचे ले जाने में सक्षम नहीं होती।

शीतलन के लिए उपयोग में लाई जाने वाली एक अन्य विधि वाष्पन (evaporation) है। यह तथ्य मिट्टी के बर्तनों में पानी ठंडा होने में प्रयुक्त होता है। इसी प्रकार, यदि आप अपने शरीर के किसी भाग पर ईयर लगायें तो उस भाग पर आप को ठंडक महसूस होगी। शीतलन का मान द्रव की प्रकृति और वाष्पन दर पर निर्भर करता है। हम (i) उच्च चाल चूषण पंप के प्रयोग, (ii) वाष्प के किसी अन्य द्रव द्वारा अवशोषित होने और (iii) प्रक्रम को निम्न दाब पर पूरा करके वाष्पन दर बढ़ा सकते हैं। यदि हम द्रव N_2 , H_2 या He को अति निम्न तापमान पर आंशिक निर्वात में रखें तो कुछ द्रव तेजी से वाष्पित होकर शेष द्रव को ठंडा करता है। कामर्लिंग-ऑनिस ने द्रव He को 0.013 mm Hg के दाब पर उबाल कर 0.82 K तापमान प्राप्त करने में सफलता प्राप्त की।



चित्र 8.1: (क) पहले गैस को सबसे ठंडी वस्तु के साथ तापीय साम्य में लाया जाता है। (ख) इसके बाद इसे ऊष्मारोधी किया जाता है और एक गतिमान पिस्टन के विरुद्ध इसे फैलने दिया जाता है। कार्य करने के दौरान गैस ठंडी हो जाती है।

रुद्धोष्म शीतलन विधि शीतलन की एक अन्य सामान्य विधि है। इसकी व्यवस्थात्मक निरूपण चित्र 8.1 में दिखाया गया है। गैस को पहले संपीडित किया जाता है। इसके बाद जहां तक संभव हो, इसे ठंडा होने दिया जाता है। तब इसे ऊष्मारोधी कर (गतिमान पिस्टन के विरुद्ध) प्रसारित होने दिया जाता है। इस प्रक्रम में वह कुछ कार्य, मान लीजिए ΔW , करती है। इकाई 4 से आपको याद होगा कि यह कार्य आंतरिक ऊर्जा में कमी लाता है जिसके कारण तापमान में कमी आ जाती है।

प्रायः ऊष्मारोधन ठीक नहीं होता। इसके कारण यह विधि बहुत सफल नहीं रहती। वैसे भी पात्रों की ऊष्मा क्षमता से बहुत अधिक होती है और गैस के फैलने के दौरान खर्च हुई अधिकांश ऊर्जा पात्र की दीवारों से होती हुई इसमें लौट आती है तथा गैस को प्रसारित करने का उद्देश्य अपूर्ण रह जाता है। अतः हमें एक ऐसे प्रसार प्रक्रम की आवश्यकता होती है जिसमें पात्र की दीवारें गैस को ऊष्मा न दे पायें। ऐसा जूल-टामसन प्रयोग में रुद्धोष्म उपरोधन करके किया जाता है। आइए अब हम इसके बारे में जानकारी प्राप्त करें।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$\delta Q = dU + \delta W$$

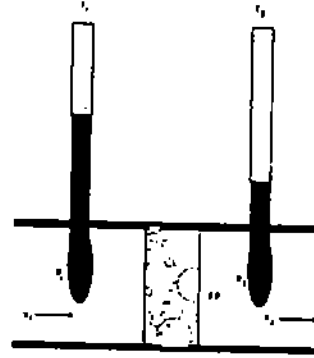
$$\text{यहां } \delta Q = 0$$

$$\therefore dU = -\delta W$$

ऋणात्मक चिन्ह यह दर्शाता है कि आंतरिक ऊर्जा में कमी आती

8.3 जूल-टामसन प्रभाव

जूल और टामसन ने अनेक प्रयोग किए जिनमें रुद्धोष्म प्रतिबन्धों में अचर उच्च दाब p_1 से अचर निम्न दाब p_2 पर एक संरंघ डाट से गैस को प्रसारित किया गया, जैसा चित्र 8.2 में दिखाया है। संरंघ पदार्थ के रूप में कॉटन वूल और सिल्क वूल का उपयोग किया जाता है। इस प्रक्रम के दौरान गैस के तापमान में परिवर्तन आ जाता है। इस प्रभाव को जूल-टामसन प्रभाव कहते हैं।



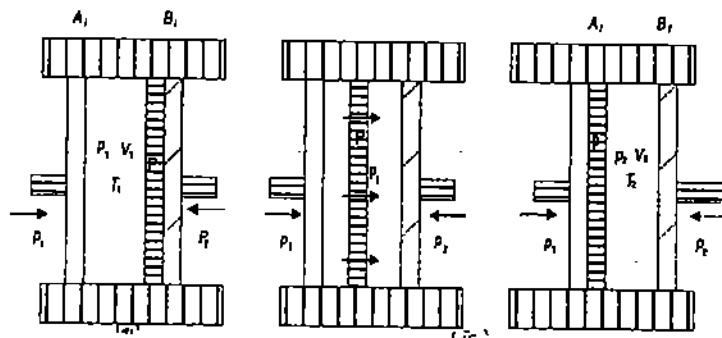
चित्र 8.2: जूल-टामसन प्रयोग के अवयव

चित्र 8.2 पुनः देखिए। उच्च और निम्न दाब वाले क्षेत्रों के मध्य विद्यमान संरंघ डाट के रंघ गैस के प्रसार के लिए अनेक संकीर्ण और लंबे द्वारों के रूप में कार्य करते हैं। इससे यह सुनिश्चित हो जाता है कि

- गैस धीरे-धीरे फैलती है (क्योंकि तेजी से फैलने से ऊर्जा क्षय हो सकता है)।
- प्रसार के कारण गैस के अणुओं की अंतरा-अणुक दूरी बढ़ जाती है।

कहने का अर्थ यह है कि रंघ गैस के प्रसार में अवरोध पैदा करते हैं। हम ऐसे प्रवाह को उपरोधी (throttling) कहते हैं। (संरंघ डाट को उपरोधी वाल्व भी कहा जाता है) क्योंकि यह प्रक्रम ताप रोधी होता है, इसलिए इसमें गैसों का रुद्धोष्म उपरोध होता है।

जूल-टामसन प्रयोग अनेक गैसों पर अलग-अलग दाब p_1 और p_2 तथा विभिन्न प्रारंभिक तापमानों (T_1) पर किया गया। इसमें अंतिम तापमान T_2 सदैव T_1 से भिन्न होता है। हम $\Delta T (= T_2 - T_1)$ को जूल-टामसन प्रभाव कहते हैं। इसे संरंघ डाट पर प्रति एकक दाब के लिए तापमान परिवर्तन के पदों में मापा जाता है: $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}$ हम μ को जूल-टामसन गुणांक कहते हैं। क्योंकि $p_2 < p_1$ इसलिए μ का चिन्ह ΔT के चिन्ह का उल्टा होता है। भौतिकी दृष्टि से इसका अर्थ यह है कि जब μ ऋणात्मक होता है, तब गैस गर्म होती है। इसका विलोम भी सत्य है।



चित्र 8.3: जूल-टामसन प्रसार के दौरान (क) प्रारंभिक साम्यावस्था
(ख) उपरोधी अंतिम साम्यावस्था का व्यवस्थात्मक निरूपण

अब अपने ज्ञान को परखने के लिए आप नीचे दिया गया बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 1

क) कोष्ठक में दिए गए शब्दों में से उपयुक्त शब्द लेकर खाली स्थान भरिए और इस तरह कथन को पूरा कीजिए।

रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में गैस उच्च दाब से निम्न दाब पर के माध्यम से प्रसारित होती है।

(अचर, तेज, संरघ्न-डाट, धीरे-धीरे)

ख) जूल-टामसन प्रयोग में पाइप की लंबाई के अनुदिश दाब विचरण दर्शाने वाला अंकित आरेख खींचिए।

ग) जूल-टामसन प्रसार उत्क्रमणीय है या अनुत्क्रमणीय? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

सिद्धांत

अब आप यह जानते हैं कि जूल-टामसन प्रभाव अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है। फिर भी हम उपरोधी प्रक्रम से पहले और बाद में ऊष्मागतिकी के नियमों का अनुप्रयोग कर सकते हैं, क्योंकि ये साम्य अवस्थाएं होती हैं। इसके लिए हम चित्र 8.3 में दिखाई गई रुद्धोष्म नलिका (छायादार) संरघ्न डाट और दो घर्षणहीन पिस्टनों सहित इसका व्यवस्थात्मक निरूपण देखते हैं।

मान लीजिए कि एक अचालक सिलिंडर में A_1 पर स्थित घर्षणहीन पिस्टन और संरघ्न डाट के बीच n मोल गैस है। इस अवस्था में गैस ऊष्मागतिक चर p_1, v_1 और T_1 हैं। मान लीजिए कि दूसरा पिस्टन B_1 पर है। अब हम A_1 पर स्थित पिस्टन को धीरे-धीरे आगे ढकेलते हैं और दूसरे पिस्टन को धीरे-धीरे पीछे खींचते हैं ताकि इन पर क्रमशः अचर दाब p_1 और p_2 रहें। इस प्रकार हम गैस को संरघ्न डाट में अचर दाब p_1 से दाब p_2 पर धीरे-धीरे प्रसारित होने देते हैं। यहां हम यह मानते हैं कि गैस की गति इतनी है कि इसके प्रवाह की गतिज ऊर्जा की उपेक्षा की जा सकती है।

पूरी गैस के उपरोधित होने पर पिस्टन क्रमशः A_2 (PP के संपर्क में) और B_2 पर आ जाते हैं। मान लीजिए कि PP और B_2 के बीच गैस का आयतन और तापमान क्रमशः v_2 और T_2 हैं। क्योंकि पिस्टन घर्षणहीन हैं और बेलन तापरोधित है, इसलिए हम प्रक्रम को स्थैतिकतय रुद्धोष्म मान सकते हैं। अतः ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से आप लिख सकते हैं कि

$$\Delta U + \Delta W = 0 \quad (8.1)$$

यहां $\Delta U = U_2 - U_1$ है तथा U_1 और U_2 प्रारंभिक और अंतिम साम्यावस्थाओं में गैस की आंतरिक ऊर्जा हैं। ΔW पिस्टन पर गैस द्वारा किया गया नेट कार्य है और इसके व्यंजक को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\begin{aligned} \Delta W &= (\text{अचर दाब } p_2 \text{ पर फैलने में गैस द्वारा किया गया कार्य}) \\ &\quad - (\text{अचर दाब } p_1 \text{ पर गैस को संपीडित करने में किया गया कार्य}) \\ &= \int p_2 dV_2 - \int p_1 dV_1 = p_2 \int dV_2 - p_1 \int dV_1 \quad (\because p_1 \text{ and } p_2) \\ &= p_2 V_2 - p_1 V_1 \end{aligned} \quad (8.2)$$

क्योंकि p_1 और p_2 अचर हैं।

ΔU और ΔW के मानों को समीकरण (8.1) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 &= 0 \\ U_1 + p_1 V_1 &= U_2 + p_2 V_2 \end{aligned} \quad (8.3)$$

और क्योंकि $H = U + pV$, इसलिए हम देखते हैं कि

$$H_1 = H_2$$

(8.4)

अर्थात् प्रारंभिक एन्थैल्पी और अंतिम एन्थैल्पी बराबर हैं तथा जूल-टामसन प्रसार समेन्थैल्पी प्रक्रम (isenthalp process) है। यहां यह बात अवश्य ध्यान में रखें कि उपरोधी प्रक्रम के दौरान गैस साम्य में नहीं होती और हम एन्थैल्पी परिभाषित नहीं कर सकते।

भाग 6.2 से आपको याद होगा कि एन्थैल्पी तापमान और दाब का फलन है तथा हम एन्थैल्पी परिवर्तन को निम्नलिखित रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (8.5)$$

जूल-टामसन प्रयोग में H अचर रहता है और $dH = 0$ । इसलिए

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp_H$$

यहां पदाक्षर H यह बताता है कि प्रक्रम समेन्थैल्पी है।

इस व्यंजक का पुनर्विन्यास करने पर हम लिख सकते हैं कि :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \quad (8.6)$$

दक्षिण पक्ष के अंश में दिये गए व्यंजक को यूँ लिखा जाता है:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T$$

समीकरण (4.26) से आप जानते हैं कि

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

समीकरण (6.16b) से हम जानते हैं कि

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

और

$$\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T = V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

अतः

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

इन परिणामों को समीकरण (8.6) में प्रतिस्थापित करके आप देखेंगे कि

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$$

आप जानते हैं कि जूल-टामसन गुणांक $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$ रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम के लिए हम इसे निम्न रूप में भी लिख सकते हैं :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (8.7)$$

अतः

$$\mu = - \frac{1}{C_p} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p} \right]_T \right\} \quad (8.8a)$$

इस समीकरण से हमें जूल-टामसन गुणांक प्राप्त होता है। इसे हम इस रूप में भी लिख सकते हैं :

$$\mu = - \frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.8b)$$

इस परिणाम को भली-भांति समझने के लिए आप कुछ तंत्रों के लिए μ परिकलित करना चाहेंगे। पहले हम इसका अनुप्रयोग एक आदर्श गैस के लिए करते हैं जिसका अवस्था समीकरण

$$pV = nRT$$

या

$$V = \frac{nRT}{p}$$

है। इससे हम लिख सकते हैं कि

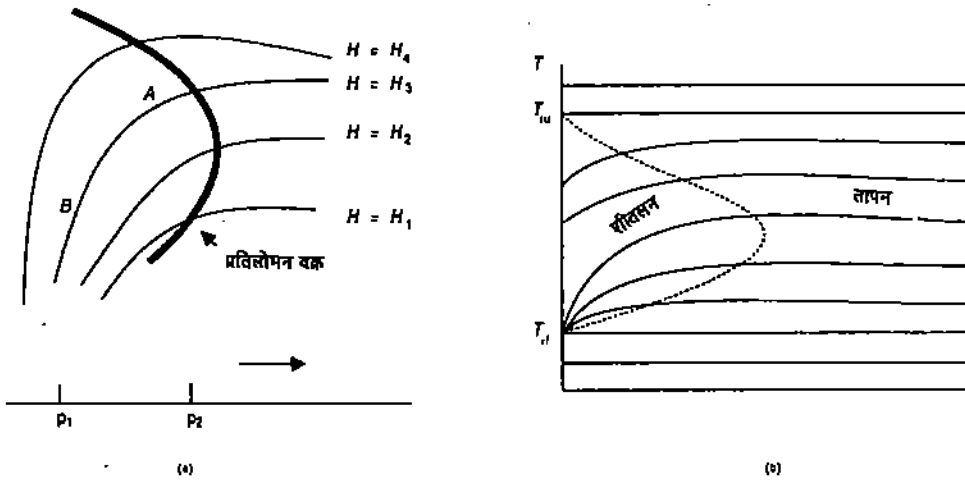
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\therefore V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - \frac{nRT}{p} = 0$$

अतः एक आदर्श गैस के लिए $\mu = 0$ ।

अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं: यह परिणाम हमें क्या बोध कराता है? यह बताता है कि रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में आदर्श गैस के तापमान में कोई परिवर्तन नहीं होता। क्या हम जूल-टामसन गुणांक को किसी गैस का आदर्श गैस न होने का सूचक मान सकते हैं? इस प्रश्न का उत्तर आपको TQ1 हल करने पर प्राप्त हो जाएगा।

अब आप एक वास्तविक गैस के μ के बारे में जानकारी प्राप्त करना चाहेंगे। यह कब शीतल होगी? इस भाग का उत्तर आपको अब प्राप्त होगा।



चित्र 8.4, (क) सम एन्थैल्पी वक्रों के आरेख: खंडित रेखा प्रतिलोमन वक्र है
(ख) वास्तविक गैस का प्रतिलोमन वक्र (खंडित रेखा)

$\mu = 0$ के लिए समीकरण (8.6) और (8.7) से यह पता चलता है कि $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ । क्योंकि

एन्थैल्पी, तापमान और दाब का फलन है, यह परिणाम $T-p$ आरेख में एक वक्र को निर्दिष्ट करता है। अब प्रश्न उठता है कि इस वक्र की प्रकृति क्या है? इसके लिए हम $p-T$ आरेख पर अनेक सम-एन्थैल्पी (अचर एन्थैल्पी वाले) वक्र लेते हैं, जैसा कि चित्र 8.4 में दिखाया गया है। ऐसे प्रत्येक सम-एन्थैल्पी वक्र के लिए $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ उच्चिष्ठ (mixima) को निरूपित करता है। अतः यह वक्र सम-एन्थैल्पी वक्रों के उच्चिष्ठों का रेखा पथ (locus) है। ऐसे वक्र को प्रतिलोमन वक्र कहते हैं।

इन चित्रों से आप देख सकते हैं कि सम-एन्थैल्पी वक्र के अंदर p के साथ T में वृद्धि होती है जब कि इसके बाहर p में वृद्धि होने के साथ T में कमी होने लगती है। दूसरे शब्दों में, प्रतिलोमन वक्र के अंदर μ घनात्मक होता है, और वक्र के बाहर μ ऋणात्मक होता है। अतः यदि गैस का प्रारंभिक

तापमान प्रतिलोमन वक्र के अंदर रहता है तो जूल-टामसन प्रसार में शीतलन होता है। इसका विपरीत, यदि प्रारंभिक तापमान T_1 से अधिक हो, तो हमें ऐसे एन्थैल्पी प्राप्त होते हैं जहाँ p में कमी होने पर T में वृद्धि होती है, अर्थात् $\mu < 0$ और जूल-टामसन प्रभाव ऊष्णता बढ़ाता है। इससे यह स्पष्ट हो जाता है कि T_1 को व्युत्क्रम ताप (inversion temperature) क्यों कहा जाता है।

अब आप चित्र 8.4 (ख) देखिए। प्रतिलोमन वक्र T अक्ष को दो बिंदुओं पर काटता है। इसका अर्थ यह है कि किसी दिए हुए प्रारंभिक दाब p_1 पर एक गैस के दो व्युत्क्रम ताप T_{1u} और T_{1d} होते हैं। उदाहरणार्थ 60 atm दाब पर H_2 के व्युत्क्रम तापमान 39K और 158K हैं। पर शीतलन तब होता है जबकि गैस का प्रारंभिक ताप उच्च व्युत्क्रम ताप T_{1u} से कम होता है। अतः भौतिक दृष्टि से केवल यही तापमान महत्वपूर्ण है। यदि कोई विशेष उल्लेख न हो तो हम सदा उच्च व्युत्क्रम ताप को T_i लेते हैं। अधिकांश गैसों के लिए T_i कोष्ठ ताप (room temperature) से अधिक होता है। अतः इनके लिए जूल-टामसन प्रभाव शीतलन के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है। लेकिन हीलियम और हाइड्रोजन इसके अपवाद हैं। इन्हें शीतलित और द्रवित करने के लिए हमें इनके व्युत्क्रम ताप से कम ताप पर लाना चाहिए। कुछ गैसों के व्युत्क्रम तापों के प्रेक्षित मान सारणी 8.1 में दिए गए हैं।

सारणी 8.1 : कुछ गैसों के व्युत्क्रम तापों के मान

गैस	T_i (K)
^4He	43
H_2	204
N_2	607
A	794
CO_2	1275

आइए अब वाण्डरवाल्स समीकरण का पालन करने वाली वास्तविक गैस के लिए T_i परिकल्पित करें।

वाण्डरवाल्स गैस का व्युत्क्रम ताप

वाण्डरवाल्स गैस का अवस्था समीकरण

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

है। अचर p पर T के सापेक्ष दोनों पक्षों का अवकलन करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{(V-b)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\therefore \left[-\frac{2a}{V^3} + \frac{RT}{(V-b)^2} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{V-b}$$

इस परिणाम को समीकरण (8.8b) में प्रतिस्थापित करने पर हमें अभीष्ट व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{V-b} \frac{1}{\left[-\frac{2a}{V^3} + \frac{RT}{(V-b)^2} \right]} - V \right] \\ &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \end{aligned} \quad (8.9)$$

$$\frac{RT}{V-b} \frac{1}{\left[-\frac{2a}{V^3} + \frac{RT}{(V-b)^2} \right]} - V$$

$$= \frac{RT}{V-b} \frac{1}{\frac{(V-b)^2}{V^3} \left[1 - \frac{(V-b)^2 2a}{V^3 RT} \right]} - V$$

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

हम जानते हैं कि जब x का मान कम होता है तो

$(1-x)^{-1} \approx 1+x$

$$(1-x)^{-1} \approx 1+x$$

$$\text{यहाँ } x = \frac{(V-b)^2 2a}{V^3 RT}$$

$$\text{अतः RHS} = V-b + \frac{(V-b)^2 2a}{V^3 RT} - V$$

$$= \frac{2a}{RT} - b \quad [\because (V-b)^2 = V^2, \text{ तथा } b \ll V]$$

$$b \ll V$$

समीकरण (8.9) से वाण्डरवाल्स गैस के, जिसका प्रारंभिक तापमान T है, जूल-टामसन गुणांक का मान प्राप्त हो जाता है। क्योंकि μ का चिन्ह ΔT चिन्ह के विपरीत है, इसलिए वाण्डरवाल्स, गैस के रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होते हैं :

(i) शीतलन ($\mu > 0$) यदि $\frac{2a}{Rb} > T$ या $\frac{RT}{2} < \frac{a}{b}$

(ii) तापन ($\mu < 0$) यदि $\frac{2a}{Rb} < T$ या $\frac{RT}{2} > \frac{a}{b}$

(iii) न तापन और न ही शीतलन ($\mu = 0$) जबकि

$$\frac{2a}{Rb} = T \quad \text{या} \quad \frac{RT}{2} = \frac{a}{b}$$

वाण्डरवाल्स प्राचलों a और b के पदों में व्युत्क्रम ताप

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (8.10)$$

अब आप (i) व्युत्क्रम ताप के अस्तित्व और (ii) प्रेक्षित शीतलन / तापन के बारे में वाण्डरवाल्स अचरों के पदों में बता सकते हैं। जब गैस का तापमान व्युत्क्रम तापमान से कम अधिक हो तो समीकरण (8.9) और समीकरण (8.10) को संयोजित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\mu = \frac{b}{C_p} \left(\frac{T_i - T}{T} \right)$$

इससे पता चलते है कि जूल-टामसन गुणांक का मान प्रारंभिक तापमान के मान (T) और व्युत्क्रम ताप से इसके अंतर पर निर्भर करता है। भौतिकी दृष्टि से हम कह सकते हैं कि विरलीकृत (rarefied) परन्तु प्रबल अन्वोन्याक्रियात्मक अणुओं की गैस में शीतलन होगा और इसका विलोम भी सत्य होगा।

इन संकल्पनाओं को गली प्रकार से समझने के लिए हम अब जूल-टामसन प्रभाव पर आधारित एक उदाहरण हल करेंगे।

उदाहरण 1

31 atm दाब और 77.3 K तापमान से हीलियम गैस को 1 atm अचर दाब पर सरंभ डाट से प्रसारित किया जाता है। यदि मान लिया जाए कि यह वाण्डरवाल्स गैस समीकरण का अनुपालन करती है ($a = 3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$ और $b = 23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) तो इसके तापमान में होने वाला परिवर्तन ज्ञात कीजिए। दिए हुए आंकड़ों $C_p = \frac{5}{2}R$ और

$R = 8.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ से व्युत्क्रम ताप ज्ञात करके इस परिणाम पर टिप्पणी कीजिए।

हल

समीकरण (8.9) से हम जानते हैं कि

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

अतः

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \Delta p = \frac{2}{5R} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \Delta p$$

यहां $T = 77.3 \text{ K}$ और $\Delta p = (1 - 31) \text{ atm} = -30 \text{ atm}$

इन मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$\Delta T = \frac{2}{(5 \times 8.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left[\left(\frac{2 \times 3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(8.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 77.3 \text{ K}} \right) - (23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (30 \text{ atm}) \right]$$

$$= 1.9 \text{ K}$$

अतः गैस 1.9K गर्म हो जाती है।

हम जानते हैं कि वाण्डरवाल्स गैस का व्युत्क्रम ताप

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

हीलियम के लिए

$$T_i = \frac{2 \times 3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(8.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}$$

$$= 35 \text{ K}$$

क्योंकि गैस का प्रारंभिक तापमान 77.3K है, जो उसके व्युत्क्रम ताप से अधिक है, इसलिए रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में यह गैस गर्म हो जाएगी।

अब आप एक सरल बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 2

कोष्ठक में दिए गए शब्दों में से उपयुक्त शब्द चुनकर निम्नलिखित स्थैतिककल्प रुद्धोष्म प्रसार और जूल-टामसन प्रसार की तुलना में दिए गए खाली स्थानों को भरिए (अचर, शीतल, उच्च, व्युत्क्रम, अनुक्रमणीय, निम्न, आदर्श, वास्तविक, उत्क्रमणीय, चर)।

	स्थैतिककल्प रुद्धोष्म प्रसार		जूल-टामसन प्रसार
(i) दाब पर गैस प्रसारित है।	(i) दाब पर गैस प्रसारित है।
(ii)	प्रक्रम है।	(ii)	प्रक्रम है।
(iii)	इससे सदैव पैदा होता है।	(iii)	उत्पन्न शीतलन या तापन इस बात पर निर्भर करता है कि प्रारंभिक तापमान ताप से है या।
(iv)	शीतलन उत्पन्न होता है, चाहे गैस हो या।	(iv)	जूल-टामसन प्रभाव केवल गैसों में देखने को मिलता है।

जूल-टामसन प्रभाव पर निम्नलिखित टिप्पणी देकर हम इस भाग को यहीं समाप्त करते हैं।

- वास्तविक गैसों के अध्ययन में इस प्रयोग की महत्त्वपूर्ण भूमिका रही है।
- इस प्रयोग में उत्पन्न शीतलन से गैसों के द्रवित करने का एक सहज साधन मिल गया।
- इस प्रभाव की सफलतापूर्ण सैद्धांतिक व्याख्या ने भौतिकविदों को आदर्श और वास्तविक गैसों के भिन्न-भिन्न लक्षणों से संबंधित ऊष्मागतिक संकल्पनाएं विकसित करने के लिए प्रोत्साहित किया।

अब आप एक अन्य विधि का अध्ययन करेंगे जिसका उपयोग अति निम्न ताप उत्पादित करने के लिए किया जाता है।

8.4 रुद्धोष्म विचुंबकन

1926, में डेबाई और गायकु ने अलग-अलग सुझाव दिया कि अति निम्न ताप एक अनुचुंबकीय लवण के रुद्धोष्म विचुंबकन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं। क्या आप जानते हैं कि अनुचुंबकीय लवण क्या होता है? अपने पिछले ज्ञान के आधार पर आप जानते हैं कि यह संक्रमण धातु या क्रोम-ऐलम जैसा विरला मृदा धातु का लवण है। अब हम यह पूछ सकते हैं: अनुचुंबकत्व कैसे उत्पन्न होता है? जब किसी अनुचुंबकीय लवण को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो वह एक दुर्बल

आकर्षण अनुभव करता है। सूक्ष्मदर्शीय दृष्टि से इसका उद्गम इलेक्ट्रानों की कक्षीय गति (orbital motion) और स्पिन हैं। ये इलेक्ट्रान एक धारा प्रसपन्द की तरह व्यवहार करते हैं जो कि एक चुंबकीय आघूर्ण के तुल्य होता है। (आघूर्ण की दिशा कक्षा समतल पर लंबवत् होती है।) दुर्लभ, मृदाजों के परमाणुओं के स्थायी चुंबकीय आघूर्ण होते हैं। आइए हम एक ऐसे ठोस पदार्थ की कल्पना करें जिसके N परमाणुओं में प्रत्येक परमाणु का चुंबकीय आघूर्ण m है। इन आघूर्णों के बीच अन्योन्यक्रिया क्षीण होती है और आप इन्हें एक दूसरे से स्वतंत्र मान सकते हैं। जब चुंबकीय क्षेत्र नहीं होता, तब ये आघूर्ण यादृच्छिकतः अभिविन्यस्त (randomly oriented) होते हैं। (यह परिमित तापमान पर परमाणुओं की तापीय ऊर्जा के कारण होता है।) चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव में चुंबकीय आघूर्ण की स्वाभाविक प्रवृत्ति क्षेत्र के अनुदिश अभिविन्यस्त होने की होती है। (पर, परमाणुओं की तापीय गति इसका विरोध करती है।) किसी भी तापमान पर जैसे-जैसे क्षेत्र प्रबलता में वृद्धि होती है इसके अनुदिश अभिविन्यस्त होने वाले आघूर्णों की संख्या बढ़ती जाती है। क्यूरी नियम, चुंबकन M प्रति एकक आयतन चुंबकीय आघूर्ण क्षेत्र और तापमान के बीच संबंध बताता है :

$$M = k \frac{B}{T}$$

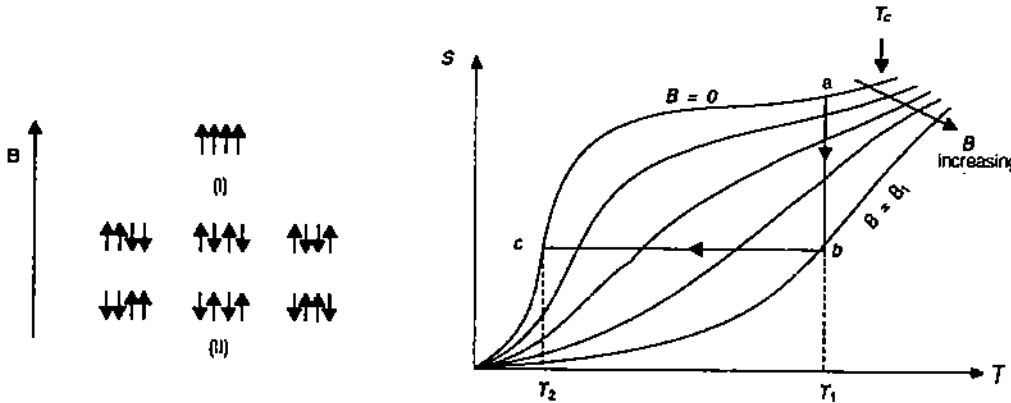
अतः किसी पदार्थ के अनुचुंबकीय होने के लिए यह आवश्यक है कि इसके कुछ रचक परमाणुओं में चुंबकीय आघूर्ण हों। ऊष्मागतिक दृष्टि से हम इस पर दो तरह विचार कर सकते हैं :

- अनुचुंबकीय लवण की आंतरिक ऊर्जा को कार्य के लिए प्रयुक्त किया जाता है, जिसकी वजह से तापमान गिर जाता है।
- किसी भी तापमान पर, अनुचुंबकीय पदार्थ के परमाणुओं के स्पिन यादृच्छिक अभिविन्यास में होते हैं, जैसा कि चित्र 8.5 (क) (i) में दिखाया गया है। ये यादृच्छिक अभिविन्यस्त स्थिति से अधिक सुव्यवस्थित होते हैं (चित्र 8.5 (क) (ii) में दिखाया गया है)। इसका अर्थ यह है कि (ii) की अपेक्षा (i) में एन्ट्रॉपी कम होती है। अर्थात् जब एक अनुचुंबकीय पदार्थ को एक चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो इसकी एन्ट्रॉपी में कमी आती है।

एक अनुचुंबकीय पदार्थ की सुग्राहिता (चुंबकीय) तापमान के विलोमानुपाती है। गणितीय रूप में,

$$\chi = \frac{C}{T}$$

जहां C को क्यूरी नियतांक कहते हैं। यदि तापमान क्यूरी तापमान के बराबर हो ($T = T_C$) तो अनुचुंबकत्व से लोह चुंबकत्व में संक्रमण होता है। अतः T_C से कम तापमानों पर परमाणु चुंबक की चुंबकीय क्षेत्र के अनुदिश संरेखण की प्रवृत्ति अधिक होती है। यदि क्षेत्र शून्य हो तो भी स्वतः चुंबकन से संरेखण हो-
गै।



चित्र 8.5: (क) अनुचुंबकीय लवण के परमाणु चुंबकों में व्यवस्था और अव्यवस्था का मिलन (i) चारों चुंबक अनुप्रसक्त चुंबकीय क्षेत्र के अनुदिश संरेखित हैं। (ii) छः असंग-असंग विन्यास जिनमें दो परमाणु चुंबकों की दिशा ऊपर की ओर एवं दो की दिशा नीचे की ओर है। (ख) तापमान और चुंबकीय क्षेत्र के साथ अनुचुंबकीय लवण की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

चित्र 8.5 (ख) देखिए। इसमें एक अनुचुंबकीय लवण के तापमान और चुंबकीय क्षेत्र के साथ एन्ट्रॉपी परिवर्तन आरेखित किया गया है। $B = 0$ के लिए क्यूरी तापमान पर एन्ट्रॉपी में हुई कमी स्वतः व्यवस्थापन के प्रारंभ होने का द्योतक है। (उच्च तापमानों पर चुंबकीय क्षेत्र लगाने से एन्ट्रॉपी में सदा कमी आती है।) सर्वप्रथम प्रारंभिक तापमान पर चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव से लवण को चुंबकीय किया जाता है। (इस तापमान को प्राप्त करने के लिए प्रायः कम दाब पर द्रव ^4He या द्रव ^3He को वाष्पित किया जाता है।) चुंबकन के दौरान विमोचित ऊष्मा हीलियम बाथ को दे दी जाती है और एन्ट्रॉपी में कमी हो जाती है। इससे लवण अवस्था a से b में आ जाता है। इसके बाद परिदर्श लवण को ताप वियुक्त कर विचुंबकित किया जाता है। दूसरे शब्दों में, क्षेत्र का प्रभाव समाप्त करने पर लवण रुद्धोष्मतः विचुंबकित हो जाता है और इसका तापमान गिर जाता है। इसे चुंबक-ऊष्मीय प्रभाव (magneto-caloric effect) कहते हैं। यदि B के मान को कम करके शून्य कर

दिया जाए, तो तापमान T_2 पर लवण की अंतिम अवस्था C होगी। जिस न्यूनतम तापमान तक विचुंबकन से लवण को ठंडा किया जा सकता है, वह सही माने में क्यूरी तापमान होता है।

अब आप रुद्धोष्म विचुंबकन के नियम पर आधारित एक बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 3

प्रक्रमों $a \rightarrow b$ और $b \rightarrow c$ के लिए TdS -समीकरण लिखिए। बताइए कि $a \rightarrow b$ के दौरान ऊष्मा क्यों उत्पन्न होती है और $b \rightarrow c$ के दौरान तापमान क्यों गिर जाता है ?

(संकेत: इकाई 6 के TQ 1 (b) के परिणाम को हस्तेमाल कीजिए। आप $a \rightarrow b$ के दौरान $C_B = 0$ ले सकते हैं।)

बोध प्रश्न 3 हल करने के बाद आप रुद्धोष्म विचुंबकन द्वारा शीतलन प्रक्रम को भली-भांति समझ गए होंगे। अब हम तापमान ह्रास के लिए व्यंजक प्राप्त करेंगे। बोध प्रश्न 3 को हल करते समय आप सिद्ध कर चुके हैं कि

$$dT = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B dB$$

क्यूरी नियम से हम लिख सकते हैं कि

$$m' = \frac{kB}{T}$$

जहाँ k एक अचर है। अतः

$$\left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B = -\frac{kB}{T^2}$$

यदि

$$C_B = DT^3$$

हो, जहाँ D एक अचर है, तो dT के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$dT = \frac{kB dB}{DT^4}$$

$$\text{या } T^4 dT = \frac{k}{D} B dB$$

अतः

$$\int_{T_1}^{T_2} T^4 dT = \frac{k}{D} \int_{B_1}^0 B dB$$

$$\therefore T_2^5 - T_1^5 = -\frac{5k}{2D} B_1^2$$

$$\text{अतः } T_2 = \left(T_1^5 - \frac{5k}{2D} B_1^2 \right)^{1/5} \quad (8.14)$$

अगर हमें k , D , B , और T_1 ज्ञात हों, तो समीकरण (8.14) से हम T_2 आसानी से परिकलित कर सकते हैं।

यदि निम्नलिखित प्रतिबंध मान्य हों तो रुद्धोष्म विचुंबकन से 10^{-3} K तक तापमान प्राप्त किए जा सकते हैं :

(i) अनुचुंबकीय पदार्थ का क्यूरी नियतांक उच्च और चुंबकीय अभिवाह घनत्व पर ऊष्माधारिता कम है।

$$x = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

$$M = \frac{m'}{V} \text{ और } H = \frac{B}{\mu_0}$$

$$\therefore \frac{m'}{V} \frac{\mu_0}{B} = \frac{C}{T}$$

$$\text{या } m' = \frac{CV}{\mu_0} \frac{B}{T}$$

$$= \frac{kB}{T}$$

$$\text{जहाँ } k = \frac{CV}{\mu_0}$$

T^{-3} -डेबाई नियम से हम जानते हैं कि $T \rightarrow 0$ के परिक्षेत्र में

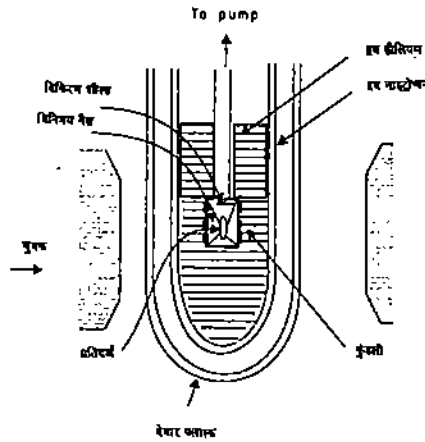
$$C_p \propto T^3$$

- (ii) अनुप्रयुक्त अभिवाह घनत्व ($B > 1$) टेस्ला है।
(iii) प्रतिदर्श का प्रारंभिक तापमान यथासंभव कम है।

अब हम रुद्धोष्म विचुंबकन में प्रयुक्त प्रायोगिक विन्यास का संक्षिप्त विवरण देंगे।

प्रायोगिक विन्यास

चित्र 8.6 देखिए। इसमें रुद्धोष्म विचुंबकन विन्यास का व्यवस्थात्मक रूप दिखाया गया है। C शीशे या घातु का बना एक सिलिंडर है जिसके चारों ओर द्रव He का एक बाथ है। इसे एक अन्य द्रव H_2 या N_2 बाथ में रखा गया है। इस पूरे उपकरण को एक प्रबल वैद्युत चुंबक के ध्रुवों के मध्य रखते हैं। द्रव हीलियम बाथ को एक विसरण पंप (diffusion pump) से जोड़ता है ताकि इसे निम्न दाब पर उबाल कर लगभग 1K तापमान प्राप्त किया जा सके।



चित्र 8.6: अनुचुंबकीय पदार्थ के रुद्धोष्म विचुंबकन का विन्यास

गोले या गोलाभ (spheroid) के आकार के (कॉपर पोटैशियम सल्फेट, टिटैनियम सिजियम एलम, आयरन अमोनियम एलम, गेडोलिनियम सल्फेट आदि) अनुचुंबकीय पदार्थ को एक सिल्क या नाइलॉन के घागे से बांधकर सिलेंडर C में लटकाते हैं। फिर C में निर्वात पैदा करके निम्न दाब पर He गैस से भर दिया जाता है। इसके बाद हम वैद्युत चुंबक को सक्रिय करते हैं जिससे परिदर्श चुंबकित हो जाता है। चुंबकन ऊष्मा He गैस से होती हुई He द्रव बाथ में चली जाती है और इस तरह परिदर्श लगभग 1K तक ठंडा हो जाता है। (He गैस द्वारा ऊष्मा चालन के कारण हम इसे विनियम गैस भी कहते हैं।) अब, हम निर्वात पैदा करने के लिए C को एक निर्वात पंप से जोड़ देते हैं। इस प्रकार परिदर्श अपने परिवेश से ताप वियुक्त हो जाता है। अब हम वैद्युत चुंबक को निष्क्रिय करके परिदर्श को विचुंबकित करते हैं। ऐसा करने से तापमान में गिरावट आती है।

अनुचुंबकीय पदार्थ के रुद्धोष्म विचुंबकन द्वारा 0.1K तक न्यून तापमान प्राप्त किये जा सकते हैं। क्या हम इससे भी कम तापमान प्राप्त कर सकते हैं? अब तो हम परिष्कृत विधियों द्वारा लगभग $10^{-3}K$ तक तापमान प्राप्त कर सकते हैं। लेकिन हम इस विषय पर अधिक चर्चा नहीं करेंगे।

बोध प्रश्न 4

कोष्ठक में दिए गए शब्दों से उपयुक्त शब्द चुनकर निम्नलिखित कथन में दिए गए खाली स्थानों को भरिए।

(उच्च, निम्न, शून्य)

हम ऊष्माधारिता और क्यूरी नियतांक वाले अनुचुंबकीय पदार्थ, जिसका 1K तक शीलतन किया जा चुका है, पर लगे चुंबकीय अभिवाह को करके 0K के परिवेश में तापमान प्राप्त कर सकते हैं।

अब आप जानते हैं कि पुनर्निवेशी शीतलन विधि द्वारा 0.3K का तापमान प्राप्त किया जा सकता है। और रूद्धोष्म विचुंबकन, जो कि सही माने में एक चुंबक-ऊष्मीय प्रभाव है, के बार-बार प्रयोग द्वारा और भी कम तापमान प्राप्त किया जा सकता है। क्या इससे यह अर्थ निकलता है कि चुंबक-ऊष्मीय प्रभाव का उपयोग परम शून्य तापमान प्राप्त करने के लिए जा सकता है? नीचे दिए गए भाग में आपको इस प्रश्न को उत्तर मिल जाएगा।

8.5 ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम

हम जानते हैं कि शीतलन प्रक्रमों के साथ बुनियादी कठिनाई यह है कि हम जितना निम्न तापमान प्राप्त करते हैं या बनाए रखना चाहते हैं, उतना ही हमारे लिए कार्य कठिन हो जाता है। उदाहरण के लिए, द्रव जितना अधिक ठंडा होगा, उसका वाष्प दाब उतना ही कम होगा। और, अधिक शीतलन के लिए उसे बाहर निकालने में उतनी ही अधिक कठिनाई होगी। यही बात चुंबक-ऊष्मीय प्रभाव के लिए भी मान्य होती है।

मान लीजिए कि एक बार रूद्धोष्म विचुंबकन से प्रारंभिक तापमान T_i का 10% तापमान T_{f1} प्राप्त होता है। उसी चुंबकीय क्षेत्र द्वारा दुबारा विचुंबकन करने से T_{f1} का लगभग 10% तापमान प्राप्त होगा। इससे यह अर्थ निकलता है कि परम शून्य प्राप्त करने के लिए अनंत बार रूद्धोष्म विचुंबकन करना होगा। इस विश्लेषण से हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि

परिमित प्रक्रमों द्वारा हम परम शून्य प्राप्त नहीं कर सकते।

इस कथन को ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम का अनुपगम्यता कथन (unattainability statement) कहा जाता है।

द्वितीय नियम की तरह हम तृतीय नियम को भी एन्ट्रॉपी के पदों में व्यक्त कर सकते हैं। पर, ऐसा करने से पहले आप समीकरण (5.5) को पुनः देखें। यह हमें उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान तंत्र की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन का बोध कराता है। पर क्योंकि इसमें एक योज्य नियतांक है, हम परम एन्ट्रॉपी ज्ञात नहीं कर सकते। अब आप पूछ सकते हैं: क्या इस नियतांक को हम ज्ञात नहीं कर सकते? इस प्रश्न का उत्तर तृतीय नियम का एक अन्य कथन है। इसके माध्यम से हम परम शून्य पर तंत्र की एन्ट्रॉपी को परिभाषित करते हैं।

अपने प्रेक्षणों में नेर्स्ट ने पाया कि निम्न तापमानों पर यदि हम एक साम्य अवस्था से दूसरी साम्य अवस्था में जाते हैं तो तंत्र की एन्ट्रॉपी परिवर्तन काफी कम होता है। इसका कारण यह है कि परम शून्य के निकट सभी तंत्र लगभग समुचित व्यवस्थित होते हैं और प्रत्येक पदार्थ की सभी अवस्थाओं की एन्ट्रॉपी

लगभग अचर रहती है। इस तथ्य को नेर्स्ट ने तृतीय नियम के कथन के रूप में इस प्रकार प्रस्तुत किया:

किसी संघनित तंत्र (condensed system) में परम शून्य के निकट उत्क्रमणीय समतापी प्रक्रम के दौरान एन्ट्रॉपी परिवर्तन नहीं होता।

गणितीय रूप में हम इसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (8.15)$$

इस तथ्य की अभिव्यक्ति द्रव हीलियम-II और अतिचालकों में बड़े अच्छे ढंग से होती है। हीलियम के लिए इसे चित्र 8.7 में आरेखित किया गया है

इसे समझने के लिए हम क्लासियस-क्लैपेरॉन समीकरण

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

पर पुनः विचार करेंगे। आप देखेंगे कि $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ गलन वक्र की प्रवणता को परिभाषित करता है।

समीकरण (8.15) हमें बताता है कि $T \rightarrow 0$ के लिए वक्र क्षैतिज ($\Delta s = 0$) हो जाना चाहिए। इस बात की पुष्टि साइमन और स्वेन्सन के प्रेक्षणों से होती है।

1912 में प्लांक ने इस संकल्पना का व्यापीकृत रूप रखा। उसके अनुसार परम शून्य के निकट प्रत्येक पदार्थ की एन्ट्रॉपी समान हो जाती है। वास्तव में, इसका मान इतना कम होता है कि इसे शून्य माना जा सकता है। उसने इस तथ्य को यूं व्यक्त किया :

परम शून्य पर ठोस या द्रव की एन्ट्रॉपी शून्य होती है।

गणितीय रूप में, इसे इस प्रकार व्यक्त किया जाता है :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (8.16)$$

प्लांक के कथन को ध्यान में रखने पर नेन्स्ट का कथन परिणामात्मक हो जाता है। इस नियम की पुष्टि अनेक प्रायोगिक प्रमाणों से होती है। और निम्न ताप भौतिकी में इसका अनुप्रयोग बहुत होता है। आइए, अब हम तृतीय नियम के फलों का अध्ययन करें।

8.5.1 तृतीय नियम के फल

(i) अज्यागतिक विभवों का व्यवहार

हम जानते हैं कि $G = H - TS$ और $F = U - TS$ । जैसे-जैसे $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$ तथा गुणनफल $TS \rightarrow 0$ । अर्थात् जब तापमान परम शून्य के निकट होता है, गिब्स विभव एन्थैल्पी के बराबर हो जाता है और हेल्महोल्ट्स विभव आंतरिक ऊर्जा के बराबर हो जाता है। भौतिक दृष्टि से इसका अर्थ यह है कि तंत्र में कोई अव्यवस्था नहीं है और समस्त ऊर्जा कार्य के लिए उपलब्ध है।

(ii) समतापी आयतन और दाब प्रसार गुणांक

0K के निकट प्रक्रम के दौरान दाब में लघु परिवर्तन होने के कारण तंत्र में होने वाले एन्ट्रॉपी परिवर्तन को इस रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

पर जैसे $T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$ । इसलिए हम कह सकते हैं कि

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

लेकिन, समीकरण (6.14) के अनुसार

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

$$\therefore \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (8.17)$$

लेकिन $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ अतः

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0 \quad (8.18)$$

इसी प्रकार आप दिखा सकते हैं कि

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (8.19)$$

iii) ऊष्माधारिताओं का व्यवहार

आप जानते हैं कि

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

अतः अचर दाब पर

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

समाकलन करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$S(T_1) - S(T) = \int_T^{T_1} \frac{C_p dT}{T} \quad (8.20)$$

$T \rightarrow 0$ के लिए तृतीय नियम बताता है कि समीकरण (8.20) के दक्षिण पक्ष का समाकल परिमित होना चाहिए। अर्थात् $T \rightarrow 0$ पर यह अपसरित (diverge) नहीं होना चाहिए। अतः

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \quad (8.21)$$

इसी प्रकार आप यह सिद्ध कर सकते हैं कि

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0 \quad (8.22)$$

इससे यह पता चलता है कि $T \rightarrow 0$ के लिए $C_p \rightarrow C_v$ । इस निष्कर्ष की पुष्टि प्रयोगों से हो जाती है। अब आप तृतीय नियम के परिणामों पर आधारित एक बौध प्रश्न हल करें।

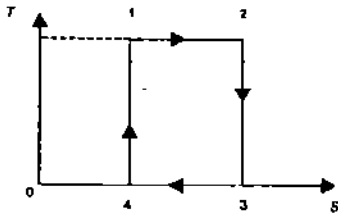
बोध प्रश्न 5

(i) समीकरण (8.19) को सिद्ध कीजिए।

(ii) समीकरण (8.17), (8.19) और (6.21a) की सहायता से यह दिखाइए कि $T \rightarrow 0$ के लिए $C_p \rightarrow C_v$ ।

इस भाग के अन्त में हम परम शून्य की अनुपगम्यता के प्रश्न पर चर्चा करेंगे।

8.5.2 परम शून्य की अनुपगम्यता



चित्र 8.8: कार्नो चक्र का $T-S$ आरेख

यह दिखाने के लिए कि परिमित यांत्रिक द्वारा परम शून्य प्राप्त नहीं किया जा सकता, हम निम्नलिखित परिकल्पना करते हैं। हम दो ऊष्मा भंडारों (reservoirs) के बीच, जिसमें एक को परम शून्य पर रखा गया है और दूसरे को एक परिमित तापमान T पर रखा गया है, कार्नो इंजन प्रचालित करते हैं। क्या यह परिकल्पना गलत है? यह सिद्ध करने के लिए, हम एक $T-S$ आरेख पर कार्नो चक्र निरूपित करते हैं (चित्र 8.8)। एक चक्रीय प्रक्रम के लिए हम जानते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta S &= \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \\ &= \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} \end{aligned}$$

और $\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$ जहां Q तापमान T पर अवशोषित ऊष्मा है। क्योंकि $2 \rightarrow 3$ और $4 \rightarrow 1$ एडियाबेट हैं, इसलिए $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ और तृतीय नियम के अनुसार, $\Delta S_{34} = 0$ । अतः

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12} = 0$$

पर, यह ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का उल्लंघन है। अतः हम कह सकते हैं कि हमारी परिकल्पना गलत है। दूसरे शब्दों में हम ऐसे भंडारों के बीच जिनमें एक परिमित तापमान पर और दूसरा परम शून्य पर है, कार्नो इंजन प्रचालित नहीं कर सकते। इन भंडारों के तापमान शून्येतर होने चाहियें। इसका अर्थ यह हुआ कि परम शून्य अनुपगम्य है।

अब हम इस इकाई में दी गई पाठ्य सामग्री का संक्षिप्त विवरण देंगे।

निम्न ताप उत्पादन और
तृतीय नियम

8.6 सारांश

- जूल-टामसन प्रभाव रुद्धोष्म प्रतिबंधों में अचर उच्च दाब से अचर निम्न दाब पर सरंघ डाट से उपरोधी प्रक्रम में गैस प्रसार के कारण तापमान परिवर्तन का बोध कराता है। इस प्रक्रम में तंत्र की एन्थैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं होता।
- जूल-टामसन गुणांक सरंघ डाट पर प्रति एकक दाब परिवर्तन पर तापमान परिवर्तन के बराबर होता है : $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$
- एक वास्तविक गैस के $T-p$ आरेख पर समन्वैत्यों के उच्चिष्ठ बिंदुओं के बिंदु पथ को प्रतिलोमन वक्र कहते हैं। जिस बिंदु पर यह वक्र T -अक्ष से मिलता है, उसे व्युत्क्रम ताप कहा जाता है।
- रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम के परिणामस्वरूप गैस का तापन या शीतलन इस बात पर निर्भर करता है कि इसका प्रारंभिक तापमान व्युत्क्रम ताप से ज्यादा है या कम।
- अनुचुंबकीय लवण के रुद्धोष्म विचुंबकन द्वारा 0.1K से भी नीचे तक तापमान प्राप्त किया जा सकता है। यदि प्रतिदर्श का क्यूरी नियतांक ज्यादा हो, ऊष्माधारिता निम्न हो और उच्चचुंबकीय अभिवाह घनत्व लगाया गया हो तो यह प्रभाव अधिक होता है।
- परिमित प्रक्रमों द्वारा परम शून्य प्राप्त नहीं किया जा सकता।
- सभी तंत्रों की साम्य एन्ट्रॉपियां और सभी उत्क्रमणीय समतापी प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन परम शून्य पर शून्य होता है।

8.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. जूल-टामसन प्रभाव वास्तविक गैस द्वारा जूल-नियम और बॉयल नियम से अक्षान्तर का परिणाम है। टिप्पणी कीजिए।
2. एक सरंघ डाट के दोनों ओर दाबों में अंतर 4 atm है। कोष्ठ तापमान पर रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में H_2 और He गैस तापन जबकि N_2 और O_2 शीतलन दर्शाती हैं। टिप्पणी कीजिए।
3. 40 atm दाब अंतर में 298 K तापमान पर रुद्धोष्म उपरोधी वायु का तापमान परिवर्तन और जूल-टामसन गुणांक ज्ञात कीजिए। $a = 1.37 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$,
 $b = 38.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ और $C_p = 29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ हैं।

8.8 हल और उत्तर

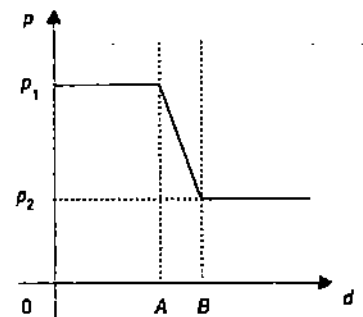
बोध प्रश्न

1. क) धीमा, अचर, अचर, सरंघ डाट

ख) चित्र 8.9 देखिए।

ग) जूल-टामसन प्रयोग एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है, क्योंकि हम गैस को निम्न दाब से उच्च दाब में प्रवाहित नहीं करते।

2. i) चर
ii) उत्क्रमणीय
iii) शीतलन
- i) अचर
ii) अनुत्क्रमणीय
iii) निम्न, उच्च, व्युत्क्रम



चित्र 8.9: दाब p और वायु के अनुदिश दूरी d के मध्य आरेख। सरंघ डाट AB के बीच में ही है।

iv) आदर्श

iv) वास्तविक

3. $a \rightarrow b$: के लिए

$$T dS = T \left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B dB \quad (\because C_B = 0)$$

जैसा कि आप जानते हैं, तापमान में वृद्धि होने पर $\partial m'$ घटता है। इसलिए $\left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B$ ऋणात्मक है और प्रक्रम $a \rightarrow b$ के लिए TdS भी ऋणात्मक होता है। इससे पता चलता है कि $a \rightarrow b$ प्रक्रम के दौरान ऊष्मा पैदा होती है। $b \rightarrow c$ के लिए

$$T dS = C_B dT + T \left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B dB$$

लेकिन S अचर है इसलिए $dS = 0$

$$\therefore C_B dT + T \left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B dB = 0$$

या

$$dT = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B dB$$

यहां $\left(\frac{\partial m'}{\partial T} \right)_B$ और dB दोनों ऋणात्मक हैं। अतः dT भी ऋणात्मक होगा। इससे यह पता चलता है कि $b \rightarrow c$ प्रक्रम के दौरान तापमान गिर जाएगा।

4. उच्च, उच्च, शून्य

5.क) 0K के निकट किसी भी प्रक्रम में केवल आयतन में लघु परिवर्तन के कारण तंत्र की एन्ट्रॉपी परिवर्तन को निम्नलिखित रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

पर जैसे $T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$. अतः हम कह सकते हैं कि $T \rightarrow 0$ के लिए $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$.

लेकिन समीकरण (6.14c), से $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

$$\therefore \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

ख) समीकरण (6.21a) से हम जानते हैं कि

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

अतः समीकरण (8.17) और (8.19) से हमें $T \rightarrow 0$ के लिए यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$C_p - C_v \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow 0$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. हमने देखा कि जूल-टामसन गुणांक

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left\{ \frac{\partial (pV)}{\partial p} \right\}_T \right]$$

इससे यह स्पष्ट है कि यदि दक्षिण पक्ष के दोनों पद शून्येतर हों और ये एक दूसरे का निरसन न करें तो जूल-टामसन गुणांक घनात्मक होगा। जूल-नियम के अनुसार दिए हुए द्रव्यमान में गैस की आंतरिक ऊर्जा दाब और आयतन से स्वतंत्र होती है, यानि

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

इसी प्रकार बॉयल नियम के अनुसार, गैस के विशेष द्रव्यमान के लिए अचर तापमान पर pV अचर होता है और $[\partial(pV)/\partial p]_T = 0$ । इसलिए जो गैस जूल नियम और बॉयल-नियम का पालन नहीं करती उसके लिए $(\partial U/\partial p)_T$ और $(\partial(pV)/\partial p)_T$ के मान शून्येतर होते हैं।

- हम जानते हैं कि रुद्धोष्म उपरोधी प्रक्रम में गैस का शीतलन या तापन इस बात पर निर्भर करता है कि इसका तापमान गैस के व्युत्क्रम ताप से कम है या अधिक। H_2 और He के लिए $T_i < 300$ K जबकि N_2 और O_2 के लिए $T_i > 300$ K। अतः रुद्धोष्म उपरोधी होने पर हाइड्रोजन और हीलियम में ऊष्णता होती है जबकि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन का शीतलन होता है।
- जूल-टामसन गुणांक

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

यहाँ $a = 1.37 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 38.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$,
 $R = 8.2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.7 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ और
 $C_p = 29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

इन मानों को उपर्युक्त व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\mu = \frac{1}{28.7 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{2 \times 1.37 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(8.2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})} - 38.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \right)$$

$$= 0.257 \text{ K atm}^{-1}$$

चूँकि $\Delta p = -40 \text{ atm}$

$$\Delta T = \mu \Delta p = -(0.257 \text{ K atm}^{-1}) \times (40 \text{ atm}) = -10.3 \text{ K}$$

अतः हवा का तापमान 10.3K गिर जाएगा।

8.9 शब्दावली

अनुचुंबकत्व	paramagnetism
अनुपगम्यता	unattainability
अभिवाह घनत्व	flux density
उपरोधी प्रक्रम	throttling process
परम शून्य	absolute zero
पुनर्निवेशी शीतलन	regenerative cooling
व्युत्क्रम ताप	inversion temperature
विचुंबकन	demagnetisation
समएन्थैल्पी	isenthalp
सरंध ढाट	porous plug

NOTES

NOTES

NOTES



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGPHS-06

ऊष्मागतिकी और
सांख्यिकीय यांत्रिकी

खंड

3

प्रारंभिक अणुगति सिद्धांत

इकाई 9 आवर्श गैसों	5
इकाई 10 अभिगमन परिघटनाएं	20
इकाई 11 स्रावनी गति	41
इकाई 12 वास्तविक गैसों	61

प्रस्तावना

खंड 1 और 2 में आपने ऊष्मागतिकी का अध्ययन किया जो वास्तव में एक आनुभविक विज्ञान है। आपने ऊष्माधारिता, संपीड्यता (compressibility) आदि पदार्थों के गुणधर्मों में संबंध उनकी प्रकृति पर चिन्तन किए बिना प्राप्त किया। हालांकि ऊष्मागतिकी एक अतिशक्तिशाली विज्ञान है, फिर भी इसके कुछ सीमाएं हैं। उदाहरण के लिए, केवल ऊष्मागतिक तथ्यों के आधार पर हम पदार्थ का अवस्था समीकरण तक भी प्राप्त नहीं कर सकते (इकाई 1) लेकिन द्रव्य की प्रकृति के संबंध में परिकल्पनाएं करके इस कठिनाई (तथा अन्य सीमाओं) को दूर किया जा सकता है।

एक अति उपयोगी और सबसे पुरानी संकल्पना यह है कि द्रव्य अणुओं से बना है। इस विचार को सबसे पहले 600 ई. पू. एक भारतीय दार्शनिक और संत कनड ने प्रस्तुत किया था। उन्होंने इन्हें परमाणु का नाम दिया। (इसके लगभग एक शताब्दी बाद एक यूनानी दार्शनिक डेमोक्रेटस ने परमाणु को द्रव्य का सूक्ष्मतम अदृश्य कण कहा।) अणुगति को आधुनिक दृष्टिकोण देने का श्रेय डेनियल बर्नोली को जाता है। 1738 में उसने गैसीय अवस्था का यांत्रिक चित्र प्रस्तुत किया और अचर तापमान पर दाब और आयतन में होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन किया। इसके बाद कई दशकों तक इस दिशा में कोई विशेष प्रगति नहीं हुई। अठारहवीं शताब्दी के अंत में डाल्टन ने आंशिक दाब-नियम की व्याख्या दी। इस कार्य ने अणुगति सिद्धांत को एक नई दिशा दी। 1811 में आवोगाद्रो ने अपनी परिकल्पना प्रस्तुत की। लेकिन 1859 में जब मैक्सवेल ने सिद्ध किया कि इस परिणाम को अणुगति सिद्धांत से व्युत्पन्न किया जा सकता है तब जाकर भौतिकीविदों ने इस सिद्धांत के प्रति अपना विश्वास प्रकट किया। इसके बाद इसकी प्रगति में जूल, क्लासियस, जीन्स और वाण्डरवाल्स का विशेष योगदान रहा।

अणु मुक्त अवस्था में रह सकता है और उसमें पदार्थ के सभी आधारभूत गुणधर्म उपस्थित रहते हैं। कहने का अर्थ यह है कि द्रव्य की संरचना संतत नहीं होती। और ठोस, द्रव या गैस अवस्था का निर्धारण ताप ऊर्जा और अंतरा-अणुक बलों पर निर्भर करता है। इसने अणु सिद्धांत को जन्म दिया। यदि हम प्रत्येक अणु के लिए यांत्रिकी नियमों का इस्तेमाल करें तो हमें अणुगति सिद्धांत प्राप्त होता है। इस खंड में इस सिद्धांत पर चर्चा की गई है। यहां दाब और तापमान जैसे गैसों के स्थूलदर्शी गुणधर्मों का रचक परमाणुओं / अणुओं की चाल और द्रव्यमान जैसे सूक्ष्मदर्शीय गुणधर्मों से संबंध स्थापित करना सीखेंगे।

इकाई 9 में हमने केवल आदर्श गैस के संदर्भ में गैसों के अणुगति सिद्धांत की आधारभूत संकल्पनाओं की समीक्षा की है। यहां आप पात्र के फलकों पर अणुओं द्वारा डाले गए दाब का व्यंजक प्राप्त करना सीखेंगे। इससे आप विभिन्न गैस नियमों की प्रागुक्ति (predictions) कर सकेंगे। हो सकता है कि आप इनमें से कुछ व्यंजकों से संभवतः परिचित हों, पर हमने यहां उनका उल्लेख केवल इस खंड को परिपूर्ण बनाने के लिए किया है। अणुओं की यादृच्छिक गति के परिणामस्वरूप असाम्य अवस्थाओं में गैसों में अभिगमन प्रक्रम होते हैं। इकाई 10 में आप माध्य मुक्त पथ, प्रयावता गुणांक, ताप चालकता और विसरण गुणांक के व्यंजक प्राप्त करना सीखेंगे।

हालांकि वायुमंडल में उर्ध्वधर अणु घनत्व प्रवणता की सफलतापूर्वक प्रागुक्तियों के कारण गैसों के अणुगति सिद्धांत को काफी महत्त्व मिला, फिर भी अणु गति का प्रत्यक्ष प्रायोगिक प्रमाण, जिसने इस सिद्धांत को एक सजबूत आधार प्रदान किया, ब्राउनी गति से प्राप्त हुआ। आइंस्टाइन ने भौतिक दृष्टिकोण से इसका संतोषजनक सैद्धांतिक विश्लेषण प्रस्तुत किया। आप इकाई 11 में ब्राउनी गति सिद्धांत और यादृच्छिक गति के साथ इसके संबंध का अध्ययन करेंगे। इस इकाई में ब्राउनी गति के भौतिक उदाहरणों पर भी चर्चा की गई है। इकाई 12 में वास्तविक गैसों के अयथातथ व्यवहार और वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण पर विस्तार से चर्चा की गई है।

इस खंड को पढ़ने के बाद आप अनुभव करेंगे की अणुगति सिद्धांत में कुछ विशेष आकर्षण हैं। वृहत् अणुओं की यादृच्छिक गति की व्याख्या सुपरिभाषित नियमों से की जा सकती है। हाल ही में

इसका अनुप्रयोग प्रौद्योगिकीय महत्त्व वाले शीत न्यूट्रॉनों के लिए किया गया है। इसका अभिप्राय यह है कि आज भी भौतिकी के आधुनिक क्षेत्रों में इसके अनुप्रयोग पाए जाते हैं। अतः हम चाहेंगे कि आप इस खंड का अध्ययन ठीक प्रकार करें और बोध प्रश्न तथा अंत में दिए गए कुछ प्रश्न हल करें। तभी आपको इस खंड के पढ़ने में आनंद आएगा।

हमारी शुभकामनाएं आपके साथ हैं।

आभार

हम श्री सुन्दर सिंह, श्री लक्ष्मण शर्मा एवं श्री कृष्ण गोपाल अरोरा के सचिवालय सहायता के लिए आभारी हैं।

इकाई 9 आदर्श गैसों

इकाई की रूपरेखा

- 9.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 9.2 अणुगति सिद्धांत की कल्पनाएं
- 9.3 दाब का व्यंजक
तापमान का अणुगति निर्वचन
अणु चाल
गैस नियमों की व्युत्पत्ति
ऊर्जा समविभाजन सिद्धांत
- 9.4 गैसों की ऊष्माधारिता
- 9.5 सारांश
- 9.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 9.7 हल और उत्तर
- 9.8 शब्दावली

9.1 प्रस्तावना

अपने स्कूल के विज्ञान पाठ्यक्रम में आप पढ़ चुके हैं कि द्रव्य अणुओं से बना है, जो मुक्त अवस्था में रह सकते हैं और जिनमें द्रव्य के सभी अभिलक्षणिक गुणधर्म विद्यमान रहते हैं। अलग-अलग अणुओं के लिए यांत्रिकी के नियमों को लागू करने पर इस परिकल्पना के साथ ज्ञान के एक नए क्षेत्र—द्रव्य का अणुगति सिद्धांत—का उदय हुआ। इसका उपयोग अनेक भौतिक परिघटनाओं जैसे द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं, संपीड्यताओं (compressibilities) और वाष्पन की व्याख्या करने में किया जा चुका है। आप सभी H_2O से परिचित हैं। यह बर्फ (ठोस), पानी (द्रव) और वाष्प (गैस) के रूप में पाया जाता है। अब प्रश्न उठता है : वे कौन सी भौतिक राशियां हैं जो पदार्थ की अवस्था को निर्धारित करती हैं ? खंड 2 की इकाई 7 के अध्ययन से आप यह जानते हैं कि तापमान और दाब पदार्थ की अवस्था को निर्धारित करने वाले दो ऊष्मागतिक चर हैं। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या इन दो कारकों के अतिरिक्त कोई और भी कारक हो सकता है ? निश्चित रूप से हम कह सकते हैं कि कुछ अन्य कारक भी होते हैं। हम जानते हैं कि पदार्थ के अणु अंतराअणुक बलों (intermolecular forces) के कारण एक दूसरे से जुड़े रहते हैं। वास्तव में ताप प्रक्षोभन (thermal agitation) और अंतरा-अणुक बलों की परस्पर अन्योन्यक्रिया से पदार्थ की अवस्था निर्धारित होती है। ठोसों पर ताप प्रक्षोभन की तुलना में संसंजक बलों (cohesive forces) का प्रभाव अधिक होता है। यही कारण है कि उच्च तापमान पर भी ठोस का आकार निश्चित रहता है। गैसों में अंतरा-अणुक बलों के प्रभाव की तुलना में ताप प्रक्षोभन का प्रभाव अधिक होता है। इसीलिए गैस के अणु इधर-उधर यादृच्छिकतः (randomly) गतिशील रहते हैं और उनकी प्रवृत्ति अधिक स्थान ग्रहण करने की होती है।

अणुगति सिद्धांत के संसंजक और प्रतिपलित विकास में महत्त्वपूर्ण योगदान जूल के शोध कार्य पर आधारित परिकल्पना का भी है। उसके अनुसार ऊष्मा और गति में निकट संबंध है। अतः हम कह सकते हैं कि गैसों का अणुगति सिद्धांत निम्नलिखित दो अभिगृहितों (postulates) पर आधारित है :

- (i) द्रव्य अणुओं से बना है और (ii) ऊष्मा और अणुगति समतुल्य हैं।

इन अभिगृहितों के आधार पर उन्नीसवीं शताब्दी के भौतिकविदों, विशेष रूप से क्लासियस और मैक्सवेल ने अणुओं की प्रकृति और गति के बारे में परिकल्पनाएं कीं। (यांत्रिकी के नियमों और इन परिकल्पनाओं से साम्यावस्था में आदर्श गैस के व्यवहार को नियंत्रित करने वाले ललित नियम प्राप्त

होते हैं। इस इकाई में आप आदर्श गैसों के समष्टि गुणधर्मों (bulk properties) का अणुक निर्वचन करना, गैस नियम और ऊर्जा समविभाजन नियम (law of equipartition) व्युत्पन्न करना सीखेंगे।

उद्देश्य

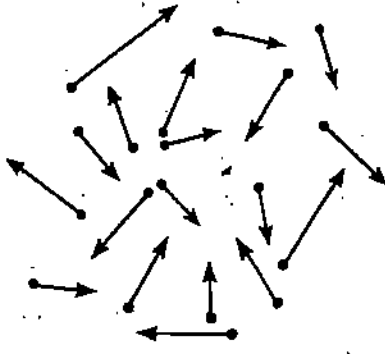
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- गैसों के अणुगति सिद्धांत की कल्पनाओं के कथन दे सकेंगे
- रचक अणुओं के सूक्ष्मदर्शीय गुणधर्मों के पदों में दाब और तापमान जैसी स्थूलदर्शी राशियों के व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- समीकरण $pV = \frac{1}{3} mN \bar{v}^2$ से गैस नियम व्युत्पन्न कर सकेंगे, तथा
- ऊष्मा-धारिताओं के व्यंजक प्राप्त करने के लिए ऊर्जा समविभाजन नियम इस्तेमाल कर सकेंगे।

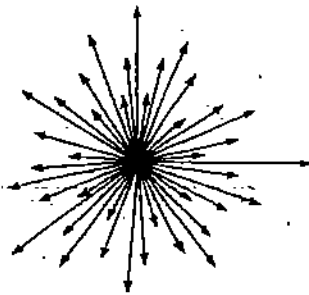
9.2 अणुगति सिद्धांत की कल्पनाएं

गणितीय जटिलताओं से बचने के लिए अणुगति सिद्धांत में योगदान देने वाले वैज्ञानिकों ने कुछ कल्पनाएं की। पहले हम आदर्श गैस के संदर्भ में इन कल्पनाओं की चर्चा करेंगे।

1. एक गैस सर्वसभ अणुओं से बनी है। इस कल्पना की पुष्टि के लिए प्रायोगिक प्रमाण भी हैं। उदाहरण के लिए, सामान्य ताप और दाब पर 1 mm^3 गैस में 3×10^{16} अणु होते हैं। (यह संख्या विश्व की जनसंख्या के लगभग 10 लाख गुना अधिक है।)
2. गैस अणुओं को बिंदु संहति (point mass) माना जा सकता है। प्रयोगों से पता चलता है कि एक अणु का व्यास लगभग 2 \AA या $2 \times 10^{-10} \text{ m}$ होता है, जबकि गैस में किन्हीं दो अणुओं के बीच की दूरी व्यास से लगभग दस गुना होती है। इसका अर्थ यह है कि दो अणुओं के बीच की औसत दूरी की तुलना में अणु का आमाप (size) काफी कम है।
3. अणु सदैव यादृच्छिक गति करते हैं। इनकी गति बहुत कुछ उन मधुमक्खियों की गति के समान है जिनके छत्ते को छेड़ दिया गया हो। कहने का अर्थ है कि अणुओं की गति की कोई भी स्थिति और दिशा हो सकती है (चित्र 9.1). इस कल्पना की पुष्टि रॉबर्ट ब्राउन के शोधकार्य से हुई।
4. संघट्टन के अतिरिक्त अन्य किसी भी समय अणुओं पर कोई बल नहीं लगता। कहने का अर्थ है कि संसंजक बल तथा अणुओं और पात्र के फलकों के बीच बल नगण्य होते हैं। अतः हम मान सकते हैं कि गैस के अणु मुक्त रूप से विचरण करते हैं। उनकी ऊर्जा पूर्णतः गतिज ऊर्जा होती है और स्थितिज ऊर्जा शून्य होती है।
5. गैस अणु पूर्णतः दृढ़ प्रत्यास्थ गोलों के रूप में होते हैं। इसका अर्थ है कि संघट्टन से इनके आकार में विकृति नहीं होती। (यांत्रिकी तुल्यरूपता के लिए आप इन्हें खेलने वाले कचों के संघट्टन के रूप में ले सकते हैं।) और संघट्टन में लगे समय को उत्तरोत्तर संघट्टनों के मध्य समय की तुलना में नगण्य मान सकते हैं। इस कल्पना से बोध होता है कि संघट्टन से पहले और बाद में ऊर्जा तथा संवेग (momentum) समान होते हैं।
6. यदि कोई बाह्य बल (क्षेत्र) विद्यमान न हो, तो अणु वेगों की दिशाओं का आकाश में समान बंटन होता है अर्थात् अणु वेगों की दिशाएं समदैशिक (isotropic) होती हैं। इसे चित्र 9.2 में दिखाया गया है। वास्तव में, पात्रों की दीवारों में असमानताओं के कारण वेगों की दिशाओं में सदैव कुछ न कुछ यादृच्छिकता अवश्य होती है।
7. सभी अणुओं की चाल समान नहीं होती अर्थात् चालों का निम्न परिबंध (lower bound) और ऊपरी परिबंध (upper bound) के बीच बंटन होता है। इस परिकल्पना की पुष्टि सैकड़ों रेखाओं की परिमित चौड़ाई से हो जाती है।



चित्र 9.1 : अणुओं की यादृच्छिक गति का विषय



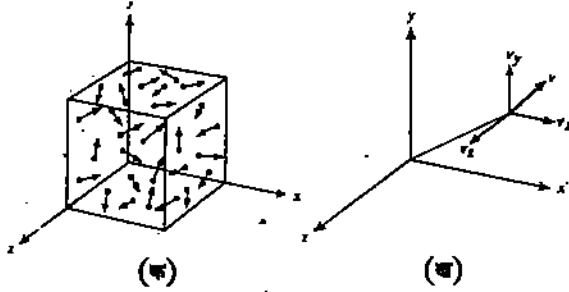
चित्र 9.2 : निश्चित तापमान पर अणु वेगों का समदैशिक बंटन

इन संकल्पनाओं से यह सुनिश्चित हो जाता है कि अणुगति सिद्धांत सभी गैसों के लिए मान्य होगा। पर, ध्यान रहे कि कुछ कल्पनाएं सदैव पूर्णतः सही न हों। जब हम अणुगति सिद्धांत को द्रवीकृत गैसों जैसे वास्तविक तंत्रों या प्रेक्षित परिघटनाओं के लिए इस्तेमाल करेंगे, तो आपको इन सीमाओं पर चर्चा करने का अवसर मिलेगा।

आदर्श गैस

9.3 दाब का व्यंजक

भुजा L वाले एक घन पात्र में एक मोल गैस की कल्पना कीजिए। मान लीजिए इसमें N अणु हैं जिनमें से प्रत्येक की संघटित (mass) m है। अणु अलग-अलग वेगों से यादृच्छिक गति कर रहे हैं जिसे



चित्र 9.3: (क) पात्र में अणुओं की गति का व्यवस्थात्मक निरूपण (ख) अणुवेग का घटकों में विघटन

चित्र 9.3 (क) में दिखाया गया है। यदि कोई बाहरी बल (क्षेत्र) विद्यमान न हो, तो अणु पूर्णतः अव्यवस्थित होते हैं और पात्र के फलकों से टकराते रहते हैं। आइए हम वेग v से गतिमान एक अणु पर ध्यान केन्द्रित करें। हम v को x , y और z अक्षों के अनुदिश तीन परस्पर लंबिक घटक v_x , v_y , v_z में विघोजित कर सकते हैं, जैसा कि चित्र 9.3 (ख) में दिखाया गया है। अतः आप लिख सकते हैं कि

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (9.1)$$

क्योंकि तीनों दिशाएं समतुल्य हैं, इसलिए 3 और 6 कल्पनाओं के आधार पर केवल एक दिशा में ही गति पर विचार करना पर्याप्त होगा। आइए अणु की गति x -अक्ष के अनुदिश लेकर चर्चा करें। हम जानते हैं कि x -अक्ष घन के फलक (faces) A_1 और A_2 पर अभिलंब है। A_1 पर संघट्टन से पहले इस फलन की अभिलंब दिशा में अणु का संवेग mv_x होगा। $x = L$ पर फलक A_1 से प्रत्यास्थ (elastic) संघट्टन के बाद कल्पना 5 यह इंगित करती है कि यह अणु-संवेग mv_x से रिबाउन्ड होता है। अतः $x = L$ पर प्रत्येक संघट्टन के लिए अणु का संवेग परिवर्तन $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ होता है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं: इस संघट्टन में फलक A_1 को कितना संवेग दिया जाता है? क्योंकि कुल संवेग संरक्षित रहता है, इसलिए A_1 को दिया गया संवेग $2mv_x$ होगा। रिबाउन्ड होने के बाद यह अणु पात्र में x -अक्ष के अनुदिश A_1 पर पुनः संघट्टित होने से पहले $2L$ की दूरी तय करेगा। इसका अर्थ यह है कि घन के किसी फलक पर उत्तरोत्तर संघट्टनों के बीच अणु $2L$ की दूरी तय करता है और इन संघट्टनों के बीच समय अंतराल $\Delta t = 2L/v_x$ है। इसका अर्थ यह है कि अणु एक सेकंड में $v_x/2L$ संघट्टन करता है। अब यह प्रश्न उठता है कि एकक समय अंतराल (unit time interval) में फलक A_1 को कितना संवेग दिया जाएगा? अणु द्वारा फलक A_1 को प्रति सेकंड दिया गया संवेग $2mv_x/\Delta t = mv_x^2/L$ होता है।

न्यूटन के द्वितीय गति नियम के अनुसार, संवेग परिवर्तन दर बल परिभाषित करता है। अतः x -अक्ष के अनुदिश गतिमान अणु द्वारा फलक A_1 पर लगाया गया बल

$$f_{1x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

होता है। आइए अब कुछ क्षण रुकें और स्वयं से प्रश्न करें : अभी तक हमारी उपलब्धि क्या रही है ? आपको याद होगा कि प्रति एकक क्षेत्रफल पर लगा बल दाब परिभाषित करता है। अतः आप समझ गए होंगे कि जो लक्ष्य हमने रखा था वह लगभग पूरा कर लिया गया है। क्योंकि विचाराधीन अणु, पृष्ठ क्षेत्रफल L^2 पर बल $\frac{mv_x^2}{L}$ लगाता है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$p_{1x} = \frac{f_{1x}}{L^2} = \frac{mv_x^2}{L^3}$$

यदि घन में अणुओं की कुल संख्या N है, तो कल्पना 7 के अनुसार इनके वेगों (या चालों) का परिसार होगा। यानि सभी कण अलग-अलग वेग से गतिमान हैं। हम जानते हैं कि संपूर्ण दाब फलक से संघट्टित होने वाले प्रत्येक कण से उत्पन्न दाबों का योगफल है। इसलिए फलक A_1 पर सभी अणुओं द्वारा लगाया गया दाब

$$p_x = \frac{m}{L^3} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)$$

होगा। इसे संक्षिप्त एवं परिष्कृत रूप में लिखने के लिए हम संकलन विधि का उपयोग करते हैं :

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{m}{L^3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \\ &= \frac{m}{V} N \bar{v}_x^2 \end{aligned} \quad (9.2)$$

जहां $V = L^3$ पात्र का आयतन है और \bar{v}_x^2 सभी अणुओं के लिए v_x^2 का औसत मान है :

$$\bar{v}_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N} \quad (9.3)$$

समीकरण (9.1) से हम जानते हैं कि $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ । अतः सभी अणुओं के लिए औसत लेकर हम यह दिखा सकते हैं कि

$$\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = \bar{v}^2$$

क्योंकि अणुओं की गति यादृच्छिक है, साम्यावस्था में वेग की सभी दिशाएं समान रूप में प्रसंभाव्य होंगी।

क्योंकि वेग बंटन समदैशिक (isotropic) है, इसलिए दिशा के साथ उनके गुणधर्मों में परिवर्तन नहीं होना चाहिए। भौतिक दृष्टि से इसका अर्थ यह है कि गैस के अणुओं की घन के किसी भी फलक के लिए वरीयता नहीं होती। अतः हम लिख सकते हैं कि

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

इसे देखने से यह पता चल जाता है कि इनमें से प्रत्येक पद \bar{v}^2 का एक तिहाई है :

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

इस परिणाम को समीकरण (9.2) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$p_x = \frac{1}{3} \frac{m}{V} N \bar{v}^2$$

क्योंकि गैस का दाब सभी दिशाओं में समान होता है, हम कह सकते हैं कि औसत दाब

$$p = \frac{1}{3} m n \bar{v}^2 \quad (9.4)$$

जहाँ $n = N/V$ संख्या घनत्व है। यह एक महत्वपूर्ण परिणाम है। आप देखेंगे कि यह स्थूलदर्शी गुणधर्मों (p और V) का संबंध तंत्र के सूक्ष्मदर्शीय गुणधर्मों के साथ स्थापित करता है।

आपने गौर किया होगा कि हमने घन आकृति का पात्र लेकर यह परिणाम प्राप्त किया। परन्तु समीकरण (9.4) में केवल V निहित है, इसलिए इसके फलकों पर दाब का परिणाम मालूम करने में पात्र के आकार का कोई खास महत्त्व नहीं है। कहने का अर्थ है कि समीकरण (9.4) किसी भी आकार के पात्र के लिए मान्य है।

इस समीकरण से निगमन (deduction) करने से पहले आप नीचे दिए गए उदाहरण को ध्यान से पढ़ें।

उदाहरण 1

10 cm भुजा वाले एक खोखले घन में एक मोल ऑक्सीजन है। यदि प्रत्येक अणु की संहति 5×10^{-26} kg, और स्थानांतरण चाल 500 ms^{-1} हो, तो गैस द्वारा घन के फलक पर लगाया गया दाब ज्ञात कीजिए।

हल

$$\begin{aligned} \text{गैस के अणु का संवेग परिवर्तन} &= 2 m v_x \\ &= 2 \times (5 \times 10^{-26} \text{ kg}) \times (500 \text{ ms}^{-1}) \\ &= 5 \times 10^{-23} \text{ kg ms}^{-1} \\ &= 5 \times 10^{-23} \text{ N s} \end{aligned}$$

एक ही फलक पर उत्तरोत्तर संघट्टनों के मध्य समय अंतराल

$$= \frac{2L}{v_x} = \frac{2 \times 0.1 \text{ m}}{500 \text{ ms}^{-1}} = 4 \times 10^{-4} \text{ s}$$

$$\text{अतः एक अणु के संवेग की परिवर्तन दर} = \frac{5 \times 10^{-23} \text{ N s}}{4 \times 10^{-4} \text{ s}} = 1.25 \times 10^{-19} \text{ N}$$

$$\therefore \text{सभी अणुओं द्वारा लगाया गया कुल बल} = (1.25 \times 10^{-19} \text{ N}) \times (6 \times 10^{23}) \\ = 7.50 \times 10^4 \text{ N}$$

$$\text{तथा पात्र की दीवारों पर लगा औसत दाब} = \frac{7.50 \times 10^4 \text{ N}}{3 \times 10^{-2} \text{ m}^2} = 2.5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$$

आपको याद होगा कि $1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. अतः 0.1 m भुजा के घन में 1 मोल ऑक्सीजन लगभग 25 atm दाब डालती है।

अब आप एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 1

- क) हमने उपर्युक्त व्युत्पत्ति में अंतरा-अणुक संघट्टनों की उपेक्षा की। यदि हम ऐसा नहीं करते तो क्या समीकरण (9.4) पर कोई प्रभाव पड़ता ?
- ख) समीकरण (9.4) को गैस के घनत्व के पदों में लिखिए।

हमने अपने अध्ययन में गैस के यांत्रिक स्वरूप को यादृच्छिकतः गतिमान अणुओं के एक संग्रह के रूप में निरूपित किया। और हमने दाब का व्यंजक अणुओं के सूक्ष्मदर्शीय गुणधर्मों के पदों में प्राप्त किया। अतः तापमान का अणुगति निर्वचन और गैस नियमों के बारे में इसकी प्रागुक्तियाँ (predictions) रोचक एवं ज्ञानवर्धक हैं। अब हम इन पहलुओं पर चर्चा करेंगे।

9.3.1 तापमान का अणुगति निर्वचन

तापमान का अणुगति निर्वचन करने के लिए पहले हम समीकरण (9.4) को निम्न रूप में लिखते हैं :

$$\begin{aligned} pV &= \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \\ &= \frac{2}{3} N \epsilon \end{aligned} \quad (9.5)$$

जहाँ $\epsilon = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ अणु की औसत गतिज ऊर्जा है। कल्पना 3 के अनुसार, तापमान में वृद्धि होने पर अणुओं की गति में भी वृद्धि होती है। इसलिए, यदि हम अणु की औसत गतिज ऊर्जा और तापमान के संबंध को व्यंजक

$$\epsilon = \frac{3}{2} k_B T \quad (9.6)$$

द्वारा व्यक्त करें तो समीकरण (9.5) यह रूप ले लेता है:

$$pV = N k_B T \quad (9.7)$$

जहाँ k_B बोल्ट्समान नियतांक (Boltzmann constant) है। इसका मान $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ है।

हम जानते हैं कि व्यापक स्तर पर अणुओं की संख्या N को आवोगाद्रो संख्या N_A और मोल अंश μ के गुणनफल के बराबर लिख सकते हैं, अर्थात् $N = \mu N_A$ । अतः आप लिख सकते हैं कि

$$pV = \mu (N_A k_B) T$$

यदि हम गुणनफल $N_A k_B$ को गैस नियतांक R से प्रकट करें तो हम लिख सकते हैं कि :

$$pV = \mu RT \quad (9.8)$$

क्या आप इस समीकरण से परिचित हैं ? यह आदर्श गैस (perfect gas) अवस्था समीकरण है। इसे आपने अपने स्कूल के विज्ञान पाठ्यक्रम में अवश्य पढ़ा होगा। इस परिणाम के अनुषंगिकों की चर्चा से पहले हम यह बता देना चाहते हैं कि गैस नियतांक का मान $8314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ तथा आवोगाद्रो संख्या का मान $6.02 \times 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$ होता है। और बोल्ट्समान नियतांक k_B का मान $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ प्राप्त होता है। आपने महसूस किया होगा कि आदर्श गैस समीकरण प्राप्त करने की प्रक्रिया में हमने एक शुद्ध यांत्रिक राशि—अणु की औसत गतिज ऊर्जा—का संबंध तापमान के साथ स्थापित कर लिया। यह एक बहुत बड़ा कदम है, क्योंकि यह बोल्ट्समान नियतांक के माध्यम से अणुक (सूक्ष्मदर्शी) और स्थूलदर्शी दृष्टिकोणों को जोड़ता है। (इकाई 13 में आप पढ़ेंगे कि बोल्ट्समान नियतांक सांख्यिकीय और ऊष्मागतिक दृष्टिकोणों में भी संबंध स्थापित करता है।) यह धारणा तापमान को एक अत्यंत गहन अर्थ प्रदान करती है : तापमान अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा के रैखिकतः समानुपाती (linearly proportional) है। इससे यह अर्थ निकलता है कि विभिन्न गैसों के अणुओं की संघटियों में अंतर होने के बावजूद एक निश्चित तापमान पर सभी अणुओं की गतिज ऊर्जा समान होगी। किसी भी गैस के लिए तापमान जितना अधिक होगा, गतिज ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। लेकिन, $T = 0$ पर $\epsilon = 0$ । इसका अभिप्राय यह है कि परम शून्य तापमान पर गैस अणु गतिशील नहीं होते, यानि अणुक सिद्धांत की अनुषंगिता है कि परम शून्य पर गैस के अणुओं में कोई अव्यवस्था नहीं होती; सभी अणु गतिरहित होते हैं और परिपूर्ण व्यवस्था होती है। वास्तविक तंत्रों के लिए यह मान्य नहीं है। और वैसे भी हमें यह नहीं मान लेना चाहिए कि आदर्श व्यवहार सदैव दृष्टिगोचर होगा।

समीकरण (9.5) के अनुप्रयोग भली-भांति समझने के लिए आपको निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करना चाहिए।

बोध प्रश्न 2

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ लेकर 300 K पर वायु के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा ज्ञात कीजिए। अब हमने गैसीय अवस्था का एक विश्वसनीय निदर्श विकसित कर लिया है। इस निदर्श (model) की प्रथम जांच के रूप में हमने देखा कि हम किस प्रकार इसका उपयोग आदर्श गैस समीकरण जैसे प्रायोगिकतः सत्यापनीय परिणाम प्राप्त करने के लिए कर सकते हैं। अब हम इस निदर्श का उपयोग भौतिक रुचि की कुछ संख्याओं को परिकलित करने के लिए करेंगे। ऐसी एक राशि अणु चाल है। आइए अब हम इसके बारे में चर्चा करें।

9.3.2 अणु चाल

यह जानने के लिए कि किसी गैस के अणु कितनी तेजी से गतिमान हैं, हम समीकरण (9.6) में

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

प्रतिस्थापित करते हैं। इससे हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

या

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M}$$

जहां $M = mN_A$ अणु भार (molecular weight) है। वर्ग माध्य मूल चाल (root mean square speed) का मान

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{9.9}$$

है। आप देखेंगे कि v_{rms} गैस के अणु भार के प्रतिलोमानुपाती है। अतः दिए हुए तापमान पर हल्की गैस के अणु अधिक तेजी से गतिशील होते हैं और कुछ महत्वपूर्ण गैसों के लिए मानक ताप और दाब पर v_{rms} के मान सारणी 9.1 में दिए गए हैं। हल्के अणु तेज चलते हैं— इस तथ्य का पृथ्वी पर जीवन के अस्तित्व को बनाए रखने में महत्वपूर्ण योगदान है। आपने प्रारंभिक यांत्रिकी पाठ्यक्रम में पढ़ा होगा कि 11.2 Kms^{-1} से अधिक त्रिज्यतः बहिर्मुखी वेग (radially outward velocity) पर कोई भी वस्तु पृथ्वी के गुरुत्व प्रभाव से पलायन (escape) कर सकती है।

सारणी 9.1 : मानक ताप और दाब पर गैस अणुओं के लिए v_{rms} के मान

गैस	$v_{rms} (\text{ms}^{-1})$
H ₂	1838
O ₂	461
N ₂	493
CO ₂	393
वायु	485
H ₂ O	615

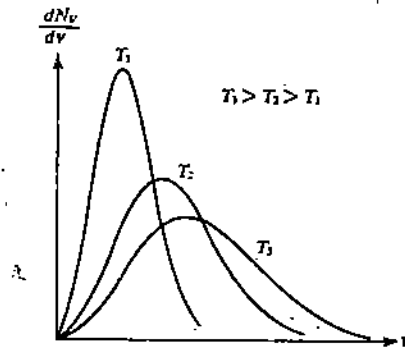
($v_e = \sqrt{2gR}$, जहां R पृथ्वी की त्रिज्या है।) इसका अर्थ यह है कि जिन अणुओं की चाल v_e से अधिक है, वे पृथ्वी से पलायन कर सकते हैं। यही कारण है कि हाइड्रोजन और हिलियम जैसी गैसें पृथ्वी के वायुमंडल में पृथ्वी की सतह के बहुत ऊपर हैं जबकि ऑक्सीजन पृथ्वी की सतह के पास है

और इस ग्रह पर जीवन को प्रतिपालित करती है। यह तथ्य इस बात का भी बोध कराता है कि चंद्रमा, जिसका गुफ्त्वाकर्षण बल दुर्बल है, पर कोई वायुमंडल क्यों नहीं है। वायुमंडल में गैसों के वितरण संबंधी सही प्रागुक्ति से अणु गति सिद्धांत की सत्यता का परोक्ष प्रमाण मिल गया और इस विषय में शोधकर्ताओं का विश्वास जमा।

आपको याद होगा कि सभी अणुओं की चाल एक समान नहीं होती। अतः अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : अणु चालों का बंटन कैसा है ? इस रोचक प्रश्न का उत्तर मैक्सवेल ने दिया। विस्तार में जाए बिना हम केवल उसके परिणाम का कथन देंगे। उसके अनुसार v और $v + dv$ के बीच कणों की संख्या निम्नलिखित रूप में व्यक्त की जा सकती है :

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (9.10)$$

आपको अगले खंड में इस पर विस्तार से चर्चा करने का अवसर मिलेगा।



चित्र 9.4: तीन अलग-अलग तापमानों पर समीकरण (9.10) का आरेख

चित्र 9.4 में तीन अलग-अलग तापमानों पर समीकरण (9.10) का आरेख दिया गया है। आप देखेंगे कि जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि होती है, वक्र चौड़ा और सपाट होता है। भौतिक दृष्टि से इससे यह अर्थ निकलता है कि अधिक ऊर्जा वाले अणुओं के अंश में तापमान के साथ वृद्धि होती है।

आइए अब हम गैस नियमों को निगमित करना सीखें।

9.3.3 गैस नियमों का निगमन

समीकरण (9.5) से सभी गैस नियम निगमित किए जा सकते हैं। आइए पहले हम बॉयल नियम पर विचार करें।

बॉयल नियम

किसी गैस की निश्चित संहति के लिए हम जानते हैं कि

$$pV = \frac{2}{3} N \epsilon$$

अचर तापमान पर गतिज ऊर्जा अचर रहती है, इसलिए

$$pV = \text{अचर}$$

इसका अर्थ यह है कि अचर तापमान पर गैस की निश्चित संहति का दाब आयतन के प्रतिलोमानुपाती होता है। इस नियम को बॉयल नियम कहते हैं और आप इससे पहले से ही परिचित होंगे।

चार्ल्स नियम

अचर दाब पर समीकरण (9.5) से यह पता चलता है कि गतिज ऊर्जा या तापमान में वृद्धि होने पर दी हुई संहति की गैस के आयतन में रैखिकतः वृद्धि होती है। इसे चार्ल्स नियम कहते हैं।

इस नियम के अनुसार अचर तापमान और दाब पर सभी गैसों के लिए समान आयतन में अणुओं की संख्या समान होती है। अणुगति सिद्धांत से इसे व्युत्पन्न करने के लिए आइए हम एक ही तापमान और दाब पर दो अलग-अलग गैसों की कल्पना करें। दाबों की समता से यह अर्थ निकलता है कि

$$p = \frac{1}{3} m_1 n_1 \bar{v}_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 \bar{v}_2^2 \quad (9.11)$$

जहाँ v_1 और v_2 इन गैसों के अणुओं के क्रमशः माध्य वर्ग वेग हैं।

क्योंकि तापमान भी अचर है, इसलिए इनकी माध्य गतिज ऊर्जा भी बराबर होंगी। अतः हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{v}_2^2 \quad (9.12)$$

समीकरण (9.11) को समीकरण (9.12) से भाग देने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$n_1 = n_2 \quad (9.13)$$

यह आवोगाद्रो नियम का गणितीय कथन है। अपने स्कूल के विज्ञान पाठ्यक्रम में आपने अवश्य पढ़ा होगा कि आवोगाद्रो ने भार और समानुपात के अध्ययन से यह परिकल्पना प्रस्तुत की। यानि अणुगति सिद्धांत से इस परिणाम का कोई वास्ता ही नहीं था। लेकिन इस सिद्धांत से इस परिकल्पना की व्युत्पत्ति इसकी महत्त्वपूर्ण सफलता है।

उदाहरण 2

1 atm = $1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ और $T = 300 \text{ K}$ पर ऑक्सीजन का संख्या घनत्व परिकलित कीजिए।

हल

समीकरण (9.4) से हम यह जानते हैं कि

$$p = \frac{1}{3} mn \bar{v}^2 = n k_B T$$

तथा

$$n = p/k_B T$$

विभिन्न राशियों के संख्यात्मक मान रखने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} n &= \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (300\text{K})} \\ &= \frac{1.013 \times 10^{26}}{4.14} \text{ m}^{-3} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

अपने ज्ञान की परख के लिए अब आप एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 3

एक आदर्श गैस के लिए डाल्टन का आंशिक दाब नियम सिद्ध कीजिए।

आदर्श गैस नियमों को जिस खूबी से प्राप्त किया गया उससे अणुगति सिद्धांत का महत्त्व और बढ़ गया। इसका अभिप्राय यह है कि अणुओं की अव्यवस्थित गति इन नियमों का पालन करती है तथा इसकी पुष्टि प्रेक्षणों द्वारा हो जाती है। सिद्धांत का वास्तविक परीक्षण उस वक्त हुआ जब

ऊष्माधारिताओं के संबंध में इसकी प्रागुक्तियों का सत्यापन हुआ। वास्तव में यह एक बहुत विवादस्पद प्रश्न सिद्ध हुआ। पर, इस पर विस्तार से विचार करने से पहले ऊर्जा समविभाजन सिद्धांत (principle of equipartition of energy) पर चर्चा करना आवश्यक है।

9.3.4 ऊर्जा समविभाजन सिद्धांत

भाग 9.3.2 में हमने यह देखा कि अणु की गतिज ऊर्जा

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

होती है। पर हम जानते हैं कि

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

और, क्योंकि ये तीनों दिशाएं समतुल्य हैं, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

अतः किसी भी एक वेग घटक, मान लीजिए v_x से संबंधित अणु की माध्य गतिज ऊर्जा

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{6} m \bar{v}^2 = \frac{k_B T}{2} \quad (9.14)$$

है। इसका अर्थ यह है कि प्रत्येक वेग घटक से संबंधित गतिज ऊर्जा ($k_B T/2$) के बराबर है, जो कि कुल गतिज ऊर्जा का एक तिहाई है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि इस स्थिति में वेग के तीन घटकों में ऊर्जा समान रूप से विभाजित है। यह एक परमाणुक गैस के लिए ऊर्जा समविभाजन नियम है। यह चिरसम्मत भौतिकी (classical physics) का एक महत्त्वपूर्ण परिणाम है। इस पर विस्तार से चर्चा करने के लिए अब यहां हम स्वातंत्र्य कोटि (degree of freedom) की संकल्पना प्रस्तुत करते हैं।

स्वातंत्र्य कोटि

किसी अणु की स्वातंत्र्य कोटि इसकी स्थिति को निर्धारित करने वाले आवश्यक स्वतंत्र निर्देशांकों की संख्या के बराबर होती है। एक तनिक रज्जु पर चल रही मक्खी की केवल एक स्वातंत्र्य कोटि होती है। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों है? इसका कारण यह है कि इसकी स्थिति को निर्दिष्ट करने के लिए हमें केवल एक निर्देशांक की आवश्यकता होती है लेकिन यदि यह मक्खी फर्श पर चलती है तो इसकी दो स्वातंत्र्य कोटी होती हैं। और जब यह उड़ती है तो इसकी तीन स्वातंत्र्य कोटि होती हैं। एक परमाणुक (हिलियम, आर्गन, क्रिप्टन) गैस के यादृच्छिकतः गतिमान अणु की कितनी स्वातंत्र्य कोटि होती हैं? इस चर्चा के व्यापीकरण से पहले हम चाहेंगे कि आप नीचे गए बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 4

एक वक्र पथ पर गतिमान बिंदु की केवल एक स्वातंत्र्य कोटि होती है। इसकी व्याख्या कीजिए।

स्थानांतरण स्वातंत्र्य कोटि के अतिरिक्त, द्वि- या बहु परमाणुक अणु अंतरा-अणुओं की पात्र के फलकों से संघट्टनों के कारण (नियत अक्षों के सापेक्ष) घूर्णन करने की प्रवृत्ति होती है। PHE-01 पाठ्यक्रम में आप पढ़ चुके हैं कि घूर्णन कर रहे अणु के कोणीय वेग को हम तीन परस्पर लंबिक निर्देशांक अक्षों के अनुदिश वियोजित कर सकते हैं। इसका अर्थ है कि दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु की तीन घूर्णनी स्वातंत्र्य कोटि होंगी। परन्तु परमाणुओं को मिलाने वाली रेखा के सापेक्ष कोई घूर्णन नहीं हो सकता, इसलिए प्रायः एक रैखिक द्वि-परमाणुक अणु की 2 घूर्णनी स्वातंत्र्य कोटि होती हैं। इसका अर्थ यह है कि एक रैखिक (द्वि-परमाणुक) अणु की कुल पांच स्वातंत्र्य कोटि होती हैं। H_2O जैसे अरैखिक अणु की 3 घूर्णनी स्वातंत्र्य कोटि होती हैं। और क्योंकि इन परमाणुओं की संरचना दृढ़ नहीं होती, इसलिए अंतरा-अणुक संघट्टनों के कारण वे कंपन भी कर सकते हैं। किसी निकाय

स्वातंत्र्य कोटि संख्या निकाय ऊर्जा के व्यंजक में उपस्थित स्वतंत्र वर्ग पदों की कुल संख्या के बराबर भी होती है।

की स्वातंत्र्य कोटि संख्या (f) को हम निम्नलिखित व्यापक परिणाम से प्राप्त कर सकते हैं :

$$f = 3p - C$$

जहाँ p निकाय के कणों की संख्या है और C व्यवरोधों की कुल संख्या है।

आप यह आसानी से सत्यापित कर सकते हैं कि एकल परमाणु के लिए $p = 1$ और $C = 0$ तथा $f = 3$ । इसी प्रकार द्वि-परमाणुक अणु के लिए $p = 2$ और क्योंकि परमाणुओं के बीच की दूरी एक नियत राशि है, $C = 1$ तथा $f = 5$ ।

स्थानांतरण गति के लिए हम जानते हैं कि प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि से संबंधित ऊर्जा इसे निर्धारित करने वाले चर का एक द्विघाती फलन (quadratic function) होती है और संगत ऊर्जा का औसत मान $k_B T/2$ होता है। घूर्णन गति के लिए गतिज ऊर्जा $I\omega^2/2$ होती है, इसलिए माध्य घूर्णनी ऊर्जा भी $k_B T/2$ होगी। PHE-02 पाठ्यक्रम में आप पढ़ चुके हैं कि एक सरल आवर्ती दोलक की माध्य स्थितिज ऊर्जा $kx^2/2$ होती है, जहाँ k स्प्रिंग नियतांक है। अतः हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि जिस सक्रिय स्वातंत्र्य कोटि की ऊर्जा स्वतंत्र चर का द्विघाती फलन है, उसके लिए माध्य ऊर्जा $I\omega^2/2$ होती है तथा निकाय की कुल ऊर्जा $f k_B T/2$ होगी। यह ऊर्जा समविभाजन नियम का व्यापक कथन है।

अब हम गैसों की विशिष्ट ऊष्माधारिता के लिए चिरसम्मत भौतिक सिद्धांत की चर्चा करेंगे।

9.4 गैसों की ऊष्माधारिता

एक मोल गैस लीजिए। इसकी कुल गतिज ऊर्जा $u = N_A \epsilon$ होगी। यदि इस निकाय की स्वातंत्र्य कोटि संख्या f है तो हम लिख सकते हैं कि $\epsilon = f k_B T/2$ तथा

$$u = \frac{f N_A}{2} k_B T = \frac{f}{2} RT \quad (9.15)$$

इस समीकरण का अर्थ यह है कि अचर आयतन पर एक मोल आदर्श गैस के तापमान में एक केल्विन की वृद्धि लाने के लिए आवश्यक ऊर्जा या मोलीय ऊष्माधारिता

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad (9.16)$$

होगी। इस पाठ्यक्रम के खंड 1 में आप यह पढ़ चुके हैं कि $C_p = C_V + R$ । अतः अचर दाब पर मोलीय ऊष्माधारिता

$$C_p = \left(\frac{f+2}{2} \right) R \quad (9.17)$$

और ऊष्माधारिताओं का अनुपात

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} \quad (9.18)$$

है। आपको याद होगा कि ऊष्मागतिकी में हम ऊष्माधारिताओं के अंतर $C_p - C_V$ का केवल एक व्यंजक प्राप्त कर सके। पर, अणुगति सिद्धांत में स्वातंत्र्य कोटि के पदों में इनके परम मान (absolute value) और गैस नियतांक की प्रागुक्ति हो जाती है।

एक-परमाणुक गैसों के लिए, $f = 3$ तथा

$$C_V = \frac{3}{2} R, C_p = \frac{5}{2} R \text{ और } \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

हैं। अर्थात् सभी एक-परमाणुक गैसों के लिए C_V और C_p वही रहते हैं। प्रयोगों से भी इसकी पुष्टि हो जाती है। अब प्रश्न उठता है : क्या यह द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए भी सत्य है ? इस प्रश्न का उत्तर जानने के लिए हम देखते हैं कि ऐसे अणुओं के लिए $f = 5$ तथा

$$C_V = \frac{5}{2}R, C_P = \frac{7}{2}R \text{ और } \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

अर्थात् जैसे-जैसे गैसों की परमाणुकता में वृद्धि होती है, ऊष्माधारिताओं के अनुपात में कमी आती जाती है। प्रेक्षणों से इस तथ्य की पुष्टि हो जाती है। इससे आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि सभी आदर्श गैसों की ऊष्माधारिताएं और उनके अनुपात, तापमान के फलन नहीं हैं। परमाणुक सिद्धांत के इस परिणाम की पुष्टि प्रयोगों से हो जाती है। फिर भी, यदि हम समीकरण (9.18) में γ के प्रेक्षित मानों को प्रतिस्थापित करके f के लिए हल करें, तो सामान्यतः परिणाम ठीक एक पूर्णांक नहीं होता। भौतिक दृष्टि से यह अर्थहीन है और ऊर्जा के समविभाजन और अणुगति सिद्धांत के प्रति गंभीर संदेह पैदा करता है।

सारणी 9.2: कोष्ठ तापमान पर मोलीय ऊष्माधारिताएं

गैस	c_p^0/R	c_v/R	$\frac{C_p - C_v}{R}$	γ
He	2.50	1.51	0.99	1.66
Ne	2.50	1.52	0.98	1.64
A	2.51	1.51	1.00	1.67
H ₂	3.47	2.47	1.00	1.40
O ₂	3.53	2.52	1.01	1.40
Cl ₂	4.07	3.00	1.07	1.36
CO ₂	4.47	3.30	1.00	1.29
NH ₃	4.41	3.32	1.10	1.33
CH ₄	4.30	3.30	1.00	1.30
वायु	3.50	2.50	1.00	1.40

* मापे गए मान

जब हम द्वि-परमाणुक गैसों की ऊष्माधारिताओं के तापमान विचरण पर गौर करते हैं तो सिद्धांत और प्रेक्षित मानों में विरोधाभास स्पष्ट नजर आता है। हाइड्रोजन के संबंध में हम देखते हैं कि 20 K तापमान पर C_V घटकर $\frac{3}{2}R$ हो जाता है जबकि 1000 K पर यह बढ़कर $\frac{7}{2}R$ होता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि उच्च तापमान पर धूर्णनी और कम्पायमान विधाएं (vibrational modes) हाइड्रोजन अणुओं की ऊर्जा में योगदान देती हैं। पर, निम्न तापमान पर ये विधाएं लुप्त हो जाती हैं। यह अणुगति सिद्धांत के अंतर्विरोध में हैं और इस सिद्धांत की महत्वपूर्ण विफलता है। वैसे भी ऊष्माधारिताओं के तापमान विचरण की सही व्याख्या क्वांटम सांख्यिकी (quantum statistics) की सहायता से ही दी जा सकती है। इसे आप खंड 4 में पढ़ेंगे।

आइए अब इस इकाई में आपने जो कुछ पढ़ा है, उस का संक्षिप्त विवरण दें।

9.5 सारांश

- अणुगति सिद्धांत दो अभिगृहितों पर आधारित है: द्रव्य अणुओं का बना है जो कि अचर यादृच्छिक गति करते हैं और ऊष्मा अणु गति के समतुल्य है।
- पात्र के फलकों पर गैस अणुओं द्वारा लगाया गया दाब $p = \frac{1}{3}mn\bar{v}^2$ होता है।
- परम शून्य तापमान पर गैस अणुओं में किसी भी प्रकार की गति नहीं होती, अर्थात् गैस की औसत गतिज ऊर्जा शून्य होती है।
- अणु की विभिन्न सक्रिय स्वातंत्र्य कोटियों में ऊर्जा समान रूप से विभाजित होती है और इसका परिमाण $k_B T/2$ होता है।
- अणुगति सिद्धांत से गैस की ऊष्मा-धारिताओं का परम मान ज्ञात हो जाता है। इस सिद्धांत के अनुसार ये धारिताएं तापमान का फलन नहीं होती।

9.6 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) 300 K पर हिलियम परमाणुओं के लिए v_{rms} का मान परिकलित कीजिए। ऑक्सीजन के अणुओं के लिए v_{rms} का यह मान किस तापमान पर प्राप्त होगा ?
- 2) 0.1 m की भुजा वाले एक घनाकार बॉक्स में 300 K पर ऑक्सीजन के 3×10^{22} अणु हैं। इसके द्वारा घन के फलकों पर लगाया गया औसत दाब ज्ञात कीजिए।

9.7 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

- 1.क) अंतराअणुक संघटनों का दाब के व्यंजक पर कोई प्रभाव नहीं पड़ेगा, क्योंकि फलकों से टकराने पर अणुओं के औसत संवेग में कोई परिवर्तन नहीं होता।

$$\begin{aligned} \text{ख)} \quad p &= \frac{1}{3} mn\bar{v}^2 \\ &= \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \end{aligned}$$

$$\text{क्योंकि } \rho = \frac{M}{V} = \frac{mN}{V} = mn.$$

2. हम जानते हैं कि अणु की औसत गतिज ऊर्जा

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{3}{2} k_B T \\ &= \frac{3}{2} \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times 300 \text{ K} \\ &= 6.21 \times 10^{-23} \text{ J} \\ &= 0.04 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\text{क्योंकि } 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

3. एक पात्र में रासायनिक रूप में एक दूसरे के साथ अभिक्रिया न करने वाली तीन गैसों की कल्पना कीजिए। मान लीजिए कि इनके घनत्व क्रमशः ρ_1, ρ_2, ρ_3 हैं तथा माध्य वर्ग चाल क्रमशः v_1, v_2 और v_3 हैं। हम इन गैसों के समान आयतन लेकर संयोजित करते हैं। तब परिणामी दाब p

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} \rho_1 \bar{v}_1^2 + \frac{1}{3} \rho_2 \bar{v}_2^2 + \frac{1}{3} \rho_3 \bar{v}_3^2 \\ &= p_1 + p_2 + p_3 \end{aligned}$$

अर्थात् गैसों के मिश्रण द्वारा लगाया गया कुल दाब उन दाबों के योगफल के बराबर है जो ये गैसें अलग-अलग डालती यदि इनका आयतन भी गैसीय मिश्रण के आयतन के बराबर होता। यह डाल्टन का आंशिक दाब नियम है।

4. एक समतल वक्र पथ पर गतिमान एक बिंदु की एक स्वातंत्र्य कोटि होती है। हालांकि इसकी गति को निर्दिष्ट करने के लिए दो निर्देशांकों x और y की आवश्यकता होगी, लेकिन केवल एक निर्देशांक स्वतंत्र है। इसका कारण यह है कि x और y के लिए वक्र के समीकरण को संतुष्ट करना आवश्यक है, जो कि निकाय पर एक व्यवरोध का काम करता है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. हम जानते हैं कि

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

संख्यात्मक मान प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} v_{rms} &= \sqrt{\frac{3 \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{6.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 1368 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

आप यह भी लिख सकते हैं कि

$$1 = \frac{v_{rms}(\text{O}_2)}{v_{rms}(\text{He})} = \sqrt{\frac{T_{\text{O}_2} \times M_{\text{He}}}{M_{\text{O}_2} \times T_{\text{He}}}}$$

या

$$\begin{aligned} T_{\text{O}_2} &= \frac{M_{\text{O}_2} T_{\text{He}}}{M_{\text{He}}} = \frac{8 M_{\text{He}} T_{\text{He}}}{M_{\text{He}}} = 8 T_{\text{He}} \\ &= 2400 \text{ K} \end{aligned}$$

2. यहां $N = 3 \times 10^{22}$, $T = 300 \text{ K}$ और $V = 10^{-3} \text{ m}^3$ हैं | इन मानों को समीकरण

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} p &= \frac{3 \times 10^{22}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (300 \text{ K}) \\ &= 1242 \text{ Nm}^{-2} \end{aligned}$$

9.8 शब्दावली

अंतरा-अणुक बल	intermolecular force
अणुगति सिद्धांत	kinetic theory
चिर-सम्मत भौतिकी	classical physics
ताप विक्षोभन	thermal agitation
पलायन वेग	escape velocity
मोल अंश	mole fraction
यादृच्छिक	random
मूल माध्य वर्ग चाल	root mean square speed
वेग समष्टि	velocity space
संवेग	momentum
संहति	mass

समवैशिक

isotropic

आदर्श गैसें

समविभाजन

equipartition

गतिज ऊर्जा

kinetic energy

स्वातंत्र्य कोटि

degree of freedom

संसंजक बल

cohesive force

इकाई 10 अभिगमन परिघटना

इकाई की रूपरेखा

10.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

10.2 माध्य मुक्त पथ

प्रारंभिक व्युत्पत्ति

मुक्त पथों का बंटन

प्रायोगिक निर्धारण

10.3 अभिगमन परिघटना

श्यानता : संवेग अभिगमन

ऊष्मा चालकता : ऊर्जा अभिगमन

विसरण : द्रव्य अभिगमन

10.4 सारांश

10.5 अंत में कुछ प्रश्न

10.6 हल और उत्तर

10.7 शब्दावली

10.1 प्रस्तावना

हम जानते हैं कि आदर्श गैस यादृच्छिक गतिशील बिंदु संहति अणुओं से बनी होती है। कोष्ठ तापमान पर ऑक्सीजन के अणुओं की चाल $v_{rms} = 480 \text{ ms}^{-1}$ होती है। आप सोच रहे होंगे कि जब अणु इतनी अधिक चाल से गतिशील हैं तो पात्र की गैस क्षण भर में ही लुप्त हो जानी चाहिए। पर ऐसा नहीं होता जो सिद्धांत रूप से विरोधाभासी स्थिति है। इसकी सही व्याख्या क्लासियस ने की। उसके अनुसार गैस के अणु परिमित आमाप (finite size) के होते हैं और जब ये गतिशील होते हैं, तब एक दूसरे से संघट्टित होते हैं। इसके परिणामस्वरूप उन्हें विसरण में काफी समय लगता है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : किन्हीं दो उत्तरोत्तर संघट्टनों के बीच किसी अणु द्वारा तय की गई औसत दूरी कितनी होती है? इन संघट्टनों की क्रियाविधि (mechanism) क्या है? ऐसे सभी प्रश्नों का उत्तर देने के लिए हम माध्य मुक्त पथ (mean free path) की संकल्पना करते हैं। हम भाग 10.2 में माध्य मुक्त पथ का एक सरल व्यंजक प्राप्त करेंगे। इस भाग में हम मुक्त पथों के बंटन और माध्य मुक्त पथ के प्रायोगिक निर्धारण की भी चर्चा करेंगे।

यदि संहति गति (mass motion) से अभिलक्षित गैस में वेग, तापमान या घनत्व प्रवणता (density gradient) होता है तो अणुओं की तापीय गति से क्रमशः संवेग, ऊर्जा और संहति का अभिगमन होता है। हम इन्हें श्यानता (viscosity), ऊष्मा चालकता (thermal conductivity) और विसरण (diffusion) गुणों से अभिलक्षित कर सकते हैं। सामूहिक रूप में इन प्रक्रमों को अभिगमन परिघटना (transport phenomena) कहा जाता है, जिसकी चर्चा हमने भाग 10.3 में की है।

अगली इकाई में आप ब्राउनी गति सिद्धांत के बारे में पढ़ेंगे जो अणु गति सिद्धांत के पक्ष में प्रत्यक्ष प्रमाण है।

उद्देश्य

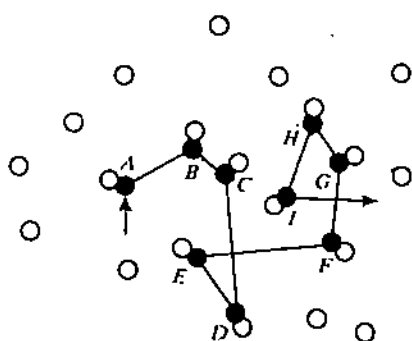
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- माध्य मुक्त पथ का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे

- मुक्त पथ नियम का वर्णन और इसका अनुप्रयोग माध्य मुक्त पथ का प्रायोगिक निर्धारण करने के लिए कर सकेंगे
- श्यानता, ऊष्मा चालकता और स्व-विसरण गुणों के व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे, तथा
- संख्यात्मक प्रश्न हल कर सकेंगे।

10.2 माध्य मुक्त पथ

आदर्श गैस के अणुओं के दाब का व्यंजक प्राप्त करने के लिए हमने अणुओं को बिंदु संहति (point masses) के रूप में लिया और अंतरा-अणुक संघट्टनों (intermolecular collisions) की उपेक्षा की पर, क्लासियस ने बताया कि प्रत्येक गैस अणु दूसरे अणु से संघट्टित होता है और उसके वेग की दिशा लगातार परिवर्तित होती रहती है। इससे प्रत्येक अणु असमान लंबाई वाले टेढ़े मेढ़े पथ तय करते हैं। इन पथों को मुक्त पथ कहा जाता है। यदि किसी अणु की औसत चाल \bar{v} है तो इस का प्रक्षेप पथ (trajectory) चित्र 10.1 के अनुरूप होगी।



चित्र 10.1: अणु गति का प्रक्षेप पथ

प्रक्षेप पथ के चक्षुषीकरण (visualisation) के लिए हम निम्नलिखित स्थिति पर विचार करते हैं। आप फुटबाल का मैच देख रहे हैं। खेल में टीम A (ईस्ट बंगाल) एक गोल कर देती है जिसे टीम B (जेसीटी) विवादस्पद मानती है। अभी मैदान पर बहस चल ही रही है कि जेसीटी के समर्थक कुर्सी और बोतल फेंकना शुरू कर देते हैं। व्यवस्था कायम करने के लिए पुलिस अश्रु-गैस छोड़ने का निर्णय करती है। ऐसा करने पर व्यक्ति बचाव के लिए इधर उधर भागते हैं। इस मार-धाड़ में आप किसी न किसी से अवश्य टकरायेंगे और सहज अपनी दिशा यादृच्छिकतः बदलेंगे। आपकी गति का अनुरेख (trace) गैस अणु की गति से काफी मिलता हुआ होगा।

यदि आप चित्र 10.1 को गौर से देखें तो आप पाएंगे कि कुछ मुक्त पथ छोटे हैं और कुछ बड़े। इन मुक्त पथों की औसत लंबाई को माध्य मुक्त पथ कहा जाता है। **माध्य मुक्त पथ दो उत्तरोत्तर संघट्टनों के मध्य अणु द्वारा तय की गई औसत दूरी है।** इसे हम प्रतीक λ से प्रकट करते हैं।

यदि $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N$ समय t में तय किए गए उत्तरोत्तर पथ हैं और संघट्टनों की कुल संख्या N है तो

$$\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots + \lambda_N}{N}$$

$$= \frac{\text{तय की हुई कुल दूरी}}{\text{संघट्टनों की कुल संख्या}}$$

यदि अणु की औसत चाल \bar{v} हो तो हम लिख सकते हैं कि

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{N} \quad (10.1)$$

यदि $\tau (= t/N)$ दो उत्तरोत्तर संघट्टनों में माध्य समय है तो हम लिख सकते हैं कि

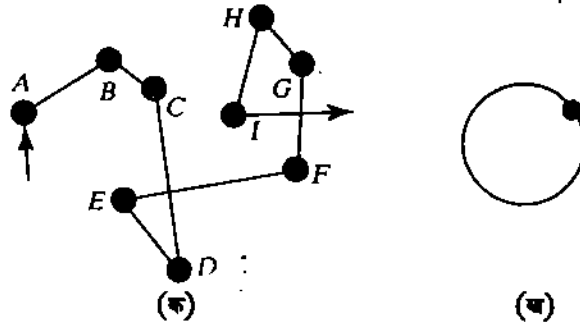
$$\lambda = \bar{v} \tau = \frac{\bar{v}}{P_c} \quad (10.2)$$

जहां $P_c = (\tau^{-1})$ संघट्टन आवृत्ति (collision frequency) है जो कि प्रति सेकंड संघट्टनों की औसत संख्या का सूचक है।

10.2.1 प्रारंभिक व्युत्पत्ति

संहित m और व्यास d के अणुओं वाली एक गैस की कल्पना कीजिए। मान लीजिए कि संघट्टन यादृच्छिक हैं। गणितीय भाषा में हम कह सकते हैं कि किसी अणु की लघु समय अंतराल dt में संघट्टन की प्रायिकता (probability) अतीत संसर्ग से मुक्त होती है। यह धारणा उतनी ही सत्य है जितनी एक पाशक (dice) फेंकने पर छः प्राप्त होने की प्रायिकता इस बात पर निर्भर नहीं करती कि पिछली बार फेंके गए पाशक में भी छः ही आया था।

λ का व्यंजक प्राप्त करने के लिए समीकरण (10.2) से हम देखते हैं कि हमें P_c परिकल्पित करना होगा। हम यह परिकल्पना दो अलग-अलग स्थितियों के लिए करेंगे। पहले हम परिकल्पनात्मक स्थिति (hypothetical case) की विवेचना करेंगे। मान लीजिए कि एक अणु, जिसे 1 द्वारा अंकित किया गया है, अचल अणुओं के बीच गतिमान है। जब अचल अणु और गतिमान अणु के केन्द्रों के मध्य दूरी गैस अणुओं के व्यास (d) के बराबर होती है तो उनमें संघट्टन होता है। इस अणु का प्रक्षेप पथ ठीक वैसा ही दिखाई पड़ेगा, जैसा कि चित्र 10.2 (क) में दिखाया गया है। अब यदि हम मान



चित्र 10.2: (क) एक अचल और एक गतिमान अणु के मध्य संघट्टन (ख) उन अणुओं के संघट्टन का समतुल्य चित्र

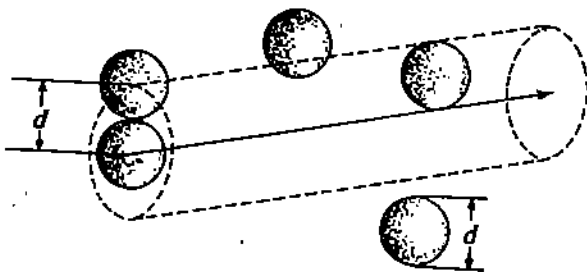
लें कि अचल अणु एक ज्यामितीय बिंदु है और गतिमान अणु की त्रिज्या d है तो भी इनके बीच की दूरी d होगी। इसे चित्र 10.2 (ख) में दिखाया गया है। इसका अभिप्राय यह है कि गतिमान अणु त्रिज्या d वाली एक गोल डिस्क है। अतः हम मान सकते हैं कि गतिमान अणु समय t में अनुप्रस्थ परिच्छेद क्षेत्रफल πd^2 और लंबाई $\bar{v}t$ वाला बेलन अनुरेखित करता है। इसे चित्र 10.3 में दिखाया गया है। समय t में यह गतिशील अणु ऐसे अन्य सभी अणुओं से संघट्टित होता है जिनके केन्द्र आयतन $\pi d^2 \bar{v}t$ में अंतर्निहित हैं। यदि अणुओं का संख्या घनत्व n है तो इस आयतन में आविष्ट अणुओं की संख्या $\pi d^2 \bar{v}t n$ है। यह संख्या समय t में गतिमान अणु के संघट्टनों की संख्या के बराबर है। संघट्टन आवृत्ति (collision frequency), जो कि प्रति सेकंड संघट्टनों की संख्या को निरूपित करती है, के मान के लिए निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है:

$$P_c = \pi d^2 n \bar{v} \quad (10.3)$$

इस परिणाम को समीकरण (10.2) में प्रतिस्थापित करने पर हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{P_c} = \frac{1}{\pi d^2 n} = \frac{1}{\sigma n} \quad (10.4)$$

जहां $\sigma = \pi d^2$ संघट्टन अनुप्रस्थ परिच्छेद (collision cross section) है। यह प्रकीर्णन सिद्धांत (scattering theory), में महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।



चित्र 10.3: गतिमान अणु द्वारा अनुरेखित बेलन

आइए अब हम कुछ क्षण रुक कर प्रश्न करें : समीकरण (10.4) में दिए गए संबंध का क्या महत्त्व है ? इसकी अनुपगतियां क्या हैं ? इन प्रश्नों का उत्तर देते हुए हम महसूस करते हैं कि उपर्युक्त विश्लेषण अत्यंत सरल है। फिर यह बताता है कि माध्य मुक्त पथ, संख्या घनत्व और संघट्टन अनुप्रस्थ परिच्छेद के प्रतिलोमानुपाती (inversely proportional) है। अतः सघन और/या भारी गैस के लिए माध्य मुक्त पथ कम होगा। यह तथ्य प्रेक्षणों के साथ पूरी तरह मेल खाता है और अणुगति सिद्धांत को सत्यापित करता है।

अब आप प्रश्न कर सकते हैं कि माध्य मुक्त पथ का परिमाण (magnitude) क्या है ? इस प्रश्न का उत्तर जानने के लिए आपको चाहिए कि आप नीचे दिए गए उदाहरण को अच्छी तरह समझें।

उदाहरण 1

मानक तापमान और दाब पर हाइड्रोजन अणुओं की माध्य चाल 1690 ms^{-1} है। हाइड्रोजन अणु की त्रिज्या $1.37 \times 10^{-10} \text{ m}$ है। (i) संघट्टन अनुप्रस्थ परिच्छेद, (ii) संघट्टन आवृत्ति (iii) माध्य मुक्त पथ, और (iv) माध्य मुक्त समय τ अवकलित कीजिए।

हल

मानक तापमान और दाब पर $n \sim 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ है। इसलिए

$$(i) \quad \sigma = \pi d^2 = 4\pi(1.37)^2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 23.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$(ii) \quad P_c = \pi d^2 n \bar{v} = n \bar{v} \sigma = (3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times (1.69 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}) \times (23.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2) \\ = 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$(iii) \quad \lambda = \frac{1}{(3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times (23.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2)} = 14 \times 10^{-6} \text{ m} = 1400 \text{ \AA}$$

$$(iv) \quad \tau = P_c^{-1} = 8.3 \times 10^{-11} \text{ s}$$

प्रति सेकंड संघट्टनों की संख्या, 10^{10} कोटि की है, जो एक बहुत बड़ी संख्या है। अतः हम देखते हैं कि एक गतिशील अणु का पथ इतना टेढ़ा-मेढ़ा क्यों है? चिरसम्मत दृष्टि से भी हम इसके प्रक्षेप पथ का अनुसरण नहीं कर सकते।

आप यह भी देखेंगे कि λ अंतर-अणुक दूरियों की तुलना में काफी बड़ा है।

एक आदर्श गैस के लिए दाब p का व्यंजक

$$p = n k_B T \quad (10.5)$$

है। इस समीकरण से n के मान को समीकरण (10.4) में प्रतिस्थापित करने पर माध्य मुक्त पथ का यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sigma p} \quad (10.6)$$

इस समीकरण से पता चलता है कि माध्य मुक्त पथ दाब के प्रतिलोमानुपाती है। इससे एक अति रोचक प्रश्न उठता है। मान लीजिए कि एक निर्वात पंप द्वारा दाब p का मान बहुत कम कर दिया जाता है। तब λ का मान क्या होगा? क्या यह मान ∞ होगा? λ के मान में अनिश्चित रूप से वृद्धि नहीं हो सकती। वास्तव में, माध्य मुक्त पथ का अधिकतम मान पात्र के आमाप के बराबर हो सकता है। इसका रोचक अनुप्रयोग अनुसंधान कार्यों के लिए सुदिष्ट अणुक किरण पुंज (well directed molecular beam) प्राप्त करने के लिए किया जाता है।

अब आपकी प्रगति की जांच के लिए हम एक बोध प्रश्न दे रहे हैं।

बोध प्रश्न 1

कोष्ठ तापमान पर ऑक्सीजन अणुओं की माध्य चाल 450 ms^{-1} है। यदि ऑक्सीजन के अणु की त्रिज्या 1.8 \AA हो तो σ , P_c , λ , और τ परिकल्पित कीजिए। आप $n = 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ लें।

समीकरण (10.5) प्राप्त करने के लिए हमने कल्पना की थी कि केवल एक अणु गतिमान है तथा अन्य सभी अणु अचल हैं। वास्तव में, गैस अणु सभी संभव वेगों से यादृच्छिक गति करते हैं। सरलता के लिए हम यह मान लेते हैं कि सभी अणुओं की औसत चाल \bar{v} है। तब, संघट्टन आवृत्ति का व्यंजक

$$P_c = n \bar{v}_r \sigma \quad (10.7)$$

है जहाँ \bar{v}_r अन्य अणुओं के सापेक्ष एक अणु के माध्य सापेक्ष वेग (mean relative velocity) है। आइए अब हम कोई दो अणु लें तथा इन्हें 1 और 2 अंकित करें। चित्र 10.4 देखकर आप अणु 2 के सापेक्ष अणु 1 का सापेक्ष वेग v_r का व्यंजक लिख सकते हैं:

$$\begin{aligned} v_r &= \sqrt{(\bar{v})^2 + (\bar{v})^2 - 2(\bar{v})^2 \cos \theta} \\ &= \sqrt{2} \bar{v} (1 - \cos \theta)^{1/2} = 2\bar{v} \sin \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (10.8)$$

जहाँ θ दो वेग सदिशों (velocity vectors) के बीच कोण है।

आप मानेंगे कि OB के किसी भी दिशा में होने की संभावना समान है। हम सिद्ध कर सकते हैं (TQ1) कि OA के सापेक्ष θ और $\theta + d\theta$ के बीच की दिशाओं में गतिमान अणुओं का अंश $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ है। अतः

$$\bar{v}_r = \frac{1}{2} \int_0^\pi v_r \sin \theta d\theta = \bar{v} \int_0^\pi \sin \theta \sin \frac{\theta}{2} d\theta = 2\bar{v} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta$$

इस समाकल के परिकलन के लिए हम $\frac{\theta}{2} = x$ लेकर चर परिवर्तन करते हैं। अतः $d\theta = 2 dx$

और समाकलन सीमाएं (limits of integration) 0 से $\pi/2$ हो जाती हैं। तब

$$\bar{v}_r = 4\bar{v} \int_0^{\pi/2} \sin^2 x \cos x dx$$

इस समाकल को हल करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है:

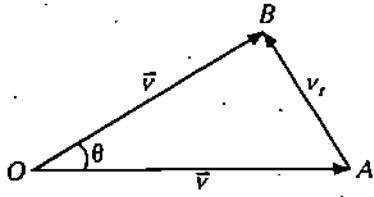
$$\bar{v}_r = \frac{4}{3} \bar{v} \quad (10.9)$$

इस परिणाम को समीकरण (10.7) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$P_c = \frac{4}{3} n \sigma \bar{v} \quad (10.10)$$

और

$$\lambda_{cl} = \frac{3}{4n\sigma} = \frac{0.75}{n\sigma} \quad (10.11)$$



चित्र 10.4: OB के अनुदिश गतिमान एक अणु के सापेक्ष OA के अनुदिश गतिमान अणु 1 का सापेक्ष वेग। वेग सदिश कोण θ पर छुके हुए हैं।

समाकल $\int_0^{\pi/2} \sin^m x \cos^n x dx$ का मान

$$\frac{(m-1)(m-3)\dots(m-1)(n-3)\dots}{(m+n)(m+n-2)(m+n-4)\dots}$$

होता है। यदि m और n दोनों ही सम हों तो इस परिणाम को $\pi/2$ से गुणा करते हैं।

इस परिणाम को क्लासियस (1857) ने प्रस्तुत किया। समीकरण (10.11) बताता है कि यदि सभी अणु गतिशील हों, तो संघट्टन आवृत्ति में वृद्धि हो जाती है। भौतिक दृष्टि से यह अपेक्षित है क्योंकि एक गतिमान अणु के संघट्टन की संभावना उस स्थिति में बढ़ जाती है जब सभी अणु गतिमान होते हैं।

यदि हम मैक्सवेल वेग बंटन को ध्यान में रखकर सापेक्ष वेग परिकलित करें तो माध्य मुक्त पथ का व्यंजक यह होता है :

$$\lambda_M = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \approx (0.707) \frac{1}{n \sigma} \quad (10.12)$$

समीकरण (10.11) तथा (10.12) से आप देखेंगे कि $\frac{\lambda_M}{\lambda_C} = 0.94$ प्राप्त होता है। अर्थात् अणुवृद्धि केवल 6% है। अतः हम देखते हैं कि अधिकांश स्थितियों में, मैक्सवेल वितरण के स्थान पर अचर चाल निदर्श (uniform speed) उत्तम सन्निकटन (good approximation) है।

बोध प्रश्न 2

(क) 15°C तापमान पर गैस के अणुओं का माध्य मुक्त पथ $6.28 \times 10^{-8} \text{m}$ है। यदि अणु की त्रिज्या 1.88 Å हो, तो गैस का दाब परिकलित कीजिए।

(ख) एक मीटर दूरी तय करने में अणु संघट्टनों की संख्या भी अवकलित कीजिए, बोल्ट्समान नियतांक $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ।

आप देखेंगे कि बिंदु अणुओं ($d \rightarrow 0$) के लिए, $\lambda \rightarrow \infty$ ।

आप जानते हैं कि अणुओं की संघट्टन आवृत्ति काफी अधिक है। इसका अभिप्राय यह है कि मुक्त पथों के मान शून्य से अनंत तक कुछ भी हो सकते हैं। (प्रायिकता सिद्धांत की भाषा में मुक्त पथ एक यादृच्छिक चर है जिसका माध्य λ है।) अतः मुक्त पथों के बंटन का ज्ञान बहुत रोचक है। अगले भाग में हम इस पर चर्चा करेंगे।

10.2.2 मुक्त पथों का बंटन

कल्पना कीजिए कि एक आदमी घने जंगल में बिना किसी विशेष लक्ष्य के गोली चला रहा है। यूँ तो ये गोलियाँ किसी न किसी पेड़ को लगेंगी, पर कुछ गोली नजदीक के पेड़ों पर और कुछ दूर के पेड़ों पर लगेंगी। गैस अणुओं के संघट्टनों में भी ठीक यही होता है। अब हम यह जानना चाहते हैं कि मुक्त पथों को किस समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं? इसका उत्तर प्राप्त करने के लिए मान लीजिए कि कोई अणु बिंदु O से गतिशील होता है। हम कल्पना करते हैं कि कण की गति पर कोई बाह्य प्रभाव नहीं है। माध्य चाल \bar{v} से गतिमान यह अणु बिना किसी संघट्टन के OA = x की दूरी तय करता है। इस घटना की प्रायिकता x का फलन होगी। आइए हम इसे $f(x)$ से प्रकट करें।

समय dt में इस अणु के एक संघट्टन करने की प्रायिकता $P_c dt$ होगी, जहाँ P_c संघट्टन आवृत्ति है। क्योंकि $dx = \bar{v} dt$, इसलिए हम समीकरण (10.4) का उपयोग करके लिख सकते हैं कि

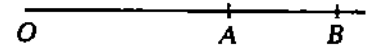
$$P_c dt = P_c \frac{dx}{\bar{v}} = \frac{dx}{\lambda}$$

जहाँ λ माध्य मुक्त पथ है।

अतः इस अणु के संघट्टन-रहित dx दूरी तय करने की प्रायिकता $1 - \frac{dx}{\lambda}$ होगी।

क्योंकि O से A और A से B तक जाना स्वतंत्र घटनाएँ (independent events) हैं, इसलिए हम कह सकते हैं कि इन प्रायिकताओं का गुणनफल इस अणु के बिना किसी संघट्टन के O से B तक की दूरी पूरी करने की प्रायिकता $f(x) \left[1 - \frac{dx}{\lambda} \right]$ के बराबर है। अतः

$$f(x + dx) = f(x) \left(1 - \frac{dx}{\lambda} \right) \quad (10.13)$$



चित्र 10.5: एक अणु बिना किसी संघट्टन के O से A तक जाता है और समय dt में AB दूरी तय करता है।

टेलर प्रमेय का प्रयोग करके हम लिख सकते हैं कि

$$f(x+dx) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} dx + \dots = f(x) \left(1 - \frac{dx}{\lambda} \right)$$

हमने इस प्रसार (expansion) में द्वितीय और उच्च घात वाले पदों की उपेक्षा की है। इसे सरल करके हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{df(x)}{dx} = -\frac{f(x)}{\lambda}$$

आप इसे आसानी से समाकलित करके निम्न व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं :

$$f(x) = A \exp(-x/\lambda) \quad (10.14)$$

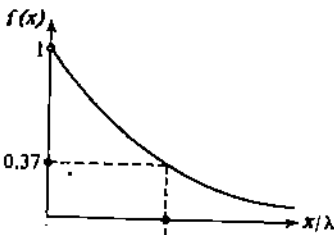
$f(0) = 1$ लेकर आप समाकलन अचर (constant of integration) का मान आसानी से प्राप्त कर सकते हैं। वास्तव में, इससे $A = 1$ प्राप्त होता है। अतः समीकरण (10.14) निम्नलिखित परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$f(x) = \exp(-x/\lambda) \quad (10.15)$$

यह मुक्त पथ बंटन नियम (law of distribution of free paths) है। प्रायिकता सिद्धांत (probability theory) में इसे चरघातांकी बंटन (exponential distribution) कहा जाता है। इस समीकरण को देखने से पता चलता है कि किसी अणु के बहुत बड़े पथ तय करने की प्रायिकता लगभग शून्य होती है।

यदि प्रारंभ में N_0 अणुओं का एक प्रतिदर्श हो तो x दूरी तय करने में इनमें से केवल $N_0 \exp(-x/\lambda)$ अणु ही संघट्टनहीन रहेंगे। यदि हम इस संख्या को N से प्रकट करें तो आप लिख सकते हैं कि

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (10.16)$$



चित्र 10.6: अतिजीविता समीकरण का आरेख

इसे अतिजीविता समीकरण (survival equation) कहते हैं। ऐसे समीकरण भौतिकी के अन्य क्षेत्रों में भी प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए, रेडियोएक्टिव क्षय समीकरण $N = N_0 \exp(-\lambda t)$ का अनुपालन करता है, जहां N समय t के बाद बचे परमाणुओं की संख्या है, और λ विघटन स्थिरांक है। (आप इसे माध्य मुक्त पथ से भ्रमित न करें।) इसी प्रकार, प्रकाशिकी (optics) में, एक माध्यम में दूरी x तय करने के बाद एक आपतित प्रकाश पुंज (incident beam) की तीव्रता को निर्धारित करने वाला बायोट नियम चरघातांकी होता है। समीकरण (10.16) को चित्र 10.6 में आरेखित किया गया है।

λ से बड़े मुक्त पथ वाले अणुओं का अंश केवल $e^{-1} = 0.37$ है।

यदि हम मैक्सवेलियन चाल वितरण लें तो परिकलन थोड़ा कठिन हो जाता है। यहां हम केवल जीन्स का परिणाम दे रहे हैं :

$$f(x) = \exp(-1.04 x/\lambda) \quad (10.17)$$

इस संकल्पना को भली-भांति समझने के लिए हम एक उदाहरण हल करेंगे।

उदाहरण 2

10^4 अणुओं के प्रतिदर्श में प्रत्येक अणु समान वेग से गतिमान है। माध्य मुक्त पथ से 0.4, 0.5, 1, 2, और 10 गुनी दूरी तय करने के बाद अविचलित चलने वाले अणुओं की संख्या क्या होगी ?

हल

क्योंकि $\frac{x}{\lambda} = 0.4$, इसलिए

$f(x)$ प्रायिकता घनत्व नहीं है क्योंकि वेक $y = f(x)$ में निहित क्षेत्रफल $\int_0^{\infty} f(x) dx$ एक के बराबर नहीं रखा गया है।

$$N = 10^4 e^{-0.4} = 6703$$

x/λ के अन्य मानों के लिए हमने N के मानों को निम्न सारणी में लिखा है।

$\frac{x}{\lambda}$	0.5	1	2	10
N	6065	3680	1353	0.4540

आप देखेंगे कि $x/\lambda = 10$ पर लगभग कोई भी अणु ऐसा नहीं जो संघट्टन से बचा हो।

अब आप अपनी समझ की जांच के लिए एक बोध प्रश्न हल करें।

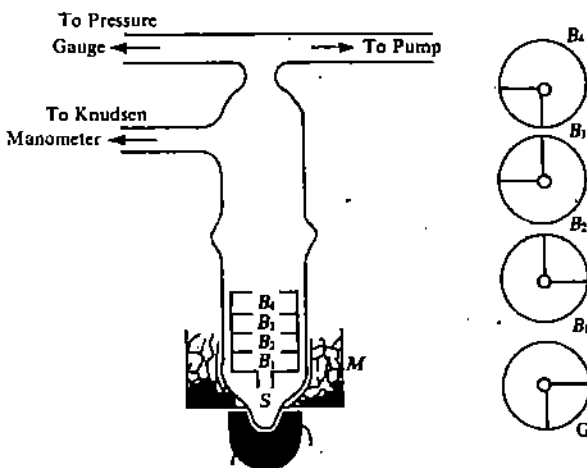
बोध प्रश्न 3

(p, T) पर एक गैस के अणुओं का माध्य मुक्त पथ 5.2×10^{-8} m है। (i) ($p, 2T$), (ii) ($2p, 2T$) तथा (iii) ($3p, T$) प्रतिबंधों के लिए किसी अणु की बिना संघट्टन के 10.4×10^{-8} m दूरी तय करने की प्रायिकता ज्ञात कीजिए।

बॉर्न ने मुक्त पथ नियम की सत्यता को माध्य मुक्त पथ ज्ञात करने की विधि में इस्तेमाल किया। अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करेंगे।

10.2.3 प्रायोगिक निर्धारण

बॉर्न (1920) की माध्य मुक्त पथ निर्धारण विधि का वर्णन हम नीचे दे रहे हैं। उसके उपकरण का आरेख चित्र 10.7 में दिखाया गया है। इस प्रयोग में रजत परमाणु वायु (गैस) में गतिमान किये जाते हैं। जब दाब कम होता है, तो संघट्टन दर भी कम होती है तथा ये परमाणु बिना किसी संघट्टन के अधिक दूरी तक जा सकते हैं। क्वार्ट्ज ट्यूब के निचले सिरे पर चांदी गर्म की जाती है। वाष्पित होने पर रजत परमाणु छिद्र S से होकर जाते हैं। B_1, B_2, B_3 तथा B_4 तांबे की चार डिस्क हैं, जिनके केन्द्र में एक गोल छिद्र है और प्रत्येक में एक ग्लास क्वार्ट्जिट G इस तरह लगा है कि प्रत्येक क्वार्ट्जिट का शीर्ष छिद्र के केन्द्र पर है। वाष्पित रजत इन छिद्रों से होते हुए आगे बढ़ता है। प्रत्येक क्वार्ट्जिट को इस तरह रखा जाता है कि उत्तरोत्तर क्वार्ट्जिट 90° पर विस्थापित होते हैं। इस व्यवस्था से यह सुनिश्चित हो जाता है कि प्रत्येक क्वार्ट्जिट एक चौथाई आपतित किरण पुंज प्राप्त करता है। एक निर्वर्तित पंप द्वारा दाब में परिवर्तन किया जा सकता है।



चित्र 10.7: माध्य मुक्त पथ निर्धारण के लिए बॉर्न का उपकरण

सबसे पहले शीतलन मिश्रण (M) द्वारा डिस्क ठंडी की जाती हैं। एक निर्वात पंप से कोष्ठिका की गैस को बाहर निकाल दिया जाता है। तब माध्य मुक्त पथ इसकी लंबाई के बराबर हो जाता है। किसी भी क्राइस्ट्रेंट पर जमा रजत की मात्रा को प्रकाशमितीय विधियों (photometric methods) द्वारा ज्ञात किया जाता है।

मान लीजिए कि जमा हुए रजत का घनत्व d_{10} है। इसके बाद कोष्ठिका में गैस भर दी जाती है और उसी क्राइस्ट्रेंट पर जमा रजत का घनत्व मालूम किया जाता है। मान लीजिए कि यह d_1 है। तब मुक्त पथ नियम के अनुप्रयोग द्वारा हम लिख सकते हैं कि

$$d_1 = d_{10} \exp\left(-\frac{x_1}{\lambda}\right) \quad (10.18)$$

जहां x_1, S से क्राइस्ट्रेंट की दूरी है। इसी प्रकार, किसी अन्य क्राइस्ट्रेंट के लिए आप लिख सकते हैं कि

$$d_2 = d_{20} \exp\left(-\frac{x_2}{\lambda}\right) \quad (10.19)$$

समीकरण (10.18) और (10.19) को समायोजित करने पर आप देखेंगे कि

$$\lambda = \frac{(x_2 - x_1)}{\ln\left(\frac{d_1 d_{20}}{d_2 d_{10}}\right)} \quad (10.20)$$

चित्र 10.7 में दी गई व्यवस्था में $x_2 - x_1 = 1 \text{ cm}$ है। अतः जमा हुए रजत का घनत्व ज्ञात होने पर आप किसी भी तापमान और दाब पर माध्य मुक्त पथ का मान आसानी से मालूम कर सकते हैं। बॉर्न के परिणाम नीचे दिए गए हैं :

p (mm of H_2)	λ (cm)
5.8×10^{-3}	1.7
4.5×10^{-3}	2.4
वायुमंडलीय दाब	1.3×10^{-5}

आप देखेंगे कि गुणनफल $p\lambda$ एक अचर है, जो अणुगति सिद्धांत की अनुषंगति के अनुसार है। यह मुक्त पथ बंटन नियम को भी सत्यापित करता है।

10.3 अभिगमन परिघटनाएं

हम जानते हैं कि प्रत्येक गैस के अणु की संहति परिमित है और अणुक वेग यादृच्छिक होते हैं। इसलिए अणु संवेग और ऊर्जा जैसी भौतिक राशियों का वाहक है। अतः जब गैस पात्र के एक भाग से दूसरे भाग में जाती है तो इन भौतिक राशियों का भी अभिगमन होता है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : जब कोई गैस साम्यवस्था में होती है तो द्रव्य, संवेग या ऊर्जा का अभिगमन क्यों नहीं होता ? इसका कारण यह है कि किसी भी समतल पर नेट अभिगमन दर (net rate of transport) शून्य होता है। लेकिन यदि गैस के अणु को स्थूलदर्शी वेग भी दे दिया जाता है, अर्थात् पूरी गैस या उसका कोई भाग एक विशेष दिशा में गतिमान होता है, तो अलग-अलग या संयुक्त रूप से निम्नलिखित तीन परिघटनाएं हो सकती हैं :

1. गैस के अलग-अलग भागों के वेग भिन्न हों जिसके कारण गैस के संलग्न परतों (adjacent layers) के बीच सापेक्ष गति (relative motion) पैदा हो जाती है। ऐसी स्थिति में तेज चलने वाली परत अपना संवेग धीमी चलने वाली परत को दे देती है। अतः किसी काल्पनिक समतल पर गति की उचित दिशा में नेट संवेग अभिगमन होता है। इससे एक घर्षण बल उत्पन्न होता है जिसे श्यानता गुणांक से अभिलक्षित किया जा सकता है। यहां यह बात ध्यान में रखनी चाहिए कि गैसों में श्यानता अणुओं की यादृच्छिक गति के कारण होती है, परतों के बीच घर्षण बल के कारण नहीं, जैसा कि द्रवों में होता है। इसके यांत्रिक अनुरूप के तौर पर

समानांतर पट्टियों पर (लगभग बराबर) धीमी गति से चल रही दो ट्रेनों की कल्पना कीजिए जिनमें से यात्री एक से दूसरी ट्रेन पर कूद रहे हैं। परिणामस्वरूप तेज चलने वाली ट्रेन के संवेग में कमी आ सकती है और धीमी चलने वाली ट्रेन के संवेग में वृद्धि हो सकती है। द्रवों में आप कल्पना कर सकते हैं कि कूदते हुए यात्रियों के कोट ट्रेन में फंस जाते हैं। इसे छुटाने के लिए वे पूरी कोशिश करते हैं, परन्तु सफल नहीं होते।

2. यदि गैस के अलग-अलग भागों के तापमान अलग हैं तो गैस के अणु ऊष्मा को उच्च तापमान क्षेत्र से निम्न तापमान क्षेत्र में ले जाएंगे और साम्यावस्था में आना चाहेंगे। इससे ऊष्मा चालन परिघटना का जन्म होता है।
3. यदि गैस के अलग-अलग भागों के सांद्रण अलग हों तो अणु उच्च सांद्रण क्षेत्र से निम्न सांद्रण क्षेत्र में चले जाएंगे। इस तरह संहति (द्रव्य) का अभिगमन होता है जो विसरण परिघटना (phenomenon of diffusion) को जन्म देता है।

अतः हम देखते हैं कि श्यानता, चालन और विसरण क्रमशः संवेग अभिगमन, ऊर्जा अभिगमन और संहति अभिगमन को प्रकट करते हैं। इन सभी को सामूहिक रूप से अभिगमन परिघटना के अंतर्गत रखा जाता है। भौतिक विज्ञान में इन प्रक्रमों के अध्ययन का काफी महत्त्व है। अब हम इन पर विस्तार से चर्चा करेंगे।

10.3.1 श्यानता : संवेग अभिगमन

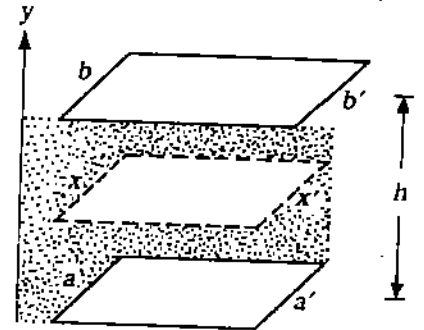
श्यानता वह गुणधर्म है जिसकी वजह से कोई तरल संलग्न परतों की सापेक्ष गति का विरोध करता है। इसका परिमाणात्मक आकलन श्यानता गुणांक η के पदों में किया जाता है जो प्रति एकक क्षेत्रफल स्पर्शी बल (tangential force) के बराबर होता है जबकि लंबवत् दिशा में वेग प्रवणता एकक होती है। लघु वेग प्रवणता के लिए इसे गणितीय रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$F = -\eta A \frac{du}{dy} \quad (10.21)$$

जहाँ F क्षेत्रफल A पर लगने वाला श्यान बल (viscous force) है और du/dy घनात्मक y -अक्ष के अनुदिश वेग प्रवणता है। आप आसानी से देख सकते हैं कि श्यानता गुणांक की विमाएं $ML^{-1}T^{-1}$ हैं। इसका SI यूनिट प्वाज़य है :

$$1 \text{ Pl} = 10 \text{ poise}$$

दो पृष्ठ aa' और bb' , जिनके बीच अंतर h है, के मध्य एक गैस की कल्पना करें, जैसा कि चित्र 10.8 में दिखाया गया है। मान लीजिए कि गैस में बाईं से दाईं ओर संहति गति विद्यमान है और y -अक्ष के अनुदिश, जो कि प्रवाह दिशा पर अभिलंब है, एक घनात्मक वेग प्रवणता है। हम अपना ध्यान aa' और bb' के बीच काल्पनिक पृष्ठ xx' पर केन्द्रित करते हैं। मान लीजिए कि xx' पर प्रवाह का वेग u और वेग प्रवणता $\frac{du}{dy}$ है। तापीय गति के कारण अणु xx' को ऊपर और नीचे दोनों ओर से पार करते हैं। इसके परिणामस्वरूप xx' के नीचे गैस के अणुओं के संवेग में बढ़ोतरी होती है और ऊपर की गैस के अणुओं के संवेग में कमी आती है। कहने का अर्थ यह है कि संहति गति की दिशा में xx' पर संवेग में नेट परिवर्तन होता है। न्यूटन के द्वितीय गति नियम के अनुसार हम इसका संबंध श्यानता गुणांक के साथ स्थापित कर सकते हैं। इसे परिकलित करने के लिए हमें पृष्ठ xx' को पार करने वाले अणुओं की औसत संख्या और वह औसत दूरी ज्ञात होनी चाहिए जहाँ इस पृष्ठ को पार करने से पहले अणु अंतिम बार संघट्टित होता है। इसके लिए हम कल्पना करते हैं कि पृष्ठ पार करने से पहले अंतिम संघट्टन में प्रत्येक अणु इस ऊंचाई को अभिलक्षित करने वाले प्रवाह वेग को प्राप्त कर लेता है। क्योंकि वेग प्रवणता y -अक्ष के अनुदिश घनात्मक है, इसलिए xx' के ऊपरी क्षेत्र में गतिमान अणु नीचे वाले अणुओं की अपेक्षा (संहति गति की दिशा में) अधिक संवेग का अभिगमन करते हैं।



चित्र 10.8: दो समतलों के बीच श्यान प्रवाह

अणुओं की औसत संख्या का परिकलन

पृष्ठ xx' को ऊपर से पार करने वाले अणुओं की औसत संख्या परिकलित करने के लिए हम क्षेत्रफल

अवयव dA से दूरी r पर ऐसे आयतन अल्पांश dV की कल्पना करते हैं जो इस पृष्ठ पर अभिलंब के साथ कोण θ पर है, जैसा कि चित्र 10.9 में दिखाया गया है। यदि संख्या घनत्व n हो, तो आयतन अल्पांश dV में अणुओं की संख्या $n dV$ होगी। dt समय में dV में होने वाले संघट्टनों की कुल संख्या $(1/2) n P_c dV dt$ होगी, जहां P_c संघट्टन आवृत्ति है। आप पूछेंगे कि यहां हमने गुणक $(1/2)$ क्यों रखा है? इसका कारण यह है कि ऐसा न करने पर प्रत्येक संघट्टन से दो मुक्त पथ प्राप्त होते हैं इसलिए dt समय में dV में मुक्त पथों की कुल संख्या $n P_c dV dt$ होगी। ये मुक्त पथ सभी 4π दिशाओं में अग्रसर होते हैं। अतः dA की ओर दिष्ट मुक्त पथों (अणुओं) का अंश

$$\Delta n = P_c n dV dt \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2}$$

अग्रसर होगा। यहां $\frac{dA \cos \theta}{r^2}$ आयतन अवयव dV पर dA द्वारा अंतरित (subtended) ठोस कोण $d\Omega$ का व्यंजक है।

पुनः संघट्टन हुए बिना dA तक पहुंचने वाले अणुओं की संख्या को अतिजीविता समीकरण की सहायता से सहज परिकलित किया जा सकता है। अतः

$$\Delta N = \Delta n \exp(-r/\lambda) = P_c n dV dt \frac{dA \cos \theta}{4\pi r^2} \exp(-r/\lambda)$$

PHE-04 पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 3 में आप गोलीय ध्रुवी निर्देशांकों (spherical polar coordinates) में आयतन अल्पांश को व्यक्त करना सीख चुके हैं: $dV = 2\pi r^2 \sin \theta dr$ । ऊपर दिए गए समीकरण में इस व्यंजक को प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\Delta N = \frac{1}{2} P_c n dA dt \sin \theta \cos \theta \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) d\theta dr \quad (10.22)$$

xx' के ऊपरी अर्ध-आकाश (half space) और सभी दिशाओं से समय dt में dA को पार करने वाले अणुओं की कुल संख्या परिकलित करने के लिए हम इस व्यंजक को r पर 0 से ∞ और θ पर 0 से $\pi/2$ तक समाकलित करते हैं। ऐसा करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{2} P_c n dt dA \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= \frac{\lambda}{4} P_c n dA dt \end{aligned}$$

चूंकि $P_c = \bar{v}/\lambda$, प्रति सेकंड एकक क्षेत्रफल पार करने वाले अणुओं की संख्या n_s के लिए निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\frac{N}{dA dt} = n_s = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (10.23)$$

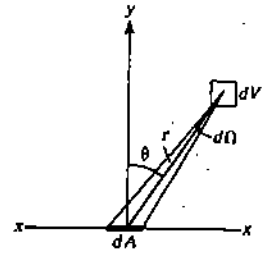
यह एक अति उपयोगी परिणाम है। अगले भागों में आप इस व्यंजक का अनुप्रयोग करेंगे।

औसत ऊंचाई का परिकलन

वह औसत ऊंचाई \bar{y} जिससे पृष्ठ xx' को पार करने से पहले अणु अंतिम बार संघट्टित होता है, का मान

$$\bar{y} = \frac{\int_0^\infty y \Delta N}{\int_0^\infty \Delta N}$$

xx' से आयतन अवयव dV की लम्बवत् दूरी $y = r \cos \theta$ है और समाकल पूरे आकाश पर परिभाषित है।



चित्र 10.9: काल्पनिक समतल को पार कर रहे अणुओं की औसत संख्या का परिकलन

हम समीकरण (10.22) से ΔN का मान प्रतिस्थापित करते हैं। तब r और θ पर समाकलन करने पर हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$\bar{y} = \frac{\int_0^{\infty} r \exp(-r/\lambda) dr \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta} = \frac{(1/3)\lambda^2}{(1/2)\lambda} = \frac{2\lambda}{3} \quad (10.24)$$

अर्थात् औसतन प्रत्येक अणु पृष्ठ xx' को पार करने से पहले इसके ऊपर या नीचे दो तिहाई माध्य मुक्त पथ की ऊंचाई पर अंतिम संघट्टन करेगा।

समतल xx' से ऊपर की ओर $(2/3)\lambda$ ऊंचाई पर गैस अणुओं का प्रवाह वेग $u + \left(\frac{2}{3}\lambda\right) \frac{du}{dy}$ होगा, जहाँ u समतल xx' पर प्रवाह वेग है। इस वेग से गतिमान अणु द्वारा वाहित संवेग

$$m \left(u + \frac{2}{3}\lambda \frac{du}{dy} \right)$$

है। अतः प्रवाह की दिशा में पृष्ठ xx' को ऊपर से पार करने वाले सभी अणुओं द्वारा प्रति एकक समय में प्रति एकक पृष्ठ क्षेत्रफल पर वाहित कुल संवेग

$$P^+ = \frac{1}{4} n \bar{v} m \left(u + \frac{2}{3}\lambda \frac{du}{dy} \right)$$

है। और xx' को नीचे से ऊपर की दिशा में पार करने वाले अणुओं द्वारा इस पृष्ठ पर ले जाया गया कुल संवेग

$$P^- = \frac{1}{4} n \bar{v} m \left(u - \frac{2}{3}\lambda \frac{du}{dy} \right)$$

है। अतः संहति गति की दिशा में घनात्मक y -दिशा के अनुदिश संवेग की नेट अभिगमन दर, जो प्रति एकक क्षेत्रफल श्यान बल के बराबर है, का व्यंजक यह है:

$$P = P^- - P^+ = -\frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda \frac{du}{dy} \quad (10.25)$$

समीकरण (10.21) और समीकरण (10.22) की तुलना करने पर हमें गैस के श्यानता गुणांक का अभीष्ट व्यंजक प्राप्त हो जाता है :

$$\eta = \frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \quad (10.26)$$

समीकरण (10.12) से λ के व्यंजक को प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\sigma} \quad (10.27)$$

यह प्रारंभिक अणुगति सिद्धांत पर आधारित एक महत्वपूर्ण परिणाम है। इसकी सहायता से हम अणु व्यास आकलित कर सकते हैं, क्योंकि η एक प्रत्यक्ष मेय राशि है। समीकरण (10.27) से हम देखते हैं कि गैस की श्यानता, \bar{v} के अनुलोमानुपाती है। अर्थात् $\eta \propto T^{1/2}$ और यह η (या दाब) से स्वतंत्र है। प्रेक्षकों से इन दोनों निष्कर्षों की पुष्टि होती है। उदाहरण के लिए, गैस का श्यानता गुणांक कुछ मिमि पारा दाब से कई वायुमंडलीय दाब तक दाब से स्वतंत्र पाया जाता है। पर, बहुत ही कम या बहुत ही अधिक दाब पर यह निष्कर्ष मान्य नहीं है। बहुत कम दाब पर अंतरा-अणुक संघट्टन शायद ही कभी होते हैं और माध्य मुक्त पथ उपकरण के आमाप का हो जाता है। पर, दाब में कमी के साथ संख्या घनत्व में लगातार कमी होती है। परिणामस्वरूप, दाब में कमी होने पर श्यानता गुणांक में भी कमी आ जाती है। इस तथ्य को क्रूक्स ने प्रयोग द्वारा सत्यापित किया।

वारबर्ज और वॉन बॉबो ने दर्शाया कि यदि दाब अधिक हो और इसमें वृद्धि की जाए तो श्यानता

गुणांक में भी वृद्धि होती है। इसका कारण यह है कि इतने अधिक दाब पर माध्य मुक्त पथ अणु आमाप (molecular size) के समान हो जाता है।

उदाहरण 3

आर्गन और हिलियम के श्यानता गुणांक क्रमशः 22×10^{-6} Pl और 19×10^{-6} Pl हैं। इन गैसों के माध्य मुक्त पथों का अनुपात परिकलित कीजिए जबकि इन्हें एक ही तापमान तथा दाब पर रखा गया है।

हल

समीकरण (10.26) से हम जानते हैं कि

$$\frac{\eta(A)}{\eta(He)} = \frac{m(A)}{m(He)} \frac{\bar{v}(A)}{\bar{v}(He)} \frac{\lambda(A)}{\lambda(He)}$$

इसे लिखने में हमने इस तथ्य का प्रयोग किया है कि अचर तापमान पर सभी अणुओं की गतिज ऊर्जा समान होती है :

$$E = \frac{1}{2} m(He) \bar{v}^2(He) = \frac{1}{2} m(A) \bar{v}^2(A)$$

अतः पुनर्विन्यास करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda(A)}{\lambda(He)} &= \frac{\eta(A)}{\eta(He)} \sqrt{\frac{m(He)}{m(A)}} \\ &= \left(\frac{22 \times 10^{-6} \text{ Pl}}{19 \times 10^{-6} \text{ Pl}} \right) \left(\frac{4}{39.9} \right)^{1/2} \\ &= 0.368 \end{aligned}$$

उदाहरण 4

हिलियम के अणु 1200 ms^{-1} की औसत चाल से गतिमान हैं। यदि $\eta = 19 \times 10^{-6}$ Pl हो तो हिलियम के लिए λ परिकलित कीजिए।

हल

हम माध्य मुक्त पथ को η के पदों में इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\lambda = \frac{3\eta}{m n \bar{v}} = \frac{3\eta V}{M \bar{v}}$$

जहाँ M अणु भार है और V एक मोल गैस का आयतन है। संख्यात्मक मानों को प्रतिस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\lambda = \frac{3 \times (19 \times 10^{-6} \text{ Pl}) \times (22.4 \text{ lit})}{4 \times (1200 \text{ ms}^{-1})} = 2521 \text{ \AA}$$

अब आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 4

ऑक्सीजन अणु की त्रिज्या ज्ञात कीजिए, जबकि 15°C पर $\bar{v} = 436 \text{ ms}^{-1}$ और श्यानता गुणांक 19.6×10^{-6} Pl है।

समीकरण (10.27) से यह पता चलता है कि $\eta \propto T^{0.5}$. वास्तव में यह वृद्धि \sqrt{T} से अधिक होती है। इस मान से विचलन अंतरा-अणुक बलों की प्रकृति के बारे में जानकारी देता है। वास्तव में, केवल दृढ़ कठोर गोलों के लिए, σ तापमान से मुक्त होता है। बल का दीर्घ परिसर आकर्षी भाग अणु की प्रकीर्णन प्रायिकता बढ़ाता है। कम तापमान पर अणुओं के निम्न वेग होते हैं और इन्हें आसानी से प्रकीर्णित किया जा सकता है।

यदि हम विभव के प्रतिकर्षी भाग (repulsive part) को $V(r) = \frac{A}{r^s}$ से प्रकट करें तो पता चलता है

कि $\eta \propto T^n$ जहां

$$n = \frac{1}{2} + \frac{2}{s-1}$$

दृढ़ कठोर गोलों के लिए $s = \infty$ होता है जिससे $n = 0.5$ प्राप्त होता है। अलग-अलग तापमानों पर η के लिए किए गए प्रयोगों से प्राप्त प्रेक्षणों से हम η का मान प्राप्त कर सकते हैं। इसके कुछ प्रतिनिधि मान नीचे दिए गए हैं।

गैस	s
H ₂	11.3
He	14.6
Cl ₂	5.0
HCl	4.97

पिछली कक्षाओं में द्रवों के संबंध में आपने यह अवश्य पढ़ा होगा कि T के साथ η के मान में कमी आती है। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों होता है?

10.3.2 ऊष्मा चालकता : ऊर्जा अभिगमन

जब गैस की परतों के बीच तापमान प्रवणता होती है, तब ऊर्जा का नेट अभिगमन उच्च तापमान वाले क्षेत्र से निम्न तापमान वाले क्षेत्र की ओर होता है। और किसी पृष्ठ के प्रति एकक क्षेत्रफल पर ऊर्जा (ऊष्मा) अभिगमन की नेट दर

$$Q = -K \frac{dT}{dy} \quad (10.29)$$

होती है, जहां K ऊष्मा चालकता है। (आप K को तापमान मात्रक केल्विन का प्रतीक न समझें।)

ऊष्मा चालकता का व्यंजक प्राप्त करने के लिए आवश्यक अणुओं की औसत संख्या और औसत ऊंचाई \bar{y} के व्यंजक ठीक वही हैं जो श्यानता गुणों के लिए प्राप्त किये थे। यहां आपको केवल यह ध्यान रखना होगा कि गैस अणु की औसत ऊर्जा $\frac{f}{2} k_B T$ होती है, जहां f स्वातंत्र्य कोटि संख्या है।

आप यह सहज सत्यापित कर सकते हैं कि

$$K = \frac{f}{6} n \bar{v} \lambda k_B \quad (10.30)$$

अतः हम देखते हैं कि श्यानता की तरह ऊष्मा चालकता भी दाब से स्वतंत्र है। यदि तापमान कम हो तो प्रयोग करने पर इस बात की भी पुष्टि हो जाती है। η की ही तरह, $K \propto T^{1/2}$. वास्तव में, K में T के साथ बहुत तेजी से वृद्धि होती है जिससे इस बात का पता चलता है कि अंतराअणुक बल ऊर्जा अभिगमन को प्रभावित करते हैं।

η और K के व्यंजकों का गौर से निरीक्षण करने पर हमें उनके बीच संबंध का आभास होता है। इस संबंध का ज्ञान रोचक है क्योंकि ये राशियां भौतिक दृष्टि से मेथ है। अतः समीकरण (10.30) को समीकरण (10.26) से भाग देने पर आपको निम्न व्यंजक प्राप्त होगा :

$$\frac{K}{\eta} = \frac{f}{2} \frac{k_B}{m} = \frac{f}{2} \frac{k_B N_A}{M} = \frac{f}{2} \frac{R}{M}$$

क्योंकि $m = \frac{M}{N_A}$ है और M गैस का अणु भार है।

इकाई 9 में आप पढ़ चुके हैं कि मोलीय ऊष्माधारिता

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

होती है। अतः

$$\frac{K}{\eta} = \frac{C_V}{M}$$

या

$$\frac{KM}{\eta C_V} = 1 \quad (10.31)$$

उपर्युक्त सिद्धांत के अनुसार सभी गैसों के लिए इस अनुपात का मान एक के बराबर प्राप्त होता है, जबकि प्रयोगों से यह पता चलता है कि यह अनुपात एक से अधिक है। इसके बहुत कारण हो सकते हैं। एक कारण तो यह है कि हमने वेग वितरण को ध्यान में नहीं रखा है। तेज गति से चलने वाले अणु किसी भी पृष्ठ को जल्दी पार कर जाएंगे जिसकी वजह से ऊर्जा अभिगमन में वृद्धि होगी और इस तरह इस अनुपात में वृद्धि हो जाएगी।

चैपमैन और एन्क्वांग द्वारा किए गए परिशुद्ध परिकलनों से यह निष्कर्ष निकला है कि हमारे प्रारंभिक परिकलन से प्राप्त ऊर्जा दर की तुलना में ऊर्जा अभिगमन की दर 1.5 से 2.5 गुना अधिक होती है। इससे पता चलता है कि अणु का कठोर गोला निदर्श पर्याप्त नहीं है।

अब हम चाहेगे कि आप एक बोध प्रश्न हल करें।

बोध प्रश्न 5

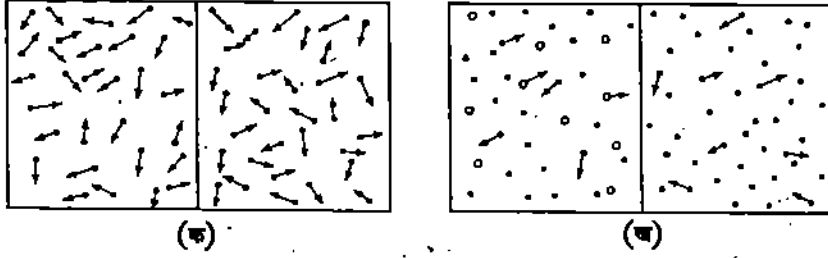
$\eta = 19.0 \times 10^{-6} \text{ N s m}^{-2}$, $C_V = 12.5 \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ और $M = 4 \text{ kg mol}^{-1}$ लेकर मानक तापमान और दाब पर हिलियम की ऊष्मा चालकता ज्ञात कीजिए।

10.3.3 विसरण : ब्रह्म अभिगमन

मान लीजिए कि दो गैस, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन, शीशे के जारों में हैं। हाइड्रोजन वाला जार उल्टा करके ऊपर रखा गया है। इस स्थिति में इन गैसों का, जो एक ही तापमान और दाब पर हैं, बड़े पैमाने पर अभिगमन नहीं होता। फिर भी कुछ समय के बाद आप देखेंगे कि गुफ्तव के विरुद्ध भी ये गैस एक दूसरे में मिश्रित हो जाती हैं। गैसों के इस अंतरामिश्रण को विसरण कहते हैं। विसरण के कारण ही हमें फूलों की सुगंध का बोध होता है। अपने अध्ययन कक्ष में बैठे-बैठे ही आप यह अनुमान लगा लेते हैं कि कौन सा पकवान रसोई घर में बन रहा है। सांद्रण में असमताओं के कारण विसरण यादृच्छिक अणु गति का एक प्रत्यक्ष परिणाम है। उच्च सांद्रण क्षेत्रों से निम्न सांद्रण क्षेत्रों की ओर अणु विसरित होते हैं। चित्र 10.10 (क) में सदृश अणुओं के विसरण को दिखाया गया है। और, असदृश अणुओं के विसरण को चित्र 10.10 (ख) में दिखाया गया है।

हम गैसों के अंतरामिश्रण को विसरण गुणांक के पदों में व्यक्त कर सकते हैं। यदि क्षैतिज पृष्ठ xx' में अणुक सांद्रण n हो और यहां ऊर्ध्वाधर समतल में घनात्मक सांद्रण प्रवणता $\frac{dn}{dy}$ हो, तो प्रति एकक समय में प्रति एकक पृष्ठ क्षेत्र को पार करने वाले अणुओं की संख्या

$$\Gamma = -D \frac{dn}{dy} \quad (10.32)$$



चित्र 10.10 (क) : स्व-विसरण: एक पात्र में गैस के दो सर्बसम प्रतिघटों को एक रोधिका से अलग रखा गया है। रोधिका को हटाने ही से एक दूसरे में विसरित हो जाते हैं। (ख) असदृश अणुओं का विसरण

होती है। विसरण गुणांक का व्यापीकृत परिकलन जटिल होता है क्योंकि यह संभव है कि इन गैसों की विसरण दर समान न हो। इस समस्या के सरल विश्लेषण में सदृश अणुओं के विसरण, अर्थात् स्वविसरण द्वारा सभी आवश्यक जानकारी प्राप्त की जा सकती है। एक ही तत्व की आइसोटोपों (^{235}U और ^{238}U) का विसरण स्व-विसरण का एक महत्वपूर्ण उदाहरण है।

स्व-विसरण का यूरेनियम समृद्धि के जरिए न्यूक्लीय शक्ति जनन में प्रयोग होता है। इसके लिए हम यूरेनियम को यूरेनियम हेक्साफ्लोराइड (UF_6) में रूपांतरित करते हैं और इसे एक सरंभ रोधक (porous barrier) के जरिए विसरित करते हैं। सामान्यतः यह एक सिरैमिक पदार्थ होता है जिसमें बारीक कोशिका रंभ होते हैं। क्योंकि ^{238}U की अपेक्षा ^{235}U की संहति थोड़ी कम है, इसलिए इसकी विसरण दर थोड़ी अधिक होती है। इस प्रक्रम को सैकड़ों बार दोहराने पर अपेक्षित समृद्धि प्राप्त की जा सकती है। भारत में तारापुर (महाराष्ट्र) में न्यूक्लीय शक्ति संयंत्र में यूरेनियम ईंधन को तापीय न्यूट्रॉनों द्वारा विघटित किया जाता है। जब कभी यह प्रक्रम नियंत्रण से बाहर हुआ है, उसकी विनाशालीला और दुष्परिणाम अवर्णनीय हुए हैं। (दुर्भाग्य तो यह रहा है कि इस प्रक्रम का उपयोग मानवता को नष्ट करने में किया गया है।) आप अवश्य जानते होंगे कि द्वितीय विश्व युद्ध के दौरान अमरीका और उसकी सहयोगी शक्तियों ने जापान के हिरोशिमा और नागासाकी शहरों पर परमाणु बम गिरा कर लाखों लोगों की जानें ली एवं तबाही मचा दी। इन बमों में ^{235}U में 90% तक समृद्धि यूरेनियम था।

यूरेनियम प्राकृतिक की दो आइसोटोप ^{238}U और ^{235}U का सांद्रण क्रमशः 99.2% और 0.71% होता है। इनमें से ^{235}U ज्यादा महत्वपूर्ण है क्योंकि इसका विघटन किया जा सकता है। भौतिक तर्कों के आधार पर हम कह सकते हैं कि यूरेनियम में ^{235}U का सांद्रण प्राकृतिक सांद्रण से अधिक करना बेहतर रहता है। इस प्रकार हम कहते हैं कि यूरेनियम को परिष्कृत किया जा चुका है।

D का परिकलन करने के लिए पहले की तरह यहां भी हम यह देखते हैं कि अंतिम संघटन से पहले प्रत्येक अणु संदर्भ पृष्ठ से $(2/3)\lambda$ की लांबिक दूरी पर होता है। यदि संदर्भ पृष्ठ पर गैस अणुओं का संकेन्द्रण n_0 हो, तो पृष्ठ xx' के ऊपर या नीचे $(2/3)\lambda$ की दूरी पर संख्या घनत्व

$$n^{\pm} = n_0 \pm \frac{2}{3} \lambda \frac{dn}{dy} \text{ होगा।}$$

समीकरण (10.23) से आपको याद होगा कि एक सेकंड में प्रति एकक पृष्ठ क्षेत्रफल को पार करने वाले अणुओं की संख्या $(1/4) n \bar{v}$ होती है। अतः आप यह आसानी से दिखा सकते हैं कि एक सेकंड में प्रति एकक पृष्ठ क्षेत्रफल पर संहति गति के अनुदिश स्थानांतरित अणुओं की नेट संख्या

$$\Gamma = -\frac{1}{3} \bar{v} \frac{dn}{dy} \lambda \quad (10.33)$$

होती है। समीकरण (10.32) और समीकरण (10.33) की तुलना करने पर हमें D का अभीष्ट व्यंजक प्राप्त होता है :

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (10.34)$$

मानक तापमान और दाब पर वायु के लिए $\lambda = 100 \text{ nm}$, और $\bar{v} = 450 \text{ ms}^{-1}$ होता है। इससे विसरण गुणांक का मान $10^{-5} \text{ अणु m}^{-2} \text{ s}^{-2}$ प्राप्त होता है। क्योंकि $\lambda \propto T/p$ और $\bar{v} \propto T^{1/2}$, इसलिए समीकरण (10.34) में यह अर्थ निहित है कि विसरण गुणांक p के प्रतिलोमी और $T^{3/2}$ के अनुलोमी विचरण करता है। दाब के संबंध में अनुमान लगाए गए विचरण और प्रेक्षित परिणाम

मेल खाते हैं। पर, T की शक्ति 1.75 और 2 के बीच होती है। तापमान के साथ अधिक तेजी से वृद्धि होने का कारण वास्तविक गैसों में अंतरा-अणुक बलों की उपस्थिति हो सकती है। यदि सही माने में देखा जाए, तो अंतरा-अणुक विभव के आकर्षी भाग के कारण ही ऐसा होता है।

यदि हम समीकरण (10.26) और (10.34) को संयोजित करें तो हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$\frac{D}{\eta\rho} = \xi = 1$$

ξ का प्रेक्षित मान 1.3 और 1.5 के बीच होता है। चैपमेन और एन्काग द्वारा किए गए परिशुद्ध सैद्धांतिक विश्लेषण से कठोर गोलों के लिए $\xi = 1.2$ और अंतरा-अणुक विभव $V(r) = \frac{A}{r^5}$ के लिए $\xi = 1.543$ प्राप्त होता है।

अभी तक हम स्व-विसरण के बारे में चर्चा कर रहे थे। प्रेक्षकों से D का मान ज्ञात करने में विसरणी अणुओं के अनुसरण की विधि अनुप्रयुक्त करनी होगी। दूसरे शब्दों में, किसी न किसी प्रकार अणुओं को अंकित या टैग किया जाना आवश्यक है। उदाहरण के लिए, कुछ अणुओं के न्यूक्लियसों पर हम रेडियोऐक्टिवता प्रेरित कर सकते हैं। और गीगर काउन्टर का प्रयोग करके इनका विसरण ज्ञात किया जा सकता है। यह संभव है कि रेडियोऐक्टिव अणु और अरेडियोऐक्टिव अणुओं के आमाप बिल्कुल एक समान न हों। व्यवहार में हमें एक गैस (लेबलित 1, सांद्रण n_1 , औसत अणु वेग \bar{v}_1) के दूसरी गैस (लेबलित 2, सांद्रण n_2 , औसत अणु वेग \bar{v}_2) में विसरण के बारे में जानकारी होनी चाहिए। एक गैस के दूसरी गैस में विसरण का व्यापीकृत व्यंजक निम्नलिखित है:

$$D = \frac{1}{3} \frac{\lambda_1 \bar{v}_1 n_1 + \lambda_2 \bar{v}_2 n_2}{n_1 + n_2} \quad (10.35)$$

जहां λ_1 तथा λ_2 क्रमशः गैस 1 और गैस 2 के माध्य मुक्त पथों को प्रकट करते हैं। मिश्रण के संयोजन के साथ D के विचरण का अध्ययन काफी रोचक है। जब $n_1 < n_2$ होता है तो हम D को D_{21} से प्रकट करते हैं। और जब $n_1 > n_2$ हो तो D_{12} से प्रकट करते हैं। $D_{12}, \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$ के समानुपाती होगा और $D_{21}, \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$ के समानुपाती होगा।

प्रायोगिक विधियों से भिन्न-भिन्न प्रेक्षित मान प्राप्त होते हैं और ये प्रेक्षित मान सैद्धांतिक मानों से भिन्न हैं। यह हमारे प्रारंभिक अणुगति सिद्धांत की सीमाओं का बोध कराता है। फिर भी परिशुद्ध विश्लेषण से पता चलता है कि ये एक दूसरे के साथ काफी मेल खाते हैं। पर, इसकी चर्चा हमारे लिए जरूरी नहीं।

बोध प्रश्न 6

अनुप्रस्य परिच्छेद क्षेत्रफल A का एक बेलनाकार पात्र लीजिए जिसके तल पर थोड़ा सा द्रव है। यह पात्र हवा और विसरणी वाष्प से भरा है। पात्र का ऊपरी सिरा खुला है और एक ठंडे पृष्ठ की तरह कार्य करता है जिस पर वाष्प द्रवित होता है। वायु के जरिए वाष्प के विसरण गुणांक का व्यंजक प्राप्त कीजिए।

इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा है, अब हम उसका संक्षिप्त विवरण देंगे।

10.4 सारांश

- माध्य मुक्त पथ उत्तरोत्तर संघट्टनों के बीच एक अणु द्वारा तय की गई औसत दूरी है। λ का परिशुद्ध व्यंजक यह होता है:

$$\lambda_w = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma}$$

जहाँ n अणु संख्या घनत्व है और σ संघट्टन अनुप्रस्थ परिच्छेद है। व्यास d वाले गोले के लिए $\sigma = \pi d^2$ ।

- N_0 अणुओं के प्रतिदर्श के लिए अतिजीविता समीकरण $N = N_0 \exp(-x/\lambda)$ होता है।
- जब किसी गैस में संहति गति होती है तो भौतिक प्रतिबंधों के अनुसार अणु की यादृच्छिक गति ऊर्जा अभिगमन, संवेग अभिगमन या संहति अभिगमन को जन्म देती है।
- गैसों के श्यानता गुणांक का व्यंजक निम्नलिखित है :

$$\eta = \frac{1}{3} m n \bar{v} \lambda$$

जहाँ m अणु संहति है और \bar{v} अणु की औसत चाल है। दिए हुए तापमान पर η दाब से स्वतंत्र होता है। यह परिणाम $d \ll \lambda \ll L$ के लिए मान्य होता है, जहाँ L पात्र के रेखिक आमाप है।

- ऊष्मा चालकता गुणांक K का व्यंजक निम्नलिखित है:

$$K = \frac{f}{3} n \bar{v} \lambda k_B$$

जहाँ f स्वातंत्र्य कोटि संख्या है।

- K और η में निम्नलिखित संबंध है

$$\frac{KM}{\eta C_V} = 1$$

- विसरण गुणांक

$$D = \frac{\bar{v}}{3} \lambda = \frac{0.376}{\sigma} \frac{(k_B T)^{3/2}}{p \sqrt{m}}$$

- D और η में निम्नलिखित संबंध होता है।

$$\frac{D\rho}{\eta} = 1$$

10.5 अंत में कुछ प्रश्न

1. एक गैस के अणु यादृच्छिक गतिमान हैं। दिखाइए कि θ और $\theta + d\theta$ के बीच गतिमान अणुओं का अंश $\frac{1}{2} \sin\theta d\theta$ है।
2. निम्नलिखित आंकड़ों की सहायता से हाइड्रोजन अणु की विज्या परिकल्पित कीजिए :
 0°C पर $K = 23.7 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_V = 20.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
3. मानक तापमान और दाब पर हाइड्रोजन गैस के अणु के माध्य मुक्त पथ परिकल्पित कीजिए। हाइड्रोजन अणु का व्यास = 2.9 \AA ।

10.6 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. यहाँ

$$\sigma = 4\pi d^2 = 4\pi(1.8 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 40.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$P_c = \sigma n \bar{v} = (40.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2) \times (3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times (450 \text{ ms}^{-1})$$

$$= 5.49 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = P_c^{-1} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$\lambda = \frac{1}{(3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times (40.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2)} = 819 \text{ \AA}$$

$$2.क) \sigma = 4\pi d^2 = 4(1.88 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 44.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

हम जानते हैं कि

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{p}$$

अतः

$$p = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \lambda \sigma} = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (288 \text{ K})}{(44.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2) \times \sqrt{2} \times (6.28 \times 10^{-8} \text{ m})}$$

$$= 1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

ख) प्रति मीटर पथ में एक अणु के संघट्टनों की संख्या

$$= \frac{1}{6.28 \times 10^{-8} \text{ m}} = 1.6 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$3. \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{p}$$

$$\lambda(p, T) = 5.2 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$(i) \lambda(p, 2T) = 2^{-1} \lambda(p, T) = 10.4 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{अभीष्ट प्रायिकता } e^{-1} = 0.37$$

$$(ii) \lambda(2p, 2T) = \lambda(p, T) = 5.2 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{अभीष्ट प्रायिकता } = e^{-2} = 0.14$$

$$(iii) \lambda(3p, T) = \frac{1}{3} \lambda(p, T) = \frac{5.2}{3} \times 10^{-8} \text{ m} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{अभीष्ट प्रायिकता } = e^{-6} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$4. \quad m = \frac{32}{6 \times 10^{26}} = 5.33 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\eta = \frac{1}{3} mn\lambda\bar{v}$$

या

$$\eta = \frac{1}{3} mn\bar{v} \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\pi d^2}$$

पुनर्विन्यास करके हम यह लिख सकते हैं कि

$$d^2 = \frac{m\bar{v}}{3\pi\sqrt{2}\eta} = \frac{(5.33 \times 10^{-26} \text{ kg}) \times (436 \text{ ms}^{-1})}{3\pi\sqrt{2} \times (19.6 \times 10^{-6} \text{ Nsm}^{-2})} \times 10^{-20} \text{ \AA}^2$$

और

$$d = \left(\frac{5.33 \times 436}{3\pi\sqrt{2} \times 19.6} \right)^{1/2} \text{ \AA} = 2.98 \text{ \AA}$$

$$r = 1.49 \text{ \AA}$$

5. समीकरण 10.31 से हम यह जानते हैं कि

$$K = \frac{\eta C_V}{M}$$

दिए हुए मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह प्राप्त होता है :

$$K = \frac{(19 \times 10^{-6} \text{ N sm}^{-2}) \times (12.5 \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{4 \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$= 59.4 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6. द्रव पृष्ठ के ठीक ऊपर वाष्प अपने संतृप्त वाष्प दाब पर होता है। शीत पृष्ठ पर वाष्प द्रवित होता है, जो कि लगभग शून्य के बराबर है। साम्यावस्था में, किसी भी भाग में वाष्प अणुओं का संचयन नहीं हो सकता। दूसरे शब्दों में

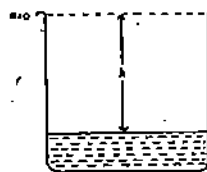
$$\frac{dn}{dy} = \frac{n}{h}$$

एक सैकंड में शीत पृष्ठ पर स्थानांतरित और द्रवित वाष्प का द्रव्यमान

$$m' = D_{12} A \frac{dn}{dy} m = D_{12} A \frac{n}{h} m$$

$$\therefore D_{12} = \frac{m'h}{Amn} = \frac{m'h}{A\rho}$$

जहां ρ संतृप्त वाष्प का संहति घनत्व है।



चित्र 10.11

अंत में कुछ प्रश्न

1. ठोस कोण अल्पांश $d\Omega = \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi}$, अतः एक दिशा में गतिमान अणुओं का अंश
- $$= \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta$$
2. समीकरण (10.31) से हमें ज्ञात है कि

$$K = \frac{\eta C_V}{M} = 0.376 \frac{\sqrt{m}}{\sigma} (k_B T) \frac{C_V}{M}$$

$$= \frac{0.376}{\sigma} (k_B T) \frac{C_V}{\sqrt{NM}}$$

अतः

$$\sigma = 4\pi r^2 = \frac{(0.376) (k_B T) C_V}{K \sqrt{NM}}$$

यहां

$$r^2 = \frac{(0.376) (k_B T) C_V}{4\pi K \sqrt{NM}} \times 10^{20} \text{ \AA}$$

$$= \frac{(0.376) (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (273\text{K}) \times (20.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 10^{20} \text{ \AA}}{4\pi \times (23.7 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (6 \times 10^{26}) \times (28.02 \text{ kg})}$$

$$= 1.2 \text{ \AA}$$

3. $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma}$

यहां

$$\sigma = \pi d^2 = \pi (2.9 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 26.42 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$n = 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

अतः

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \times (3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) \times (26.42 \times 10^{-20} \text{ m}^2)}$$

$$= 8.92 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$= 892 \text{ \AA}$$

10.7 शब्दावली

अंतरा-अणुक संघट्टन	intermolecular collision
अतिजीविता समीकरण	survival equation
अल्पांश	element
आवृत्ति	frequency
ऊष्मा चालकता	thermal conductivity
चिरसम्मत	classical
अभिगमन	transport
प्रकीर्णन	scattering
प्रेक्ष्य पथ	trajectory
प्रवणता	gradient
बिंदु संहति	point mass
मुक्त पथ	free path
यावृच्छिक चर	random variable
विसरण	diffusion
स्थान	viscous
स्थानता गुणांक	coefficient of viscosity
संघट्टन	collision
संवेग	momentum
संहति	mass
सापेक्ष वेग	relative velocity
स्व-विसरण	self-diffusion

इकाई 11 ब्राउनी गति

11.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

11.2 ब्राउनी गति का पुनरावलोकन

11.3 एकविम यादृच्छिक भ्रमण

11.4 ब्राउनी गति का सैद्धांतिक विश्लेषण

आइन्स्टाइन ब्युत्वत्ति

लांजवे विश्लेषण

11.5 ब्राउनी गति के उदाहरण

11.6 पैरों के प्रयोग और आवोगाद्रो संख्या

11.7 सारांश

11.8 अंत में कुछ प्रश्न

11.9 हल और उत्तर

11.10 शब्दावली

11.1 प्रस्तावना

पिछली इकाइयों में आप पढ़ चुके हैं कि अणुगति सिद्धांत से गैसों के अनेक प्रेक्षित गुणधर्मों की किस प्रकार व्याख्या की जा सकती है। यह सिद्धांत इस मूलभूत परिकल्पना पर आधारित है कि द्रव्य संतत नहीं है; यह अणुओं से बना है जो लगातार गतिशील रहते हैं। आप स्वीकार करेंगे कि अणुगति सिद्धांत में ललित आकर्षण है; अव्यवस्थित गति की व्याख्या सुपरिभाषित नियमों से की जा सकती है। अंतर-अणुक संघटनों की संकल्पना से यह सिद्धांत और अधिक समृद्ध हो जाता है। अनेक अंतर्विरोधों को सहज दूर करने के साथ-साथ इसकी सहायता से अभिगमन गुणकों के परिमाणात्मक व्यंजक प्राप्त किए जा सकते हैं। हालांकि अणुगति सिद्धांत के व्यवहार की परोक्ष रूप से प्रायोगिक पुष्टि हो जाती है, फिर भी सुदृढ़ आधार के लिए अणुओं और उनकी गति के अस्तित्व को स्थापित करने के लिए प्रत्यक्ष प्रेक्षण आवश्यक है। यहां यह बात भी जान लेना आवश्यक है कि अणुगति सिद्धांत के विकास के प्रारंभिक चरणों में विख्यात वैज्ञानिक भी परमाणु और अणु की वास्तविकता को स्वीकार करने में हिचकते थे। जर्मन भौतिकविद् विल्हेम ओस्वाल्ड ने परमाणुओं को ऐसी परिकल्पनात्मक संकल्पना माना जो द्रव्य का एक सुव्यवस्थित चित्रण प्रस्तुत करती है। इसी प्रकार अर्नस्ट माख का विचार था कि परमाणुओं और अणुओं को सुविधाजनक युक्ति ही मानना चाहिए।

तरल में निलंबित कण के यादृच्छिक पथ का प्रेक्षण करते हुए रॉबर्ट ब्राउन ने अणुओं और उनकी गति के अस्तित्व का पहला प्रायोगिक प्रमाण प्रस्तुत किया। इस महत्वपूर्ण परिघटना को **ब्राउनी गति** कहा जाता है। इसके महत्त्व को ध्यान में रखकर हमने भाग 11.2 में ब्राउनी गति का पुनरावलोकन किया है।

निलंबित कणों (suspended particles) की यादृच्छिक गति तरल के अणुओं द्वारा कणों पर लगातार बल लगाने से जनित होती है। निलंबित कणों की तुलना ऐसे उत्प्लवों (buoys) के समूह से की जा सकती है जिनका मार्ग अणुओं के प्रक्षुब्ध सागर में है। निलंबित कण की गति शराबी की गति से मिलती जुलती है। ब्राउनी गति और यादृच्छिक भ्रमण की यह अनुरूपता काफ़ी लाभदायक सिद्ध हुई और हम इस पर भाग 11.3 में चर्चा करेंगे।

आपको यह जानकर आश्चर्य होगा कि अल्बर्ट आइन्स्टाइन ने 1905 में सैद्धांतिक दृष्टि से इस परिघटना की प्रागुक्ति की थी, हालांकि उसे इस संबंध में ब्राउन द्वारा 1828 में किए गए प्रेक्षणों

जानकारी नहीं थी। उसने निलंबित कणों के विस्थापन वर्ग माध्य (mean square displacement) और विसरण गुणांक के बीच संबंध स्थापित किया। इससे आवोगाद्रो संख्या और अणु की संहति ज्ञात करना संभव हो गया। भाग 11.4 में ब्राउनी गति के सैद्धांतिक विश्लेषण पर चर्चा की गई है।

ब्राउनी गति के गणितीय दृष्टि से परिष्कृत सैद्धांतिक विश्लेषण के लिए अनेक प्रयास किए जा चुके हैं। इसके परिणामस्वरूप यादृच्छिक परिघटनाओं के विश्लेषण के लिए अनेक नई गणितीय विधियां उद्भूत की गईं। यहां हम अपनी चर्चा केवल आइन्स्टाइन और लांजवे सिद्धांतों तक ही सीमित रखेंगे। भाग 11.5 में ब्राउनी गति के उदाहरण दिए गए हैं।

पैरॉ ने ब्राउनी गति का विस्तार से प्रायोगिक अध्ययन किया। यहां हम उसकी आवोगाद्रो संख्या ज्ञात करने की प्रायोगिक विधि की विस्तार से चर्चा करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ लेने के बाद आप

- यादृच्छिक भ्रमण का महत्त्व बता सकेंगे
- आइन्स्टाइन और लांजवे सिद्धांतों के आधार पर विस्थापन वर्ग माध्य का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- ब्राउनी गति के उदाहरण दे सकेंगे, तथा
- पैरॉ के प्रयोगों के महत्त्व बता सकेंगे।

11.2 ब्राउनी गति का पुनरावलोकन

जबसे ब्राउनी गति के बारे में ज्ञात हुआ है गणितज्ञों और वैज्ञानिकों के लिए यह एक निरन्तर रोमांचक विषय रहा है। इसकी खोज एक वनस्पति वैज्ञानिक रॉबर्ट ब्राउन ने उस समय की जब वह एक उच्च शक्ति माइक्रोस्कोप से पानी में निलंबित परागकणों (pollen grains) पर प्रेक्षण कर रहा था। उसने देखा कि निलंबित परागकण निरन्तर अनियमित गति करते हैं। ऐसी अनियमित गति कोई भी छोटा कण श्यान माध्यम (viscous medium) में निलंबित होने पर करता है।

सर्वप्रथम यह सोचा गया कि ब्राउनी गति करने वाले कण सजीव हैं। इसे गतिक सिद्धांत (dynamic theory) कहा गया। यह निष्कर्ष इस तर्क पर आधारित था कि पौधों के अणुओं में जीवन शक्ति उनकी मृत्यु के बहुत देर तक बनी रहती है। पर, ब्राउन तथा अन्य वैज्ञानिकों द्वारा किए गए प्रयोगों से यह पता चला कि अणुओं की गति किसी जैविक (biological) या रासायनिक कारणों से नहीं होती। वास्तव में, ब्राउन ने ठंडी हो रही आग्नेय शैल में फंसी पानी की एक बूंद पर प्रेक्षण किया। बूंद पर माइक्रोस्कोप फोकस करके उसने देखा कि इसमें निलंबित छोटे-छोटे सैकड़ों कण यादृच्छिक नृत्य कर रहे हैं। गॉय, विलियम्स और अन्य वैज्ञानिकों द्वारा सावधानीपूर्वक किए गए प्रयोगों से भी अणुगति सिद्धांत की पुष्टि हुई। उन्होंने पाया कि

- बड़े कणों की अपेक्षा छोटे कण अधिक प्रभावित होते हैं।
- कम श्यान तरल में गति अधिक प्रबल होती है।
- तापमान में वृद्धि होने पर ब्राउनी गति का मान बढ़ जाता है।

बोल्त्समान और गिब्स ने भौतिक तंत्रों पर सांख्यिकीय नियमों का इस्तेमाल काफी सफलतापूर्वक किया। परन्तु ब्राउनी गति के व्यापक सैद्धांतिक विश्लेषण को अणुओं के संघटनों के पदों में व्यक्त करने के लिए आइन्स्टाइन की प्रतिभा की जरूरत पड़ी। उसका मत था कि यह अणुगति सिद्धांत के पक्ष में प्रत्यक्ष प्रमाण हो सकता है। पैरॉ के रोचक प्रयोगों ने आइन्स्टाइन की प्रागुक्तियों को सही पाया। इससे अणु संहतियों का परिशुद्ध मान ज्ञात करने की विधि भी प्राप्त हुई। इस शोधकार्य से सभी वैज्ञानिकों को द्रव्य की अणुक प्रकृति की वास्तविकता का बोध हुआ और इस विषय को और अधिक व्यापक रूप में अध्ययन करने के लिए प्रेरित किया।

अब तो ब्राउनी गति अनेक यादृच्छिक परिघटनाओं का एक निदर्श बन गई है। इससे शोधकार्य के

नए आयाम भी खुले हैं। इसके परिणामस्वरूप ब्राउनी कण की गति निर्धारण के लिए अतिपरिष्कृत गणितीय विधियां विकसित की गई हैं। ये विधियां हमारे वर्तमान अध्ययन क्षेत्र से बाहर हैं। अणुगति सिद्धांत के संदर्भ में ब्राउनी गति के महत्त्व को समझाने के लिए हमने सरल विश्लेषण प्रस्तुत किया है।

11.3 एकविम यादृच्छिक भ्रमण

आप अपने स्कूल के विज्ञान पाठ्यक्रम में विसरण के विषय में पढ़ चुके हैं। पिछली इकाई में हमने दो गैसों के मिश्रण के लिए विसरण गुणांक का व्यंजक प्राप्त किया। आप जानते हैं कि यदि गैस में सांद्रण प्रवणता हो तो यह संहति अभिगमन को निरूपित करती है। और इसमें यादृच्छिक अणुगति वाहक से रूप में कार्य करती है। प्रायिकता सिद्धांत में, यादृच्छिक असंतत चरण के पदों में दिक्काल में किसी भी तंत्र के विकास को अभिलक्षित किया जा सकता है। ऐसी गति को यादृच्छिक भ्रमण (random walk) कहा जाता है।

समान समय अंतरालों पर सिक्के उछालकर आप यादृच्छिक भ्रमण का निदर्श प्राप्त कर सकते हैं। यदि उछालने पर सिक्का चित्त पड़ता है तो हम दाईं ओर एक कदम बढ़ाते हैं और यदि पट्ट पड़ता है तो हम बाईं ओर एक कदम बढ़ाते हैं। कहने का अर्थ यह है कि समय t के बाद हमारी स्थिति इस बात पर निर्भर करती है कि सिक्का कितने बार चित्त और कितने बार पट्ट पड़ा है। यादृच्छिक भ्रमण समस्या का एक और सामान्य उदाहरण एक शराबी की गति है जो एक निश्चित स्थान से चलना शुरू करता है और नशे में इतना चूर है कि उसका प्रत्येक कदम किसी भी यादृच्छिक दिशा में हो सकता है और कदम की लंबाई भी अलग-अलग हो सकती है।

विसरण के अतिरिक्त यादृच्छिक समस्या अनेक भौतिक प्रक्रमों में निदर्श के रूप में प्रयुक्त की जा सकती है। इसमें (i) ब्राउनी गति (ii) तरलों में प्रक्षोभ (iii) न्यूट्रॉन विसरण तथा (iv) एक धातु में इलैक्ट्रॉन या अर्धचालक में होल चालन आदि शामिल हैं। यहां हम इसकी चर्चा ब्राउनी गति के संदर्भ में करेंगे। लेकिन यहां एक विम यादृच्छिक भ्रमण पर विचार करना काफी होगा क्योंकि एक से अधिक विमाओं की गति को उसके घटकों में वियोजित किया जा सकता है।

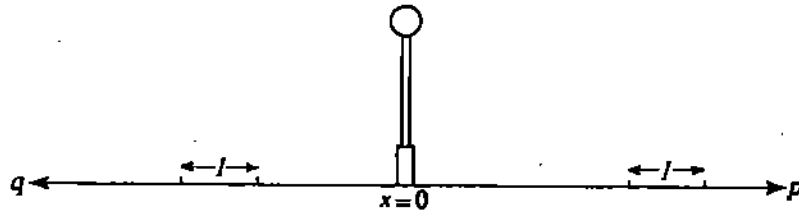
एकविम यादृच्छिक भ्रमण करने वाला कण प्रत्येक चरण पर संलग्न स्थिति में चला जाता है। मान लीजिए कि दाईं ओर जाने की प्रायिकता p (एक अचर) है और बाईं ओर जाने की प्रायिकता q है, तथा $p + q = 1$. जब $p = q = \frac{1}{2}$ होता है तो यादृच्छिक भ्रमण को सममित (symmetric) कहा जाता है। यह भ्रमण मुक्त कण की गति के समतुल्य है। जब $p \neq \frac{1}{2}$ तो भ्रमण को असममित कहा जाता है। यह उस कण की गति को निरूपित करता है जिस पर बल लगा है। यदि p और q अचर हों और उत्तरोत्तर चरण स्वतंत्र हों, तो यादृच्छिक भ्रमण को बर्नौलीय कहा जाता है। यदि अवस्था प्राचल और समय प्राचल संतत हों तो यादृच्छिक भ्रमण विसरण को निरूपित करता है।

यादृच्छिकतः गतिमान कण समाहार के संबंध में उत्तर दिए जाने वाले बुनियादी प्रश्न ये हैं :

1. प्रत्येक कण के N कदम चल चुकने के बाद प्रारंभिक बिंदु के सापेक्ष उसकी स्थिति क्या होगी ?
2. इसका परिसर कितना होगा ?

आइए हम मान लें कि $t = 0$ पर एक ब्राउनी कण मूलबिंदु पर है। मान लीजिए कि प्रत्येक संघट्टन के बाद अणु कुछ दूरी तय करता है। इससे इसकी दिशा में परिवर्तन भी हो सकता है और नहीं भी, लेकिन ये दोनों विकल्प समप्रायिक हैं। यानि किसी भी दिशा में जाने और यादृच्छ्या बंटित होने की इसकी प्रायिकता $(1/2)$ है। अनुरूपता के तौर पर आप कह सकते हैं कि इसकी गति नशे में धुत्त व्यक्ति जैसी होती है (चित्र 11.1).

अब हम पहले प्रश्न अर्थात् N चरणों के बाद कण कितनी दूर तक जाता है, का उत्तर प्राप्त करने की कोशिश करेंगे। अधिक परिशुद्ध रूप में आप कह सकते हैं: यदि कोई कण मूल बिंदु से चलना प्रारंभ करे तो N चरणों के बाद इसके बिंदु m पर होने की प्रायिकता $W(m, N)$ क्या होगी ? यदि कण दाईं ओर n_R झंप (jump) लगाता है और बाईं ओर n_L झंप लगाता है, तो $n_R + n_L = N$ और



चित्र 11.1: प्रायोगिक प्रणव का विवरण

$$n_R - n_L = m = 2n_R - L.$$

इसका पुनर्विन्यास करके आप लिख सकते हैं कि

$$n_R = \frac{N + m}{2}$$

और

$$n_L = \frac{N - m}{2} \quad (11.1)$$

आप देखेंगे कि यदि N विषम (सम) है तो m भी विषम (सम) होता है जो दाईं ओर n_R झंपों और बाईं ओर n_L झंपों को आविष्ट करने वाले अनुक्रमों की संख्या N में से बाईं ओर n_L चरणों और दाईं ओर n_R चरणों को चुनने के बराबर है। प्रायोगिक दृष्टि में, इसे $\frac{N!}{n_R! n_L!}$ से प्रकट करते हैं। प्रत्येक निर्दिष्ट अनुक्रम की प्रायिकता $(1/2)^N$ है। अतः

$$\begin{aligned} W(m, N) &= \frac{N!}{n_R! n_L!} (1/2)^N \\ &= \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} (1/2)^N \end{aligned} \quad (11.2)$$

हैं। PHE-04 पाठ्यक्रम के खंड 2 में आप पढ़ चुके हैं कि इसे द्विपद बंटन (binomial distribution) कहते हैं।

अणुगति सिद्धांत में बृहत् अणुओं की बात की जाती है। अतः स्टर्लिंग सूत्र

$$\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi$$

की सहायता से समीकरण (11.2) को सुविधाजनक रूप में लिखा जा सकता है। परिणामी व्यंजक को सरल करने पर हमें यह समीकरण प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \ln W(m, N) &= \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi \\ &\quad - \frac{1}{2} (N + m + 1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{m}{N}\right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} (N - m + 1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 - \frac{m}{N}\right) \right] \end{aligned} \quad (11.3)$$

यदि $m \ll N$ हो तो हम निम्नलिखित प्रसार में N^{-2} कोटि तक के ही पद रखते हैं :

$$\ln \left(1 \pm \frac{m}{N}\right) = \pm \frac{m}{N} - \frac{1}{2} \frac{m^2}{N^2} \pm \dots$$

तब समीकरण (11.3) निम्न रूप ले लेता है:

$$\begin{aligned} \ln W(m, N) &= \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi \\ &\quad - \frac{1}{2} (N + m + 1) \left[\ln N - \ln 2 + \frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2} + \dots \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} (N - m + 1) \left[\ln N - \ln 2 - \frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2} + \dots \right] \end{aligned}$$

इसे सरल करने पर हमें निम्नलिखित संक्षिप्त व्यंजक (compact expression) प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \ln W(m, N) &= \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln N - \frac{m^2}{2N} \\ &= \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2}{\pi N} \right) - \frac{m^2}{2N} \end{aligned}$$

प्रतिलघुगणक लेने पर हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$W(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) \quad (11.4)$$

इससे हम देखते हैं कि हालांकि $W(m, N)$ एक असंतत फलन है, फिर भी यादृच्छिक भ्रमण के अंतिम बिंदु से एक निष्कोण घंटाकार वक्र की परिरेखा प्राप्त होती है।

सामान्यतः एक संतत चर अधिक सुविधाजनक होता है। अतः यदि हम यह मान लें कि प्रत्येक चरण की लंबाई, r , बहुत कम है तो हम $x = mr$ लिख सकते हैं। अर्थात् एक स्थूलदर्शी मापक्रम पर x को एक संतत चर माना जा सकता है। तब यदि आप

$$W(m, N) = Kf(x, N) \quad (11.5)$$

लिखें तो $W(m, N)$ का सन्निकटन मान एक संतत प्रायिकता घनत्व फलन $f(x, N)$ के रूप में प्राप्त कर सकते हैं। K यहां एक अचर है। क्योंकि यादृच्छिक भ्रमण प्रायिकता निश्चित है, आप

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x, N) dx = 1$$

लेकर K परिकल्पित कर सकते हैं।

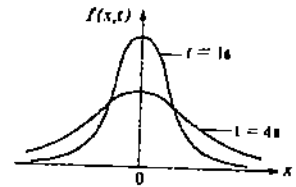
इस प्रकार K का मान $2r$ प्राप्त होता है। इस परिणाम को समीकरण (11.5) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$f(x, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nr^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nr^2}\right) \quad (11.6)$$

K का मान ($2r$) इस बात का बोध कराता है कि W के दो उत्तरोत्तर शून्यतर मानों में m में दो की वृद्धि होती है।

यदि N झंप करने में कण t समय लेता है और यदि τ माध्य मुक्त समय है तो $N = \frac{t}{\tau}$ तथा हम समीकरण (11.6) को भिन्न रूप में लिख सकते हैं। इस प्रकार प्राप्त परिणाम यह है :

$$\begin{aligned} f(x, t) &= \frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt{2\pi t r^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2t r^2} \tau\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \end{aligned} \quad (11.7)$$



चित्र 11.2: गाउसी वक्र का आरेख

जहां $D (= r^2/2\tau)$ विसरण गुणांक है। इस समीकरण से कण के समय t पर x दूरी पर होने की प्रायिकता प्राप्त होती है। यह एक गाउसी बंटन वक्र को निरूपित करता है (चित्र 11.2)।

आइए अब हम एक ब्राउनी कण का विस्थापन वर्ग माध्य परिकलित करें। इसे हम निम्न रूप में परिभाषित करते हैं

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x, t) dx$$

यदि आप समीकरण (11.7) से $f(x, t)$ के मान को प्रतिस्थापित करें, तो उपर्युक्त व्यंजक निम्न रूप ले लेता है :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

आप देखेंगे कि यदि हम x के स्थान पर $-x$ लें तो भी समाकल का मान अपरिवर्तित रहता है। ऐसे समाकल को सममित समाकल कहते हैं। अतः विस्थापन वर्ग माध्य के व्यंजक को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \quad (11.8)$$

इस समाकल का मान ज्ञात करने के लिए हम एक नए चर का प्रयोग करते हैं:

$$\frac{x^2}{4Dt} = y$$

अतः

$$x^2 dx = 4(Dt)^{3/2} y^{1/2} dy$$

समीकरण (11.8) में इस परिणाम को विस्थापित करने पर आप देखेंगे कि

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{4Dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^{1/2} \exp(-y) dy \\ &= \frac{4Dt}{\sqrt{\pi}} \Gamma(3/2) \end{aligned}$$

जहाँ $\Gamma(n)$ गामा फलन है। क्योंकि $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ होता है, इसलिए

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (11.9)$$

अगले भाग में आप यह देखेंगे कि इसी परिणाम को आइन्स्टाइन ने केवल अणुके सांद्रण प्रवणता पर ध्यान केंद्रित करके प्राप्त किया।

बोध प्रश्न 1

विसरण समीकरण

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

का समाकलन करके समीकरण (11.9) सत्यापित कीजिए।

11.4 ब्राउनी गति का सैद्धांतिक विश्लेषण

1905 में आइन्स्टाइन ने ब्राउनी गति का परिष्कृत गणितीय सिद्धांत प्रस्तुत किया। उसके तर्क एक कोलाइडी विलयन (colloidal solution) में होने वाले भौतिक प्रक्रमों पर आधारित थे। 1908 में

लांजवे ने निलंबित कणों के गति समीकरण को ध्यान में रखकर आइन्स्टाइन सूत्र की पुनः व्युत्पत्ति की। पहले हम आइन्स्टाइन की व्युत्पत्ति की चर्चा करेंगे।

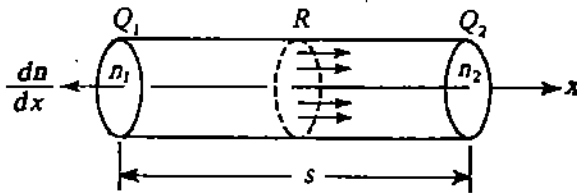
11.4.1 आइन्स्टाइन की व्युत्पत्ति

आइन्स्टाइन ने द्रव के अणुओं और निलंबित कणों के बीच होने वाले यादृच्छिक संघट्टनों के पदों में ब्राउनी गति का विवरण प्रस्तुत किया। वह पहला व्यक्ति था जिसने यह महसूस किया कि तरल में निलंबित कणों की गति के जरिए परमाणुओं/अणुओं के अस्तित्व का पता लगाया जा सकता है। आइन्स्टाइन ने संघट्टनों के लिए उत्तरदायी अणुओं के गुणधर्मों के साथ निलंबित कणों के विसरण का संबंध स्थापित करके इस समस्या को परिमाणीकृत किया। कहने का अर्थ यह है कि उसने अणु संघट्टनों से उत्पन्न कणों की अनियमित गति से विसरण गुणांक परिकलित किया।

हम यह भी जानते हैं कि तनु घोल में विलेय के अणु घोल के अलग-अलग भागों के बीच परासरण दाब लगाते हैं। इसके कारण निलंबित कण विसरित होते हैं। आइन्स्टाइन ने परासरणी दाब अंतर के प्रभाव में निलंबित कणों की गति से D का परिकलन करने के लिए वॉन हॉफ नियम का प्रयोग किया। इसके बाद उसने ब्राउनी कण के विस्थापन वर्ग माध्य का परिकलन करने के लिए इन व्यंजकों की तुलना की। पहले हम यादृच्छिक अणु गति पर आधारित D का व्यंजक प्राप्त करेंगे।

यादृच्छिक अणु गति से D का परिकलन

हम जानते हैं कि यादृच्छिक अणु गति के कारण ब्राउनी कण विसरित होते हैं और उनकी गति अनियमित होती है। सरलता के लिए हम अपनी चर्चा एक विम ब्राउनी गति तक ही सीमित रखेंगे। मान लीजिए कि समय τ में प्रत्येक कण का औसत विस्थापन s होता है। अब हम अनुप्रस्थ परिक्षेत्र A और लंबाई s की बेलनाकार आकृति की कल्पना करते हैं जिसका अक्ष, x -अक्ष के समांतर है। चित्र 11.3 में इसके फलकों को Q_1 और Q_2 से प्रकट किया गया है। मान लीजिए कि इन फलकों पर ब्राउनी कणों के आण्विक संकेन्द्रण (molecular concentration) n_1 और n_2 हैं। अर्थात् बेलन में



चित्र 11.3 एक विम ब्राउनी गति के लिए विसरण गुणांक का परिकलन

आण्विक संकेन्द्रण प्रवणता $\frac{dn}{dx}$ है, जहाँ n बेलन के अनुदिश माध्य संकेन्द्रण है। इसकी वजह से निलंबित कण विसरित होते हैं। समय τ में Q_1 की दाईं ओर जाने वाले कणों की संख्या $\frac{n_1}{2} sA$ के बराबर है। यहाँ गुणक $1/2$ इसलिए रखा गया है कि इस समय में आयतन sA वाले बेलन में Q_1 की बाईं ओर स्थित केवल आधे कण ही इसे पार करेंगे। इसी प्रकार, समय τ में Q_2 में प्रवेश कर रहे कृष्णात्मक x -दिशा के अनुदिश चलने वाले कणों की संख्या $\frac{n_2}{2} sA$ है। अतः समय τ में धनात्मक x दिशा में बेलन केन्द्र पर ऊर्ध्वधर पृष्ठ R को पार करने वाले कणों की अधिक्य संख्या

$$\Delta N = (n_1 - n_2) \frac{sA}{2}$$

होती है। अतः प्रति एकक समय में R के दाईं ओर विसरित होने वाले ब्राउनी कणों की नेट संख्या यह होगी :

ब्राउनी गति

घोल का परासरण दाब (osmotic pressure) वह दाब है जिस पर हम परासरण प्रक्रम को रोक सकते हैं जबकि एक अर्धपारगम्य झिल्ली (semi-permeable membrane) शुद्ध विलायक (solvent) को घोल से अगल रखती है।

वॉन हॉफ परासरण दाब नियम के अनुसार किसी घोल में पदार्थ का परासरण दाब संच्यात्मक रूप से उस दाब के बराबर होता है जो उसी आयतन और तापमान पर गैस की तरह व्यवहार करने पर घोल लगाता। कांच की एक ट्यूब लेकर हम उसका एक सिरा अर्धपारगम्य झिल्ली से ढकते हैं जो केवल पानी के लिए पारगम्य है घोल में विद्यमान चीनी (विलेय) के लिए नहीं। आइए हम इस ट्यूब में चीनी का तनु घोल भरें और इसे एक बीकर में डुबा दें, जैसा कि चित्र में दिखाया गया है। हम देखते हैं कि घोल का स्तर पानी के स्तर से ऊपर हो जाता है। इसका अर्थ यह है कि एक ही तापमान पर पानी की तुलना में घोल का दाब ρgh अधिक है। घोल में विद्यमान चीनी द्वारा लगाए गए इस दाब को परासरण दाब कहते हैं। तनु घोल के लिए वॉन हॉफ ने यह स्थापित किया कि

$$p = nk_b T$$

जहाँ n घोल का सांद्रण है।

चीनी के घोल में डुबायी गई एक शीशे की ट्यूब

$$\frac{\Delta N}{A \tau} = (n_1 - n_2) \frac{s}{2\tau}$$

$$= -\frac{s^2}{2\tau} \frac{dn}{dx}$$

क्योंकि $(n_1 - n_2) = -s \frac{dn}{dx}$.

पिछली इकाई में आप पढ़ चुके हैं कि $\frac{dn}{dx}$ का गुणक विसरण गुणांक को परिभाषित करता है। अतः

$$D = \frac{s^2}{2\tau} \quad (11.10)$$

आप देखेंगे कि यह व्यंजक वही है जो यादृच्छिक भ्रमण में विस्थापन वर्ग माध्य के लिए प्राप्त होता है। इससे आप कह सकते हैं कि विसरण प्रक्रम (ब्राउनी गति) एक यादृच्छिक भ्रमण समस्या है और हम इसका प्रायिकतात्मक विवरण भी दे सकते हैं।

परासरण दाब अंतर से D का परिकलन

आइए अब हम परासरण दाब अंतर से D का परिकलन करें। आइन्स्टाइन का यह विश्वास था कि वॉन हॉफ नियम तनु घोल और तनु निलंबन (dilute suspension) दोनों के लिए मान्य होना चाहिए। मान लीजिए कि बेलन के फलकों Q_1 और Q_2 पर ब्राउनी कणों द्वारा लगाए परासरण दाब क्रमशः p_1 और p_2 हैं, जैसा कि चित्र 11.3 में दिखाया गया है। यदि हम मान लें कि ब्राउनी कण गैस के अणु की तरह व्यवहार करते हैं तो हम लिख सकते हैं कि

$$p_1 = n_1 k_B T$$

और

$$p_2 = n_2 k_B T$$

जहां k_B बोल्ट्समान नियतांक है और T घोल का तापमान है। क्योंकि $n_1 > n_2$ है, इसलिए p_1 भी p_2 से अधिक होगा। अतः परासरण दाब अंतर $(p_1 - p_2)$ एक बल को जन्म देता है जिसका मान

$$F = (p_1 - p_2) A = (n_1 - n_2) k_B T A$$

है। यह बल बेलन के अंदर विद्यमान सभी कणों पर लगता है। अतः किसी भी एक ब्राउनी कण पर लगे बल का परिमाण

$$f = \frac{(n_1 - n_2) k_B T A}{n A s} = \frac{(n_1 - n_2) k_B T}{n s}$$

$$= -\frac{k_B T}{n} \frac{dn}{dx}$$

है। जब इस बल के कारण कण गतिमान होता है तो इस पर श्यानकर्षण कार्यरत हो जाता है। यदि हम यह मान लें कि सभी ब्राउनी कण गोलाकार हैं और उनकी त्रिज्या r_0 है तो श्यान बल का मान स्टोक्स नियम ($f = 6\pi\eta r_0 v$) से प्राप्त होता है :

$$f = 6\pi\eta r_0 v = -\frac{k_B T}{n} \frac{dn}{dx}$$

या

$$nv = -\frac{k_B T}{6\pi\eta r_0} \frac{dn}{dx}$$

गुणनफल nv एक सेकंड में प्रति एकक क्षेत्रफल में दाईं ओर गतिमान कणों की संख्या को

परिभाषित करता है। और परिभाषा के अनुसार यह $-D \frac{dn}{dx}$ के बराबर है। अतः इससे हमें D का यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_0} \quad (11.11)$$

समीकरण (11.10) और समीकरण (11.11) की तुलना करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\frac{s^2}{2\tau} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_0}$$

या

$$s^2 = \frac{k_B T}{3 \pi \eta r_0} \tau = \left(\frac{RT}{N_A} \right) \frac{1}{3 \pi \eta r_0} \tau \quad (11.12)$$

यह ब्राउनी कण का विस्थापन वर्ग माध्य के लिए आइन्स्टाइन सूत्र है। प्रायिकता-की भाषा में यह कहा जा सकता है कि यह एक उच्चावचन-क्षय (fluctuation-dissipation) संबंध है। यह विस्थापन वर्ग माध्य (उच्चावचन) का क्षयकारी क्रियाविधि से संबंध स्थापित करता है जिसे हम परिघटनात्मक रूप में η से प्रकट करते हैं।

समीकरण (11.12) हमें बताता है कि ब्राउनी विस्थापन वर्ग माध्य कणों के द्रव्यमान पर निर्भर नहीं करता। पैरॉ ने इस प्रागुक्ति की पुष्टि m को 15,000 के गुणकों में परिवर्तित करके अपने प्रयोगों से की। हम यह भी देखते हैं कि कणों का विसरण अणु गति से संबंधित है। और, क्योंकि s^2 , τ , η और r_0 मेय राशियां हैं, समीकरण (10.12) आवोगाद्रो संख्या प्राप्त करने की सुलभ युक्ति है। वास्तव में, पैरॉ ने इस समीकरण की प्रायोगिक जांच की और इसे सत्य पाया। उसके महत्वपूर्ण प्रयोगों से अणुओं का अस्तित्व स्थापित हुआ और अणुगति सिद्धांत को व्यापक स्वीकृति मिली। हम इसकी विस्तृत चर्चा भाग 11.6 में करेंगे।

आप यह महसूस करेंगे कि आइन्स्टाइन ने ब्राउनी गति का संबंध भौतिक प्रक्रमों से स्थापित किया। लांजवे ने समीकरण (11.12) का एक सरल प्रस्तुतीकरण किया। अब हम इसकी चर्चा करेंगे।

11.3.2 लांजवे विश्लेषण

लांजवे के अनुसार द्रव के अणुओं के साथ प्रत्येक ब्राउनी कण एक सेकंड में लगभग 10^{21} संघट्टन करता है और इसके वेग (परिमाण और दिशा) में एक सेकंड में लगभग 10^7 बार परिवर्तन होता है। अतः हम अलग-अलग संघट्टनों के रूप में ब्राउनी गति का अवलोकन नहीं कर सकते। कहने का अर्थ यह है कि किसी भी क्षण कण के पथ और उसकी ठीक-ठीक स्थिति का अनुमान लगाना संभव नहीं है। (गणितीय भाषा में कण का प्रक्षेप पथ अवकलनीय फलन नहीं है।) लांजवे का अनुसरण करते हुए हम यह मानते हैं कि निलंबित कण पर अणु के संघट्टन के कारण उत्पन्न बल में घर्षण बल और उच्चावचनी घटक होते हैं। अतः x -अक्ष के अनुदिश मुक्त ब्राउनी कण के गति समीकरण को निम्न रूप में लिख सकते हैं:

$$m \ddot{x} = F + F_r \quad (11.13)$$

जहां m निलंबित कण का द्रव्यमान है, \ddot{x} समय के सापेक्ष x का द्वितीय कोटि अवकलज है, F घर्षण बल है और F_r अणु संघट्टनों से उत्पन्न उच्चावचनी बल का x -घटक है। परिघटनात्मक रूप से यह समीकरण स्थूलदर्शी और सूक्ष्मदर्शी दृष्टिकोणों, जो क्रमशः घर्षण बल और उच्चावचनी बल को प्रकट करते हैं, को संयोजित करता है।

हम जानते हैं कि निलंबित कण द्रव के अणुओं के साथ औसतन 10^{21} s में एक संघट्टन करता है। अतः अणुओं का माध्य मुक्त पथ निलंबित कणों के आमाप की तुलना में छोटा होता है। इससे यह पता चलता है कि परिसरी माध्यम को संतत माना जा सकता है। लांजवे ने यह भी कल्पना की कि सभी निलंबित कण गोलाकार हैं और समान त्रिज्या के हैं। अतः घर्षण बल के लिए स्टोक्स नियम मान्य है :

$$F = -Cx$$

समीकरण (11.14) का दक्षिण पक्ष संभवतः दो विरोधी दृष्टिकोणों : सांख्यिकीय (परमाणुक) और संतल (तरल प्रवाह) का द्योतक है। पर इसे उचित केवल इसलिए माना जाता है, क्योंकि इससे सही परिणाम प्राप्त होता है।

जहाँ $C = 6\pi\eta r_0$ है। यहाँ r_0 निलंबित कण की त्रिज्या है। ऋणात्मक चिन्ह यह दर्शाता है कि घर्षण बल गति को अवरोधित करता है। अतः हम समीकरण (11.13) को इस रूप में लिख सकते हैं:

$$m\ddot{x} = -Cx + F_x \quad (11.14)$$

हम जानते हैं कि प्रत्येक संघट्टन में हर एक निलंबित कण की गति दिशा बदल जाती है। इसके परिणामस्वरूप F_x काफी अनियमित होता है - कभी धनात्मक तो कभी ऋणात्मक। इसलिए यदि हम समय t में, जहाँ $t \gg 10^{-21}$ है, निलंबित कणों की गति देखें, तो आपेक्षित विस्थापन शून्य होगा। इसका कारण यह है कि धनात्मक और ऋणात्मक विस्थापनों की प्रायिकताएं समान हैं। इन कठिनाइयों को दूर करने के लिए हम x के स्थान पर विस्थापन वर्ग माध्य $\langle x^2 \rangle$ परिकलित करते हैं। अतः हमें गति समीकरण को x^2 के पदों में लिखना होगा। इसके लिए हम समीकरण (11.14) को x से गुणा करते हैं इससे हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$mx\ddot{x} = -Cx\dot{x} + xF_x \quad (11.15)$$

हम जानते हैं कि

$$\frac{d}{dt}(x^2) = 2x\dot{x} \Rightarrow x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(x^2)$$

तथा

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2) = 2x\ddot{x} + 2(\dot{x})^2$$

या

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - (\dot{x})^2$$

इन परिणामों को समीकरण (11.15) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होता है :

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m(\dot{x})^2 = -\frac{C}{2} \frac{d}{dt}(x^2) + xF_x$$

यह समीकरण प्रत्येक निलंबित कण के लिए मान्य है। यदि हम वृहत् कणों के लिए इसका माध्य परिकलित करें तो हमें यह समीकरण प्राप्त होता है:

$$\frac{m}{2} \left\langle \frac{d^2}{dt^2}(x^2) \right\rangle - m \langle (\dot{x})^2 \rangle = -\frac{C}{2} \left\langle \frac{d}{dt}(x^2) \right\rangle + \langle xF_x \rangle \quad (11.16)$$

जहाँ $\langle \dots \rangle$ सभी निलंबित कणों के औसत को प्रकट करता है।

क्योंकि x और F_x दोनों यादृच्छिकतः विचरण करते रहते हैं, इसलिए समीकरण (11.16) में गुणनफल $\langle xF_x \rangle$ शून्य होगा। और, क्योंकि ब्राउनी कण तरल अणुओं के साथ तापीय साम्य में हैं, इसलिए ऊर्जा समविभाजन प्रमेय से यह मान सकते हैं कि (प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि से संबद्ध) इनकी माध्य गतिज ऊर्जा $k_B T/2$ होती है, अर्थात्

$$m \langle (\dot{x})^2 \rangle = k_B T$$

इन परिणामों को समीकरण (11.16) में प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त समीकरण को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\frac{m}{2} \left\langle \frac{d^2}{dt^2}(x^2) \right\rangle + \frac{C}{2} \left\langle \frac{d}{dt}(x^2) \right\rangle = k_B T$$

या

$$\left\langle \frac{d^2}{dt^2}(x^2) \right\rangle + \alpha^2 \left\langle \frac{d}{dt}(x^2) \right\rangle = \frac{2k_B T}{m} \quad (11.17)$$

जहाँ $\alpha^2 = C/m$ है।

इस समीकरण को हल करने के लिए हम इस तथ्य का प्रयोग करते हैं कि माध्य कलन संक्रिया (operation of averaging) और अवकलन संक्रिया क्रम विनिमेय हैं। अर्थात् इन्हें किसी भी क्रम में लागू किया जा सकता है। तब हम लिख सकते हैं कि

$$\left\langle \frac{d}{dt}(x^2) \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle (x^2) \rangle = u$$

और

$$\left\langle \frac{d^2}{dt^2}(x^2) \right\rangle = \frac{d^2}{dt^2} \langle (x^2) \rangle = \dot{u}$$

इस प्रकार समीकरण (11.17) निम्न रूप ले लेता है :

$$\dot{u} + \alpha^2 u = \frac{2k_B T}{m} \quad (11.18)$$

यह प्रथम कोटि असमघात साधारण अवकल समीकरण है। आप ऐसे समीकरणों को हल करना PHE-05 पाठ्यक्रम के खंड 1 में सीख चुके हैं। इसका अतिव्यापक हल यह है :

$$u = \frac{2k_B T}{C} + A \exp(-\alpha^2 t) \quad (11.19)$$

समाकल अचर को ज्ञात करने के लिए हम देखते हैं कि $t = 0$ पर $x = 0 \Rightarrow u = 0$. अतः

$A = -\frac{2k_B T}{C}$. इस परिणाम को समीकरण (11.19) में प्रतिस्थापित करके हम लिख सकते हैं कि

$$u = \frac{d}{dt} \langle (x^2) \rangle = \frac{2k_B T}{C} [1 - \exp(-\alpha^2 t)]$$

पुनः समाकलन करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\langle x^2 \rangle \Big|_0^\tau = \frac{2k_B T}{C} \left[t + \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha^2 t} \right]_0^\tau$$

या

$$\langle x_\tau^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \frac{2k_B T}{C} \left[\tau - \frac{1}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha^2 \tau}) \right] \quad (11.20)$$

यहाँ दो स्थितियां विशेष रुचिकर हैं :

(i) जब $\tau \ll \alpha^{-2}$ हो, यानि $\alpha^2 \tau \ll 1$ तो $\exp(-\alpha^2 \tau) = 1 - \alpha^2 \tau + \frac{1}{2}(\alpha^2 \tau)^2 - \dots$ होता है और समीकरण (11.20) निम्न रूप ले लेता है :

$$\begin{aligned} \langle x_\tau^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{C} \left[\tau - \frac{1}{\alpha^2} \left\{ 1 - (1 - \alpha^2 \tau + \frac{1}{2} \alpha^4 \tau^2 - \dots) \right\} \right] \\ &= \frac{k_B T \alpha^2 \tau^2}{C} = \frac{k_B T}{m} \tau^2 \end{aligned} \quad (11.21)$$

अर्थात् निलंबित कण अचर तापीय वेग $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ से गति करते हैं।

(ii) जब $\tau \gg \alpha^{-2}$ या $\alpha^2 \tau \gg 1$ हो तब $\exp(-\alpha^2 \tau) \rightarrow 0$ और समीकरण (11.20) निम्नलिखित परिष्कृत रूप ले लेता है:

असमघात साधारण अवकल समीकरण के व्यापक हल (general solution) में विशेष समाकल (particular integral) और पूरक हल (complementary function) होते हैं। विशेष समाकल को प्राप्त करने के लिए हम देखते हैं कि

$$u = \frac{1}{\left(\frac{d}{dt} + \alpha^2\right)^m} \frac{2k_B T}{C}$$

समीकरण (11.18) का पूरक हल इसके दक्षिण पक्ष को शून्य रखने पर प्राप्त होता है। परिणामी समीकरण को समाकलित करके निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है :

$$x = A \exp(-\alpha^2 t)$$

जहाँ A समाकलन अचर है।

$$\begin{aligned} \langle x_t^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{C} \left(\frac{\alpha^2 \tau - 1}{\alpha^2} \right) \\ &= \frac{2k_B T}{C} \tau \end{aligned} \quad (11.22)$$

इसमें C का मान प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि x -अक्ष पर वास्तविक विस्थापनों के प्रक्षेपों के माध्य वर्गों के अंतर का निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\langle x_t^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r_0} \tau = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta r_0} \tau \quad (11.23)$$

यह परिणाम समीकरण (11.12) के समानयन है।

यहां आप ध्यान दें कि किसी भी रूप में $\Delta \langle x^2 \rangle$ ब्राउनी कणों का वास्तविक विस्थापन नहीं है। इससे पता चलता है कि हमें समय $t = 0$ पर और फिर समय $t = \tau$ पर निलंबित कणों का स्नैपशॉट लेना चाहिए। तब हम स्वेच्छया से ली गई किसी भी दिशा में (मान लीजिए x -अक्ष के अनुदिश) विस्थापन का घटक माप कर प्रत्येक कण के लिए $\Delta \langle x^2 \rangle$ मालूम करेंगे। इनके योगफल को कणों की संख्या से भाग देकर हम $\Delta \langle x^2 \rangle$ प्राप्त कर सकते हैं। अपने प्रयोगों में पैरॉ ने ज्ञात आमाप वाले 100 अलग-अलग कणों पर प्रयोग किया। यदि हम चित्र 10.6 को गौर से देखें तो हम पाएंगे कि गति की जटिलता इंगित करती है कि अधिक कणों का उपयोग सुविधाजनक नहीं होता। हां, यदि एक कण की गति को N उत्तरोत्तर समय अंतरालों (जबकि N एक बृहत् संख्या है) में देखें तो गति लगभग वैसी ही होती है जैसी कि एक समय अंतराल में N कणों की गति। (अवकलन संक्रिया और माध्य कलन संक्रिया क्रम विनिमय (commutative) हैं।)

11.5 ब्राउनी गति के उदाहरण

अभी-अभी हमने देखा कि तरल में कोलाइडी निलंबनों की गति ब्राउनी होती है। हमें ब्राउनी गति के अन्य अनेक उदाहरण देखने को मिलते हैं। इन उदाहरणों में अवसादन (sedimentation), हमारे वायुमंडल में प्रदूषकों (pollutants) या वायु में धूम्रकणों का विसरण, गैल्वेनोमीटर दर्पण की गति और एम्पलीफायर में जान्सन रब (Johnson noise) शामिल हैं। अब हम इनकी चर्चा करेंगे।

1. अवसादन

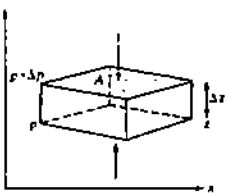
हम जानते हैं कि यदि हम एक बीकर में बलुआ पानी लें और कुछ समय तक उसे उसी तरह छोड़ दें तो बालू बीकर के तल पर बैठ जाता है। इस प्रक्रम को अवसादन कहते हैं। तालाबों और झीलों में जमा वर्षा के पानी के साफ होने के लिए यही प्रक्रम उत्तरदायी है। अवसादन में गुरुत्व और विसरण के प्रभावों से कणों का बंटन निर्धारित होता है। जहां गुरुत्व की प्रवृत्ति कणों को नीचे बैठाने की होती है, विसरण उन्हें संभाग करता है। (यही बात हमारे वायुमंडल के प्रदूषकों के लिए भी मान्य है।) किसी भी ऊंचाई पर कणों की संख्या परिकलित करने के लिए हम z और $z + \Delta z$ के बीच परिवर्द्ध कणों की परत के उथले बॉक्स की कल्पना करते हैं। मान लीजिए कि निचले फलक पर दाब p है और ऊपरी फलक पर दाब $p + \Delta p$ है, जैसा कि चित्र 11.4 में दिखाया गया है।

यहां पर परत के एकक क्षेत्रफल के साम्य पर विचार करेंगे। यदि ρ और g क्रमशः कण के घनत्व और गुरुत्व त्वरण को प्रकट करते हैं, तो साम्य के लिए

$$\Delta p = -g\rho\Delta z$$

होता है। यहां कृपात्मक चिन्ह इस बात का संकेत करता है कि ऊंचाई में वृद्धि होने पर दाब में कमी आती है। यदि m एक कण का द्रव्यमान है और n संख्या घनत्व है तो $\rho = mn$ । तब हम ऊपर दिए गए व्यंजक को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta p = -mng\Delta z$$



चित्र 11.4: Δz मोटाई और अनुप्रस्थ परिच्छेत्र A की एक परत। इसके ऊपरी और निचले फलकों पर दाब क्रमशः $p + \Delta p$ और p हैं।

$$= -\frac{mgN}{V} \Delta z$$

यदि हम मान लें कि ब्राउनी कण गैस नियमों का अनुपालन करते हैं, तो V के स्थान पर $\mu RT/p$ प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{mgN}{\mu RT} \Delta z$$

जहां μ मोल संख्या है ।

इसे समाकलित करने पर यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgN}{\mu RT} z\right) \quad (11.24a)$$

जहां $z = 0$ पर $p = p_0$.

क्योंकि $p = \frac{1}{3} mn \bar{v}^2$ होता है, इसलिए इस समीकरण को हम निम्न रूप में भी लिख सकते हैं :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgN}{\mu RT} z\right) \quad (11.24b)$$

इससे इस बात का पता चलता है कि गुणत्व के अधीन होने वाले अवसादन में ऊंचाई के साथ कण के संकेन्द्रण में चरघातांकी कमी आती है । किसी भी कोलाइड में निलंबित कणों पर उपरिमुखी उत्प्लावक बल (upward buoyant force) विलेय और विलायक के घनत्वों में अंतर होने के कारण कार्यरत रहता है । इसके परिणामस्वरूप निलंबित कणों के द्रव्यमान में कमी हो जाती है :

$$m_{eff} = \frac{4\pi}{3} (\rho - \rho') r_0^3 \quad (11.24c)$$

जहां r_0 कणों की त्रिज्या है ।

यदि $\rho = \rho'$ हो तो m_{eff} का मान काफी कम होगा ।

समीकरण (11.24) से यह पता चलता है कि यदि हम सूक्ष्म निलंबन कणों के लिए ऊंचाई के साथ n में होने वाले परिवर्तन को ध्यान में रखें तो हम आवागाद्री संख्या आसानी से मालूम कर सकते हैं। वास्तव में पैरॉ ने गाम्बोज और मैस्टिक के इमल्शनों के साथ प्रयोग करके आवागाद्री संख्या का मान (परिष्कृत विधियों से प्राप्त एवं स्वीकृत मान के लगभग बराबर) प्राप्त किया । इससे हम कह सकते हैं कि तापीय साम्य में सूक्ष्म कण गैस अणुओं की तरह व्यवहार करते हैं ।

पैरॉ के शोधकार्यों की चर्चा अगले भाग में करेंगे ।

उदाहरण 1

20°C पर जल में गैम्बोज के कण का निलंबन कर पैरॉ ने एक परत के एक वर्ग सेंटीमीटर में औसतन 49 कण और 60 माइक्रॉन ऊपर (1 माइक्रॉन $10^{-6}m$) परत के एक वर्ग सेंटीमीटर में औसतन 14 कणों पर प्रेक्षण किया । यदि गैम्बोज का घनत्व 1.194 g cm^{-3} हो और प्रत्येक कण की त्रिज्या 0.212 माइक्रॉन हो, तो आवागाद्री संख्या परिकलित कीजिए ।

हल

समीकरण (11.24) से हम जानते हैं कि

$$N_A = \frac{3RT}{4\pi r_0^3 (\rho - \rho') gz} \ln\left(\frac{n_0}{n}\right)$$

$$N_A = \frac{3 \times (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{4 \times 3.14 \times (0.212 \times 10^{-6} \text{ m})^3 \times (1.194 - 1.0) \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \times \frac{(293 \text{ K})}{(9.8 \text{ ms}^{-2} \times (60 \times 10^{-6} \text{ m}))} \ln \left(\frac{49}{14} \right)$$

$$= \frac{3 \times 8.31 \times 293 \times 1.25}{4 \times 3.14 \times (0.212)^3 \times 0.194 \times 9.8 \times 60} \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 6.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. गैल्वेनोमीटर दर्पण

PHE-02 पाठ्यक्रम के खंड 1 में आप पढ़ चुके हैं कि निलंबित गैल्वेनोमीटर में एक दर्पण होता है जो स्रोत से प्रकाश को एक मापक्रम पर फोकस करता है। जब विद्युत् परिपथ में बिजली प्रवाहित की जाती है, तो यह हर समय ऊपर नीचे हिलता रहता है। अर्थात् यह छोटे यादृच्छिक दोलन करता रहता है। नेट परिणाम यह होता है कि गैल्वेनोमीटर की रीडिंग अचर नहीं रहती और तंत्र एक परिवर्ती स्थिति में रहता है। क्या आप बता सकते हैं कि ऐसा क्यों होता है? इसका कारण निलंबित तंत्र और वायु के अणुओं के मध्य होने वाले संघट्टन हैं।

गैल्वेनोमीटर दर्पण की ब्राउनी गति के वर्ग माध्य कोणीय विचलन को θ_{rms} के पदों में व्यक्त किया जाता है। इसे परिकलित करने के लिए हम देखते हैं कि अपने अक्ष के सापेक्ष दर्पण की एकल स्वातंत्र्य दोलन कोटि होती है तथा कोणीय विचलन वर्ग माध्य की ऊर्जा $k_B T/2$ होती है। अर्थात्

$$\frac{1}{2} C \langle \theta^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

जिससे कि

$$\theta_{rms} = \sqrt{\frac{k_B T}{C}} = \sqrt{\frac{k_B T}{I \omega_0^2}} \quad (11.25)$$

प्राप्त होता है। यहां C गैल्वेनोमीटर निलंबन का प्रति एकक मरोड़ी बल युग्म (couple) है, I जड़त्व आघूर्ण है और ω_0 कोणीय वेग है। इससे यह अर्थ निकलता है कि C का मान जितना छोटा होगा θ_{rms} उतना ही अधिक होगा। कहने का अर्थ यह है कि गैल्वेनोमीटर जितना अधिक संवेदनशील होगा, उच्चावचन उतना ही अधिक होगा। क्वार्ट्ज तंतु के लिए $C = 10^{-13} \text{ Nm rad}^{-1}$ होता है। अतः 300K तापमान पर

$$\theta_{rms} = 2 \times 10^{-2} \text{ rad}$$

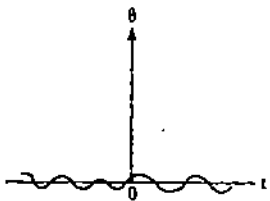
यदि लेंप और स्केल व्यवस्था गैल्वेनोमीटर दर्पण से 1m की दूरी पर हो, तो $2 \times 10^{-4} \text{ rad}$ का उच्चावचन लाइट स्पॉट में $4 \times 10^{-4} \text{ m}$ उच्चावचन देता है। इसे चित्र 11.5 में निरूपित किया गया है।

बोध प्रश्न 2

मान लीजिए कि वायु के तापमान और दाब को सामान्य से कम कर दिया जाता है। क्या हम θ_{rms} के यादृच्छिक उच्चावचन का पूर्णतः निराकरण कर सकते हैं?

3. जॉन्सन रब

हम वैद्युत परिपथों के तापीय रब (तापन) से परिचित हैं। किसी भी धातु में चालन इलेक्ट्रॉन एक गैस के रूप में लिया जा सकता है। हम जानते हैं कि इसकी वजह से प्रतिरोधक में वोल्टता घट-बढ़ सकती है। इस परिघटना का बोध सर्वप्रथम जॉन्सन को हुआ और इसे जॉन्सन रब या वैद्युत रब



चित्र 11.5: गैल्वेनोमीटर दर्पण का उच्चावचन

(electrical noise) कहा जाता है। तापमान T पर यदि प्रतिरोध R तापीय साम्य में है तो विभव उच्चावचन V_{rms}

ब्राउनी गति

$$V_{rms} = [4 R k_B T (f_2 - f_1)]^{1/2} \quad (11.26)$$

होती है, जहां $(f_2 - f_1)$ वह आवृत्ति बैंड है जिसमें मापन किया गया है। इस समीकरण को देखने से पता चलता है कि उपयोगी प्रवर्धन (amplification) की एक सीमा होती है। यदि यादृच्छिक वैद्युत रव की तुलना में मूल सिग्नल बहुत कम हो तो प्रवर्धन से अभिग्रहण (reception) में सुधार नहीं होगा।

क्या आप जानते हैं कि स्टॉक कीमतों में होने वाले परिवर्तन को कुछ प्रतिबंधों के अधीन ब्राउनी गति समीकरण द्वारा निर्दिष्ट कर सकते हैं ?

बोध प्रश्न 3

एक RL श्रेणी ac परिपथ की कल्पना कीजिए। आवेश q का गति समीकरण

$$L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} = E(t)$$

है, जहां $E(t)$ आरोपित $e.m.f$ है। लेजवां समीकरण से इसकी अनुरूपता को ध्यान में रखते हुए $\langle q^2 \rangle$ परिकलित कीजिए।

ब्राउनी गति के उदाहरणों की चर्चा कर लेने के बाद अब यह वांछनीय है कि यहां विकसित की गई विभिन्न संकल्पनाओं को प्रायोगिक रूप में प्रदर्शित करें। यहां विशेष रूप से हम कोलाइडी निलंबनों से संबंधित पैरों के प्रयोगों की चर्चा करेंगे और आवोगाद्रो संख्या ज्ञात करेंगे। इस शोध कार्य का अणुगति सिद्धांत में महत्वपूर्ण स्थान है। इस शोध कार्य के लिए पैरों को 1926 का भौतिकी नोबल पुरस्कार दिया गया। अपनी सुप्रसिद्ध पुस्तक *Les Atomes* (परमाणु) में उसने लिखा कि

“परमाणु सिद्धांत की विजय हुई है। इस सिद्धांत का विरोध करने वाले अनेक शोधकर्ता अब इसे स्वीकार करने लगे हैं, एक के बाद एक अपने उन संदेहों को मिटाते जा रहे हैं जो इसने समय तक तर्कसंगत और असंदिग्ध रूप से उपयोगी लगते थे।”

अब हम पैरों के प्रयोगों का संक्षिप्त विवरण देंगे।

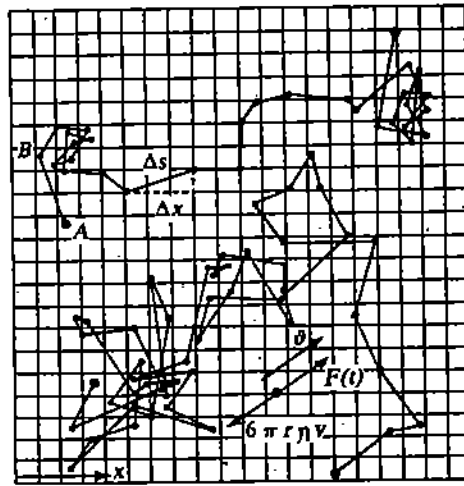
11.6 आवोगाद्रो संख्या का निर्धारण

आवोगाद्रो संख्या निर्धारण के लिए हमें ब्राउनी कण का विस्थापन वर्ग माध्य $\langle x^2 \rangle$ ज्ञात करना है। पैरों ने कैमरा लुसिडा का प्रयोग करके एक सूक्ष्मदर्शी यंत्र की सहायता से 30-30 सेकंड के अंतराल पर पानी में निलंबित एकल गैम्बोज कणों की गति का प्रेक्षण किया।

कणों का स्थान निर्धारण करने के लिए सूक्ष्मदर्शी यंत्र के दृष्टि क्षेत्र में अनेक परस्पर लंबवत् रेखाएं खींची, जैसा कि चित्र 11.6 में दिखाया गया है। इसमें 16 अंश 5×10^{-3} cm के बराबर हैं। उत्तरोत्तर विस्थापनों के x -अक्ष के अनुदिश प्रेक्षणों से x के मानों का समुच्चय प्राप्त हुआ जिससे उसने x^2 परिकलित किया। अब आप पूछेंगे कि पैरों ने इतने शानदार प्रयोग ऐसे साधारण से तंत्र से कैसे कर लिए? उसका भौतिक आधार अत्यंत सुदृढ़ था। उसका तर्क इस तथ्य पर आधारित था कि 300K पर 2×10^{-7} cm त्रिज्या के गैम्बोज कण (जिसका भार 3×10^{-17} kg है और H_2O अणु से 10^9 गुणा भारी है) के लिए $v_{rms} = 2 \times 10^{-2}$ ms⁻¹ है।

धीमी गति और कण के बड़े आकार के समायोजन को पैरों ने निलंबित कणों की गति के प्रेक्षण करने के लिए किया। यह आम धारणा-प्रकृति को सादगी पंसद है—का निरूपण है। सभी प्राकृतिक नियम प्रायः सरल तर्कों के आधार पर समझे जा सकते हैं। सी. वी. रामन ने भी तो प्रकाश प्रकीर्णन की बड़े ही साधारण से उपकरण द्वारा व्याख्या की थी।

याद रहे कि चित्र 11.6 में सरल रेखीय खंड किसी भी तरह कण के वास्तविक पथ को निरूपित नहीं करते। एक सेकंड में कण लाखों बार संघटित होता है और उसका पथ अति अव्यवस्थित होता है।



चित्र 11.6 निलंबित कणों की ब्राउनी गति के प्रक्षेप

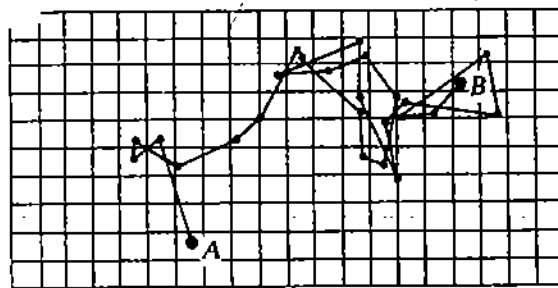
उदाहरण के तौर पर, यदि हम भाग AB को 100 गुणा प्रवर्धित करें तो यह चित्र 11.7 की भांति दिखाई देगी।

पैरॉ ने अपने प्रेक्षणों से N_A का मान 6.85×10^{26} molecules kmol^{-1} प्राप्त किया। वेस्टग्रेन द्वारा प्राप्त मान 6.05×10^{26} molecules kmol^{-1} है जिसका अंतर मानक मान से केवल 1% है। आवोगाद्रो संख्या के इस मान से हम अणु की संहति आकलित कर सकते हैं। उदाहरण के लिए, एक किलो मोल नाइट्रोजन गैस की संहति 14 किलोग्राम होती है। अतः

$$\text{नाइट्रोजन अणु की संहति } m_{N_2} = \frac{14 \text{ kg}}{6.05 \times 10^{26}} = 2.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

अतः हम कह सकते हैं कि परमाणु को तौलने वाला पैरॉ पहला व्यक्ति था।

समीकरण (11.24) की अन्य प्राणुक्तियों की पुष्टि पैरॉ, वेस्टग्रेन, स्वेडबर्ग और अन्य वैज्ञानिकों के शोधकार्य से हुई।



चित्र 11.7: ब्राउनी गति अंतराल AB का प्रवर्धित रूप

हम गैल्वेनोमीटर दर्पण की गति का अनुप्रयोग भी N_A का मान मालूम करने के लिए कर सकते हैं। इसे सर्वप्रथम कैप्लर ने 1931 में दर्शाया। यदि $I = 4.552 \times 10^{-4} \text{ g cm}^2$ और $v_0 = 1379 \text{ s}^{-1}$ हो तो हमें C का यह मान प्राप्त होता है :

$$C = \frac{4\pi^2 I}{v_0^2} = 9.443 \times 10^{-9} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ rad}^{-1}$$

$T = 287.1 \text{ K}$ तापमान पर $\langle \theta^2 \rangle$ का प्रेक्षित मान $4.178 \times 10^{-6} \text{ rad}^2$ है। अतः समीकरण (11.25) से हमें बोल्त्समान नियतांक का मान प्राप्त होता है :

$$k_B = 1.374 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$$

$$\text{और } N_A = \frac{R}{k_B} = \frac{8.31 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{1.374 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}} = 6.06 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

जो वेस्टग्रेन के मान के बराबर ही है।

अब हम इस इकाई का संक्षिप्त विवरण देंगे।

11.7 सारांश

- N चरणों के बाद $x = m$ पर यादृच्छिक गति करने वाले कण को प्राप्त करने की प्रायिकता

$$W(m, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

है।

यदि N बृहत् हो तो

$$W(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right)$$

- N चरणों के बाद कण के x और $x + dx$ के बीच होने की प्रायिकता यह होती है

$$f(x, N) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx$$

जहाँ $\sigma^2 = Nr^2$.

विसरण गुणांक D के पदों में हमें विस्थापन वर्ग माध्य का निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

- ब्राउनी कण के विस्थापन वर्ग माध्य का आइन्स्टाइन सूत्र यह है:

$$\Delta \langle x^2 \rangle = \frac{RT}{N_A} \left(\frac{1}{3\pi\eta r_0} \right) \tau$$

11.8 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) डब्लू पासिसिल ने $T = 292 \text{ K}$ पर $\eta = 0.0278$ पायस वाले जल-लीसरीन घोल में $0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$ त्रिज्या वाले धूम कणों की गति का प्रेक्षण किया। $t = 10 \text{ s}$ में $\langle x^2 \rangle$ का प्रेक्षित मान $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ प्राप्त हुआ। इन आंकड़ों की सहायता से N_A परिकल्पित कीजिए।
- 2) नीचे दी गई सारणी में 0.4μ त्रिज्या वाले गोलाकार कण की ब्राउनी गति पर किए वास्तविक प्रेक्षणों के आंकड़े दिए गए हैं। दो-दो सेकंड के उत्तरोत्तर अंतरालों के बाद प्रेक्षित x के 403 मान निम्न प्रकार से बंटे हैं।

विस्थापन x (μ)	बंटन बारंबारता
$x < -5.5$	0
$-5.5 < x < -4.5$	1
$-4.5 < x < -3.5$	2
$-3.5 < x < -2.5$	15
$-2.5 < x < -1.5$	32
$-1.5 < x < -0.5$	95
$-0.5 < x < 0.5$	111

$0.5 < x < 1.5$	87
$1.5 < x < 2.5$	47
$2.5 < x < 3.5$	8
$3.5 < x < 4.5$	5
$4.5 < x < 5.5$	0
$x > 5.5$	0

यदि 300K तापमान पर तरल माध्यम (पानी) की श्यानता 10^{-3} Pl हो तो $\langle x^2 \rangle$, D और k_B परिकलित कीजिए।

11.9 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1.
$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

दोनों पक्षों को x^2 से गुणा करने और x के सापेक्ष समाकलित करने पर हमें यह प्राप्त होता है

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} x^2 dx$$

$$\text{वाम पक्ष} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x, t) dx = N \frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle$$

$$\text{दक्षिण पक्ष} = D \left\{ \left[x^2 \frac{\partial n}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - 2 \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial n}{\partial x} dx \right\} \quad (i)$$

परिसीमा प्रतिबंध $x \rightarrow \pm \infty$ पर $\frac{\partial n}{\partial x} \rightarrow 0$ का इस्तेमाल करके आप दिखा सकते हैं कि इसका प्रथम पद शून्य हो जाता है। अतः

$$\text{दक्षिण पक्ष} = -2D \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial n}{\partial x} dx$$

पुनः खंडशः समाकलन करने पर आप देखेंगे कि

$$\text{दक्षिण पक्ष} = -2D [x n(x)]_{-\infty}^{\infty} + 2D \int_{-\infty}^{\infty} n(x) dx = 2DN \quad (ii)$$

क्योंकि $x \rightarrow \pm \infty$ पर $n(x) \rightarrow 0$

अतः (i) और (ii) से आप देखेंगे कि

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle = 2D$$

या

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

जहां यह मान लिया गया है कि

$$\langle x^2 \rangle_{t=0} = 0$$

2. प्रयोगशाला में कम से कम संभव दाब पर भी वायु अणुओं की संख्या बहुत अधिक होती है। जब दाब अधिक होता है तो संघट्टनों की संख्या काफी अधिक होती है। अतः तंत्र का

प्राकृतिक दोलन अति-अवमंदित होता है। p के लघु मानों पर अवमंदन न्यून होता है जबकि rms आयाम वहीं बना रहता है।

ब्राउनी गति

3. दिए हुए समीकरण की तुलना लेंजवां समीकरण से करने पर हमें निम्नलिखित संगतता प्राप्त होती है :

$$L \leftrightarrow m, x \leftrightarrow q, F(t) \leftrightarrow E(t), \text{ and } C \leftrightarrow R$$

इन्हें समीकरण (11.22) में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\Delta \langle q^2 \rangle = \frac{2k_B T}{R} \tau$$

यहां यह मान लिया गया है कि $\langle qE(t) \rangle = 0$ और माध्य चुंबकीय ऊर्जा $\frac{1}{2} L \langle I^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$.

अतः $t \gg \frac{L}{R}$ के लिए यह परिणाम L से स्वतंत्र है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. क्योंकि

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3 \pi \eta r_0} \tau$$

इसलिए

$$\begin{aligned} k_B &= \frac{3 \pi \eta r_0}{T \tau} \langle x^2 \rangle \\ &= \frac{3 \pi \times (0.0278 \text{ poise}) \times (0.4 \times 10^{-4} \text{ cm}) \times (3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2)}{(292 \text{ K}) \times (10 \text{ s})} \\ &= 1.18 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \end{aligned}$$

अतः

$$N_A \cdot = \frac{R}{k_B} = \frac{8.31 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{1.18 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}} = 7.04 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. यहाँ

$$\langle x \rangle = \frac{(-5 \times 1) + (-4 \times 2) + (-3 \times 15) + (-2 \times 32) + (-1 \times 95)}{403}$$

$$\frac{+(87 \times 1) + (47 \times 2) + (8 \times 3) + (5 \times 4)}{403}$$

$$= \frac{8}{403} = 0.02 \times 10^{-8} \text{ cm} \approx 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{(5^2 \times 1) + (4^2 \times 2) + (3^2 \times 15) + (2^2 \times 32) + (1^2 \times 95) + (1^2 \times 87)}{403}$$

$$\frac{+(2^2 \times 47) + (3^2 \times 8) + (4^2 \times 5)}{403}$$

$$= \frac{842}{403} = 2.09 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$$

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau} = \frac{2.09 \times 10^{-8} \text{ cm}^2}{4 \text{ s}} = 5.22 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_B = \frac{3\pi \times (10^{-3} \text{ Pl}) \times (0.4 \times 10^{-6} \text{ m})}{(300 \text{ K}) \times 2} \times 2.09 \times 10^{-12} \text{ m}^2$$

$$= 1.31 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

11.10 शब्दावली

अवसादन	sedimentation
उच्चावचन	fluctuation
निलंबित कण	suspended particle
परासरण दाब	osmotic pressure
यादृच्छिक भ्रमण	random walk
रव	noise
विसरण गुणांक	diffusion coefficient
बिस्थापन वर्ग माध्य	mean square displacement

इकाई 12 वास्तविक गैसों

इकाई की रूपरेखा

- 12.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 12.2 आदर्श गैस व्यवहार से विचलन
- 12.3 वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण
 - प्रायोगिक परिणामों से तुलना
 - सीमाएं
- 12.4 अन्य अवस्था समीकरण
- 12.5 सारांश
- 12.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 12.7 हल और उत्तर
- 12.8 शब्दावली

12.1 प्रस्तावना

इस खंड में अभी तक आपने आदर्श गैसों के विषय में पढ़ा जो अवस्था समीकरण $pV = \mu RT$ का अनुपालन करती हैं। यह समीकरण अत्यंत सरल है। यह समीकरण गैस की मात्रा, उसके तापमान, दाब और आयतन के बीच संबंध का बोध कराता है। इसके अनुसार किसी निश्चित तापमान पर गुणफल pV अचर रहना चाहिए। अतः यदि हम pV को p के फलन के रूप में आरेखित करें तो आरेख दाब अक्ष के समानांतर एक सरल रेखा होगा। इसी प्रकार, यदि हम दाब को आयतन के फलन के रूप में आरेखित करें तो प्राप्त होने वाली समताप रेखा एक समकोणिक अतिपरवलय (hyperbola) का भाग होती है। तापमानों के एक समुच्चय के लिए ये समताप रेखाएं समानांतर वक्रों के रूप में प्राप्त होती हैं। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या सभी गैसों इस अवस्था समीकरण का अनुपालन करती हैं ? या किसी प्रतिबंध के अधीन गैसों आदर्श अवस्था समीकरण से विचलन दर्शाती हैं ? निश्चित ही यह सत्य है। बॉयल, रेन्यो, ऐन्ड्रूज, एमागेट, ओन्स और अन्य अनेक वैज्ञानिकों द्वारा किए गए प्रयोगों से पता चलता है कि वास्तव में कोष्ठ तापमान पर भी गैसों का व्यवहार आदर्श गैस से मेल नहीं खाता।

यथार्थ तो यह है कि हमें ऐसे ही व्यवहार की आशा करनी चाहिए, क्योंकि आदर्श गैसों से संबंधित हमारी कुछ परिकल्पनाएं बहुत तर्कसंगत नहीं हैं। तो यह प्रश्न उठता है : वास्तविक गैसों के व्यवहार का वर्णन किस प्रकार किया जाए ? इस प्रश्न ने उन्नीसवीं शताब्दी के भौतिक वैज्ञानिकों के लिए एक चुनौती पेश की। वास्तविक गैसों के व्यवहार का वर्णन करने के लिए अनेक समीकरण प्रस्तुत किए गए। इनमें से कुछ समीकरण तो केवल आनुभविक थे। लेकिन सबसे उत्कृष्ट व्याख्या वाण्डरवाल्स ने दी। उसने गैस अणुओं के परिमित आकार (finite size) और अंतराअणुक बलों का योगदान भी परिकलित किया। इस इकाई में आप पढ़ेंगे कि वास्तविक गैसों के व्यवहार की वाण्डरवाल्स ने किस प्रकार व्याख्या की।

उद्देश्य

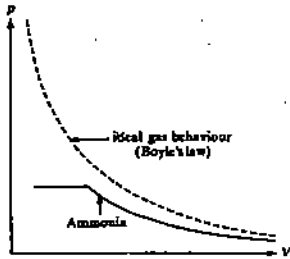
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- CO_2 की समताप रेखाओं की प्रकृति पर चर्चा कर सकेंगे
- वास्तविक गैस के लिए वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण व्युत्पन्न कर सकेंगे
- वाण्डरवाल्स नियतांकों का संबंध क्रांतिक स्थिरांकों से स्थापित कर सकेंगे
- वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण की सीमाओं की चर्चा कर सकेंगे, तथा

- समानीत अवस्था समीकरण प्राप्त कर सकेंगे और इसके संगत अवस्था समीकरण पर चर्चा कर सकेंगे।

12.2 आदर्श गैस व्यवहार से विचलन

आप जानते हैं कि आदर्श गैस निदर्श के सरल होने के कारण इसका अनुप्रयोग काफी अधिक होता है। फिर भी, यह सार्वत्रिक रूप से मान्य नहीं है। जैसा कि इस इकाई की प्रस्तावना में बताया जा चुका है, आदर्श गैस संकल्पना अधिक दाब और कम तापमान पर वास्तविक गैसों के लिए मान्य नहीं है। कहने का अर्थ यह है कि अधिक दाब और कम तापमान पर आदर्श गैस समीकरण मान्य नहीं होता। आदर्श गैस निदर्श की दो और बड़ी कमियां पायी गई हैं। इनमें द्रवण (liquefaction) और अधिशोषण तकनीकी दृष्टि से महत्वपूर्ण प्रक्रम हैं। अब आप अवश्य ही आदर्श गैस निदर्श की परिसीमा के लिए उत्तरदायी कारणों को जानना चाहेंगे। नीचे के पैराग्राफों में हम इसकी चर्चा करेंगे।

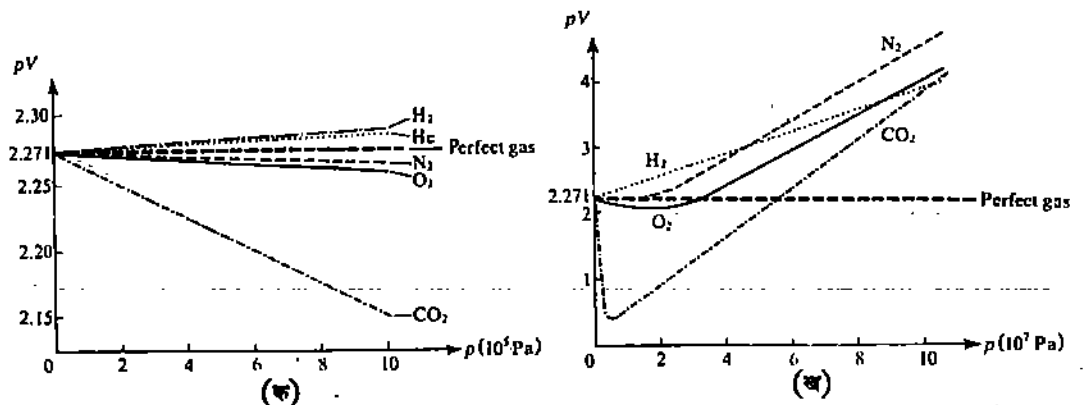


चित्र 12.1: अमोनिया पर बॉयल नियम के परिवर्तनों का आरेख

1. बॉयल नियम के प्रेक्षण: अठारहवीं शताब्दी के अंत में बॉयल ने वास्तविक गैसों पर बॉयल नियम की मान्यता का परीक्षण करने के लिए कुछ प्रयोग किए। अमोनिया (रासायनिक प्रतीक NH_3) पर प्रेक्षण करते समय उसने देखा कि गैस को संपीडित करने पर दाब में वृद्धि होती है। यद्यपि परिवर्तन की प्रवृत्ति वैसी ही थी जैसी कि बॉयल नियम से प्राप्त होती है लेकिन सूक्ष्म दृष्टिकोण से व्यौरों में अंतर का आभास हुआ (चित्र 12.1)।

लगभग $7atm$ दाब पर उसने देखा कि अचर दाब पर भी गैस के आयतन में कमी होती है। इसका कारण अमोनिया का द्रवित होना था जिसके विषय में बॉयल तथा उस समय के अन्य वैज्ञानिकों को ज्ञान नहीं था। इस परिघटना ने भौतिक वैज्ञानिकों के लिए उलझन पैश की क्योंकि इसकी कोई संतोषजनक व्याख्या उनके पास नहीं थी। लेकिन इस परिघटना से सक्रिय शोध कार्य का नया मार्ग प्रशस्त हुआ। आने वाले वर्षों में रेन्यो, ऐन्ड्रूज एमागेट और अन्य वैज्ञानिकों ने दाब और तापमान में परिवर्तन करके अन्य गैसों का द्रवण करने में सफलता प्राप्त की। अब हम इनकी चर्चा करेंगे।

2. रेन्यो के प्रेक्षण: रेन्यो ने हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और कार्बन डाई-ऑक्साइड पर अत्यंत सावधानीपूर्वक प्रेक्षण किए। उसने लगभग $30atm$ तक दाब लगाया और तापमान में $0-100K$ के परिसर में परिवर्तन किया। उसके परिणामों को चित्र 12.2 में दिखाया गया है जहां



चित्र 12.2: निम्न दाब ($0-1atm$) और उच्च दाब ($0-1000atm$) पर हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और कार्बन डाई-ऑक्साइड के लिए pV का p के सापेक्ष आरेख

हमने pV को p के फलन के रूप में आरेखित किया है। इन आरेखों का ध्यान से निरीक्षण करने पर आप पाएंगे कि :

(i) हाइड्रोजन (H_2) के लिए p में वृद्धि होने पर pV में भी वृद्धि होती है, लेकिन नाइट्रोजन (N_2), ऑक्सीजन (O_2) और कार्बन-डाई-ऑक्साइड (CO_2) के लिए पहले तो pV कम होता है और फिर उसमें वृद्धि होती है।

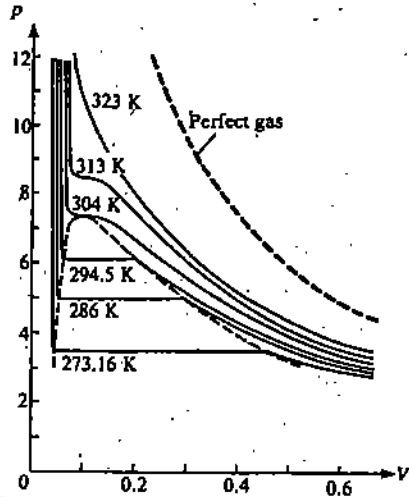
(ii) सरल रेखीय वक्र p -अक्ष पर झुके हैं।

आप सहमत होंगे कि ये प्रेक्षण हमें वास्तविक गैसों के आदर्श न होने के बारे में इंगित करते हैं।

3. ऐन्ड्रूज के प्रेक्षण: गैसों का द्रवण करते हुए ऐन्ड्रूज ने गैसों की संपीड्यता पर व्यापक प्रेक्षण किए। एक अर्थ में यह कहा जा सकता है कि उसने बॉयल नियम के ही प्रेक्षणों को अलग-अलग दाब

और नियत तापमान पर दोहराया। कार्बन-डाई-ऑक्साइड के लिए उसके परिणामों को चित्र 12.3 में एक सूचक आरेख पर दिखाया गया है।

वास्तविक गैसों



चित्र 12.3: p - V आरेख पर CO_2 के लिए ऐन्ड्रूज वक्र

इससे हम निम्नलिखित निष्कर्ष निकाल सकते हैं:

1. 321 K से अधिक तापमान पर CO_2 का व्यवहार आदर्श गैस के व्यवहार की भांति है।
2. तापमान में कमी होने पर समताप रेखा में विकृति आ जाती है।
3. 204 K पर समताप रेखा में एक निकुच (kink) दिखाई पड़ता है। यह इस बात को प्रकट करता है कि CO_2 गैस का द्रवण शुरू हो गया है।
4. लगभग 294.5 K पर निकुच एक क्षैतिज रेखा का रूप ले लेता है। यह द्रव और गैस के सह-अस्तित्व को निरूपित करता है। भौतिक दृष्टि से यह दाब और तापमान के किसी परिसर में पदार्थ के घनत्व में होने वाले असंतत परिवर्तन को प्रकट करता है। प्रायोगिक दृष्टि से यह मितस्थायी अवस्था (metastable state) का चोतक है।

तापमान T_c और दाब p_c का वह मान समुच्चय जिस पर गैस द्रवित होती है, उसे क्रांतिक बिंदु (critical point) कहते हैं। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं: क्या इस बिंदु पर गैसीय और द्रव प्रावस्थाएं एक ही हैं? ऐन्ड्रूज के अनुसार, "यदि कोई व्यक्ति यह प्रश्न करे कि निकाय अब गैसीय अवस्था में है या द्रव अवस्था में है तो मैं समझता हूँ कि इस प्रश्न का ठीक-ठीक उत्तर नहीं दिया जा सकता।"

कुछ सामान्य गैसों के T_c और p_c के मान सारणी 12.1 में दिए गए हैं। आप देखेंगे कि हर गैस के लिए T_c और p_c के विशेष क्रांतिक मान होते हैं। और निम्न-क्रांतिक तापमान वाली गैसों के द्रवण के लिए आवश्यक दाब भी अपेक्षाकृत कम है।

सारणी 12.1: कुछ सामान्य गैसों के क्रांतिक तापमान और दाब

गैस	T_c (K)	p_c (10^5 Pa)
He	5.2	2.3
A	151	49
H_2	33	13
O_2	155	51
NH_3	405	113
CO_2	304	74

यहां यह बता देना आवश्यक है कि गैस का द्रवण केवल तभी किया जा सकता है जबकि उसे क्रांतिक तापमान तक या उससे नीचे ठंडा किया गया हो।

अतः यह बात स्पष्ट हो जाती है कि हाइड्रोजन के लिए pV में रेन्थों द्वारा प्रेषित वृद्धि (चित्र 12.2) इसके क्रांतिक तापमान के कुछ तापमान से काफी कम होने के कारण होती है।

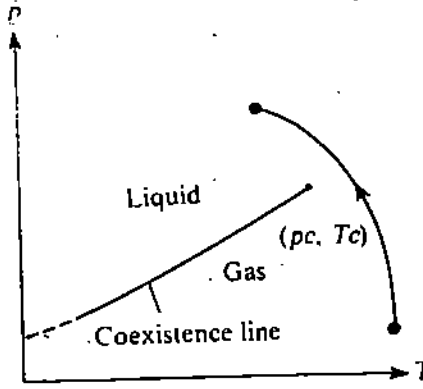
द्रव और गैसीय अवस्थाओं में तारतम्य कायम रहता है। कहने का अर्थ यह है कि ये एक संतत भौतिक परिघटना के दो अलग-अलग चरण हैं। इसे भली-भांति समझने के लिए चित्र 12.4 देखिए जिस में एक सामान्य पदार्थ के द्रव-गैस के सह-अस्तित्व को सूचक आरेख पर दिखाया गया है। सह-अस्तित्व रेखा दाब और ताप की उन सभी अवस्थाओं को प्रकट करती है जिन पर पदार्थ के घनत्व में असंतत परिवर्तन होता है। आप देखेंगे कि जैसे-जैसे हम अधिक तापमान और दाब की ओर बढ़ते हैं, वैसे-वैसे घनत्वों का अंतर कम होता जाता है और क्रांतिक बिंदु पर यह अंतर बिल्कुल समाप्त हो जाता है। $p-V$ ग्राफ (चित्र 12.3) के पदों में इसका अर्थ यह होगा कि हम अन्य समताप रेखाओं की ओर जा रहे हैं। इसका अभिप्राय यह है कि परिसीमा अपूर्ण है और हम सह-अस्तित्व रेखा को छोड़ सकते हैं। कहने का अर्थ यह है कि हम गैस प्रावस्था से सीधे द्रव प्रावस्था में जा सकते हैं। तथा ऐसे बिंदु जिन पर इन दो प्रावस्थाओं में भेद है छोड़े जा सकते हैं।

अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं: क्या दो अलग-अलग प्रावस्थाओं को निर्दिष्ट करना आवश्यक है? हाँ, ऐसा करना आवश्यक है क्योंकि हम अनेक प्राकृतिक निकायों में सह-अस्तित्व रेखा पर दो प्रावस्थाएं देखते हैं।

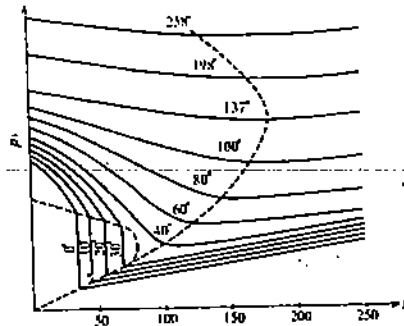
बोध प्रश्न 1

सारणी 12.1 में हमने कुछ सामान्य गैसों के T_c और p_c के मान दिए हैं। बताइए कि इनमें से कौन-कौन सी गैसों को कुछ तापमान पर संपीडन द्वारा द्रवित नहीं किया जा सकता।

4. एमागेट के प्रेक्षण : एमागेट ने बहुत अधिक दाब (300 atm) और विभिन्न तापमानों पर अनेक गैसों के व्यवहार के बारे में जानने के लिए प्रेक्षण किए। उसके शोधकार्य से रेन्थों और एन्ड्रूज के परिणामों की पुनः सत्यता स्थापित हुई। CO_2 के लिए प्राप्त किए गए उसके परिणामों को चित्र 12.5 में दिखाया गया है। यहां हम मुख्य निष्कर्षों का ही विवरण देंगे।



चित्र 12.4: एक सामान्य पदार्थ का द्रव-गैस सह-अस्तित्व आरेख



चित्र 12.5: CO_2 के लिए एमागेट समताप रेखाएं

- (i) यदि $T < T_c$ हो तो समताप रेखाओं का कुछ भाग pV -अक्ष के समांतर सरल रेखीय होता है। कहने का अर्थ है कि यदि तापमान क्रांतिक तापमान से कम हो तो अचर दाब पर भी आयतन में वृद्धि होती है। यह गैस के द्रवण को निरूपित करता है तथा चित्र 12.3 के क्षेत्रीय भाग के संगत है।
- (ii) जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि होती है, समताप रेखाओं की वक्रता कम होती है। क्रांतिक तापमान पर सरल रेखा खंड एक बिंदु में सिकुड़ जाता है।
- (iii) तापमान में वृद्धि करने पर, समताप रेखा का निम्नमूल बिंदु के दायीं ओर विस्थापित होता रहता है। एक विशेष तापमान के बाद यह बिंदु बायीं ओर विस्थापित होने लगता है। निम्नमूल बिंदुओं का बिंदु पथ (locus), जिसे डैश वक्र से दिखाया गया है, लगभग परवलयिक होता है।

(iv) बॉयल तापमान T_B पर परवलय, $p = 0$ अक्ष से मिलता है। $T > T_B$ के लिए pV के मान में लगातार वृद्धि होती है।

अब हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि

- संपीड़न से द्रवण प्रवृत्ति बढ़ती है।
- तापमान जितना कम होगा, गैस का द्रवण उतनी ही आसानी से किया जा सकता है।
- दाब चाहे कितना ही अधिक क्यों न हो, यदि गैस का तापमान क्रांतिक तापमान से अधिक है तो द्रवण नहीं हो सकता।

बोध प्रश्न 2

CO_2 गैस के एक नियत द्रव्यमान को 25°C पर 70atm तक संपीड़ित किया गया है। अचानक इसका दाब घटाकर वायुमंडलीय दाब कर दिया जाता है। प्रसार से पहले और बाद में CO_2 की भौतिक अवस्था के बारे में आप क्या कह सकते हैं ?

12.3 वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण

अब आप इस बात से तो सहमत होंगे कि CO_2 और अन्य गैसों के लिए प्रेक्षित परिणामों की व्याख्या आदर्श गैस समीकरण से नहीं की जा सकती। यह बात विशेष रूप से अधिक दाब ($p > p_c$) और न्यून तापमान ($T < T_c$) के लिए मान्य है। इन परिणामों की संतोषजनक व्याख्या भौतिकविदों के लिए एक चुनौती के रूप में सामने आई। अब आप यह जानना चाह सकते हैं : आदर्श गैस प्रतिदर्श की परिकल्पनाएं कितनी तर्कसंगत हैं ? और हम इनमें संशोधन कैसे कर सकते हैं ? अनेक वैज्ञानिकों ने वास्तविक गैसों के व्यवहार को निर्धारित करने के लिए अवस्था समीकरण प्रस्तुत किए। लेकिन इस दिशा में अति परिष्कृत कार्य वाण्डरवाल्स का रहा। वास्तव में उसके शोध से सैद्धांतिक क्षितिज पर सफलता की किरण झलकी। अब आप यह जानने के लिए उत्सुक होंगे कि वाण्डरवाल्स ने आदर्श गैस समीकरण को किस प्रकार संशोधित किया। इसके लिए उसने गैस अणुओं के आमाप और अंतराअणुक बलों के लिए कुछ तर्कसंगत परिकल्पनाएं की। इस प्रकार उसने एक अत्यंत महत्वपूर्ण अवस्था समीकरण प्राप्त किया, जिसका उपयोग आज भी किया जाता है। आओ अब पहले यह जाने कि उसने कौन सी परिकल्पनाएं की।

परिकल्पनाएं

1. गैस अणुओं के आमाप परिमित हैं। उन्हें बिंदु संहति नहीं माना जा सकता।
2. गैस अणु एक दूसरे को दुर्बल बल से आकर्षित करते हैं जो उनके बीच की दूरी पर निर्भर करता है। इससे यह अर्थ निकलता है कि वास्तविक गैस के अणुओं की ऊर्जा में गतिज और स्थितिज दोनों घटक होते हैं।
3. केवल निकटतम प्रतिवेशी अन्योन्यक्रियाएं ही महत्वपूर्ण होती हैं।
4. पात्र के फलकों के साथ बिंदु अणु और परिमित आमाप अणुओं की संघट्टन संख्या एक ही रहती है।

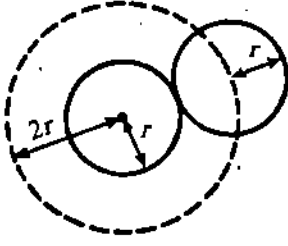
व्युत्पत्ति

क) परिमित आमाप की संशुद्धि : मान लीजिए कि V आयतन के एक पात्र में एक मोल गैस है। यदि हम गैस अणुओं को बिंदु संहति मान लें तो उनकी गति के लिए समस्त आयतन प्राप्य है। लेकिन यदि आमाप परिमित हो और गैस अणु असंपीड्य (incompressible) दृढ़ गोलों की तरह व्यवहार करें तो इनकी गति के लिए कुछ कम आयतन प्राप्य होगा। मान लीजिए कि आयतन में यह क्षति b है। तब अणुओं की मुक्त गति के लिए उपलब्ध कुल आयतन $V-b$ होगा। अतः एक मोल गैस के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$p(V-b) = RT \quad (12.1)$$

अब आप यह जानने के लिए उत्सुक होंगे कि b का परिमाण कितना है ? एक मोल गैस के लिए b सभी अणुओं के कुल आयतन का चार गुना है। आइए अब हम इस परिणाम को प्राप्त करें।

मान लीजिए कि प्रत्येक अणु की त्रिज्या r_0 है। संघट्टन के समय किन्हीं भी दो अणुओं के केन्द्रों के बीच की दूरी $d = 2r_0$ होगी, जैसा कि चित्र 12.6 में दिखाया गया है। इससे यह अर्थ निकलता है कि प्रत्येक अणु के चारों ओर $V_s = \frac{4\pi}{3} d^3$ गोलीय आयतन अन्य सभी अणुओं के लिए प्राप्य नहीं होता। (इस आयतन को अपवर्जन क्षेत्र कहा जाता है और यह एक अणु के आयतन $V_m = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ का आठ गुना है, अर्थात् $V_s = 8V_m$.)



चित्र 12.6। त्रिज्या r_0 वाले दो अणुओं के बीच संघट्टन के समय उनके केन्द्रों के बीच की दूरी d होती है।

अब हम यह मान लेते हैं कि पूर्णतः निर्वात पात्र को अणुओं से एक-एक करके भरा जाता है। तब आप देखेंगे कि

- (i) मुक्त गति के लिए पहले अणु को उपलब्ध आयतन = V
- (ii) मुक्त गति के लिए दूसरे अणु को उपलब्ध आयतन = $V - V_s = V - (2-1)V_s$
- (iii) मुक्त गति के लिए तीसरे अणु को उपलब्ध आयतन = $V - (3-1)V_s$

क्योंकि एक मोल गैस में N_A अणु होते हैं, जहां N_A आवोगाद्रो संख्या है, इसलिए आगमन विधि (induction) से हम लिख सकते हैं कि

$$N_A \text{ वें अणु को मुक्त गति के लिए उपलब्ध आयतन} = V - (N_A - 1)V_s$$

प्रत्येक अणु को कितना औसत आयतन उपलब्ध है, यह जानने के लिए हम समांतर माध्य मालूम करते हैं। अतः

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \frac{V + (V - V_s) + (V - 2V_s) + \dots + [V - (N_A - 1)V_s]}{N_A} \\ &= V - \frac{V_s}{N_A} [1 + 2 + 3 + \dots + (N_A - 1)] \end{aligned}$$

N पदों की परिमित श्रेणी का समांतर माध्य $\frac{N(N+1)}{2}$ होता है।

क्योंकि कोष्ठक के अंदर की राशि $\frac{N_A(N_A - 1)}{2}$ के बराबर है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\bar{V} = V - \frac{(N_A - 1)}{2} V_s$$

क्योंकि $N_A \gg 1$, इसलिए यह व्यंजक निम्नलिखित परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$\begin{aligned} \bar{V} &= V - \frac{N_A}{2} V_s \\ &= V - 4N_A V_m \end{aligned}$$

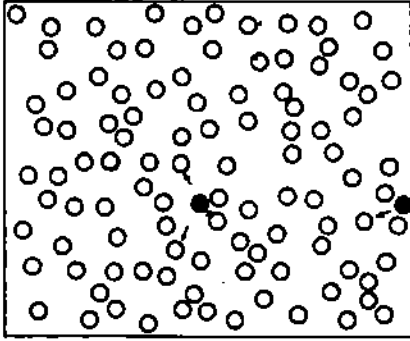
जहां हमने इस तथ्य का उपयोग किया है कि अपवर्जन आयतन अणु के आयतन का आठ गुना है। अब यदि हम $b = 4N_A V_m$ रख दें तो मुक्त गति के लिए किसी एक अणु को उपलब्ध औसत आयतन को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा परिकलित किया जा सकता है :

$$\bar{V} = V - b \quad (12.2)$$

आप इस बात से सहमत होंगे कि b परिमित अणु आभाप के कारण होने वाली आयतन की कमी को प्रकट करता है। सभी अणु इसमें बराबरी के भागीदार हैं तथा इस कारण इसे सह-आयतन (covolume) कहा जाता है। इसका मान गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : आदर्श गैस अवस्था समीकरण की तुलना में इस परिणाम की प्रागुक्तियां क्या हैं? इससे पता चलता है कि यदि हम अवस्था समीकरण में V के स्थान पर $V-b$ का प्रयोग करें तो आदर्श व्यवहार को पुनःस्थापित किया जा सकता है।

अब आपका यह प्रश्न करना स्वाभाविक है: क्या दाब में भी संशुद्धि आवश्यक है? वाण्डरवाल्स का अनुसरण करते हुए हम कह सकते हैं कि दाब संशुद्धि अंतराअणुक आकर्षण के कारण आती है। अब हम इसकी विस्तार से चर्चा करेंगे।

ख) दाब संशुद्धि और अंतरा-अणुक आकर्षण में सहसंबंध : चित्र 12.7 को देखिए जिसमें गैस की भौतिक अवस्था दिखाई गई है। आप देखेंगे कि जब कोई अणु पात्र के फलक की ओर जाता है और अन्य अणुओं को छोड़ता हुआ आगे बढ़ता है तो उसके स्थानीय परिवेश में परिवर्तन आता है। भौतिक रूप में गैस के अंतः भाग में अणु प्रायः सभी दिशाओं में समान रूप से आकर्षित होता है। अतः इस पर नेट बल शून्य होता है। अर्थात् गैस के अंतःभाग में अणु इस तरह व्यवहार करते हैं जैसे ये अंतराअणुक अन्वोन्यक्रियाविहीन हैं। पर, यह बात फलक के नजदीक वाले अणुओं के लिए सही नहीं उतरती। वास्तव में, जैसे-जैसे अणु फलक के समीप आता है, उसके प्रतिवेशी अणु फलक के केवल एक ओर ही होते हैं। यह गैस में अंदर की ओर खींच महसूस करता है। सरलता के लिए, हम गैस के अणुओं और फलक के बीच क्रियाशील आसंजक बलों (adhesive forces) की उपेक्षा कर देते हैं।



चित्र 12.7: एक पात्र में गैस का भौतिक चित्र: दाब और अंतरा-अणुक आकर्षण में सह-संबंध

ऐसा करने पर आप गैस अणु पर लगने वाले बल को फलक के अनुदिश और इसके अभिलंब दिशा में वियोजित कर सकते हैं। आप देखेंगे कि अणु पर नेट अंतरमुखी बल लगा है। इसके परिणामस्वरूप जब अणु फलक के समीप जाता है तब अंतराअणुक आकर्षण के कारण उसकी गति धीमी हो जाती है। अतः पात्र की दीवारों (फलकों) को संचरित दाब गैस के अंतःकरण में दाब से भिन्न होगा।

हम जानते हैं कि पात्र के फलकों के निकट अणुओं की संख्या उसके अंतःकरण की संख्या से कम होती है। इसलिए अवस्था समीकरण में दाब का पद गैस के स्थूल के संगत होना चाहिए, हालांकि इसे फलकों पर मापा जाता है। अवस्था समीकरण को मापे गए दाब के पदों में इस प्रकार लिखने के लिए कि यह गैस के स्थूल के संगत हो हमें दाब का पद संशोधित करना होगा। अब आप समझ गए होंगे कि दाब पद में संशुद्धि अंतराअणुक आकर्षण के कारण ही करनी पड़ती है। भौतिक दृष्टि से, इस संशोधन से दाब घट जाता है। दाब की इस कमी को आसंजक दाब (cohesive pressure) कहा जाता है।

आसंजक दाब परिकलित करने के लिए हम देखते हैं कि किसी अणु पर लगा मंदक बल (retarding force) अणु को खींचने वाले अन्य अणुओं की संख्या या संख्या घनत्व (N_A/V) के समानुपाती है। यह बात फलक से संघट्टित होने वाले सभी अणुओं के लिए मान्य है। यदि एक सेकंड में फलक के प्रति एकक क्षेत्र पर संघट्टित होने वाले अणुओं की संख्या N हो तो अंतराअणुक बलों के कारण दाब में कमी

$$\Delta p \propto N \left(\frac{N_A}{V} \right)$$

होगी। क्योंकि N भी संख्या घनत्व के समानुपाती है, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta p &\propto \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 \\ &= \frac{a' N_A^2}{V^2} = \frac{a}{V^2} \end{aligned} \quad (12.3)$$

जहां $a = a' N_A^2$ है और जिसमें a' अनुपातिक स्थिरांक है ।

आपके मन में यह बात आ सकती है कि यह एक गुणात्मक या यूँ कहें कि स्थूल तर्क है जिसका ठोस सैद्धांतिक आधार नहीं है । इसकी पुष्टि केवल प्रेक्षित परिणामों की गुणात्मक व्याख्या करने वाले वाण्डरवाल्स समीकरण की सफलता में निहित है ।

आदर्श गैस समीकरण $p_{per} V_{per} = RT$ में $p_{per} = p_{obs} + \frac{a}{V^2}$ और $V_{per} = (V - b)$ प्रतिस्थापित करने पर हम देखते हैं कि यह निम्नलिखित रूप ले लेता है :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \tag{12.4}$$

जहां हमने p के पदाक्षर p_{obs} को नहीं लिखा है ।

यह महत्त्वपूर्ण परिणाम वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण है । इसमें निहित a और b वाण्डरवाल्स स्थिरांक हैं । यहां यह मान लिया गया है कि इनके मान केवल गैस की प्रकृति पर निर्भर करते हैं । कुछ सामान्य गैसों के लिए वाण्डरवाल्स स्थिरांकों के मान सारणी 12.2 में दिए गए हैं ।

सारणी 12.2: कुछ सामान्य गैसों के लिए वाण्डरवाल्स स्थिरांक

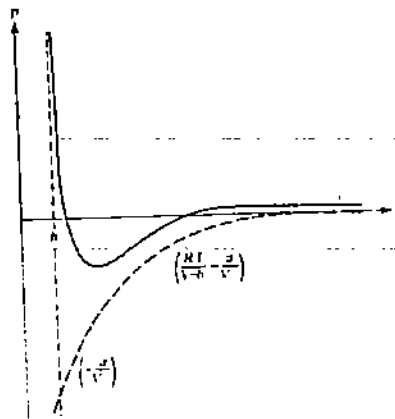
गैस	$a \times 10^6 \text{ (atm m}^6 \text{ mol}^{-2}\text{)}$	$b \times 10^6 \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
H ₂	0.244	26.6
He	0.034	23.7
N ₂	1.39	39.1
O ₂	1.36	31.8
A	1.35	32.2
NH ₃	4.17	37.1
CO ₂	3.59	42.7
CH ₄	2.25	42.8

बोध प्रश्न 3

μ मोल गैस के लिए वाण्डरवाल्स समीकरण लिखिए ।

विरलीकृत गैस के लिए $p \gg \frac{a}{V^2}$ और $V \gg b$ होते हैं । इसलिए वाण्डरवाल्स समीकरण का

आदर्श गैस समीकरण में समानयन हो जाता है । चित्र 12.8 सूचक आरेख पर समीकरण (12.4) को



चित्र 12.8: सूचक आरेख पर समीकरण (12.4) का आरेख

आरेखित करता है। इस चित्र में स्वाकर्षी पद (self-attracting term) को अलग से दिखाया गया है। इन पदों के परिमाण के बारे में ठीक जानकारी प्राप्त करने के लिए आप नीचे दिए गए उदाहरण का सावधानी से अध्ययन करें।

वास्तविक गैसों

उदाहरण 1

32.5°C तापमान और 70 atm दाब पर एक मोल CO₂ गैस 192 cm³ आयतन घेरती है। यदि यह मान लिया जाए कि CO₂ (i) आदर्श गैस समीकरण (ii) वाण्डरवाल्स समीकरण का अनुपालन करती है तो इसके द्वारा लगाया गया दाब परिकलित कीजिए। $a = 3.59 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 42.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ और $R = 8.2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ।

हल

$$\text{CO}_2 \text{ का आयतन} = 192 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 273 + 32.5 = 305.5 \text{ K}$$

(i) CO₂ को आदर्श गैस मान कर देखते हैं कि

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8.2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (305.5 \text{ K})}{(192 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}$$

$$= 131 \text{ atm}$$

(ii) यदि CO₂ वाण्डरवाल्स समीकरण का अनुपालन करती है तो

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$= \frac{(8.2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (305.5 \text{ K})}{(192 \times 10^{-6} - 42.7 \times 10^{-6}) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{3.59 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{(192 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$= 70.7 \text{ atm}$$

आप देखेंगे कि (i) वाण्डरवाल्स गैस कि लिए परिकलित दाब लगभग प्रेक्षित दाब (70 atm) का बराबर है और (ii) यह CO₂ को एक आदर्श गैस मानने पर परिकलित दाब से काफी कम है।

12.3.1 प्रायोगिक परिणामों से तुलना

आइए अब हम वाण्डरवाल्स समीकरण पर विस्तार से चर्चा करें और देखें कि यह कहाँ तक प्रायोगिक परिणामों की व्याख्या कर सकता है। इसके लिए हम समीकरण (12.4) को इस रूप में लिखते हैं :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (12.5)$$

प्रसारित रूप में यह समीकरण निम्न रूप ले लेता है :

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + a(V-b) = 0 \quad (12.6)$$

इस समीकरण से हमें निम्नलिखित तथ्यों का पता चलता है :

1. वाण्डरवाल्स समीकरण V में त्रिघात समीकरण है। इसका अर्थ है कि p और T के दिए हुए मानों के लिए V के तीन मान होंगे। समीकरण सिद्धांत से हम जानते हैं कि इस स्थिति में दो संभावनाएं हो सकती हैं : या तो तीनों मान वास्तविक हैं या एक मान वास्तविक और दो मान अधिकल्पित (imaginary) हैं। न्यून तापमानों के लिए p के मान परिसर (range of values) में तीन घनात्मक वास्तविक मूल होते हैं। जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि होती है, ये मूल एक दूसरे के निकट आने लगते हैं। $T = T_c$ पर ये मूल बराबर हो जाते हैं। जब तापमान T_c से

अधिक होता है तो p के सभी मानों के लिए केवल एक मूल वास्तविक होता है जिससे यह अर्थ निकलता है कि इस क्षेत्र में द्रवण नहीं हो सकता।

2. V के बृहत् मानों के लिए p का मान लघु होगा और $V \rightarrow \infty$ के लिए $p \rightarrow 0$ । इसके विपरीत, परिमित तापमान पर $V \rightarrow b$ के लिए, $p \rightarrow \infty$ । इससे यह अर्थ निकलता है कि p और V के आरेख में वक्र की उपरिमुखी अवतलता (concavity) p - अक्ष के समांतर होगी। और V कभी भी b से कम नहीं हो सकता, क्योंकि इससे p का ऋणात्मक मान प्राप्त होगा जो भौतिक दृष्टि से स्वीकार नहीं किया जा सकता। वैसे भी अणुओं के कुल आयतन से कम आयतन तो गैस ग्रहण कर भी नहीं सकती।
3. समीकरण (12.5) के दोनों पक्षों को $\frac{V}{RT}$ से गुणा करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\frac{pV}{RT} = Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad (12.7)$$

राशि Z को गैस का **संपीड्यता गुणांक** (compressibility factor) कहा जाता है। क्या आप बता सकते हैं कि आदर्श गैस के लिए Z का मान क्या होगा? स्पष्ट है कि आदर्श गैस के लिए $Z = 1$ होता है। आइए अब हम निम्नलिखित स्थितियों पर विचार करें।

- क) यदि दाब बहुत कम और तापमान अधिक हो तो V काफी बड़ा होगा। इन प्रतिबंधों के अधीन

$$V - b \approx V$$

और

$$\frac{a}{RTV} \approx 0$$

अतः समीकरण (12.7) से पता चलता है कि

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 \quad (12.8)$$

अर्थात् बहुत कम दाब और बहुत अधिक तापमान पर वाण्डरवाल्स समीकरण का समानयन आदर्श गैस समीकरण में हो जाता है।

- ख) यदि दाब सामान्य हो और तापमान अधिक हो तो RTV का मान अधिक होगा और $a/RTV \rightarrow 0$ । अर्थात् अणु आकर्षणों की उपेक्षा की जा सकती है। ऐसी स्थिति में समीकरण (12.7) परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$Z = \frac{V}{V-b} > 1 \quad (12.9)$$

अर्थात् वाण्डरवाल्स गैस का संपीड्यता गुणांक आदर्श गैस के संपीड्यता गुणांक से अधिक होता है। यह वास्तविक गैस के आदर्श गैस व्यवहार से विचलन को प्रकट करता है।

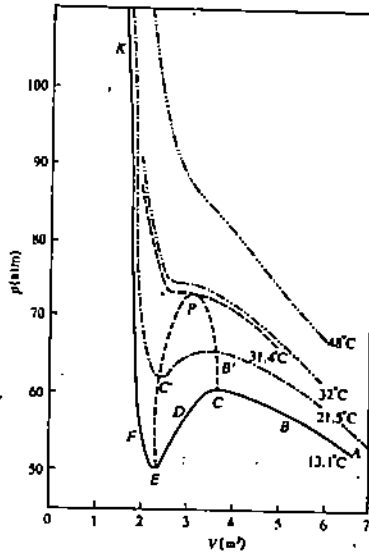
- ग) मान लीजिए कि दाब कम और तापमान सामान्य है तथा V इतना अधिक है कि $V - b \approx V$ लिया जा सकता है और $\frac{a}{RTV}$ का मान परिमित रहता है। इन प्रतिबंधों के अधीन समीकरण (12.7) का रूप यह हो जाता है :

$$Z = 1 - \frac{a}{RTV} \quad (12.10)$$

अर्थात् संपीड्यता गुणांक एक से कम है। यह भी वास्तविक गैस के आदर्श गैस व्यवहार से विचलन को निरूपित करता है।

संपीड्यता गुणांक के बारे में ये बातें गुणात्मक दृष्टि से अनेक गैसों पर किए गए प्रयोगों से प्राप्त आंकड़ों से मेल खाते हैं।

4. विभिन्न तापमानों पर CO₂ के लिए सैद्धांतिक समताप रेखाओं का आरेख चित्र 12.9 में दिखाया गया है। आप देखेंगे कि वक्रों का गुणात्मक आकार (चित्र 12.3 में दिखाई गई) एन्ड्रूज की प्रायोगिक समताप रेखाओं से मिलता जुलता है। लेकिन निम्न तापमान पर व्यापक ब्यूरी में अंतर है। उदाहरण के लिए, वाण्डरवाल्स समीकरण एन्ड्रूज वक्रों के सरल रेखीय क्षेत्र में तरंगवत प्रतिरूप (wavelike pattern) की प्रागुक्ति करता है। आइए 13.1°C तापमान वाली वाण्डरवाल्स समताप रेखा का परिघटनात्मक विवेचन करें। भाग AB और FK क्रमशः गैसीय अवस्था और द्रव अवस्था को प्रकट करते हैं। पर, भाग BC अतिसंतृप्त वाष्प और भाग EF अतिसंतृप्त द्रव (superheated liquid) को निरूपित करता है। ये मितस्थायी साम्यावस्था के संगत हैं और एन्ड्रूज वक्र (जो स्थायी साम्यावस्थाओं को प्रकट करते हैं) में विद्यमान नहीं हैं। सैद्धांतिक वक्र का भाग CDE दर्शाता है कि आयतन और दाब में एक साथ कमी आनी चाहिए। यह एक निपात्य अवस्था (collapsible state) है, जो अप्राकृतिक है और यथार्थ में इसे कभी भी प्राप्त नहीं किया जा सकता। इस तरह हम देखते हैं कि वाण्डरवाल्स वक्रों का ठीक-ठीक निर्वचन प्रेक्षित परिणामों से सैद्धांतिक अंतर को कम करने में भारी मदद करता है।



चित्र 12.9: वाण्डरवाल्स समीकरण के अनुसार CO₂ की सैद्धांतिक समताप रेखाएं

चित्र 12.9 में बिंदुंकित वक्र (dotted curve) उच्च और निम्न बिंदुओं के पथ के समीकरण को प्राप्त करने के लिए $(\partial p / \partial V)_T$ को शून्य के बराबर रखते हैं। अतः हमें V के सापेक्ष समीकरण (12.6) का निम्न अवकलज प्राप्त होता है :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}$$

इसे शून्य के बराबर रखने और T के लिए हल करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$T = \frac{2a(V-b)^2}{RV^3} \quad (12.11)$$

समीकरण (12.5) और (12.11) से T का लुप्त करने पर हमें p का यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$p = \frac{a(V-2b)}{V^3} \quad (12.12)$$

यह समीकरण उच्च और निम्न बिंदुओं से होकर जाने वाले वक्र का समीकरण है। हम जानते हैं कि यदि गैस का तापमान T_c से कम हो तो इसे केवल दाब में परिवर्तन करके द्रवित किया जा सकता है। क्रांतिक समताप रेखा के लिए ये दोनों बिंदु एक बिंदु में निपातित हो जाते हैं। इसी प्रकार, चित्र 12.9 से हम यह पाते हैं कि P के नीचे की सभी समताप वक्रों के लिए उच्च और निम्न बिंदु परिभाषित किए जा सकते हैं, पर P के ऊपर किसी भी समताप रेखा में तरंग प्रतिरूप विद्यमान नहीं। यही कारण है कि बिंदु P को क्रांतिक बिंदु (या नति परिवर्तन बिंदु) कहा जाता है। P से गुजरने वाली समताप रेखा क्रांतिक समताप रेखा है।

P नति परिवर्तन बिंदु हो इसके लिए हम समीकरण (12.12) का V के सापेक्ष अवकलज ज्ञात करते हैं और परिणामी व्यंजक को शून्य के बराबर रख देते हैं। ऐसा करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\frac{a}{V^3} - \frac{3a(V-2b)}{V^4} = 0$$

या

$$V_c = 3b \quad (12.13)$$

इस परिणाम को समीकरण (12.11) और समीकरण (12.12) में प्रयुक्त करने पर हमें ये व्यंजक प्राप्त होते हैं:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12.14)$$

और

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (12.15)$$

इन परिणामों को संयोजित करके हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = C_c = \frac{8}{3} \quad (12.16)$$

अर्थात् वाण्डरवाल्स समीकरण के अनुसार क्रांतिक गुणांक $(8/3)$ के बराबर है और यह सभी गैसों के लिए एक ही है, चाहे उनकी प्रकृति कुछ भी हो। (एक आदर्श गैस के लिए $C_c = 1$.) सामान्य गैसों के लिए क्रांतिक गुणांक के प्रेक्षित मान 3.28 और 3.48 के बीच होते हैं। अतः हम पाते हैं कि वाण्डरवाल्स समीकरण से प्राप्त क्रांतिक गुणांक का मान प्रेक्षित मान से कम है। और यह अलग-अलग गैसों के लिए अलग-अलग है, यानि यह गैस की अणु संरचना पर निर्भर करता है।

बोध प्रश्न 4

क्रांतिक बिंदु पर वाण्डरवाल्स समीकरण के तीनों मूल बराबर होते हैं। समीकरण (12.6) के साथ इस परिणाम का उपयोग करके क्रांतिक स्थिरांकों के व्यंजकों को सत्यापित कीजिए।

उदाहरण 2

हीलियम का क्रांतिक दाब 2.26 atm और क्रांतिक घनत्व 0.069 g cm^{-3} हो तो क्रांतिक तापमान परिकल्पित कीजिए।

हल

समीकरण (12.16) से हम जानते हैं कि क्रांतिक गुणांक

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3}$$

है। अतः

$$T_c = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{R}$$

यहाँ $p_c = 2.26 \text{ atm} = 2.26 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ और $\rho_c = 69 \text{ kg m}^{-3}$ । 1 kg गैस का क्रांतिक आयतन $(1/69) \text{ m}^3$ होगा। अतः प्रति कि. मोल क्रांतिक आयतन $(4/69) \text{ m}^3$ है, अर्थात् $V_c = (4/69) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ।

विभिन्न भौतिक राशियों के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$T_c = \frac{8}{3} \times \frac{(2.26 \times 1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}) \times (4/69) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}}{8.31 \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$= 4.26 \text{ K}$$

उदाहरण 3

हीलियम के वाण्डरवाल्स स्थिरांक ज्ञात कीजिए, यदि $T_c = 5.3\text{K}$, $p_c = 2.25 \text{ atm}$ और $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

हल :

a परिकल्पित करने के लिए हम समीकरण (12.14) और समीकरण (12.15) को संयोजित करते हैं। ऐसा करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$$

विभिन्न राशियों के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$a = \frac{27 \times (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})^2 \times (5.3\text{K})^2}{64 \times (2.25 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}$$

$$= 3.59 \times 10^{-3} \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}$$

इससे वाण्डरवाल्स स्थिरांक ज्ञात करने के लिए हम क्रांतिक गुणांक के व्यंजक का प्रयोग करके लिखते हैं कि

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

चूंकि $b = \frac{V_c}{3}$ अतः

$$b = \frac{(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (5.3\text{K})}{8 \times (2.25 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}$$

$$= 2.42 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

बोध प्रश्न 5

नियॉन के लिए वाण्डरवाल्स समीकरण मान्य है। निम्न आंकड़े लेकर नियॉन परमाणु का व्यास ज्ञात कीजिए : $T_c = 44.75\text{K}$, $p_c = 26.86 \text{ atm}$ और $k_B = 1.36 \times 10^{-28} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1}$.

2.3.2 सीमाएं

बहु आसं यह तो मानेंगे कि वाण्डरवाल्स समीकरण वास्तविक गैसों के व्यवहार के बारे में तौषजनक व्याख्या करता है। लेकिन इससे परिमाणात्मक ब्योरों की जानकारी प्राप्त नहीं होती। इसकी कुछ सीमाएं निम्नलिखित हैं:

वाण्डरवाल्स समताप रेखाएं : वाण्डरवाल्स समताप रेखाओं के एक भाग में तरंगवत प्रतिलम्ब प्राप्त होता है जिनका प्रायोगिक प्रमाण नहीं मिलता।

a और b के मान : वाण्डरवाल्स ने यह परिकल्पना की थी कि प्रत्येक गैस के लिए a और b अचर होते हैं। पर, प्रयोगों से पता चलता है कि ये राशियां तापमान पर निर्भर करती हैं। इसका कारण यह है कि a और b के उपयुक्त मान लेकर हम किसी भी प्रेक्षित समताप रेखा को वाण्डरवाल्स समीकरण से समाजित कर सकते हैं। लेकिन उन्हीं मानों को लेकर अन्य समताप रेखाओं के साथ इन्हें समाजित नहीं किया जा सकता।

- 3) **क्रांतिक आयतन** : समीकरण (12.13) को देखने से पता चलता है कि सभी गैसों का क्रांतिक आयतन $V_c = 3b$ है तथा गैस की प्रकृति से स्वतंत्र है। पर, प्रयोगों से पता चलता है कि जहाँ आर्गन के लिए V_c का मान $1.4b$ है वहीं हाइड्रोजन के लिए यह मान $2.8b$ है। इससे यह अर्थ निकलता है कि क्रांतिक बिंदु के निकट कोई भी गैस वाण्डरवाल्स समीकरण का अनुपालन नहीं करती।
- 4) **क्रांतिक गुणांक** : वाण्डरवाल्स समीकरण के अनुसार तो सभी गैसों का क्रांतिक गुणांक $RT_c/p_c V_c = 8/3$ होना चाहिए। यथार्थ में अलग-अलग गैसों के लिए इसका मान अलग-अलग होता है। जहाँ हाइड्रोजन के लिए इसका मान 3.28 है, CO_2 के लिए इसका मान 3.48 है।

इन कमियों के बावजूद आज भी अंतर्जात सरलता के कारण वाण्डरवाल्स समीकरण का प्रायः उपयोग किया जाता है।

12.4 अन्य अवस्था समीकरण

वाण्डरवाल्स समीकरण की कमियों को दूर करने की दृष्टि से अन्य अनेक समीकरण सामने आए। इनमें से कुछ समीकरण तो सैद्धांतिक अभिधारणाओं पर आधारित हैं जबकि अन्य समीकरणों में उपयुक्त आनुभविक अचर बढ़ा दिए गए हैं। पहले हम आनुभविक अचरों के कुछ समीकरणों की चर्चा करेंगे।

1. **ऑनिज समीकरण** : ऑनिज ने निम्नलिखित समीकरण प्रस्तुत किया :

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (12.17)$$

जहाँ A, B, C , को वीरियल गुणांक (virial coefficients) कहा जाता है। ये नियत तापमान पर गैस के अभिलक्षणिक होते हैं और तापमान के साथ जटिल रूप में परिवर्तित हो सकते हैं।

$p \rightarrow 0$ के लिए समीकरण (12.17) आदर्श गैस समीकरण का रूप ले लेता है। अर्थात् एक मोल गैस के लिए, प्रथम वीरियल गुणांक RT के बराबर है। द्वितीय वीरियल गुणांक का विशेष महत्त्व है क्योंकि यह वास्तविक गैसों के आदर्श गैस व्यवहार से होने वाले विचलन को निर्धारित करता है। अति निम्न तापमान पर इसका मान ऋणात्मक होता है। जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि होती है इसके मान में भी धीरे-धीरे वृद्धि होती है। पहले यह शून्य होता है और फिर धनात्मक हो जाता है। कोष्ठ तापमान पर, जहाँ ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और कार्बन-डाई-आक्साइड के लिए $B < 0$ होता है, वहीं हाइड्रोजन और हीलियम के लिए $B > 0$ होता है। बॉयल तापमान T_b पर सभी गैसों के लिए $B = 0$ होता है। सामान्य दाब पर समीकरण (12.17) से पता चलता है कि $T = T_b$ पर

$$pV = A$$

और

$$\frac{\partial(pV)}{\partial p} = B = 0 \quad (12.18)$$

अचर C सदैव धनात्मक होता है, हालांकि इसका मान कम होता है।

प्रायोगिक परिणामों के उत्कृष्ट निरूपण के लिए ऑनिज को पच्चीस अचरों का प्रयोग करना पड़ा। बाद में होल्बोर्न और ऑटो इस निष्कर्ष पर पहुंचे कि केवल चार वीरियल गुणांक ही पर्याप्त हैं। ऑनिज के आनुभविक समीकरण का भीतिक आधार बहुत ठोस नहीं है। गणितीय रूप में श्रेणी प्रसार से गैस में तेजी से होने वाले परिवर्तनों को जानने के लिए अधिक सुविधाजनक नहीं है।

आइए अब हम B को वाण्डरवाल्स अचरों के पदों में व्यक्त करें। यदि दाब अधिक न हो तो समीकरण (12.4) को निम्न रूप में लिखा जा सकता है :

$$pV = RT - \left(\frac{a - RTb}{V} \right) + \frac{ab}{V^2}$$

p के पदों में हम इसे इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं:

वास्तविक गैसें

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p + \frac{ab}{(RT)^2} p^2$$

समीकरण (12.17) से इसकी तुलना करने पर हमें ये व्यंजक प्राप्त होते हैं :

$$A = RT$$

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

तथा

$$C = \frac{ab}{(RT)^2} \quad (12.19)$$

बॉयल तापमान पर $B = 0$ अतः

$$b - \frac{a}{RT_B} = 0$$

या

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (12.20)$$

आप क्रांतिक तापमान के साथ T_B का संबंध आसानी से स्थापित कर सकते हैं और यह दिखा सकते हैं कि

$$T_B = 3.375 T_c \quad (12.21)$$

2. **बर्थलॉट समीकरण** : बर्थलॉट ने निम्न रूप के एक आनुभविक समीकरण की पेशकश की :

$$\left(p + \frac{a'}{TV^2}\right)(V-b) = RT \quad (12.22)$$

जहां वाण्डरवाल्स अचर a के स्थान पर a'/T का प्रयोग किया गया है।

यदि दाब परिसर अधिक भी हो तो भी वाण्डरवाल्स समीकरण की तुलना में इससे प्राप्त परिणाम प्रायोगिक परिणामों से बेहतर मेल खाते हैं। लेकिन क्रांतिक बिंदु पर वाण्डरवाल्स समीकरण की तरह यह भी असफल हो जाता है।

3. **डीटेरिसी समीकरण** : यह मानकर कि पात्र के अंदरूनी भाग की तुलना में पात्र के फलकों के निकट संख्या घनत्व कम होता है, डीटेरिसी ने गैस द्वारा लगाए गए दाब के लिए निम्नलिखित समीकरण प्राप्त किया :

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad (12.23)$$

यहां इस बात की ओर ध्यान देना आवश्यक है कि यदि $b < V$ हो तो निम्न दाब पर यह समीकरण वाण्डरवाल्स समीकरण में बदल जाता है।

अब प्रश्न उठता है कि हम डीटेरिसी समीकरण द्वारा आदर्श गैस व्यवहार से होने वाले विचलनों का निर्बचन किस प्रकार करते हैं? आप देखेंगे कि आयतन में की गई संशुद्धि वहीं है जो कि वाण्डरवाल्स समीकरण में होती है। चरघातांकी गुणांक पृथ्वी के वायुमंडल में ऊंचाई के साथ दाब में होने वाले परिवर्तन का द्योतक है। इससे पता चलता है कि पात्र में गतिमान अणुओं की स्थितिज ऊर्जा लगातार परिवर्तित होती रहती है।

सामान्यतः यह समीकरण वाण्डरवाल्स समीकरण से अधिक परिशुद्ध है। इससे हमें क्रांतिक अचरों के लिए निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होते हैं :

$$T_c = \frac{a}{4Rb}, V_c = 2b, p_c = \frac{a}{4b^2 e^2}$$

और

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = 3.695$$

4. साहा और बोस समीकरण : ऊष्मागतिक अभिघारणाओं और प्रायिकता सिद्धांत से मेघनाद साहा और सतेन्द्रनाथ बोस ने निम्नलिखित अवस्था समीकरण दिया :

$$p = -\frac{RT}{2b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \ln\left(\frac{V-2b}{V}\right) \quad (12.24)$$

इस समीकरण के अनुसार क्रांतिक गुणांक का मान 3.53 प्राप्त होता है जो सामान्य गैसों के लिए प्रेक्षित मान के बराबर ही है।

यू तो आज तक अनेक समीकरण सामने आए हैं, पर ऐसा एक भी समीकरण नहीं है जो समस्त तापमान और दाबों के लिए सभी गैसों के व्यवहार की व्याख्या कर सके। यही कारण है कि सामान्यतः सैद्धांतिक अभिघारणाओं से वीरियल गुणांक प्राप्त किए जाते हैं और प्रेक्षित मानों के साथ इसकी तुलना की जाती है।

इस इकाई में आपने जो कुछ पढ़ा है आइए उसका संक्षिप्त विवरण दें।

12.5 सारांश

- संपीडन और शीतलन से द्रवण होता है। यदि $T > T_c$ हो तो केवल दाब से गैस का द्रवण नहीं किया जा सकता।
- किसी गैस का क्रांतिक तापमान वह तापमान है जिससे अधिक तापमान पर केवल दाब द्वारा गैस का द्रवण नहीं किया जा सकता। दाब का वह निम्नतम मान जिसके द्वारा तापमान T_c पर गैस द्रवित होना शुरू होती है उसे क्रांतिक दाब कहते हैं तथा p_c और T_c मानों के संगत आयतन को क्रांतिक आयतन कहते हैं। $\frac{RT_c}{p_c V_c}$ को गैस का क्रांतिक गुणांक कहा जाता है।
- एक मोल गैस के लिए वण्डरवाल्स समीकरण यह है :

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

यहां a/V^2 अंतराणुक अन्वोन्यक्रिया के कारण प्राप्त होता है। इसे आसंजक दाब कहते हैं। b सह-आयतन है और यह गैस अणुओं के परिमित आमाप से प्राप्त होता है।

- वाण्डरवाल्स गैस के क्रांतिक स्थिरांको के व्यंजक

$$V_c = 3b, p_c = a/27b^2 \text{ और } T_c = 8a/27Rb$$

हैं।

12.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. 8 atm दाब पर 210 g N_2 गैस का आयतन $24 \times 10^{-3} m^3$ है। यदि गैस वाण्डरवाल्स अवस्था समीकरण का अनुपालन करती हो ($a = 1.39 \times 10^{-6} \text{ atm } m^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 39.1 \times 10^{-6} m^3 \text{ mol}^{-1}$) तो इसका तापमान ज्ञात कीजिए।
2. सारणी 12.1 में NH_3 में लिए क्रांतिक स्थिरांको के मान लेकर वाण्डरवाल्स स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

3. सारणी 12.2 में दिए गए a और b के मानों से वह दाब ज्ञात कीजिए जिस पर केवल दाब द्वारा निम्नलिखित गैसों को द्रवण के लिए ठंडा किया जा सकता है:

(i) He (ii) H₂ (iii) A तथा (iv) Cl₂

क्रांतिक दाब भी परिकलित कीजिए।

4. वाण्डरवाल्स स्थिरांक गैस की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। इन्हें लुप्त कीजिए और वाण्डरवाल्स समीकरण को ऐसे रूप में लिखिए जो सभी गैसों के लिए मान्य हो।

12.7 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

- हम जानते हैं कि जब तापमान का मान क्रांतिक तापमान से कम होता है तो संपीड़न से गैस का द्रवण किया जा सकता है। अतः कुछ तापमान पर हम हिलीयम, आर्गन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का द्रवण नहीं कर सकते।
- जब गैस को 70 atm से 1 atm पर अचानक प्रसारित किया जाता है, तब इसका रूद्धोष्म प्रसार होता है। अतः निम्नलिखित व्यंजक द्वारा इसका अंतिम तापमान ज्ञात किया जा सकता है :

$$T_f = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_i$$

इसमें दिए हुए आंकड़ों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$T_f = \left(\frac{70 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{-\frac{0.3}{1.3}} \times 298 \text{ K}$$

$$= 112 \text{ K}$$

- जब आयतन V वाले पात्र में μ मोल वास्तविक गैस होती है, तो एक अणु के लिए उपलब्ध औसत आयतन $\mu(v_1 - b) = V - \mu b$ होता है, जहां V_1 एक मोल गैस का आयतन है।

$$\text{इसी प्रकार } \Delta p = \frac{a}{V^2} = \frac{a}{(V/\mu)^2} + \frac{a\mu^2}{V^2}$$

अतः μ मोल के लिए वाण्डरवाल्स समीकरण निम्न रूप ले लेता है :

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

- क्रांतिक बिंदु पर तीनों मूल बराबर होते हैं, अर्थात् $V_1 = V_2 = V_3 = V_c$ इसका अर्थ यह है कि

$$(V - V_c)^3 = 0$$

या

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad (i)$$

आइए अब हम समीकरण (12.6) की कल्पना करें:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + a(V - b) = 0$$

इस समीकरण को p से भाग देकर हम निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

क्योंकि क्रांतिक बिंदु पर $T = T_c$ और $V = V_c$ है, इसलिए क्रांतिक समताप रेखा के लिए

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (ii)$$

V के प्रत्येक घात के गुणांकों की तुलना करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होते हैं:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c}$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c}$$

और

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

अभीष्ट परिणाम प्राप्त करने के लिए आप इन्हें आसानी से हल कर सकते हैं।

5. हम जानते हैं कि वाण्डरवाल्स गैस के लिए सह-आयतन का मान

$$b = 4N_A V_m = 4N_A \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{2}{3}N_A \pi d^3$$

होता है जहां d परमाणु का व्यास है। अतः

$$d = \left(\frac{3b}{2\pi N_A}\right)^{1/3}$$

लेकिन उदाहरण 3 में आपने यह देखा कि

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{N_A k_B T_c}{8P_c}$$

जहां k_B बोल्ट्समान नियतांक है। अतः

$$\begin{aligned} d &= \left(\frac{3}{16\pi} \frac{k_B T_c}{P_c}\right)^{1/3} \\ &= \left(\frac{3 \times 1.36 \times 10^{-28} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \times 44.75 \text{ K}}{16 \times 3.14 \times 26.86 \text{ atm}}\right)^{1/3} \\ &= 0.238 \times 10^{-9} \text{ m} = 0.24 \text{ nm} \end{aligned}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. क्योंकि गैस का द्रव्यमान 210 है और उसका अणु भार 28 है, इसलिए मोलों की संख्या $\frac{210 \text{ g}}{28 \text{ g}} = 7.5$ है।

गैस का आयतन $V = 24 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ है तथा बाहरी दाब $p = 8 \text{ atm}$.

μ मोल गैस के लिए वाण्डरवाल्स का अवस्था समीकरण

$$\left(p + \frac{\mu^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - \mu b) = \mu RT$$

होता है। विभिन्न मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$T = \frac{1}{nR} \left(p + \frac{\mu^2 a}{V^2} \right) (V - \mu b)$$

$$= \frac{1}{7.5 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(8 \text{ atm} + \frac{(7.5)^2 \times (1.39 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-1})}{(24 \times 10^{-3} \text{ m}^3)^2} \right)$$

$$\times (24 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 7.5 \times 39.1 \text{ m}^3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$$

$$= 313.2 \text{ K}$$

2. NH_3 के क्रांतिक स्थिरांक ये हैं

$$T_c = 405.5 \text{ K}, p_c = 112.2 \text{ atm}, V_c = 72.02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

इसलिए

$$a = \frac{27 R^2 T_c}{64 p_c} = \frac{27 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})^2 \times (405.5 \text{ K})^2}{(64 \times 112.2 \text{ atm})}$$

$$= 4.17 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^2$$

और

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{(8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (405.5 \text{ K})}{8 \times (112.2 \text{ atm})}$$

$$= 37.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

3. हम जानते हैं कि यदि गैस का तापमान क्रांतिक तापमान से कम या इसके बराबर होता है तो केवल दाब लगाकर गैस का द्रवण किया जा सकता है। वाण्डरवाल्स गैस के लिए

$$T_c = 8a/27Rb$$

और क्रांतिक दाब

$$p_c = a/27b^2$$

(i) हीलियम के लिए $a = 3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$ तथा $b = 23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. अतः

$$T_c = \frac{8 \times 3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 5.2 \text{ K}$$

और

$$p_c = \frac{3.4 \times 10^{-8} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (23.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2} = 2.24 \text{ atm}$$

(ii) हाइड्रोजन के लिए

$$a = 2.44 \times 10^{-7} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ तथा } b = 26.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ . अतः}$$

तथा

$$T_c = \frac{8 \times 2.44 \times 10^{-7} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (26.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} = 33.1 \text{ K}$$

और

$$p_c = \frac{2.44 \times 10^{-7} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (26.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2} = 12.8 \text{ atm}$$

(iii) ऑर्गेन के लिए

$$a = 1.35 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ तथा } b = 32.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ . अतः}$$

$$T_c = \frac{8 \times 1.35 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (32.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} = 151.3 \text{ K}$$

और
$$P_c = \frac{1.35 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (32.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2} = 48.2 \text{ atm}$$

(iv) क्लोरीन के लिए

$a = 6.49 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}$ तथा $b = 56.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. अतः

$$T_c = \frac{8 \times 6.49 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (8.21 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (56.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} = 416.8 \text{ K}$$

और
$$P_c = \frac{6.49 \times 10^{-6} \text{ atm m}^6 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (56.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2} = 76.1 \text{ atm}$$

4) हम विमाहीन चर

$$P_r = \frac{P}{P_c}, T_r = \frac{T}{T_c} \text{ और } V_r = \frac{V}{V_c}$$

परिभाषित करते हैं, जहाँ P, V और T गैस के दाब, आयतन और तापमान है। इन्हें समीकरण

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

में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\left(P_r P_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) = R T_r T_c$$

$a = 3 P_c V_c^2$ और $b = \frac{V_c}{3}$ प्रतिस्थापित करके परिणामी व्यंजक को सरल कीजिए। तब आपको जो व्यंजक प्राप्त होगा, वह सभी गैसों के लिए मान्य होगा :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3 V_r - 1) = 8 T_r$$

इस समीकरण को समानीत अवस्था समीकरण कहा जाता है।

12.8 शब्दावली

अंतराअणुक बल	intermolecular force
आनुभविक समीकरण	empirical equation
आसंजक बल	cohesive force
क्रांतिक बिंदु	critical point
द्रवण	liquefaction
निपात्य अवस्था	collapsible state
मितस्थायी	metastable
संपीड्यता गुणांक	compressibility factor
समताप रेखा	isotherm
सह-आयतन	co-volume



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGPHS-06

ऊष्मागतिकी और सांख्यिकीय यांत्रिकी

खंड

4

सांख्यिकीय यांत्रिकी के तत्त्व

इकाई 13	
सांख्यिकीय यांत्रिकी की आधारभूत संकल्पनाएं	5
इकाई 14	
संवितरण फलन	30
इकाई 15	
क्वांटम सांख्यिकी	49

खंड प्रस्तावना

पिछले खंडों में आप द्रव्य के गुणधर्मों की व्याख्या ऊष्मागतिकी और अणुगति सिद्धांत के आधार पर करना सीख चुके हैं। आपने गौर किया होगा कि ऊष्मागतिकी दैनिक अनुभवों पर आधारित एक आनुभविक विज्ञान है। आप इस बात से भी सहमत होंगे कि इन नियमों से हमें सूक्ष्मदर्शी स्तर पर कार्यरत प्रक्रमों के बारे में कोई-जानकारी प्राप्त नहीं होती। लेकिन गैसों का अणुगति सिद्धांत, जिसकी चर्चा पिछले खंड में की गई थी, सूक्ष्मदर्शी दृष्टिकोण से स्थूलदर्शी निकायों के गुणधर्मों की जानकारी प्राप्त करने की दिशा में पहला कदम था। अणुक अव्यवस्था की व्याख्या हम परिष्कृत गैस नियमों से कर सकते हैं।

द्रव्य (या विकिरण) के प्रेषित व्यवहार को समझने के लिए सांख्यिकीय यांत्रिकी एक अति उपयोगी विधि है। इस अति शक्तिशाली विज्ञान का जन्म यांत्रिकी के नियमों और सांख्यिकीय विधियों के युग्मन से हुआ। अतः सांख्यिकीय यांत्रिकी की विधियों को भली प्रकार समझने के लिए हमने इकाई 13 में मुख्य प्रायिकतात्मक संकल्पनाओं की चर्चा की है। इस इकाई में आपको प्रावस्था समष्टि की संकल्पना, बोल्ट्समान संबंध, चिरसम्मत बंटन फलन के व्यंजक और संवितरण फलन (partition function) की संकल्पना से भी परिचित कराया गया है। चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी की एक मुख्य कमी यह है कि सभी कणों को विभेद्य माना जाता है। इससे गिब्स विरोधाभास (Gibbs paradox) प्राप्त होता है। इसका निदान जाकर और टेट्रोड ने किया। इसकी चर्चा इकाई 14 में की गई है। इस इकाई में आप हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता के संदर्भ में घूर्णनी और कंपनिक संवितरण फलनों को आकलित करना सीखेंगे। आप महसूस करेंगे कि संवितरण फलन एक सुविधाजनक गणितीय युक्ति है; इसका कोई ठोस भौतिक आधार नहीं है। चिर-प्रतिष्ठित सांख्यिकी के आधार पर फोटॉनों के समुच्चय, द्रव हिलियम और धातुओं में चलन इलेक्ट्रॉनों के व्यवहार की संतोषप्रद व्याख्या नहीं की जा सकती। यहां तक कि चिरप्रतिष्ठित भौतिकी में - परम शून्यांकी ऊर्जा और बोस - आइन्स्टाइन संघनन जैसी महत्त्वपूर्ण परिघटनाओं का कहीं उल्लेख ही नहीं है। ये क्वान्टम यांत्रिकीय प्रभाव हैं और इनकी सही व्याख्या करने के लिए क्वान्टम सांख्यिकी का ज्ञान अति आवश्यक है। इस क्षेत्र में बोस, आइन्स्टाइन, फर्मी, डिरैक, फाउलर और प्लांक का विशेष योगदान है। क्वान्टम सांख्यिकी की विस्तृत चर्चा इकाई 15 में की गई है।

इस खंड की सभी इकाइयां बराबर नहीं हैं। इन इकाइयों के अध्ययन में कितना समय दिया जाए इसके लिए सुझाव नीचे दिया गया है :

इकाई 13	7 घंटे
इकाई 14	6 घंटे
इकाई 15	9 घंटे

हम आशा करते हैं कि यदि इस खंड को आप रुचि लेकर पढ़ेंगे तो आपको बहुत आनंद आएगा। हमारी शुभकामनाएं आपके साथ हैं।

आभार

हम श्री सुन्दर सिंह, श्री लक्ष्मण शर्मा एवं श्री कृष्ण गोपाल अरोरा के सचिवालयीय सहायता के लिए
आभारी हैं ।

इकाई 13 सांख्यिकीय यांत्रिकी की आधारभूत संकल्पनाएं

इकाई की रूपरेखा

13.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

13.2 प्रारंभिक प्रायिकता सिद्धांत

आधारभूत पदावली

प्रारंभिक संचयात्मक विश्लेषण

यादृच्छिक चर

13.3 साम्यावस्था में किसी तंत्र का विवरण

आधारभूत संकल्पनाएं

सूक्ष्मदर्शी और स्थूलदर्शी दृष्टिकोणों का सेतु-बंधन

13.4 बंटन फलन

13.5 सारांश

13.6 अंत में कुछ प्रश्न

13.7 हल और उत्तर

13.8 शब्दावली

13.1 प्रस्तावना

पिछले खंड में आपने गैसों के अणुगति सिद्धांत के आधार पर द्रव के गुणधर्मों की व्याख्या करना सीखा। अणुगति सिद्धांत सूक्ष्मदर्शीय दृष्टिकोण से स्थूलदर्शी निकायों के गुणधर्मों को समझने का प्रथम प्रयास था। सांख्यिकीय यांत्रिकी में द्रव (या विकिरण) के प्रेषित गुणधर्मों की व्याख्या करने के लिए घटकों पर यांत्रिकी के नियमों का इस्तेमाल किया जाता है। उदाहरण के लिए, मान लीजिए कि एक पात्र में गैस है जो तापमान T पर आयतन V घेरती है। यदि हमें अंतरा-अणुक बलों की प्रकृति ज्ञात हो तो सांख्यिकीय यांत्रिकी द्वारा दाब और आयतन का संबंध - अवस्था समीकरण - प्राप्त किया जा सकता है। लेकिन प्रेषित / प्रागुक्त गुणधर्म वास्तव में औसत मान होते हैं। इसलिए इन विचलनों (उच्चावचनों) से, जो प्रत्येक तंत्र में सदैव विद्यमान होते हैं, अनेक परिघटनाओं की जानकारी मिल जाती है। इस अध्ययन के लिए हम सांख्यिकीय विधियों का उपयोग करते हैं। अतः हम चाहेंगे कि आप मुख्य प्रायिकतात्मक (probabilistic) संकल्पनाओं को भली-भांति समझ लें। यह संभव है कि आपने पिछली कक्षाओं में इन सभी (या कुछ) संकल्पनाओं के बारे में पढ़ा हो। या, यह भी मुमकिन है कि आपने भौतिकी में गणितीय विधियां नामक पाठ्यक्रम PHE-04 ऐच्छिक विषय के रूप में लिया हो। लेकिन इस इकाई को परिपूर्ण बनाने के लिए हमने भाग 13.2 में इन संकल्पनाओं की चर्चा की है।

भाग 13.3 में हमने आपको प्रावस्था समष्टि (phase space), सूक्ष्म और स्थूल अवस्थाओं, ऊष्मागतिक प्रायिकता (thermodynamic probability) आदि संकल्पनाओं से परिचित कराया है। इन संकल्पनाओं की सहायता से वृहत् कणों वाले तंत्र के व्यवहार की परिष्कृत व्याख्या की जा सकती है। इस भाग में आप बोल्ट्समान संबंध स्थापित करना सीखेंगे जो ऊष्मागतिक और सांख्यिकीय दृष्टिकोणों के बीच सेतु-बंधन करता है। हम जानते हैं कि किसी तंत्र की साम्यावस्था उच्चिष्ठ एन्ट्रॉपी अवस्था होती है। सांख्यिकी की भाषा में, यह वियुक्त तंत्र की एक अति प्रसंभाव्य अवस्था (most probable state) है। इसकी व्याख्या के लिए हम चिरप्रतिष्ठित बंटन फलन का व्यंजक बोल्ट्समान संबंध द्वारा प्राप्त करते हैं। इन अचरों को ज्ञात करने के दौरान हम सभी अवस्थाओं पर संकलन

(sum) करते हैं। इससे हम संवितरण फलन Z परिभाषित करते हैं। संवितरण फलन केवल एक गणितीय युक्ति है; इसका कोई ठोस भौतिक आधार नहीं होता। हम सभी ऊष्मागतिक फलनों को Z के पदों में व्यक्त कर सकते हैं।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- प्रतिदर्श समष्टि, और घटना की प्रायिकता जैसे पदों का महत्त्व समझ सकेंगे
- यादृच्छिक चर का औसत मान परिकलित कर सकेंगे
- एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिक प्रायिकता में संबंध स्थापित कर सकेंगे
- चिरप्रतिष्ठित बंटन फलन का व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे, तथा
- ऊष्मागतिक फलनों को संवितरण फलन के पदों में व्यक्त कर सकेंगे।

13.2 प्रारंभिक प्रायिकता सिद्धांत

सांख्यिकीय यांत्रिकी में हम सदैव भौतिक राशियों के औसत मान परिकलित करते हैं। इसके बाद हम इन मानों और प्रायोगिक मानों में संबंध स्थापित करते हैं। अतः यह जरूरी है कि आप प्रायिकता सिद्धांत की आधारभूत संकल्पनाओं को अच्छी तरह से समझ लें।

13.2.1 आधारभूत पदावली

मान लीजिए कि हम दो सिक्के उछालते हैं। संभव परिणामों को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\text{सिक्का 1 : } \{H, H, H, H\}$$

$$\text{सिक्का 2 : } \{H, T, H, T\}$$

अर्थात् इस सांख्यिकीय प्रयोग के चार परिणाम हैं जिन्हें हम इस प्रकार लिख सकते हैं

$$\Omega = \{(H; H), (H; T), (T; H), (T; T)\} \quad (13.1a)$$

इस समुच्चय को हम प्रयोग की प्रतिदर्श समष्टि कहते हैं। यदि एक सिक्का उछाला जाता तो प्रतिदर्श समष्टि

$$\Omega = \{H, T\} \quad (13.1b)$$

Ω के अवयवों को प्रतिदर्श बिंदु (sample points) कहा जाता है। इस तरह हम देखते हैं कि समीकरण (13.1a) में चार प्रतिदर्श बिंदु हैं। इस संख्या को Ω की गणनीयता (cardinality) कहते हैं और इसे $n(\Omega)$ से प्रकट करते हैं। अतः समीकरण (13.1a) और (13.1b) के लिए गणनीयता क्रमशः

$$n(\Omega) = 4 \quad \text{और} \quad n(\Omega) = 2$$

हैं। अब हम आपको घटना की संकल्पना से परिचित कराएंगे। घटना Ω का एक उपसमुच्चय (subset) है। इस संबंध में आइए हम समीकरण (13.1a) की प्रतिदर्श समष्टि की कल्पना करें। घटना

$$E = \text{दोनों सिक्के चित पड़ेंगे}$$

उपसमुच्चय

$$E_1 = \{(H, H)\}$$

द्वारा परिभाषित होता है, जबकि उपसमुच्चय $E_2 = \{(H, T), (T, H), (T, T)\}$ सिक्के की कम से कम एक बार पट्ट पड़ने की घटना को प्रकट करता है। क्या आप अब

$$E_3 = \{(T, T)\} \quad E_4 = \{(H, T)\} \quad \text{और} \quad E_5 = \{(T, H)\}$$

घटनाओं की व्याख्या कर सकते हैं ?

Ω के सापेक्ष किसी घटना का पूरक (complement) भी एक घटना प्रकट करता है। उदाहरणतया

$$E_3^c = \text{दोनों सिक्के पट्ट नहीं पड़ेगे}$$

तथा

$$E_2^c = \{(H, H)\}$$

क्रमशः E_3 और E_2 के पूरक हैं।

जिस घटना में केवल एक प्रतिदर्श बिंदु होता है उसे सरल घटना कहते हैं। उदाहरण के लिए E_1, E_3, E_4 सरल घटनाएं हैं।

गणनीयता n वाले समुच्चय के उपसमुच्चयों की कुल संख्या 2^n होती है। समीकरण (13.1b) के लिए संभव घटनाएं ये हैं :

$$E_1 = \{H\}, \quad E_2 = \{T\}, \quad E_3 = \{H, T\} = \Omega \quad \text{तथा} \quad E_4 = \phi$$

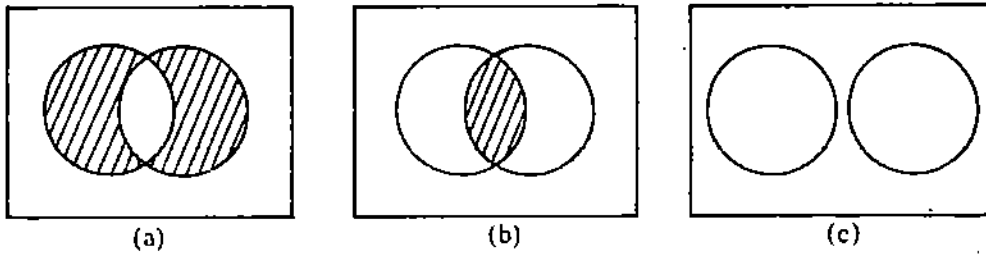
E_3 सिक्के के चित्त या पट्ट पड़ने की घटना को निरूपित करता है। इसे निश्चित घटना (sure event) कहते हैं और यह Ω के बराबर है। E_4 को अघट घटना (null event) कहा जाता है और इसे ϕ से प्रकट करते हैं। यह Ω का पूरक है: $\phi = \Omega^c$ निश्चित घटना में सभी सरल घटनाएं निहित होती हैं और अघट घटना में कोई भी सरल घटना नहीं होती।

बोध प्रश्न 1

- (i) एक अनभिनत पाशक (unbiased dice) उछाला गया है। इस प्रयोग की प्रतिदर्श समष्टि लिखिए।
- (ii) n सिक्के उछाले गए हैं। इनकी प्रतिदर्श समष्टि क्या है ?
- (iii) समीकरण (13.1a) द्वारा दी गई प्रतिदर्श समष्टि की सभी संभव घटनाएं लिखिए।

इस बोध प्रश्न को हल करने के बाद आप जानना चाहेंगे कि क्या हमें कुछ और पदावली के ज्ञान की जरूरत है। अब हम आपको सम्मिलन (union) और सर्वनिष्ठ (intersection) जैसी आधारभूत संक्रियाओं से परिचित कराने जा रहे हैं। इनका अनुप्रयोग नई घटनाओं को परिभाषित करने में किया जा सकता है। $E_1 \cup E_2$ बताता है कि E_1, E_2 या दोनों अवश्य घटित होती हैं। इसी प्रकार $E_1 \cap E_2$ बताता है कि E_1 और E_2 दोनों ही घटित होती हैं।

यदि E_1 और E_2 में कोई सर्वनिष्ठ प्रतिदर्श बिंदु न हो, तो $E_1 \cap E_2 = \phi$ होगा और इन घटनाओं का असंयुक्त (disjoint) या परस्पर अपवर्जी घटनाएं (mutually exclusive events) कहा जाता है। आरेखीय रूप में इन्हें चित्र 13.1 में प्रकट किया गया है।



चित्र 13.1 : (क) छायादार भाग $E_1 \cup E_2$ को प्रकट करता है (ख) छायादार भाग $E_1 \cap E_2$ को प्रकट करता है (ग) E_1 और E_2 के बीच कोई अति व्यापन (overlap) नहीं है

समीकरण (13.1b) के लिए

$$\Omega = E_1 \cup E_2$$

और समीकरण (13.1a) के लिए

$$\Omega = E_1 \cup E_3 \cup E_4 \cup E_5$$

व्यापक रूप में लिखने के लिए हम देखते हैं कि यदि अलग-अलग सरल घटनाएं E_1, E_2, \dots, E_n हों, तो

$$\Omega = E_1 \cup E_2 \cup E_3 \dots \cup E_n = \bigcup_{i=1}^n E_i \quad (13.2)$$

प्रतिदर्श समष्टि की संकल्पना से परिचित कराने के बाद अब हम घटना की प्रायिकता (probability) परिभाषित करेंगे। यहां केवल उस स्थिति पर विचार करना पर्याप्त होगा जिसमें Ω में परिमित बिंदु हैं और सभी परिणाम समप्रायिक हैं। मान लीजिए कि Ω का एक उपसमुच्चय A है। हम घटना A की प्रायिकता को इस प्रकार परिभाषित करते हैं :

$$P(A) = \frac{n(A)}{n(\Omega)} \quad (13.3)$$

उदाहरण 1

दो सिक्के उछाले गए हैं। (a) इन दोनों के चित्त पड़ने तथा (b) कम से कम एक सिक्के के पट्ट पड़ने की प्रायिकता ज्ञात कीजिए।

हल

यहां $n(\Omega) = 4$, $n(E_3) = 1$ तथा $n(E_2) = 3$. अतः (a) $P(E_3) = 1/4$ तथा (b) $P(E_2) = 3/4$. आप आसानी से सत्यापित कर सकते हैं कि

$$(i) \quad 0 \leq P(A) \leq 1 \quad (ii) \quad P(\Omega) = 1, \quad P(\phi) = 0$$

यदि

$$P(E_1 \cap E_2) = P(E_1) P(E_2) \quad (13.4)$$

हो तो E_1 और E_2 स्वतंत्र घटनाएं हैं। अर्थात्, यदि दो युगपत् घटनाओं की प्रायिकता उनकी अलग अलग प्रायिकताओं के गुणनफल के बराबर हो, तो ये घटनाएं स्वतंत्र होती हैं। इस अभिधारणा को उदाहरण 2 में दर्शाया गया है।

उदाहरण 2

मान लीजिए कि तीन सिक्के उछाले गए हैं। E_1 पहले सिक्के के चित्त पड़ने और E_2 तीसरे सिक्के के पट्ट पड़ने की घटना है। क्या E_1 और E_2 स्वतंत्र हैं ?

हल

यहां

$$\Omega = \{HHH, HHT, HTH, THH, HTT, THT, TTH, TTT\}$$

और $n(\Omega) = 8$. अतः

$$E_1 = \{HHH, HHT, HTH, HTT\}, \quad n(E_1) = 4, \quad P(E_1) = 1/2$$

$$E_2 = \{HHT, HTT, THT, TTT\}, \quad n(E_2) = 4, \quad P(E_2) = 1/2$$

आप देखेंगे कि समीकरण (13.4) मान्य है। अतः E_1 और E_2 स्वतंत्र घटनाएं हैं।

प्रायिकता सिद्धांत में प्रश्नों को हल करने में हम प्रायः संचय-विन्यास विश्लेषण (combinatorial analysis) के कुछ सरल परिणामों का अनुप्रयोग करते हैं। आपके ज्ञान के लिए हम इनका संक्षिप्त विवरण दे रहे हैं।

13.2.2 प्रारंभिक संचय विन्यास विश्लेषण

पहले हम गुणन नियम की चर्चा करेंगे।

गुणन नियम

यदि घटना U के घटित होने की m विधियां हैं और एक अन्य स्वतंत्र घटना V के घटित होने की n विधियां हैं, तो इन दोनों घटनाओं के संयुक्त रूप से घटित होने की mn विधियां होंगी। इस परिणाम को व्यक्त करने का एक तरीका और भी है: यदि कोई संक्रिया (operation) m विधियों से की जा सकती है और एक बार घटित हो चुकने के बाद, एक दूसरी स्वतंत्र घटना को n विधियों द्वारा प्राप्त किया जा सकता है तो इन दोनों संक्रियाओं के संयुक्त रूप से घटित होने की mn विधियां हैं।

उदाहरण 3'

चार सिक्कों को बारी-बारी उछाला गया है। संभव परिणामों की कुल संख्या ज्ञात कीजिए।

हल

प्रत्येक स्थिति में दो संभव परिणाम हैं: चित्त (H) या पट्ट (T)। अतः संभव परिणामों की कुल संख्या $2^4 = 16$ है।

वृहत् अणु निकायों पर विचार करते हुए हमारे लिए प्रायः इनके क्रमचर्यों (permutations) और संचर्यों (combinations) की संख्या ज्ञात करना आवश्यक हो जाता है। आइए अब इनकी चर्चा करें।

क्रमचय

दिए हुए निकायों के निश्चित क्रम विन्यास को क्रमचय कहते हैं। n वस्तुओं में से एक साथ r वस्तुओं के क्रमचर्यों की संख्या $\frac{n!}{(n-r)!}$ होती है। इसे ${}^n P_r$ से प्रकट किया जाता है।

संचय

n वस्तुओं में से r वस्तुओं के संचर्यों की संख्या $\frac{n!}{r!(n-r)!}$ होती है। इसे ${}^n C_r$ या केवल $\binom{n}{r}$ से प्रकट किया जाता है। ये संख्याएं द्विपद गुणांक (binomial coefficients) हैं क्योंकि ये न्यूटन के द्विपद प्रसार (binomial expansion) से प्राप्त होते हैं:

$$\begin{aligned} (x_1 + x_2)^n &= x_1^n + n x_1^{n-1} x_2 + \frac{n(n-1)}{2!} x_1^{n-2} x_2^2 + \dots + x_2^n \\ &= \sum_{r=0}^n \binom{n}{r} x_1^{n-r} x_2^r \end{aligned}$$

जहां x एक धनात्मक पूर्णांक है।

उदाहरण 4

एक बैठक में भाग ले रहे सात भौतिकीविद एक दूसरे से हाथ मिलाते हैं। बताइए कि कुल कितनी बार हाथ मिलाए जाते हैं।

हल :

यह सात भौतिकीविदों के समुच्चय से दो भौतिकीविदों के चुनने की विधियों की संख्या के बराबर है :

$$\binom{7}{2} = \frac{7!}{2!5!} = 21$$

अतः संभव परिणामों की कुल संख्या $2^4 = 16$

अभी तक हमने प्रतिदर्श समष्टि, घटना और घटना की प्रायिकता की आधारभूत संकल्पनाओं की चर्चा की। इस भाग को हम यादृच्छिक चर (random variable) की संकल्पना की चर्चा के बाद समाप्त करेंगे।

13.2.3 यादृच्छिक चर

यादृच्छिक चर (r.v) वह चर है जिसका संबंध एक सांख्यिकीय प्रयोग से प्राप्त परिणामों से होता है। आइए दो सिक्के उछालने वाले प्रयोग पर पुनः विचार करें। मान लीजिए कि चिंतों की संख्या X है। चूंकि X के संभव मान 0, 1, 2 हैं यह एक यादृच्छिक चर है। और

$$P(0) = \frac{1}{4}, P(1) = \frac{1}{2}, P(2) = \frac{1}{4}$$

तथा कुल प्रायिकता $(= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4})$ एक के बराबर है। व्यापक दृष्टि से मान लीजिए कि X के मान x_1, x_2, \dots, x_n हैं तथा इनकी प्रायिकता क्रमशः $f(x_1), f(x_2), \dots$ हैं, अर्थात्

$$P(X = x_i) = f(x_i) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$f(x_i)$ को X की प्रायिकता बंटन (probability distribution) कहते हैं। इसका विशेष गुणधर्म

$$f(x_i) \geq 0$$

है और प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध

$$\sum_{i=1}^n f(x_i) = 1$$

है।

X के माध्य मान या प्रत्याशित मान (expectation value) को निम्न रूप में परिभाषित किया जाता है:

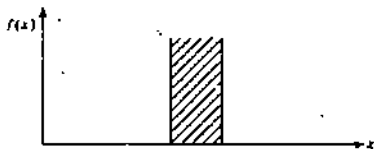
$$\bar{X} = \langle X \rangle = \sum_{i=1}^n x_i f(x_i) \quad (13.5)$$

X का प्रसरण (variance)

$$\text{Var}(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (13.6)$$

$\text{Var}(X)$ के वर्गमूल को X का मानक विचलन (standard deviation) कहते हैं। मानक विचलन हमें बंटन $f(x_i)$ के परिसर का बोध कराता है। भौतिक दृष्टि से, यह हमें (औसत) प्रेक्षित मानों के सापेक्ष उच्चावचनों (fluctuations) के बारे में जानकारी देता है। इसका अनुप्रयोग यादृच्छिक भ्रमण समस्या (random walk problem), रिक्टर पावर उच्चावचन, नियमित बिजली आपूर्ति आदि प्रसंभाव्य प्रक्रमों (stochastic processes) में होता है। हम प्रसरण का संबंध तंत्र के तापीय गुणधर्मों के साथ स्थापित कर सकते हैं।

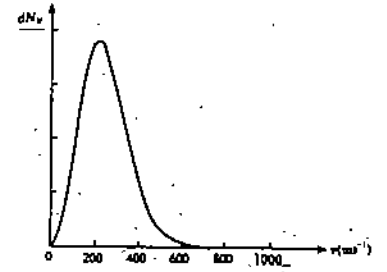
प्रायिकता बंटन $f(x_i)$ को x -अक्ष के अनुदिश एकक द्रव्यमान (unit mass) के बंटन के रूप में इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि $f(x_i)$ बिंदु x_i पर द्रव्यमान का एक अंश स्थित है इसे चित्र 13.2 में दिखाया गया है। इस चित्र के अनुसार, समीकरण (13.3) द्वारा दिया गया X का औसत इस निकाय का द्रव्यमान केन्द्र (centre of mass) है।



चित्र 13.2: असंतत प्रायिकता घनत्व

संतत बंटन

उपर्युक्त प्रायिकता बंटन को असंतत प्रायिकता बंटन (discrete probability distribution) और संबंधित यादृच्छिक चर X को असंतत यादृच्छिक चर कहा जाता है। कुछ स्थितियों में, X के सांतत्यक मान हो सकते हैं। तब इसे संतत यादृच्छिक चर और $f(x)$ को संतत प्रायिकता बंटन कहते हैं।



चित्र 13.3: संतत प्रायिकता घनत्व

x -अक्ष पर संतत रूप से बंटित होने वाले एकक द्रव्यमान की कल्पना कीजिए (चित्र 13.3)। हम रैखिक द्रव्यमान घनत्व $f(x)$ को

$$dm = f(x)$$

द्वारा परिभाषित करते हैं।

अनुरूपता से हम कह सकते हैं कि यादृच्छिक चर X की x और $x + dx$ के बीच स्थित होने की प्रायिकता $f(x) dx$ के बराबर है:

$$P(x \leq X \leq x + dx) = f(x) dx$$

X के अंतराल $[a, b]$ में स्थित होने की प्रायिकता

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx \quad (13.7)$$

है। चित्र 13.3 में इसे छायादार क्षेत्र से निरूपित किया गया है। यह अंतराल $[a, b]$ में द्रव्यमान के अंश को निरूपित करता है तथा प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (13.8)$$

है। समीकरण (13.5) और (13.6) के संगत समीकरण निम्न रूप ले लेते हैं :

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \quad (13.9)$$

तथा

$$\text{Var}(X) = \sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle X \rangle)^2 f(x) dx \quad (13.10)$$

उदाहरण 5

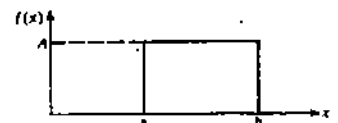
संतत बंटन का सरलतम उदाहरण एकसमान बंटन (uniform distribution) है। घनत्व फलन

$$f(x) = \begin{cases} A & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{अन्यथा} \end{cases}$$

है जहां, A एक अचर है। इसे चित्र 13.4 में आरेखित किया गया है।

हल

प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध से $A = \frac{1}{b-a}$ प्राप्त होता है।



चित्र 13.4: एक समान बंटन

बोध प्रश्न 2

एक समान बंटन का अनुपालन करने वाले यादृच्छिक चर का प्रसरण परिकलित कीजिए।

प्रायिकता सिद्धांत की आधारभूत संकल्पनाओं पर विचार करने के बाद अब हम जिस विषय पर चर्चा करेंगे वह है: साम्यावस्था में किसी तंत्र का गणितीय रूप से विवरण कैसे किया जाता है ?

13.3 साम्यावस्था में तंत्र का विवरण

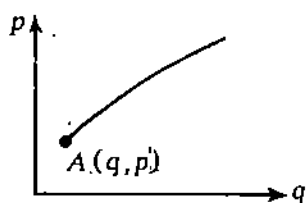
आप जानते हैं कि भौतिक निकायों के ऊष्मागतिक विवरण में सूक्ष्मदर्शी संदर्भ नहीं होता। किसी भी तंत्र के गुणधर्मों को उसके घटकों के पदों में व्यक्त करने के लिए गैसों का अणुगति सिद्धांत पहला कदम था। लेकिन, इसमें हमें कुछ परिकल्पनाएं करनी पड़ती हैं। इससे अणुगति सिद्धांत का कार्यक्षेत्र सीमित हो जाता है। इस दिशा में गिब्स का बहुत योगदान रहा। उसने भौतिकी की इस शाखा को सांख्यिकीय यांत्रिकी का नाम दिया क्योंकि इसमें वृहत् कणों वाले निकायों का अध्ययन करने के लिए सांख्यिकीय सिद्धांतों का उपयोग किया जाता है। एक पैंतीस वर्षीय व्यक्ति की कल्पना कीजिए। उसके जीवन काल की यथातथ प्रागुक्ति हमारे लिए असंभव है। लेकिन यदि हम ऐसे अनेक व्यक्तियों के समूह की कल्पना करें, तो उनके औसत जीवन काल के बारे में प्रागुक्ति की जा सकती है। क्या आपने कभी विचार किया है कि जीवन बीमा कंपनियों पालिसी धारकों द्वारा भुगतान किए जाने वाले प्रीमियम की राशि कैसे निर्धारित करती हैं? इसके लिए वे अलग-अलग आयु वर्गों के औसत जीवन काल से संबंधित आंकड़ें इकट्ठा करती हैं और उसके अनुसार प्रीमियम की राशि निश्चित की जाती है।

तापमान T पर N अणुओं की एक गैस की कल्पना कीजिए जिसका आयतन V है। मान लीजिए कि हम एक समय पर सभी कणों की स्थितियां और वेग जानते हैं। प्रत्येक अणु के लिए न्यूटन का गति समीकरण हल करने से यह मालूम किया जा सकता है कि निकाय का विकास किस प्रकार होता है। पर, N एक अति वृहत् संख्या (एक किलोमोल के लिए 10^{26} अणु) है। अतः यह परिकलन सिद्धांत रूप में किया तो जा सकता है, परन्तु आजकल के अभिकलन यंत्रों पर भी इन समीकरणों को हल करने में काफी समय लगेगा। ऐसी स्थितियों में सांख्यिकीय यांत्रिकी की विधियां हमारे लिए काफी सहायक सिद्ध होती हैं। प्रत्येक अणु पर अलग-अलग विचार करने की बजाय हम अणुओं के समुच्चय को एक इकाई मान कर औसत गुणधर्म परिकलित करने का प्रयास करते हैं।

अब हम चर्चा करेंगे कि इस निकाय का विवरण गणितीय रूप में कैसे किया जा सकता है।

13.3.1 आधारभूत संकल्पनाएं

हम यह जानते हैं कि एक समतल में किसी वस्तु (चींटी) की स्थिति का निर्धारण कार्तीय अक्षों के सापेक्ष निर्देशांकों द्वारा किया जा सकता है। यह ठीक उसी तरह है जैसे नक्शे पर किसी स्थान के अक्षांश और देशांतर बताए जाते हैं। इसी प्रकार, समष्टि में किसी वस्तु जैसे, बगीचे में उड़ती हुई चिड़िया का स्थिति निर्धारण निर्देशांक (x, y, z) से किया जा सकता है।



चित्र 13.5: गतिमान कण की स्थिति का निर्धारण

आइए अब एक सरल रेखा के अनुदिश गतिमान किसी कण की गति पर विचार करें। स्थिति (q) और संवेग (p) द्वारा किसी भी क्षण इसकी स्थिति निर्धारित की जा सकती है। गति समीकरणों को हल करके हम किसी भी समय t पर इन राशियों के मान ज्ञात कर सकते हैं। इस स्थिति को ज्यामितीय रूप में निरूपित करने के लिए हम कार्तीय निर्देशांक तंत्र का इस्तेमाल कर सकते हैं। चित्र 13.5 में इसे q और p से दिखाया गया है। कण का अवस्था को इस द्विसमष्टि में बिंदु $A(q, p)$ से प्रकट किया जाता है। इस समष्टि को निकाय की प्रावस्था समष्टि (phase space) और A को प्रावस्था बिंदु कहते हैं। क्या आप प्रावस्था समष्टि और प्रतिदर्श समष्टि Ω में कोई अनुरूपता पाते हैं? निश्चित रूप से यह सत्य है। प्रावस्था समष्टि और प्रावस्था बिंदु, प्रतिदर्श समष्टि और प्रतिदर्श बिंदु के अनुरूप हैं।

इन तथ्यों को गैस अणुओं जैसे N -कण तंत्र के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है। किसी क्षण पर एक कण की अवस्था को छः विम प्रावस्था समष्टि में प्रवास्था बिंदु $(q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3)$ से निर्धारित किया जाता है। हम महसूस करेंगे कि यह समष्टि केवल एक गणितीय संकल्पना है, यानि काल्पनिक

है। अब, यदि हम N - कणों का संग्रह हों, तो N -विम प्रावस्था समष्टि में निकाय की अवस्था बिंदु $(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ से निर्धारित की जाती है (चित्र 13.6)।

सांख्यिकीय यांत्रिकी की
आधारभूत संकल्पनाएं

बोध प्रश्न 3

मान लीजिए कि इन कणों की दो घूर्णी स्वातंत्र्य कोटियां भी हैं। बताइए कि प्रावस्था समष्टि की विमा क्या होगी ?

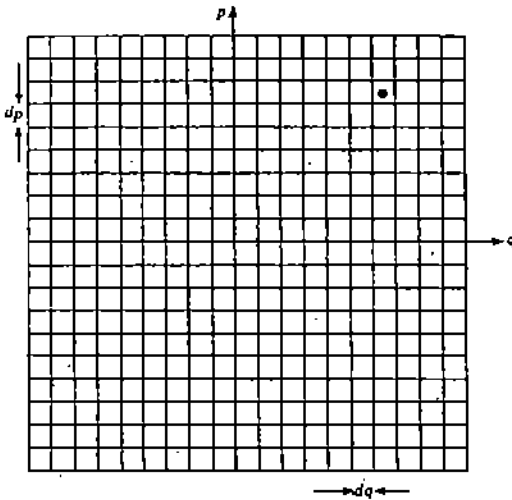
मान लीजिए कि N कण तंत्र आयतन V में निहित है और तंत्र की संपूर्ण आंतरिक ऊर्जा U है। इस तंत्र को स्थूलदर्शी राशियों के पदों में व्यक्त करके हम तंत्र का एक स्थूल विवरण दे सकते हैं। दूसरे शब्दों में, त्रिक (N, V, U) तंत्र की स्थूल अवस्था परिभाषित करता है। पर, सांख्यिकीय यांत्रिकी में हम तंत्र के घटकों के ज्ञान से इसके स्थूलदर्शी गुणधर्म प्राप्त करना चाहते हैं। इसे प्राप्त करने के लिए हम निम्नलिखित प्रक्रिया अपनाते हैं :

हम प्रावस्था समष्टि को आयतन

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \quad (13.11)$$

के छोटे-छोटे अवयवों या सेलों में बांटते हैं। यहां प्रतीक $\prod_{i=1}^{3N}$ से $i = 1$ से $i = 3N$ तक के सभी पदों के गुणनफल को प्रकट करता है। क्योंकि $dq dp$ की विमाएं कोणीय संवेग ($d\Gamma = h^{3N}$) की हैं (नियतांक h की विमाएं कोणीय संवेग की विमाएं हैं), हम h का मान जो चाहें ले सकते हैं। लेकिन हाजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत (Heisenberg's uncertainty principle) के अनुसार क्वांटम विवरण में इसका मान $= 6.6 \times 10^{-34}$ Js से छोटा नहीं हो सकता। इस विषय पर हम इकाई 15 में विस्तार से चर्चा करेंगे।

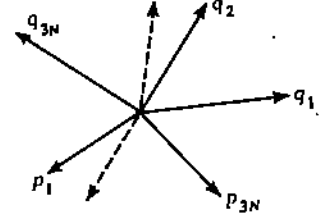
एक समतल में गतिमान एक कण के लिए $d\Gamma = dq dp$ । इसे चित्र 13.7 में आरेखित किया गया है।



चित्र 13.7: द्विविम प्रावस्था समष्टि का $dq dp$ आयतन के सेलों में विभाजन। • कण को निरूपित करने वाला प्रावस्था बिंदु है।

मान लीजिए कि सेलों को 1, 2, ... अंकित किया गया है और n_1, n_2, \dots विभिन्न सेलों की समष्टियों को प्रकट करते हैं। दूसरे शब्दों में, सेल 1 में n_1 प्रावस्था बिंदु हैं, सेल 2 में n_2 प्रावस्था बिंदु हैं, आदि-आदि। हर प्रावस्था बिंदु किसी न किसी सेल में अवश्य होगा। यदि हम प्रत्येक सेल में प्रावस्था बिंदुओं की संख्या निर्दिष्ट कर दें, तो हम निकाय की स्थूल अवस्था परिभाषित कर देते हैं। लेकिन सूक्ष्म अवस्था को परिभाषित करने के लिए हमें यह भी ज्ञात होना चाहिए कि कौन से सेल में कितने कण हैं। एक ही स्थूल अवस्था के संगत अनेक सूक्ष्म अवस्थाएं होती हैं। इसे हम एक सरल उदाहरण से समझा रहे हैं।

चित्र 13.6: N -विम प्रावस्था समष्टि में निकाय की अवस्था का निर्धारण



उदाहरण 6

मान लीजिए कि प्रावस्था समष्टि में केवल तीन सेल हैं जिन्हें 1, 2, 3 द्वारा अंकित किया गया है और दो कण A और B हैं। इनके संगत विभिन्न स्थूल और सूक्ष्म अवस्थाएं बताइए।

हल :

संभव स्थूल अवस्थाओं को निम्न सारणी में दिखाया गया है:

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)
n_1	2	0	0	0	1	1
n_2	0	2	0	1	0	1
n_3	0	0	2	1	1	0

स्थूल अवस्था (i) के लिए केवल एक संभव सूक्ष्म अवस्था \boxed{AB} है। यही बात (ii) और (iii) के लिए भी मान्य है। लेकिन (iv) के संगत दो सूक्ष्म अवस्थाएं ये हैं :

$\boxed{1}$ \boxed{A} \boxed{B} और $\boxed{2}$ \boxed{B} \boxed{A}
इसी प्रकार, (v) और (vi) के संगत दो सूक्ष्म अवस्थाएं हैं।

बोध प्रश्न 4

दो सेल और चार कणों के तंत्र की कल्पना कीजिए। इसकी संभव स्थूल और संगत सूक्ष्म अवस्थाएं बताइए।

सांख्यिकीय यांत्रिकी में हम सदैव एक स्थूल अवस्था के संगत सूक्ष्म अवस्थाओं की संख्या ज्ञात करते हैं। इसे स्थूल अवस्था की ऊष्मागतिक प्रायिकता (thermodynamic probability) या सांख्यिकीय भार कहा जाता है और इसे $W(N, V, U)$ से प्रकट किया जाता है। आप मानेंगे कि W का उच्च मान बहुत अधिक हो सकता है लेकिन निम्नतम मान केवल एक है। अब प्रश्न उठता है : क्या इसका संबंध किसी ऊष्मागतिक चर से है ? इसका उत्तर हां है और वह चर है एन्ट्रॉपी। आप देखेंगे कि एन्ट्रॉपी S और ऊष्मागतिक प्रायिकता W के बीच संबंध सांख्यिकीय विश्लेषण का आधार है। अब हम आपको इस संबंध से परिचित कराएंगे।

13.3.2 सूक्ष्मदर्शी और स्थूलदर्शी दृष्टिकोणों का सेतुबंधन

इकाई 5 से आपको याद होगा कि द्वितीय ऊष्मागतिक नियम एक अति महत्वपूर्ण अवस्था फलन—एन्ट्रॉपी—परिभाषित करता है। हम यह भी जानते हैं कि ताप विद्युत् तंत्र की साम्यावस्था में एन्ट्रॉपी अधिकतम होती है। हम कह सकते हैं कि साम्य स्थिति में निकाय के किसी भी अभिगम्य अवस्था (accessible state) में पाए जाने की प्रायिकता समान है। कहने का अर्थ है कि साम्यावस्था अति संभाव्य अवस्था है क्योंकि इसकी ऊष्मागतिक प्रायिकता सबसे अधिक होती है। सूक्ष्म अवस्थाएं जितनी अधिक होंगी, तंत्र में अव्यवस्था उतनी ही अधिक होगी। इसका अर्थ यह है कि S और W में निकट संबंध है। हम इस संबंध को ज्ञात करने के लिए निम्नलिखित सरल विधि इस्तेमाल करते हैं।

तापमान और दाब के एक जैसे बाह्य प्रतिबंधों के अधीन दो तंत्र 1 और 2 की कल्पना कीजिए। मान लीजिए कि इन तंत्रों की एन्ट्रॉपी क्रमशः S_1 और S_2 हैं। मान लीजिए कि ये तंत्र तापीय संपर्क में हैं। अतः संयोजित तंत्र की कुल एन्ट्रॉपी

$$S = S_1 + S_2 \quad (13.12)$$

है। यह संबंध इस तथ्य का कथन है कि एन्ट्रॉपी एक विस्तारी चर है।

मान लीजिए कि इन तंत्रों में अवस्थाओं के सांख्यिकीय भार क्रमशः W_1 और W_2 हैं। अतः संयोजित तंत्र का सांख्यिकीय भार

$$W = W_1 W_2 \quad (13.13)$$

होगा। हम एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिक प्रायिकता के बीच फलनिक संबंध (functional relation) को इस प्रकार व्यक्त करते हैं :

$$S = f(W) \quad (13.14)$$

समीकरण (13.12) और (13.13), $f(W)$ पर निम्नलिखित प्रतिबंध लगाते हैं :

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2)$$

इसका W_2 के सापेक्ष अवकलन करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\frac{df(W)}{dW_2} = \frac{df(W_1 W_2)}{dW_2} = W_1 \frac{df(W_1 W_2)}{dW}$$

इसे लिखने के लिए हमने समीकरण (13.13) से प्राप्त संबंध $\frac{d}{dW_2} = W_1 \frac{d}{dW}$ का प्रयोग किया है।

अब इसे W_1 के सापेक्ष अवकलित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{df(W)}{dW} + W_1 \frac{d}{dW_1} \left(\frac{df}{dW} \right) \\ &= \frac{df(W)}{dW} + W_1 W_2 \frac{d^2 f}{dW^2} \end{aligned}$$

या

$$\frac{f''(W)}{f'(W)} = -\frac{1}{W} \quad (13.15)$$

यहां शिखा (prime) W के सापेक्ष f के अवकलज को प्रकट करती है। समीकरण (13.15) का समाकलन करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\ln f'(W) = -\ln W + \ln k$$

जहां $\ln k$ समाकलन अचर है। इसे हम इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$f'(W) = \frac{k}{W} \quad (13.16)$$

इसे पुनः W के सापेक्ष समाकलित करने पर प्राप्त परिणाम यह है :

$$f(W) = k \ln W + W_0$$

इसे समीकरण (13.14) के साथ समायोजित करने पर हम लिख सकते हैं कि

$$S = k \ln W + W_0 \quad (13.17)$$

ऊष्मागतिकी के तीसरे नियम से हम जानते हैं कि पूर्णतः व्यवस्थित अवस्था ($W = 1$) की एन्ट्रॉपी शून्य होती है। इसका अर्थ यह है कि हम एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिक प्रायिकता के बीच संबंध को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$S = k \ln W \quad (13.18)$$

यह एन्ट्रॉपी और प्रायिकता के बीच सुप्रसिद्ध बोल्ड्समान संबंध है। हम अचर k का बोल्ड्समान नियतांक से अभिनिर्धारण करते हैं। इसका मान $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ है।

समीकरण (13.18) स्थूल और सूक्ष्म दृष्टिकोणों के बीच संबंध स्थापित करता है। यह विविध तंत्रों के अध्ययन के लिए प्रायिकता सिद्धांत की तकनीकों के अनुप्रयोग का परिष्कृत मार्ग प्रशस्त करता है।

हम सभी जानते हैं कि बोल्त्समान के इस कार्य को उसके जीवन काल में मान्यता नहीं मिली। इससे वह इतना अधिक निराश हुआ कि 1906 में आत्महत्या करने के लिए बाध्य हो गया। वियाना के केन्द्रीय कब्रगाह में उसकी कब्र पर यह संबंध आज भी खुदा हुआ है।

13.4 बंटन फलन

आयतन V में परिवर्द्ध और संपूर्ण आंतरिक ऊर्जा U वाली N -कणों की आदर्श एक-परमाणुक गैस की कल्पना कीजिए। समय t पर निकाय की अवस्था को $6N$ -विम प्रावस्था समष्टि में एक बिंदु से निरूपित किया जाता है। इसका अर्थ यह है कि प्रत्येक कण छः विम प्रावस्था समष्टि से संबंधित है। इसे μ -समष्टि भी कहा जाता है। (μ ग्रीक भाषा में अणु के पहले अक्षर को प्रकट करता है।) कण उन्मुक्त रूप से गतिमान है और प्रत्येक कण का अपना योगदान होता है।

निकाय का सूक्ष्मदर्शी विवरण देने के लिए हम μ -समष्टि को आयतन h^3 वाले सेलों में विभाजित करते हैं। आपको याद होगा कि चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी में हम h को जितना चाहें उतना छोटा ले सकते हैं। इस परिपेक्ष में प्रत्येक कण किसी न किसी सेल में होगा। हम सेलों को $1, 2, \dots$ आदि संख्याओं से अंकित करते हैं। मान लीजिए कि i वें सेल में कण की ऊर्जा ϵ_i है। तब

$$N = \sum_i n_i \quad (13.19a)$$

$$\text{और} \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i \quad (13.19b)$$

स्थूल अवस्था (N, V, U) को अनेक विधियों से प्राप्त किया जा सकता है। अपनी चर्चा को आगे बढ़ाने के लिए हम मान लेते हैं कि सभी सूक्ष्म अवस्थाएं समप्रायिक हैं। दूसरे शब्दों में यह कहा जा सकता है कि प्रावस्था समष्टि में सभी प्रावस्था अवस्थाओं की प्रायिकताएं समान हैं। यह परिकल्पना पाशक के फलकों को समप्रायिक मानने के संगत है। इस परिकल्पना को समान पूर्व प्रायिकताओं का अभिगृहीत (postulate of equal a priori probabilities) कहा जाता है।

ऊष्मागतिक प्रायिकता W सेलों में N वस्तुओं को उस क्रम में रखने की संख्या है जिसमें पहले सेल में इनमें से n_1 , दूसरे में n_2 , आदि कण रहें। W संख्या निम्नलिखित व्यंजक से प्राप्त होती है :

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i n_i} \quad (13.20)$$

इस परिणाम को सिद्ध करने के लिए हम देखते हैं कि पहले सेल में n_1 कणों के रखे जाने की $\binom{N}{n_1}$ विधियां हैं। n_1 कणों को चुन लेने के बाद $(N - n_1)$ कण बचते हैं। इन कणों में दूसरे सेल में n_2 कणों के रखे जाने की $\binom{N - n_1}{n_2}$ विधियां हैं। इस प्रक्रिया को हम तब तक जारी रखते हैं जब तक कि सभी कण सेलों में रख नहीं दिए जाते। तब विधियों की कुल संख्या

$$\begin{aligned} W &= \binom{N}{n_1} \binom{N - n_1}{n_2} \binom{N - n_1 - n_2}{n_3} \dots 1 \\ &= \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} \frac{(N - n_1)!}{n_2! (N - n_1 - n_2)!} \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3! (N - n_1 - n_2 - n_3)!} \dots 1 \end{aligned}$$

होगी। प्रतीक रूप में इसे हम $\binom{N}{n_1, n_2, n_3, \dots}$ द्वारा भी लिखते हैं और इसे बहुपद गुणांक (multinomial coefficient) कहते हैं।

हम जानते हैं कि साम्यावस्था के संगत ऊष्मागतिक प्रायिकता W है। क्योंकि $S = k_B \ln W$, इसलिए W के स्थान पर $\ln W$ का उच्चिष्ठ ज्ञात करना अधिक उपयुक्त होगा (क्योंकि $\ln W$ एकदिष्टतः वर्धमान फलन है, इसलिए इसके चरम बिंदु वहीं होंगे जो W के हैं।) तब समीकरण (13.20) से हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (13.21)$$

व्यवहार में प्रयुक्त होने वाले अधिकांश तंत्रों में N एक अति बृहत् संख्या होती है। यही कारण है कि अधिकांश n_i भी बहुत होंगे जिससे कि हम स्टर्लिंग सूत्र (परिशिष्ट A)

$$\ln x! = x (\ln x - 1)$$

का प्रयोग करके इस संबंध को सरल कर सकते हैं। यदि n_i लघु हो तो $\ln n_i!$ भी लघु होगा। अतः इससे कोई विशेष परिणाम प्राप्त नहीं होता। इस प्रक्रिया को जारी रखते हुए हम समीकरण (13.21) में स्टर्लिंग सूत्र का प्रयोग करते हैं। ऐसा करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$\begin{aligned} \ln W &= (N \ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned}$$

क्योंकि $\sum_i n_i = N$.

आपको याद होगा कि हम n_i का एक ऐसा समुच्चय प्राप्त करना चाहते हैं जो $\ln W$ के उच्चिष्ठ के संगत हो। हम अधिकतम प्रायिकता प्रतिबंध को निम्न रूप में व्यक्त करते हैं:

$$\delta \ln W = 0$$

अब हम $\ln W$ में एक लघु परिवर्तन परिकल्पित करके इसे शून्य के बराबर कर देते हैं। ऐसा करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\delta \ln W = - \sum_i n_i \delta (\ln n_i) - \sum_i (\ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (13.22)$$

इस व्यंजक को व्युत्पन्न करने के लिए हमने माना था कि N और U अचर रहते हैं:

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (13.23a)$$

तथा

$$\delta U = \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (13.23b)$$

इसका तात्पर्य यह है कि समीकरण (13.22) के दक्षिण पक्ष का पहला पद शून्य होगा:

$$\sum_i n_i \delta (\ln n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{1}{n_i} \right) \delta n_i = \sum_i \delta n_i = 0$$

तब, समीकरण (13.22) का परिष्कृत रूप यह हो जाता है:

$$\sum_i (\ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (13.24)$$

समीकरण (13.23 a, b) द्वारा व्यक्त किए गए प्रतिबंधों को लागू करने के लिए लग्रॉज अनिर्धारित गुणांक विधि का उपयोग करते हैं। हम समीकरण (13.23a) को α और समीकरण (13.23b) को β से गुणा करते हैं। इस तरह प्राप्त परिणाम को समीकरण (13.24) में जोड़ा जाता है। इससे हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \quad (13.25)$$

क्योंकि δn_i स्वेच्छ (arbitrary) हैं, इसलिए यह संबंध केवल तभी मान्य होगा जबकि i के हर पद के गुणांक का लोपन हो जाए। अतः

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

या

$$n_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = \frac{1}{A} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (13.26)$$

जहां हमने

$$A = e^\alpha \quad (13.27)$$

रखा है।

समीकरण (13.26) से प्राप्त बंटन को मैक्सवेल-बोल्ट्समान बंटन कहा जाता है। आपको याद होगा कि हम वह समुच्चय n_i प्राप्त करना चाहते हैं जो साम्यावस्था को अभिलक्षित करता हो। पर, यहां हम देखते हैं कि समीकरण (13.26) में दो अज्ञात लघुगुणक α और β हैं। अब हम इनका व्यंजक ज्ञात राशियों के पदों में व्यक्त करेंगे।

लघुगुणकों का परिकलन : संवितरण फलन

अक्षर A (या α) प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध का उपयोग करके मालूम किया जाता है। ऊर्जा ϵ_i वाली अवस्था के अध्यासित होने की प्रायिकता समीकरण (13.26) से प्राप्त होती है जबकि A समीकरण (13.27) द्वारा परिभाषित है। क्योंकि $\sum_i n_i = N$, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\sum_i n_i = N = \frac{1}{A} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

या

$$\frac{1}{NA} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1$$

अब, यदि हम

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (13.28)$$

रखें, तो अपभ्रष्टता प्राचल (degeneracy parameter) को इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$A = \frac{Z}{N} \quad (13.29)$$

$\sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$ जिसे Z से प्रकट किया गया है, कण संवितरण फलन कहा जाता है। इसे प्रावस्था समाकल (phase integral) भी कहा जाता है। संवितरण फलन का नाम डार्विन और फाउलर (1922) का दिया हुआ है। यह नामांकन इस तथ्य पर आधारित है कि जब दो निकाय 1 और 2 तापीय संपर्क में होते हैं, तब इनके बीच ऊर्जा विभाजन संगत संवितरण फलनों Z_1 और Z_2 से प्राप्त होता है। प्लांक (1921) ने $\sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$ को अवस्थाओं पर संकलन माना और इसे Z से प्रकट किया। (यहां हम प्लांक प्रतीक ही तो इस्तेमाल कर रहे हैं।) अब यह बता देना आवश्यक है कि संवितरण फलन सांख्यिकीय यांत्रिकी में अति महत्त्वपूर्ण भूमिका अदा करता है। इसका मुख्य कारण यह है कि सभी ऊष्मागतिक फलनों को Z के पदों में लिखा जा सकता है। पर ऐसा करने से पहले यह भी जान लेना आवश्यक है कि संवितरण फलन असंतत अवस्थाओं के संकलन को अभिलक्षित करता है। यह असंतत ऊर्जा का द्योतक है। पर, चिरप्रतिष्ठित भौतिकी में ऊर्जा को संतत माना जाता है। लेकिन यदि स्तरों के बीच अंतर कम हो, तो असंतत योगफल भी सांतत्यक (continuum) माना जा सकता है और संकलन के स्थान पर समाकलन का प्रयोग किया जा सकता है। इस संकल्पना को भली-भांति समझने के लिए हम एक उदाहरण दे रहे हैं।

उदाहरण 7

समीकरण (13.26) में दिए गए बंटन से मैक्सवेल वेग बंटन का व्यंजक प्राप्त कीजिए।

हल

समीकरण (13.26) और (13.29) से हम जानते हैं कि

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\beta \epsilon_i)}{Z}$$

अगली इकाई में हम यह सत्यापित करेंगे एक-परमाणुक आदर्श गैस के लिए

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

अतः प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध

$$\sum_i n_i = N$$

का उपयोग करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1$$

यदि ऊर्जा-अवस्थाओं के बीच अंतर बहुत कम हो, तो हम संकलन को समाकलन में परिवर्तित कर सकते हैं:

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} &= \iiint_V \iiint_P e^{-\beta \epsilon} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} \iiint_P e^{-\beta \epsilon} dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

जहां हमने $\iiint dx dy dz$ को कार्तीय समष्टि और सेल के आयतन ($= h^3$) के अनुपात के बराबर लिया है। यदि हम दिगंशीय सममिति (azimuthal symmetry) की संकल्पना करें तो हम लिख सकते हैं कि

$$\iiint dp_x dp_y dp_z = \int 4\pi p^2 dp$$

अतः

$$\frac{1}{Z} \left(\frac{V}{h^3} \right) \int e^{-\beta \epsilon} p^2 dp = 1$$

Z के मान को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} I = 1 \quad (i)$$

जहां

$$I = \int_0^\infty e^{-\beta \epsilon} p^2 dp$$

इस समाकल को मान ज्ञात करने के लिए हम $p = mv$ लिखते हैं जिसे कि $dp = m dv$ प्राप्त होता है। हम यह भी जानते हैं कि $\epsilon = (1/2)mv^2$ । अतः

$$I = m^3 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv$$

इस मान को (i) में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv = 1$$

अतः v और $v + dv$ के बीच चाल वाले अणुओं की संख्या

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad (ii)$$

है। इसे मैक्सवेल बंटन नियम कहा जाता है।

अब हम ऊष्मागतिक चरों को संवितरण फलन के पदों में व्यक्त करेंगे। इसके लिए समीकरण (13.26) से प्राप्त n_i के मान को समीकरण (13.21) में प्रतिस्थापित करते हैं। ऐसा करने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - \sum_i n_i (\ln N - \ln Z - \beta \epsilon_i) \\ &= N \ln Z + \beta U \end{aligned}$$

यहां हमने Z में पादाक्षर N नहीं लगाया है। अब बोल्ट्समान संबंध इस्तेमाल करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$S = N k_B \ln Z + \beta k_B U \quad (13.30)$$

तंत्र की एन्ट्रॉपी और आंतरिक ऊर्जा के संबंध का उपयोग उपर्युक्त समीकरण में करने पर तापमान परिभाषित किया जाता है:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{N k_B}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V + k_B U \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V + k_B \beta \quad (13.31)$$

समीकरण (13.20) से हम पाते हैं कि

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V = - \sum_i \epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i) \quad (13.32)$$

समीकरण (13.19 h) और (13.26) को संयोजित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i)$$

समीकरण (13.32) में इस परिणाम को इस्तेमाल करने पर यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V = - \frac{ZU}{N} \quad (13.33)$$

इसे समीकरण (13.31) के साथ संयोजित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = k_B \beta \quad (13.34)$$

या

$$\beta = (k_B T)^{-1} \quad (13.35)$$

अब आप प्रश्न कर सकते हैं: क्या β का यह मान अद्वितीय है? इस विषय पर एक बोध प्रश्न दिया गया है।

समीकरण (13.33) से हम जानते हैं कि

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V = \frac{U}{k_B T^2} \frac{Z}{N}$$

अतः

$$U = N k_B T^2 \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \quad (13.36)$$

हम जानते हैं कि हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा का व्यंजक

$$F = U - TS$$

Z के पदों में निम्न रूप ले लेता है :

$$F = -N k_B T \ln Z \quad (13.37)$$

क्योंकि

$$S = N k_B \ln Z + \frac{U}{T} \quad (13.38)$$

आदर्श गैस के दाब को हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा के पदों में निम्नलिखित रूप में लिखा जाता है:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

इससे हम लिख सकते हैं कि

$$P = \frac{N k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T \quad (13.39)$$

हम देख चुके हैं कि सभी ऊष्मागतिक फलनों को संवितरण फलन Z के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। इसका अर्थ यह है कि एक बार Z का मान ज्ञात होने पर, जो कोई सरल कार्य नहीं है, हम समस्त ऊष्मागतिक फलनों को सहज ज्ञात कर सकते हैं अंगली इकाई में इसी विषय पर विस्तृत चर्चा की गई है।

13.5 सरांश

- एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिक प्रायिकता में निम्नलिखित संबंध है

$$S = k_B \ln W$$

यह ऊष्मागतिक और सांख्यिकीय दृष्टिकोणों के मध्य सेतु-संबंध करता है।

- यदि पहले सेल में n_1 , दूसरे में n_2 , आदि कण हों, तो विभिन्न ऊर्जा अवस्थाओं (सेलों) में कणों को बंटित करने की ऊष्मागतिक प्रायिकता को निम्न व्यंजक द्वारा परिकलित किया जा सकता है:

$$W = \binom{N}{n_1, n_2, n_3, \dots} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

$$= \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

- चिरप्रतिष्ठित (मैक्सवेल) बोल्ट्समान बंटन

$$n_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = \frac{1}{A} e^{-\beta \epsilon_i}$$

है। यहाँ $A = \frac{Z}{N}$ अपभ्रष्टता प्राचल और $\beta = (k_B T)^{-1}$ है।

- असंतत ऊर्जा अवस्थाओं के लिए संवितरण फलन

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

है। संतत ऊर्जा चर के लिए Z का यह रूप होता है:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta \epsilon(q, p)} d\Gamma$$

- विभिन्न ऊष्मागतिक फलनों को Z के पदों में इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$U = Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$S = Nk_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

$$F = -Nk_B T \ln Z$$

और

$$p = k_B T \frac{N}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$$

13.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. सरल आवर्त दोलक की प्रावस्था समष्टि खींचें। यदि हम इस प्रश्न को क्लांटम सिद्धांत के दृष्टिकोण से देखें तो क्या होगा?
2. एक विमा में गतिमान ऊर्जा E वाले कण की प्रावस्था समष्टि बताइए।
3. N और N' कणों वाले दोनों तंत्रों की कल्पना कीजिए। मान लीजिए कि ये तापीय संपर्क में हैं। सिद्ध कीजिए कि इन दोनों समुच्चयों के लिए β का मान एक ही है।
4. तापमान T पर एक निकाय हीट बाथ के साथ साम्य में है। इसके अवस्था E_i में पाये जाने की प्रायिकता $e^{-\beta E_i}$ के समानुपाती है। $\text{Var}(E)$ और E के सापेक्ष उच्चावचन वर्ग माध्य मूल ज्ञात कीजिए।
5. N -कणों वाले तंत्र की कल्पना कीजिए। प्रावस्था समष्टि द्विसेल में ऊर्जा 0 और $\epsilon (> 0)$ हैं। इनके संगत संवितरण फलन और आंतरिक ऊर्जा परिकलित कीजिए।

13.7 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

1. (i) प्रतिदर्श समष्टि यह है
 $S = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$
 - (ii) प्रतिदर्श समष्टि यह है
 $S = \{(H, H, \dots, H), (H, H, \dots, T), \dots, (T, T, \dots, T)\}$
- प्रतिदर्श बिंदुओं की कुल संख्या 2^n है।

(iii) संभव घटनाएं ये हैं

$\Phi, \{(H, H)\}, \{(H, T)\}, \{(T, H)\}, \{(T, T)\}, \{(H, H), (H, T)\}$

$\{(H, H), (T, H)\}, \{(H, H), (T, T)\}, \{(H, T), (T, H)\}, \{(H, T), (T, T)\},$
 $\{(T, H), (T, T)\}, \{(H, H), (H, T)\}, \{(T, H)\}, \{(H, H), (H, T), (T, T)\}$
 $\{(H, T), (T, H), (T, T)\}, \{(H, H), (T, H), (T, T)\}, \Omega$

2. यहां $\text{Var}(x) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$

$$\langle X^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx = A \int_a^b x^2 dx = \frac{b^3 - a^3}{3(b-a)}$$

$$= \frac{a^2 + ab + b^2}{3}$$

$$\langle X \rangle = \int x f(x) dx = A \int_a^b x dx = \frac{1}{(b-a)} \frac{b^2 - a^2}{2}$$

$$= \left(\frac{a+b}{2} \right)$$

अतः

$$\text{Var}(X) = \frac{a^2 + ab + b^2}{3} - \frac{1}{4}(a+b)^2$$

$$= \frac{a^2 - 2ab + b^2}{12} = \frac{(b-a)^2}{12}$$

3. प्रत्येक कण की स्वातंत्र्य कोटियों की कुल संख्या 5 है। अतः प्रावस्था समष्टि 10-N विभ होगी।

4. (i) संभव स्थूल अवस्थाएं ये हैं।

(क) 4-0, (ख) 3-1, (ग) 2-2, (घ) 1-3 (ङ) 0-4

(क) और (ङ) के लिए W का मान एक है।

(ii) $W = 4$ अर्थात् $\boxed{abc} \boxed{d}, \boxed{abd} \boxed{c}, \boxed{acd} \boxed{b}$ और $\boxed{bcd} \boxed{a}$ । इसी प्रकार,
 $W_3 = 6$ और $W_4 = 4$

(iii) संभव स्थूल अवस्थाएं ये हैं :

n_1	2	0	0	0	1	1	0	1	0	0
n_2	0	2	0	0	1	0	0	0	1	1
n_3	0	0	2	0	0	1	1	0	1	0
n_4	0	0	0	2	0	0	1	1	0	1
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	ix	x

(i) से (iv) के लिए $W = 1$. (v) के लिए $W = 2$.

अर्थात् \boxed{a}, \boxed{b} और \boxed{b}, \boxed{a}

अंत में कुछ प्रश्न

1 सरल आवर्त दोलक का गति समीकरण यह है: $\frac{d^2 q}{dt^2} = -kq$

जहां k स्प्रिंग नियतांक है। इस समीकरण के हल को निम्न रूप में लिख सकते हैं

$$q = A \cos(\omega t + \phi)$$

जहाँ A आयाम है, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ द्रव्यमान है और ϕ कला है। कुल ऊर्जा

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$$

और

$$p = m\dot{q} = -m A \omega \sin(\omega t + \phi) \quad (ii)$$

जहाँ q के ऊपर लगा बिंदु इसके अवकलज को प्रकट करता है।

(i) और (ii) से हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\frac{q^2}{A^2} + \frac{p^2}{m^2 \omega^2 A^2} = 1 \quad (iii)$$

(iii) का प्रयोग करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\frac{q^2}{\left(\frac{2E}{m\omega^2}\right)} + \frac{p^2}{2mE} = 1$$

अतः प्रावस्था समष्टि एक दीर्घवृत्त है जिसका क्षेत्रफल $\pi \sqrt{\frac{2E}{m}} \sqrt{2mE} = \frac{2\pi E}{\omega}$ है।

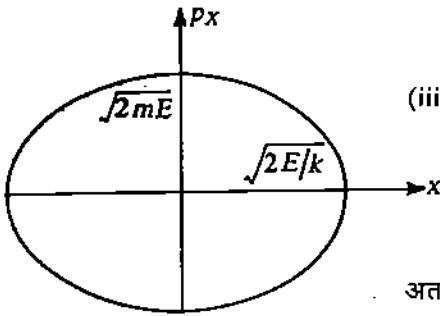


Fig. 13.8 : सरल आवर्त
द्रोलक की प्रावस्था समष्टि

इसे चित्र (13.8) में दिखाया गया है।

- 2 मान लीजिए लंबाई L वाले बॉक्स के अंदर एक कण एक विमा के अनुदिश गतिमान है। अतः q अंतराल $[0, L]$ में सीमित रहेगा। इसकी ऊर्जा

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

है जहाँ q संवेग है। यदि E नियत हो, तो p के मान $\sqrt{2mE}$ और $-\sqrt{2mE}$ हो सकते हैं। वास्तव में कोई भी निकाय कभी भी पूरी तरह से विलगित नहीं होता। अतः ऊर्जा E और $E + dE$ के बीच हो सकती है। तथा p का मान $\sqrt{2mE}$ के परिसर में होगा।

- 3 इन निकायों की अवस्थाएं इस तरह समायोजित हो जाएंगी कि उनका तापमान T एक ही होगा। मान लीजिए कि इनसे संगत अध्यासनांक और ऊर्जाओं के समुच्चय क्रमशः $\{n_i\}, \{\epsilon_i\}$ और $\{n'_i\}, \{\epsilon'_i\}$ हैं। तब आप लिख सकते हैं कि

$$W = \frac{N! N'!}{\prod_i n_i! \prod_j n'_j!} \quad (i)$$

और

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i + N' \ln N' - \sum_j n'_j \ln n'_j \quad (ii)$$

इन निकायों के व्यवरोध

$$\sum_i n_i = N, \sum_j n'_j = N', \sum_i \sum_j (n_i \epsilon_i + n'_j \epsilon'_j) = U$$

कार्यरत हैं।

लग्रांज गुणांकों α, α' और β से गुणा करके (ii) में जोड़ने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i + \sum_j (\ln n'_j + \alpha' + \beta \epsilon'_j) \delta n'_j = 0$$

क्योंकि δn_i और $\delta n'_j$ स्वेच्छ और स्वतंत्र हैं, इसलिए हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$n_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

तथा

$$n_j' = e^{-\alpha' - \beta \epsilon_j'}$$

अतः इन दोनों तंत्रों के लिए β के मान समान हैं यानि β केवल T का ही फलन है।

4 ऊर्जा का माध्यमान

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_N)$$

या

$$\langle E \rangle \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

β के सापेक्ष इसका अवकलज

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} + \langle E \rangle \sum_i e^{-\beta E_i} (-E_i) = \sum_i E_i e^{-\beta E_i} (-E_i)$$

$\sum_i e^{-\beta E_i}$ से भाग देने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} - \langle E^2 \rangle = -\langle E^2 \rangle$$

या

$$\begin{aligned} \text{Var} \langle E \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\ln Z_N) \end{aligned}$$

और

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V$$

इसलिए

$$\text{Var} \langle E \rangle = k_B T^2 C_V$$

यह एक रोचक परिणाम है क्योंकि $\text{Var} \langle E \rangle$ और ऊष्माधारिता, जो पदार्थ का तापीय गुणधर्म है, के संबंध का बोध कराता है।

एक आदर्श एक-परमाणुक गैस के लिए

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

और $C_V = \frac{3}{2} N k_B$

अतः ऊर्जा का सापेक्ष उच्चावचन वर्ग माध्य मूल

$$\sqrt{\frac{\text{Var} \langle E \rangle}{\langle E \rangle}} = \sqrt{\frac{3}{2N}}$$

है। एक मोल गैस के लिए यह 10^{-12} होता है, जो नगण्य है।

5

..... $\epsilon_2 = \epsilon$

..... $\epsilon_1 = 0$

यहां $Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = 1 + e^{-\epsilon/k_B T}$ जहां $0 = \frac{\epsilon}{k_B}$ है। इन अवस्थाओं के अध्यासनांको को

क्रमशः यूँ लिख सकते हैं :

सांख्यिकीय यांत्रिकी
के तर्क

$$n_1 = \frac{N}{Z} = \frac{N}{1 + e^{-\theta/T}}$$

$$n_2 = \frac{Ne^{-\theta/T}}{Z} = \frac{Ne^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}}$$

$$\therefore U = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 = \frac{N \varepsilon e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}}$$

अति निम्न तापमानों ($T \ll \theta$) पर $n_1 = N$ तथा $n_2 = 0$. अति उच्च तापमानों ($T \gg \theta$) पर $n_1 = \frac{N}{2}$, $n_2 = \frac{N}{2}$ आप यहां देखेंगे कि

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\theta/T} < 1$$

क्योंकि $n_1 < n_2$, इससे यह अर्थ निकलता है कि $T < 0$. दूसरे शब्दों में, समष्टि प्रतिलोमन से ऋणात्मक तापमान की संकल्पना प्राप्त होती है।

स्टर्लिंग सूत्र पर संक्षिप्त टिप्पणी

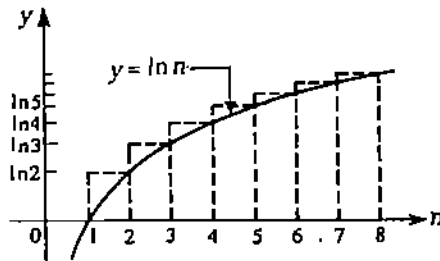
फलन $n!$ में n के साथ बहुत तेजी से वृद्धि होती है और n के वृहत् मानों के लिए इसका यथातथ्य मान बताना संभव नहीं। सांख्यिकीय भौतिकी में हम सामान्यतः ऐसे तंत्रों पर विचार करते हैं जिनमें कण संख्या अति वृहत् होती है। उदाहरण के तौर पर, मानक तापमान और दाब पर 1 cc गैस में लगभग 10^{19} कण होते हैं। ऐसी स्थिति में $n!$ के परिकलन के लिए कुछ उपयुक्त सन्निकटन उपयोगी होता है। इस संबंध में हम निम्नलिखित प्रक्रिया अपनाते हैं। हम जानते हैं कि

$$n! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (n-1) n$$

प्राकृतिक लघुगणक लेने पर आप देखेंगे कि

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m \quad (A.1)$$

फलन $y = \ln m$ को चित्र A.1 में आरेखित किया गया है।



चित्र A.1: फलन $y = \ln m$ का आरेख

समीकरण (A.1) का योगदान चित्र में दिखाए गए आयतों के क्षेत्रफलों के जोड़ के बराबर है। यह क्षेत्रफल संतत वक्र $y = \ln m$ के अंतर्गत क्षेत्रफल के लगभग बराबर है, और n में वृद्धि होने पर सन्निकट मान में सुधार होता है।

अतः n के वृहत् मान के लिए हम संकलन को सभाकल द्वारा प्रतिस्थापित कर सकते हैं :

$$\ln n! = \int_1^n \ln m \, dm = [m \ln m - m]^n = n \ln n - n \quad (A.2)$$

यह स्टर्लिंग सूत्र का सरलतम रूप है। व्यापक परिकलन द्वारा हम सिद्ध कर सकते हैं कि

$$\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \quad (A.3)$$

नीचे दी गई सारणी में दर्शाया गया है कि n के वृहत् मानों के लिए समीकरण (A.2) अति परिशुद्ध है।

n	$\ln n!$	$n \ln n - n$	सापेक्ष त्रुटि (%)
10	15.1044	13.0259	13.76
20	42.3356	39.9146	5.72
50	148.4778	145.6012	1.94
100	363.9394	360.0512	1.01

आप देखेंगे कि $n = 100$ के लिए ही सापेक्ष त्रुटि केवल 1% रह जाती है। $n = 6 \times 10^{25}$ के लिए तो सापेक्ष त्रुटि का कोई महत्त्व ही नहीं होगा।

लग्रांज गुणक विधि पर संक्षिप्त टिप्पणी

आप फलनों के उच्चिष्ठ और निम्ननिष्ठ ज्ञात करने की समस्या से परिचित हैं। लेकिन कभी-कभी हमें इन चरम मानों को कुछ प्रतिबंधों के अधीन ज्ञात करना पड़ता है। हम इस प्रश्न से भाग 13.2 में परिचित हो चुके हैं, जहां हमने N और U के नियत मानों के लिए ऊष्मागतिक प्रायिकता का उच्चिष्ठ ज्ञात किया। ऐसे प्रश्नों को हल करने की एक परिष्कृत विधि है। इस विधि को लग्रांज अनिर्धारित गुणक विधि (Lagrange's method of undetermined multipliers) कहा जाता है। यह फ्रांस के गणितज्ञ लग्रांज की देन है।

मान लीजिए कि हम फलन $f(x, y)$ के चरम मान मालूम करना चाहते हैं। इसके लिए हमें दो समीकरणों

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \text{ और } \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (\text{B.1})$$

के युगपत हल ज्ञात करने हैं। x और y के मानों के परिणामी युग्म या युग्मों से वे बिंदु प्राप्त हो जाते हैं जिन पर f का उच्चिष्ठ, निम्निष्ठ या नति परिवर्तन बिंदु (point of inflexion) होता है। अब मान लीजिए कि एक सहायक प्रतिबंध यह है

$$g(x, y) = 0 \quad (\text{B.2})$$

सिद्धांत रूप में हम इन चरों में से एक का निराकरण कर सकते हैं। लेकिन व्यवहार में यह सदैव संभव नहीं होता। अतः हम निम्नलिखित प्रक्रिया अपनाते हैं।

समीकरण (B.1) से हम लिख सकते हैं कि :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = 0 \quad (\text{B.3})$$

इसी प्रकार, समीकरण (B.2) से हम लिख सकते हैं कि :

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x dy = 0 \quad (\text{B.4})$$

समीकरण (B.4) को λ से गुणा करके इसे समीकरण (B.3) में जोड़ने पर यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y \right] dx + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x \right] dy = 0$$

चूंकि x और y स्वतंत्र हैं, इसलिए

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0$$

और

$$\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0 \quad (\text{B.5})$$

13.8 शब्दावली

सांख्यिकीय यांत्रिकी की
आधारभूत संकल्पनाएं

उच्चिष्ठ	maximum
ऊष्मागतिक प्रायिकता	thermodynamic probability
क्रमचय	permutation
निम्निष्ठ	minimum
प्रावस्था समष्टि	phase space
सांख्यिकीय यांत्रिकी	statistical mechanics
सूक्ष्म अवस्था	microstate
स्थूल अवस्था	macrostate

इकाई 14 संवितरण फलन

इकाई की रूपरेखा

- 14.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 14.2 आदर्श एक-परमाणुक गैस का संवितरण फलन
 - ऊष्मागतिक फलन
 - गिब्स विरोधाभास
- 14.3 जाकर-टेट्रोड सूत्र
- 14.4 द्वि-परमाणुक गैस
 - घूर्णनी और कंपनिक संवितरण फलन
 - हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता
- 14.5 सारांश
- 14.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 14.7 हल और उत्तर
- 14.8 शब्दावली

14.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में हमने आदर्श मैक्सवेल-बोल्ट्समान एक-परमाणुक गैस के बंटन फलन का व्यंजक प्राप्त किया। इसके बाद हमने आपको संवितरण फलन की संकल्पना से परिचित कराया और विभिन्न ऊष्मागतिक फलनों को संवितरण फलन के पदों में व्यक्त किया। अतः हमें किसी भी ऊष्मागतिक तंत्र का संवितरण फलन परिकलित करना अवश्य आना चाहिए। भाग 14.2 में आप एक आदर्श एक-परमाणुक गैस का संवितरण फलन परिकलित करना सीखेंगे। इस भाग में ऊष्मागतिक फलनों के व्यंजक भी प्राप्त किए जाएंगे। आप देखेंगे कि इस तरह प्राप्त किए गए एन्ट्रॉपी के व्यंजक में एक गंभीर विरोधाभास है। इसमें एन्ट्रॉपी का विस्तारी लक्षण दृष्टिगोचर नहीं होता। इसे गिब्स विरोधाभास (Gibbs paradox) कहते हैं। भाग 14.3 में आप इस तथ्याकथित गिब्स विरोधाभास का हल ढूँढ़ेंगे। ऐसा करने पर हमें जाकर-टेट्रोड समीकरण प्राप्त होता है। खंड 3 की इकाई 9 से आपको याद होगा कि द्विपरमाणुक गैसों के अणुओं की घूर्णनी और कंपनिक स्वातंत्र्य कोटियां होती हैं। ये इनकी ऊर्जा और ऊष्मा-धारिताओं में योगदान देती हैं। आप घूर्णनी और कंपनिक संवितरण फलनों के मान विशेषतया हाइड्रोजन के संदर्भ में निकालना सीखेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- आदर्श एक-परमाणुक गैस का संवितरण फलन परिकलित कर सभी ऊष्मागतिक फलनों के व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- जाकर-टेट्रोड सूत्र प्राप्त कर गिब्स विरोधाभास की संतोषजनक व्याख्या कर सकेंगे
- द्वि-परमाणुक गैसों की ऊष्माधारिताओं में घूर्णनी और कंपनिक योगदान परिकलित कर सकेंगे, तथा
- हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता के प्रेक्षित तापमान विचरण की संतोषजनक व्याख्या कर सकेंगे।

14.2 आदर्श एक-परमाणुक गैस का संवितरण फलन

N - कणों से बनी आदर्श एक-परमाणुक गैस की कल्पना कीजिए जिसके प्रत्येक कण का द्रव्यमान m है और गैस का आयतन V है। इसका अर्थ यह है कि तंत्र की ऊर्जा पूर्णतः गतिज है। अर्थात् अंतर-अणुक बलों के न होने के कारण स्थितिज ऊर्जा शून्य है।

$$\epsilon_i = \frac{p^2}{2m}$$

और एकल कण संवितरण फलन का व्यंजक निम्न रूप ले लेता है:

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i \exp\left(-\frac{\beta p_i^2}{2m}\right) \quad (14.1)$$

यदि ऊर्जा एक संतत चर हो, तो इसे हम निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$Z = \frac{V}{h^3} \iiint_V \iiint_p \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right] dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (14.2)$$

कार्तीय चरों पर समाकलन करने पर V प्राप्त होता है। इस प्रकार उपर्युक्त व्यंजक यह रूप ले लेता है:

$$Z = \frac{V}{h^3} \iiint_p \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right] dp_x dp_y dp_z \quad (14.3)$$

आप देखेंगे कि तीनों समाकल सर्वसम हैं, और केवल एक समाकल का मान निकाल लेना ही काफी है। आइए निम्नलिखित समाकल का मान ज्ञात करें :

$$\begin{aligned} I_x &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x \\ &= \int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x + \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x \end{aligned} \quad (14.4)$$

पहले समाकल में $p_x = -\alpha$ रखकर आप आसानी से देख सकते हैं कि दोनों समाकल समान हैं और हम लिख सकते हैं कि

$$I_x = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x \quad (14.5)$$

यदि अब हम

$$\frac{\beta p_x^2}{2m} = r$$

लिखकर चर परिवर्तन (change of variable) करें, तब आप देखेंगे कि हमें

$$p_x dp_x = \frac{m}{\beta} dr$$

या

$$dp_x = \sqrt{\frac{m}{2\beta r}} dr$$

प्राप्त होता है। इस प्रकार समाकल I_x यह रूप ले लेता है:

$$I_x = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-r} r^{-1/2} dr \quad (14.6)$$

यहां $\int_0^{\infty} e^{-r} r^{-1/2} dr$ कोटि (1/2) का गामा फलन है और इसका मान $\sqrt{\pi}$ है। अतः

$$I_x = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{1/2} \quad (14.7)$$

I_1 और I_2 के लिए भी आपको यही व्यंजक प्राप्त होगा। अतः समीकरण (14.2) से हमें Z का अभीष्ट व्यंजक प्राप्त हो जाता है :

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \quad (14.8)$$

यह एकल कणों के लिए μ समष्टि में संवितरण फलन है। क्योंकि यहां हम N - कणों वाली एक-परमाणुक गैस की चर्चा कर रहे हैं, इसलिए N कण संवितरण फलन

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

जहां $E_i = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N$ अतः

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N)} = \sum (e^{-\beta\epsilon_1}) (e^{-\beta\epsilon_2}) \dots (e^{-\beta\epsilon_N})$$

चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी में हम कल्पना करते हैं कि ये कण विभेद्य और स्वतंत्र हैं। अतः इसे हम निम्नलिखित रूप में लिख सकते हैं:

$$Z_N = \left(\sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \right)^N = Z^N$$

जहां Z एकल कण संवितरण फलन है। अतः

$$Z_N = Z^N = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (14.9)$$

N -कण आदर्श गैस के संवितरण फलन का व्यंजक प्राप्त करने के बाद अब हम विभिन्न ऊष्मागतिक फलनों के व्यंजक परिकलित करेंगे।

14.2.1 ऊष्मागतिक फलन

आपको याद होगा कि समीकरण (13.36)–(13.39) सभी ऊष्मागतिक फलनों को संवितरण फलन के पदों में व्यक्त करते हैं। अतः इन फलनों का परिकलन करने के लिए पहले हम समीकरण (14.9) के दोनों पक्षों के प्राकृतिक लघुगणक (natural logarithm) लेते हैं। इससे हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\ln Z_N = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) - \frac{3N}{2} \ln \beta \quad (14.10)$$

समीकरण (13.36) से आपको याद होगा कि $V = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_{V,N}$ है। अतः N -कणों के गैसीय तंत्र की आंतरिक ऊर्जा

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (14.11)$$

होती है। अचर आयतन पर ऊष्माधारिता

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (14.12)$$

इस पाठ्यक्रम के खंड 3 की इकाई 9 में आप इस परिणाम से पहले ही परिचित हैं।

आप

$$P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

की सहायता से गैस का औसत दाब परिकलित कर सकते हैं।

समीकरण (14.8) से हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

संवितरण फलन

$$p = \frac{N}{\beta} \left(\frac{1}{V} \right)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (14.13)$$

जो सुपरिचित आदर्श गैस समीकरण है। यहां ध्यान देने योग्य बात यह है कि आदर्श गैस समीकरण के यथातथ रूप को ऊष्मागतिकी या अणुगति सिद्धांत से प्राप्त नहीं किया जा सका। इसका अर्थ यह भी है कि अणुक अव्यवस्था की व्याख्या केवल सांख्यिकीय यांत्रिकी में निहित है।

Z के पदों हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा का व्यंजक यह है :

$$F = -Nk_B T \ln Z$$

$$= -Nk_B T \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \quad (14.14)$$

पिछली इकाई में आप पढ़ चुके हैं कि एन्ट्रॉपी और संवितरण फलन में निम्नलिखित संबंध है :

$$S = Nk_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

समीकरण (14.8) और (14.11) से $\ln Z$ और U के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$S = Nk_B \left[\ln V - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln (2\pi m k_B) + \frac{3}{2} \ln T \right] + \frac{3}{2} Nk_B$$

$$= Nk_B \ln \left[\frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{3/2} \right] \quad (14.15)$$

यह एक-परमाणुक आदर्श गैस की एन्ट्रॉपी का चिरप्रतिष्ठित व्यंजक है। कुछ देर में हम इस पर विस्तार से चर्चा करेंगे। अब आप अभ्यास के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 1

हेल्महोल्ट्स ऊर्जा से एन्ट्रॉपी और दाब के व्यंजक प्राप्त कीजिए।

अपभ्रष्टता प्राचल A के परिष्कृत व्यंजक को हम निम्न रूप में लिख सकते हैं:

$$A = \frac{Z}{N} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{nh^3} \quad (14.16)$$

आप देखेंगे कि उच्च तापमान और/या निम्न घनत्व पर A का मान बृहत् होगा। चूंकि

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad \text{और} \quad \frac{p^2}{2m} = k_B T$$

होते हैं, इसलिए हम इस प्राचल का संबंध देब्राग्ली तरंग-दैर्घ्य λ_{dB} और अंतरा-कण दूरी के साथ स्थापित कर सकते हैं :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2mk_B T}} \quad (14.17)$$

और माध्य अंतरा-कण दूरी

$$r_0 = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

अतः

$$A = \left(\frac{r_0}{\lambda_{dB}} \right)^3 \quad (14.18)$$

$A \gg 1$ के लिए, $d \ll r_0$ होगा। अर्थात् अंतरा-कण दूरी की तुलना में तापीय तरंगदैर्घ्य (thermal wavelength) काफी कम होगा तथा चिरप्रतिष्ठित परिणाम उच्च तापमान और / या निम्न घनत्व के लिए मान्य होता है।

रासायनिक विभव (chemical potential) μ

$$\mu = k_B T \ln A = k_B T \ln \left[\frac{(2 \pi m k_B T)^{3/2}}{nh^3} \right] \quad (14.19)$$

आइए अब हम एन्ट्रॉपी के व्यंजक पर पुनः विचार करें।

14.2.2 गिब्स विरोधाभास

समीकरण (14.15) से हम जानते हैं कि एक आदर्श गैस की एन्ट्रॉपी, आयतन, तापमान तथा अणुसंख्या पर निर्भर करती है। और, आयतन तथा तापमान पर फलनिक आश्रितता (functional dependence) वही है जो ऊष्मागतिक अभिधारणाओं से प्राप्त होती है। पर, हम देखते हैं कि $T \rightarrow 0$ के लिए $S \rightarrow -\infty$ । भौतिक दृष्टि से यह सार्थक नहीं और यह तृतीय ऊष्मागतिकी नियम (जिसके अनुसार $\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$) का अपवाद है। फिर भी, आप इससे चिन्तित न हों। वास्तविकता तो यह है कि यह परिणाम अपेक्षित ही है क्योंकि चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी केवल उच्च तापमान पर ही संतोषजनक व्याख्या कर सकती है। इसकी उत्पत्ति तो क्वांटम यांत्रिकी में निहित है। इस पर विस्तृत चर्चा हम अगली इकाई में करेंगे।

आपको याद होगा कि ऊष्मागतिकी में हम चरों को विस्तारी और अविस्तारत्मक चरों में वर्गीकृत करते हैं। अविस्तारत्मक चर कणों की संख्या या तंत्र के आमाप पर आश्रित होते हैं अर्थात् विचाराधीन तंत्र के आमाप में जिस गुणक से वृद्धि होती है, उस से विस्तारी चर बढ़ जाता है।

समीकरण (14.15) के विषय में विशेष बात यह कही जाती है कि एन्ट्रॉपी एक विस्तारी राशि की तरह व्यवहार नहीं करती। आइए V और N में एक गुणक α से वृद्धि करें। समीकरण (14.15) में एक पद $N \ln V$ है। अतः S में वृद्धि α गुणा नहीं होगी। इस संकल्पना को अच्छी तरह से समझने के लिए हम दो आदर्श गैसों की कल्पना करते हैं। आयतन V वाले N कणों के तंत्र की एन्ट्रॉपी का व्यंजक निम्नलिखित है :

$$\begin{aligned} S &= N k_B \left[\ln V - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln (2 \pi m k_B) + \frac{3}{2} \ln T \right] + \frac{3}{2} N k_B \\ &= N k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \end{aligned} \quad (14.20)$$

जहाँ

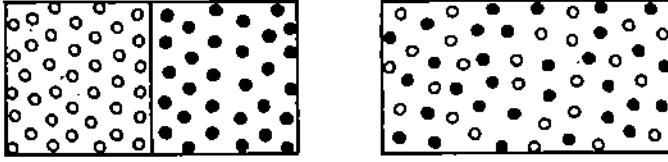
$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{3}{2} \ln (2 \pi m k_B) - \ln h^3 + \frac{3}{2} \\ &= \ln \left[\left(\frac{2 \pi m k_B}{h^2} \right)^{3/2} e^{3/2} \right] \end{aligned}$$

आइए अब V_1 और V_2 आयतनों वाली दो आदर्श गैसों की कल्पना करें जिन्हें दृढ़ विभाजक के दो कक्षों में रखा है, जैसा कि चित्र 14.1 में दिखाया गया है। मान लीजिए कि तापमान T पर ये गैस साम्यावस्था में हैं। इन गैसों की एन्ट्रॉपी के अलग-अलग व्यंजकों को हम निम्नलिखित रूप में लिख सकते हैं:

$$S_1 = N_1 k_B \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_1 \right]$$

और

$$S_2 = N_2 k_B \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_2 \right]$$



चित्र 14.1 : (क) दो गैसों का तंत्र (ख) मुक्त प्रसार के उपरान्त तंत्र का निरूपण

इसलिए, इन गैसों की प्रारंभिक कुल एन्ट्रॉपी का व्यंजक यह है:

$$S_i = S_1 + S_2 = N_1 k_B \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_1 \right] \\ + N_2 k_B \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_2 \right]$$

अब हम विभाजक हटा लेते हैं। ऐसा करने पर ये दोनों गैस विसरण द्वारा मिश्रित हो जायेंगी। यह प्रक्रिया आयतन $V = V_1 + V_2$ में प्रत्येक गैस के मुक्त प्रसार को निरूपित करती है। अतः तंत्र की कुल एन्ट्रॉपी यह होगी :

$$S_f = N_1 k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_1 \right] \\ + N_2 k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_2 \right]$$

इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 5 से आपको याद होगा कि विसरण एक अव्युत्क्रमणीय प्रक्रम है। ऐसी स्थिति में आप क्या सोचते हैं : एन्ट्रॉपी में वृद्धि होगी या कमी ? इस प्रश्न का उत्तर प्राप्त करने के लिए आइए हम $\Delta S = S_f - S_i$ परिकलित करें :

$$\Delta S = (N_1 + N_2) k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right] - N_1 k_B \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T \right] \\ - N_2 k_B \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T \right] \\ = N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \quad (14.21)$$

इस व्यंजक से स्पष्ट है कि ΔS शून्येतर है। ऐसी विशिष्ट स्थिति जिसमें $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$ और

$V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$ हैं उसके लिए निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

यह ऊष्मागतिक परिणामों के समविन्यास है।

आइए अब कल्पना करें कि एक ही गैस को इन दो कक्षों में रखा गया है। भौतिक दृष्टि से हम अपेक्षा करते हैं कि विभाजक को हटाने या लगाने की प्रक्रिया उत्क्रमणीय प्रक्रम है। गैस का स्थूलदर्शी व्यवहार और अभिगम्य सूक्ष्म अवस्थाओं (accessible microstates) में कणों का बंटन इस प्रक्रिया द्वारा प्रभावित नहीं होगा। अतः मिश्रण की एन्ट्रॉपी शून्य होनी चाहिए। परन्तु समीकरण (14.21) इस निष्कर्ष का अपवाद है, क्योंकि इसकी व्युत्पत्ति गैस की प्रकृति पर निर्भर नहीं करती। अर्थात् स्व-मिश्रण के लिए भी समीकरण (14.21) के अनुसार एन्ट्रॉपी में वृद्धि होनी चाहिए। इसे तर्कसंगत नहीं माना जा सकता क्योंकि इसका अभिप्राय यह होगा कि तंत्र एन्ट्रॉपी इसके विकास पर भी निर्भर करती है। यह केवल ऊष्मागतिक अवस्था का ही फलन नहीं है। अर्थात् गैसीय तंत्र की

एन्ट्रॉपी में परिवर्तन केवल बाह्य कारकों द्वारा किया जा सकता है। इसे गिब्स विरोधाभास (Gibbs paradox) कहते हैं।

यदि हम अपने विश्लेषण का पुनर्विलोकन करें तो देखेंगे कि इस समस्या का मूल N कणों को अभेद्य मानना है। इसमें यह परिकल्पना निहित है कि दो कणों के परस्पर विनियम में भौतिक दृष्टि से एक गैस की अलग-अलग अवस्थाएं प्राप्त होती हैं। पर यह सही नहीं है। और समीकरण (14.21) अभिगम्य अवस्थाओं की अधिक संख्या आकलित करती है। आपको याद होगा कि N -कणों के क्रमचयों (permutations) की संख्या $N!$ है। सर्वसम कणों के लिए इन क्रमचयों से एक ही भौतिक स्थिति प्राप्त होती है। इन्हीं तर्कों को ध्यान में रख कर हम एन्ट्रॉपी का सही व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं। अब हम इस पर विस्तार से चर्चा करेंगे।

14.3 जाकर-टेद्रोड सूत्र

अविभेद्य कणों के तंत्र की चर्चा करने की सही विधि क्वांटम सांख्यिकी है। इसकी चर्चा हम अगली इकाई में करेंगे। फिर भी, यहां हम गिब्स द्वारा सुझायी गई तदर्थ प्रक्रिया का उपयोग करते हैं। इसे बोल्त्समान परिशुद्ध गणन विधि कहते हैं।

सबसे पहले हम ऊष्मागतिक प्रायिकता W के लिए समीकरण (13.20) पर पुनः विचार करते हैं। कणों को अविभेद्य मानने का अर्थ है कि W के व्यंजक को $N!$ से भाग देना होगा। अतः

$$W = \frac{1}{\prod_i n_i!}$$

N -अविभेद्य कणों की आदर्श गैस का संवितरण फलन निम्नलिखित रूप का है :

$$\begin{aligned} Z_N^{\text{correct}} &= \frac{Z_N}{N!} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (14.22)$$

बोध प्रश्न 2

समीकरण (14.22) को सत्यापित कीजिए।

दोनों पक्षों का लघुगणक लेने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\ln Z_N^{\text{correct}} = N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] - \ln N!$$

यदि N बृहत् हो, तो स्टर्लिंग सन्निकटन ($\ln N! = N \ln N - N$) द्वारा हम निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त करते हैं :

$$\ln Z_N^{\text{correct}} = N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + 1 \right]$$

क्योंकि U और p , Z के अवकलज पर निर्भर करते हैं, इसलिए गुणक के कारण ये अपरिवर्तित रहते हैं। फिर भी, एन्ट्रॉपी के व्यंजक को इस रूप में व्यक्त किया जा सकता है :

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{VT^{3/2}}{N} \right) + \sigma_0 \right] \quad (14.23a)$$

जहां

$$\sigma_0 = 1 + \sigma = \ln \left[\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right] \quad (14.23b)$$

अतः

$$S = Nk_B \ln \left[\left(\frac{V}{N \lambda_{dB}^3} \right) \pi^{3/2} e^{5/2} \right] \quad (14.24)$$

जहां λ_{dB} तापमान T पर गैसीय कणों की देब्राग्ली तरंगदैर्घ्य है। इस समीकरण को **जाकर-टेट्रोड समीकरण** कहा जाता है। प्रयोगों से यह स्थापित हो चुका है कि यदि तापमान उच्च हो तो आदर्श एक-परमाणुक गैस की एन्ट्रॉपी का यह परिशुद्ध व्यंजक है। h जो कि चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी में स्वेच्छय छोटा हो सकता है, प्लांक नियतांक है। निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करके आप सुनिश्चित कर लें कि जाकर-टेट्रोड समीकरण गिब्स विरोधाभास से मुक्त है।

बोध प्रश्न 3

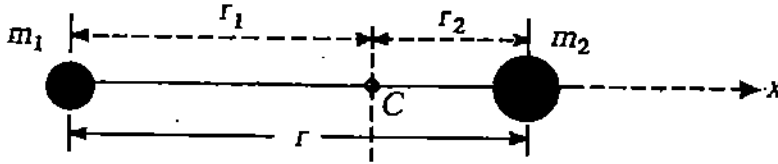
सत्यापित कीजिए कि समीकरण (14.24) गिब्स विरोधाभास से मुक्त है।

हेल्महोल्ट्स ऊर्जा का व्यंजक निम्न रूप ले लेता है :

$$\begin{aligned} F &= U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - Nk_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N \lambda_{dB}^3} \right) \pi^{3/2} e^{5/2} \right] \\ &= -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N \lambda_{dB}^3} \right) \pi^{3/2} e \right] \end{aligned} \quad (14.25)$$

14.4 द्वि-परमाणुक गैस

HCl जैसे द्वि-परमाणुक अणु की कल्पना कीजिए। इसे द्वि-परमाणु तंत्र माना जा सकता है जो कणों को मिलाने वाली रेखा के अनुदिश अंतरा-परमाणुक बलों द्वारा बंधा है। मान लीजिए कि परमाणुओं के द्रव्यमान m_1 और m_2 हैं (जिन्हें बिंदु की तरह माना गया है) और इनके बीच की दूरी r है। इसे अणु का डंबलाकार निदर्श (dumb-bell model) कहा जाता है और इसे चित्र 14.2 में दिखाया गया है।



चित्र 14.2: द्वि-परमाणु क अणु का डंबलाकार निदर्श

आइए x - अक्ष द्रव्यमानों को मिलाने वाली रेखा के अनुदिश लें। m_1 और m_2 को मिलाने वाली और गुहत्व केन्द्र C से गुजरने जाने वाली रेखा के लम्बवत् दो अक्षों के सापेक्ष जड़त्व-आघूर्ण (moment of inertia)

$$I_y = I_z = I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

होता है जहां

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

अणु का समानीत द्रव्यमान है। अणुओं को मिलाने वाली रेखा के सापेक्ष जड़त्व आघूर्ण शून्य माना जाता है। अणु की गतिज ऊर्जा

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \\ &= \frac{1}{2} I (\omega_y^2 + \omega_z^2) \end{aligned} \quad (14.26)$$

है। यदि आबंधन (bonding) पूर्णतः टूट न हो तो ये परमाणु अपने साम्यावस्था स्थिति के सापेक्ष दोलन भी कर सकते हैं। प्रायः परिकल्पना की जाती है कि प्रत्येक परमाणु सरल आवर्त गति करता है। PHE-02 के खंड 1 की इकाई 1 में आप पढ़ चुके हैं कि इन परमाणुओं की गति को एक साम्य स्थिति के सापेक्ष एकल द्रव्यमान μ की सरल आवर्त गति से निरूपित किया जा सकता है। अतः द्विपरमाणुक अणु की स्थानांतरी और घूर्णनी स्वातंत्र्य-कोटियों के अतिरिक्त दो कंपनिक स्वातंत्र्य कोटियां भी हो सकती हैं। अतः स्वातंत्र्य कोटियों की कुल संख्या

$$\begin{aligned} f &= f_{\text{tran}} + f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} \\ &= 3 + 2 + 2 = 7 \end{aligned} \quad (14.27)$$

चिरप्रतिष्ठित भौतिकी में प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि की सहचरी ऊर्जा ($k_B T/2$) होती है। अतः हम देखते हैं कि

$$\bar{\epsilon} = \frac{7}{2} k_B T$$

तथा N कणों की गैस की ऊष्मा-धारिता का मान $C_v = \frac{7}{2} R$ प्राप्त होता है। और ऊष्मा-धारिताओं का अनुपात

$$\gamma = \frac{9}{7} = 1.29 \quad (14.28)$$

है। समीकरण (14.28) के अनुसार गैस की ऊष्मा-धारिता तापमान पर आश्रित नहीं है तथा इसका मान अचर है। और, सभी गैसों के लिए एक समान है। द्विपरमाणुक गैस के लिए γ का मान एक-परमाणुक गैस के γ के मान से कम है।

सारणी 14.1 में हमने कुछ महत्वपूर्ण द्विपरमाणुक गैसों के लिए कोष्ठ तापमान पर ध्वनि के वेग के मापों से प्राप्त γ के मान दिए हैं।

सारणी 14.1 : द्विपरमाणुक गैसों के लिए γ के मान

गैस	γ
H ₂	1.410
O ₂	1.401
N ₂	1.404
CO	1.404
NO	1.400

आप देखेंगे कि γ का मान लगभग 1.4 है और यह सैद्धांतिक मान के समबिन्द्यासी नहीं है। लेकिन, यदि हम $f = 5$ लें, तो γ का मान

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

प्राप्त होता है। इसका अभिप्राय यह है कि कोष्ठ तापमान के निकट घूर्णनी स्वातंत्र्य-कोटि या कंपनिक स्वातंत्र्य कोटि माध्य ऊर्जा में योगदान नहीं देती। ऐसा मालूम पड़ता है जैसे कुछ स्वातंत्र्य-कोटि जम गई हैं, और प्रयोगों में कोई प्रभाव नहीं छोड़ती। इस संबंध में सोमरफैल्ड ने टिप्पणी की थी कि "स्वातंत्र्य कोटियों को गिनना नहीं, शरित करना चाहिए।"

बोध प्रश्न 4

स्वातंत्र्य कोटि f वाली बहुपरमाणु गैस के लिए γ परिकलित कीजिए।

इस बोध प्रश्न को हल करने पर आप देखेंगे कि जैसे-जैसे परमाणुओं की संख्या में वृद्धि होती है, γ कम होता है। इसकी पुष्टि प्रयोगों से भी होती है। वास्तव में, γ का मान निम्नलिखित असमिका (inequality) द्वारा निर्धारित किया जा सकता है:

$$1 < \gamma < 1.67$$

$$(14.29)$$

यहां यह कहना आवश्यक है कि द्वि-परमाणुक गैसों की ऊष्माधारिता के गुणात्मक लक्षणों की सैद्धांतिक प्रागुक्तियों की पुष्टि प्रयोगों से भली-भांति हो जाती है। लेकिन यदि हम इसके तापमान-विचरण को देखें तो हम पाते हैं कि सिद्धांत और प्रयोग में समविन्यास नहीं है। अधिकांश स्थितियों में, तापमान में वृद्धि होने पर ऊष्मा-धारिता में वृद्धि होती है और तापमान में कमी होने पर ऊष्माधारिता में कमी आती है। उदाहरण के तौर पर, 20K पर हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता केवल $\frac{3}{2} R$ होती है। अर्थात् इस तापमान पर हाइड्रोजन एक-परमाणुक गैस की तरह व्यवहार करती है और घूर्णनी तथा कंपनिक स्वातंत्र्य कोटि निष्प्रभावित हो जाती हैं। इसकी सही-सही व्याख्या क्वॉंटम सांख्यिकी द्वारा की जा सकती है। आधारभूत तर्क काफी सरल है और क्वॉंटम सांख्यिकी की विस्तार से चर्चा किए बिना भी इसका समावेश कर सकते हैं। किसी निकाय के क्वॉंटम विवरण में हम असंतत ऊर्जा स्तरों के एक समुच्चय की बात करते हैं। मान लीजिए कि ΔE ऊर्जा के सापेक्ष स्तरों का पृथक्करण ΔE है। यदि

$$\Delta E < k_B T \quad (14.30)$$

हो तो स्पेक्ट्रम की असंतत प्रकृति का कोई महत्त्व नहीं होता, और ऊर्जा भाजन प्रमेय (energy equipartition theorem) एक उत्तम सन्निकटन होता है। निश्चित रूप से अत्यधिक तापमान पर सत्य होता है। लेकिन यदि

$$\Delta E = k_B T \quad (14.31)$$

हो तो स्पेक्ट्रम की असंतत प्रकृति महत्त्वपूर्ण होती है। यदि यहां हम

$$\theta = \frac{\Delta E}{k_B} \quad (14.32)$$

द्वारा अभिलक्षणिक तापमान θ परिभाषित करें, तो समीकरण (14.30) और (14.31) को क्रमशः

$$T \gg \theta \quad \text{और} \quad T = \theta \quad (14.33)$$

लिख सकते हैं।

अब हम घूर्णनी और कंपनिक संवितरण फलन परिकलित करेंगे।

14.4.1 घूर्णनी और कंपनिक संवितरण फलन

द्विपरमाणुक अणु के घूर्णनी ऊर्जा-स्तर

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (14.34)$$

होते हैं और प्रत्येक ऊर्जा स्तर $(2J+1)$ गुणा अपभ्रष्ट है।

HCl जैसे विषम न्यूक्लीय अणु (hetero-nuclear molecule) ऐसा अणु जिसमें अलग-अलग प्रकार के दो अणु होते हैं—की घूर्णनी गति के संवितरण फलन का व्यंजक निम्नलिखित है :

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_{rot}}{T}\right) \quad (14.35a)$$

$$= 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\theta_{rot}}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{6\theta_{rot}}{T}\right) + \dots \quad (14.35 b)$$

जहां

$$\theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$$

अभिलक्षणिक घूर्णनी तापमान है। इस व्यंजक के अनुसार भारी अणुओं के लिए θ_{rot} का मान कम होगा। उदाहरण के तौर पर, HCl के लिए $\theta_{rot} = 15.2$ K, O_2 के लिए 2.1 K और Cl_2 के लिए $\theta_{rot} = 0.3$ K है। इसके विपरीत, हाइड्रोजन के लिए $\theta_{rot} = 85.5$ K. जब $T \ll \theta_{rot}$ होता है तो तंत्र की तापीय ऊर्जा ($k_B T$) इतनी अधिक नहीं होती कि वह अणु को उच्च घूर्णनी स्तर तक ले जाए। अतः इस बात की काफी संभावना होती है कि विषम न्यूक्लीय द्वि-परमाणुक अणु घूर्णनी गति की मूल अवस्था में ही हो। जब $T \gg \theta_{rot}$ होता है तब अनेक घूर्णनी अवस्थाएँ उत्तेजित हो जाती हैं और उत्तरोत्तर स्तरों (consecutive levels) के बीच अंतर, $k_B T$ की तुलना में काफी कम होता है। ऐसी स्थिति में ऊर्जा को संतत माना जा सकता है और हम समीकरण (14.35a) में संकलन को समाकल द्वारा प्रतिस्थापित कर सकते हैं :

$$Z_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp \left[-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T} \right] dJ \quad (14.36)$$

इस समाकल का मान निकालने के लिए हम चर परिवर्तन करते हैं :

$$x = J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}$$

जिससे कि

$$dx = \frac{\theta_{rot}}{T} (2J+1) dJ$$

प्राप्त होता है। उपर्युक्त व्यंजक में इन्हें प्रतिस्थापित करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$Z_{rot} = \left(\frac{T}{\theta_{rot}} \right) \int_0^{\infty} e^{-y} dy = \frac{T}{\theta_{rot}} = \frac{8 \pi^2 I k_B T}{h^2} \quad (14.37)$$

अतः

$$\ln Z_{rot} = \ln \left(\frac{8 \pi^2 I k_B}{h^2} \right) + \ln T$$

$T \gg \theta_{rot}$ के लिए अणु की घूर्णनी गति के साथ समनवित माध्य ऊर्जा

$$U_{rot} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{N k_B T^2}{T} = N k_B T \quad (14.38)$$

और ऊष्माधारिता

$$\frac{(C_V)_{rot}}{R} = \frac{d}{dT} U_{rot} = 1 \quad (14.39a)$$

ऊष्माधारिता में घूर्णनी योगदान का अधिक परिशुद्ध व्यंजक समीकरण (14.37) के समाकल को ऑयलर-मैकलॉरिन सूत्र की सहायता से हल करने पर प्राप्त होता है। यहां हम केवल परिणाम लिख रहे हैं :

$$\frac{(C_V)_{rot}}{R} = 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 + \dots \quad (14.39b)$$

आप देखेंगे कि यदि $T \rightarrow \infty$, $(C_V)_{rot} \rightarrow R$. क्योंकि $T \rightarrow 0$ के लिए हम अपेक्षा करते हैं कि $(C_V)_{rot}$ शून्य की ओर प्रवृत्त होगी तथा समीकरण (14.39b) से बोध होता है कि $(C_V)_{rot}$ और T के मध्य आरेख में एक उच्चिष्ठ होगा।

निम्न तापमान परिसीमा

यदि तापमान निम्न हो तो समीकरण (14.35b) से $(C_V)_{rot}$ का परिकलन किया जा सकता है। इसके लिए हम देखते हैं कि

$$\frac{dZ_{rot}}{dT} = \left(\frac{\theta_{rot}}{T^2} \right) \left[6 e^{-2\theta_{rot}/T} + 30 e^{-6\theta_{rot}/T} + \dots \right]$$

तथा

$$\frac{1}{Z_{rot}} \frac{dZ_{rot}}{dT} = \frac{d}{dT} \ln Z_{rot} = \left(\frac{\theta_{rot}}{T^2} \right) \frac{6 e^{-2\theta_{rot}/T} + 30 e^{-6\theta_{rot}/T} + \dots}{1 + 3 e^{-2\theta_{rot}/T} + 5 e^{-6\theta_{rot}/T} + \dots}$$

अतः निम्न तापमान पर माध्य घूर्णनी ऊर्जा

$$\begin{aligned} U_{rot} &= Nk_B T^2 \frac{1}{Z_{rot}} \frac{dZ_{rot}}{dT} \\ &= \frac{6 Nk_B \theta_{rot}}{1 + 3 e^{-2\theta_{rot}/T} + 5 e^{-6\theta_{rot}/T} + \dots} \left[e^{-2\theta_{rot}/T} + 5 e^{-6\theta_{rot}/T} + \dots \right] \\ &= 6 Nk_B \theta_{rot} e^{-2\theta_{rot}/T} \end{aligned} \quad (14.40)$$

अतः

$$\frac{(C_V)_{rot}}{R} = 12 \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 e^{-2\theta_{rot}/T} \quad (14.41)$$

कंपनिक संवितरण फलन

कंपनिक संवितरण फलन को निम्न रूप में लिखा जा सकता है :

$$\begin{aligned} Z_{vib} &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \\ &= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \end{aligned}$$

क्योंकि

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

हम देखते हैं कि

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{e^{-0.5/T}}{1 - e^{-\theta_{vib}/T}} \quad (14.42)$$

जहां $\theta_{vib} = \frac{\hbar \omega}{k_B}$ अभिलक्षणिक कंपनिक तापमान है। HCl के लिए $\theta_{vib} = 4130$ K जबकि H₂ के लिए $\theta_{vib} = 6140$ K है। इससे बोध होता है कि कोष्ठ तापमान पर द्वि-परमाणुक अणुओं की कंपनिक अवस्थाएं उत्तेजित नहीं होतीं।

अब हम अपनी चर्चा को केवल हाइड्रोजन तक ही सीमित रखेंगे।

14.4.2 हाइड्रोजन गैस की ऊष्माधारिता

कोष्ठ तापमान पर हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता $\frac{5R}{2}$ से भी कम होती है। ऑइकेन ने निम्न तापमानों पर C_V की तापमान आश्रितता ज्ञात करने के लिए अन्वेषण किए। उसने पाया कि लगभग 60K

तक इसका मान धीरे-धीरे कम होते-होते $\frac{3}{2}R$ रह जाता है। तापमान के साथ हाइड्रोजन की ऊष्माधारिता के प्रेक्षित विचरण को चित्र 14.3 में दिखाया गया है। इसे देखने से पता चलता है कि प्रेक्षित मानों और सैद्धांतिक प्रागुक्तियों में अंतर है।

एरेनफेस्ट ने घूर्णनी गति का योगदान लेकर इन वक्रों की व्यापक व्याख्या का प्रयास किया। परन्तु वह प्रेक्षित व्यवहार की सटीक व्याख्या करने में सफल नहीं हुआ। इसके बाद होरी ने हाइड्रोजन के लाइमैन बैंड का घूर्णनी विश्लेषण किया। उसने देखा कि घूर्णनी संवितरण फलन के व्यंजक में $I = 0.467 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$ प्रतिस्थापित करने पर भी प्रेक्षित वक्रों की संतोषजनक व्याख्या नहीं की जा सकती। इस असंगति को दूर करने में सफलता डेनिसन को मिली। उसके अनुसार, संवितरण फलन में न्यूक्लीय स्पिन का भी योगदान होता है। हम जानते हैं कि हाइड्रोजन-न्यूक्लियस की स्पिन $1/2$ होती है। अतः हाइड्रोजन अणु में न्यूक्लियसों के स्पिन समांतर होते हैं या प्रतिसमांतर। और परिणामी स्पिन एक या शून्य होता है। अतः हमें मान लेना चाहिए कि हाइड्रोजन गैस की दो किस्में हैं: (i) एक ऑर्थो-रूप (ortho form) जिसके लिए $J = 1$ और (ii) पैरा-फॉर्म (para form) जिसके लिए $J = 0$ । ऑर्थो और पैरा हाइड्रोजन के सांख्यिकीय भार क्रमशः 3 और 1 हैं। कहने का अर्थ यह है कि हाइड्रोजन गैस मितस्थायी साम्यावस्था (metastable equilibrium) में दो अलग-अलग गैसों के मिश्रण के रूप में होती है और प्रयोग के दौरान उनके सापेक्ष अनुपातों में कोई परिवर्तन नहीं होता।

पाउली नियम से यह सिद्ध किया जा सकता है कि ऑर्थो अणु केवल विषम ($J = 1, 3, 5, \dots$) क्वांटम अवस्थाओं में रहते हैं, जबकि पैरा अणु सम ($J = 0, 2, 4, \dots$) क्वांटम अवस्थाओं में होते हैं। अतः हमें अलग-अलग दो (एक ऑर्थो हाइड्रोजन और दूसरा पैरा हाइड्रोजन के लिए) घूर्णनी संवितरण फलन परिकलित करने चाहिए :

$$\begin{aligned} (Z_{rot})_{ortho} &= \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_m/T} \\ &= 3 e^{-2\theta_m/T} + 7 e^{-12\theta_m/T} + 11 e^{-30\theta_m/T} + \dots \end{aligned} \quad (14.43)$$

और

$$\begin{aligned} (Z_{rot})_{para} &= \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_m/T} \\ &= 1 + 5 e^{-6\theta_m/T} + 9 e^{-20\theta_m/T} + \dots \end{aligned} \quad (14.44)$$

कोष्ठ तापमान पर तो ऑर्थो और पैरा अणुओं में 3:1 का अनुपात होता है। परन्तु जैसे-जैसे तापमान में गिरावट आती है, पैरा अणुओं के साम्य-अनुपात में धीरे-धीरे वृद्धि होने लगती है। लगभग 20K पर हाइड्रोजन में केवल पैरा अणु होते हैं।

अतः हमें घूर्णनी ऊष्माधारिता को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा परिभाषित करना चाहिए :

$$(C_V)_{rot} = \frac{3}{4} (C_V)_{ortho} + \frac{1}{4} (C_V)_{para}$$

हम जानते हैं कि

$$\langle U \rangle = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

और

$$C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

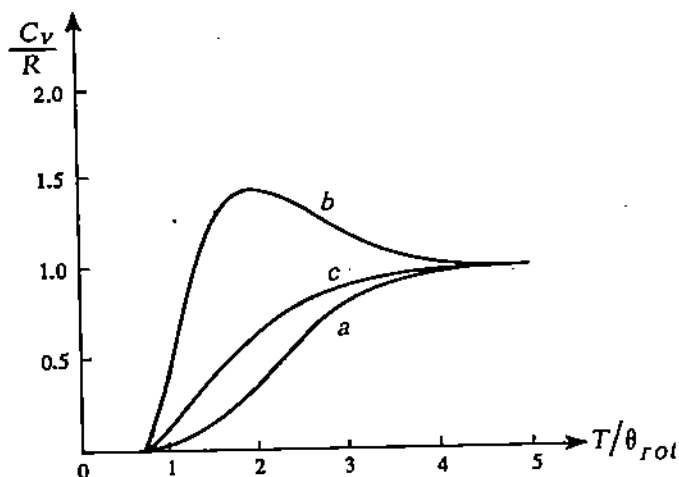
अतः

$$(C_V)_{para} = \frac{\partial}{\partial T} \left[Nk_B T^2 \frac{\partial (\ln Z_{rot})_{para}}{\partial T} \right] \quad (14.45)$$

और

$$(C_V)_{ortho} = \frac{\partial}{\partial T} \left[Nk_B T^2 \frac{\partial (\ln Z_{rot})_{ortho}}{\partial T} \right] \quad (14.46)$$

$(C_V)_{para}$, $(C_V)_{ortho}$ और $(C_V)_{rot}$ के परिकलित मानों को चित्र 14.4 में क्रमशः (a), (b) और (c) से दिखाया गया है। आप देखेंगे कि इस प्रकार प्राप्त $(C_V)_{rot}$ के मान और प्रेक्षित मान में सुन्दर समन्वय है।



चित्र 14.4: $(C_V)_{para}$, $(C_V)_{ortho}$ और $(C_V)_{rot}$ के परिकलित मानों का तापमान के साथ विचरण

अंत में, हम कंपनिक स्वातंत्र्य कोटि का योगदान परिकलित करेंगे। समीकरण (14.42) से हम जानते हैं कि

$$\begin{aligned} U_{vib} &= N_A k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{vib}) = N_A k_B T^2 \frac{1}{Z} \frac{dZ_{vib}}{dT} \\ &= R \theta_{vib} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_{vib}/T} - 1} \right] \end{aligned}$$

अतः

$$\begin{aligned} (C_V)_{vib} &= \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{vib}/T}}{(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2} \\ &= R f \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right) \end{aligned} \quad (14.47a)$$

जहाँ

$$f \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right) = \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{vib}/T}}{[e^{\theta_{vib}/T} - 1]^2} \quad (14.47b)$$

यदि $T \gg \theta_{vib}$ हो तो $f \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right) \rightarrow 1$ और हमें चिरसम्मत परिणाम पुनः प्राप्त हो जाता है। यह प्रक्रिया बहु-परमाणुक गैसों के लिए भी मान्य है। यहाँ हम इस पर चर्चा नहीं करेंगे।

14.5 सारांश

- एक-परमाणुक आदर्श गैस के संवितरण फलन का व्यंजक निम्नलिखित है :

$$Z_N = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2}$$

$$\text{आंतरिक ऊर्जा } U = \frac{3}{2} RT \text{ और ऊष्माधारिता } C_V = \frac{3}{2} R.$$

$$\Delta S = k_B (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) - N_1 k_B \ln \left(\frac{V_1}{N_1} \right) - N_2 k_B \ln \left(\frac{V_2}{N_2} \right)$$

यदि गैस एक ही तापमान और दाब पर हों तो दोनों प्रतिदर्शों (sample) के घनत्व समान होंगे:

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} = \rho$$

अतः

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \left[N \ln \left(\frac{1}{\rho} \right) - N_1 \ln \left(\frac{1}{\rho} \right) - N_2 \ln \left(\frac{1}{\rho} \right) \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

एक-परमाणुक आदर्श गैस के कणों की अविभेद्यता गिब्स विरोधाभास के वियोजन का मुख्य कारण है।

4. f स्वातंत्र्य कोटि वाले तंत्र के लिए

$$U = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} R T$$

$$\therefore C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R, \quad C_P = C_V + R = \frac{f+2}{2} R$$

$$\text{और } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f} = 1 + \frac{2}{f}$$

अतः f में वृद्धि होने पर γ में कमी आती है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. संवितरण फलन

$$Z = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

यदि हम दोलकों को अविभेद्य मान लें, तो

$$Z_N = (\beta \hbar \omega)^{-N}$$

$$\text{मुक्त ऊर्जा } F = -N k_B T \ln Z = N k_B T \ln \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N k_B \left[- \ln \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) + 1 \right] = N k_B \left[\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right]$$

$$U = F + TS = N k_B T$$

$$C_V = N k_B, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$H = U + pV = N k_B T, \quad \text{तथा } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = N k_B$$

2. यहाँ

$$Z = \frac{V}{h^3} \iiint e^{-\beta \epsilon p} dp_x dp_y dp_z$$

गोलीय भ्रुवी निर्देशांकों में हम आयतन-अल्पांश (volume element) को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$Z = \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta cp} p^2 dp = \frac{8\pi V (k_B T)^3}{(ch)^3}$$

अतः

$$Z_N = \left[\frac{8\pi V (k_B T)^3}{(ch)^3} \right]^N$$

$$\begin{aligned} \therefore U &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_N) = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{8\pi V k_B^3}{(ch)^3} \right) + 3 \ln T \right] \\ &= 3 N k_B T \end{aligned}$$

और $C_V = 3 N k_B$

3. (i) माध्य गतिज ऊर्जा

$$\bar{E} = \frac{\int e^{-\beta p^2/2m} \left(\frac{p^2}{2m} \right) dp}{\int e^{-\beta p^2/2m} dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta p^2/2m} dp \right)$$

यहां

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp$$

इसमें $\frac{\beta p^2}{2m} = x$ रखने पर हम लिख सकते हैं कि

$$dp = \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \frac{1}{\sqrt{x}} dx$$

अतः

$$I = 2 \int_0^\infty e^{-x} \frac{1}{\sqrt{x}} \sqrt{\frac{m}{2\beta}} dx = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^\infty e^{-x} x^{-1/2} dx$$

इस व्यंजक में समाकल (1/2) कोटी का गामा फलन है जिसका मान $\sqrt{\pi}$ है। अतः

$$I = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$$

$$\text{तथा माध्य गतिज ऊर्जा} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(2m\pi) - \ln \beta] = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$$

माध्य स्थितिज ऊर्जा

$$\overline{PE} = \frac{\int e^{-\beta bx^4} (bx^4) dx}{\int e^{-\beta bx^4} dx} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta bx^4} dx \right) = \frac{k_B T}{4}$$

दोलकों की कुल माध्य ऊर्जा

$$U = \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{4} k_B T \right) N = \frac{3}{4} N k_B T$$

और

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{4} N k_B$$

4. यहां

$$f(x) = (2x+1) e^{-x(x+1)\theta_{rot}/T}$$

जिससे कि

$$\frac{1}{2}f(0) = \frac{1}{2}$$

इसी प्रकार,

$$f'(x) = 2 e^{-x(x+1)\theta_{rot}/T} + (2x+1) e^{-x(x+1)\theta_{rot}/T}$$

और

$$f'(0) = 2 - \frac{\theta_{rot}}{T}$$

अतः

$$\begin{aligned} Z_{rot} &= \frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} + \frac{1}{12} \frac{\theta_{rot}}{T} \\ &= \frac{T}{\theta_{rot}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{12} \frac{\theta_{rot}}{T} = \frac{T}{\theta_{rot}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

इसका मुख्य पद और समीकरण (4.37) सर्वसम हैं। विशिष्ट विश्लेषण करने पर तीसरा पद $\frac{1}{15} \left(\frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2$ प्राप्त होता है। इस परिणाम को **मुल्होलैण्ड-सूत्र** कहा जाता है।

14.8 शब्दावली

अपभ्रष्ट	degenerate
अविभेद्यकण	indistinguishable particle
ऑर्थो हाइड्रोजन	ortho hydrogen
एक-परमाणुक गैस	monatomic gas
कंपनिक संवितरण फलन	vibrational partition function
घूर्णनी संवितरण फलन	rotational partition function
जड़त्व आघूर्ण	moment of inertia
द्वि-परमाणुक गैस	diatomic gas
पैरा हाइड्रोजन	para hydrogen
मितस्थायी साम्य	metastable equilibrium
स्पिन	spin

इकाई 15 क्वांटम सांख्यिकी

इकाई की रूपरेखा

- 15.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 15.2 क्वांटम सांख्यिकी की ओर
- 15.3 आदर्श बोस-आइन्स्टाइन गैस
 - बोस आइन्स्टाइन बंटन फलन
 - प्लांक नियम की बोस-व्युत्पत्ति
 - विकिरण दाब और एन्ट्रॉपी
 - द्रव ^4He और बोस-आइन्स्टाइन संघनन
- 15.4 आदर्श फर्मी-डिरैक गैस
 - फर्मी-डिरैक बंटन फलन
 - फर्मी ऊर्जा
 - इलेक्ट्रॉनिक ऊष्माधारिता
- 15.5 सारांश
- 15.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 15.7 हल और उत्तर
- 15.8 शब्दावली

15.1 प्रस्तावना

पिछली दो इकाइयों में आप अति वृहत् अन्योन्यक्रियाहीन विभेद्य कण तंत्रों के लिए ऊष्मागतिक फलन सांख्यिकीय विधियों द्वारा प्राप्त करना सीख चुके हैं। आप जानते हैं, मैक्सवेल-बोल्ट्समान सांख्यिकी से द्विपरमाणुक गैसों की उच्च तापमान और / या निम्न घनत्व पर ऊष्मा-धारिता के तापमान विचरण की व्याख्या किस प्रकार की जाती है। इससे पता चलता है कि निम्न तापमान या उच्च-घनत्व पर चिर-प्रतिष्ठित व्यवहार से विचलन अपेक्षित है। वास्तव में, चिर-प्रतिष्ठित सिद्धांत में काफी कमियां हैं। उदाहरण के लिए, अविभेद्य कणों (indistinguishable particles) के बारे में सही जानकारी प्राप्त करने में इसकी विफलता गिब्स विरोधाभास को जन्म देती है। इसके समाधान के लिए हमें ऊष्मागतिक प्रायिकता को $N!$ से भाग देने जैसी तदर्थ युक्ति इस्तेमाल करनी पड़ी। अतः इस सिद्धांत की कमियों की समीक्षा और सही व्याख्या करना आवश्यक है। इसी प्रकार, चिरप्रतिष्ठित विधियों से कृष्णिका विकिरण (black body radiation) की भी संतोषप्रद व्याख्या नहीं की जा सकती। भाग 15.2 में इस पर विस्तार से चर्चा की गई है। चिरप्रतिष्ठित भौतिकी द्रव हिलियम के अदभुत गुणधर्म, धातुओं में चालन इलेक्ट्रॉन और श्वेत वामन तारे (white dwarf stars) जैसे अन्य सुपरिचित तंत्रों की व्याख्या करने में पूर्णतः विफल हुई। आप देखेंगे कि यह तभी संभव है जबकि एक अणु की देब्रागली तरंगदैर्घ्य औसत अंतराअणुक दूरी से काफी कम होती है।

क्वांटम सांख्यिकी में हम दो किस्म के तंत्रों पर विचार करते हैं। ये तरंग फलन की प्रकृति पर निर्भर करते हैं: बोस-आइन्स्टाइन और फर्मी-डिरैक तंत्र। भाग 15.3 में हम एक आदर्श B.E गैस के विषय में चर्चा करेंगे। आप पढ़ेंगे कि बोस ने किस परिष्कृत रूप से कृष्णिका विकिरण के लिए सर्वमान्य प्लांक नियम व्युत्पन्न करने में सांख्यिकीय विधियों का इस्तेमाल किया। भाग 15.4 में हम एक आदर्श F.D गैस की चर्चा करेंगे। धातु में मुक्त इलेक्ट्रॉन ऐसे तंत्र का उत्तम उदाहरण हैं। यहां हम F.D सांख्यिकी पर आधारित धातुओं की ऊष्मा-धारिता के लिए सोमरफैल्ड सिद्धांत का विवरण देंगे। यह देखा गया है कि जहां F.D तंत्र परम शून्य तापमान पर भी सक्रिय रहता है, B.E तंत्र-द्रव हिलियम-लगभग 2.18 K पर एक अदभुत प्रभाव-बोस-आइन्स्टाइन संघनन (Bose Einstein condensation) - दर्शाता है। आप महसूस करेंगे कि क्वांटम सांख्यिकी से किस प्रकार इन सभी परिघटनाओं की सहज व्याख्या की सकती है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत की कमियाँ बता सकेंगे
- बोस-आइन्स्टाइन और फर्मी-डिरैक बंटन फलन के व्यंजक प्राप्त कर सकेंगे
- बोस-आइन्स्टाइन सांख्यिकी द्वारा फोटॉन समुच्चय के व्यवहार की व्याख्या कर सकेंगे
- निम्न तापमानों पर द्रव हिलियम के व्यवहार की व्याख्या कर सकेंगे
- परम बिंदु ऊर्जा परिकलित कर सकेंगे, तथा
- इलेक्ट्रॉन ऊष्माधारिता की तापमान निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे।

15.2 क्वान्टम सांख्यिकी की ओर

चिरसम्मत भौतिकी में हम गैसीय अणु (परमाणु) के स्थिति और संवेग निर्देशांकों के युगपत् मान अति परिशुद्धता से ज्ञात कर सकते हैं। इसके लिए हमें केवल गतिमान कण के प्रक्षेप पथ (trajectory) का अनुसरण करना पड़ता है। इसका अर्थ यह है कि ये कण विभेद्य (distinguishable) हैं और इन्हें चिन्हित किया जा सकता है। पर, यह सही नहीं है। आपको याद होगा कि अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार अपरिमित परिशुद्धता से कण की स्थिति (q) और संवेग (p) का युगपत् निर्धारण नहीं किया जा सकता। यदि q और p के मापों में क्रमशः अनिश्चितताएं Δq और Δp हों, तो हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (15.1)$$

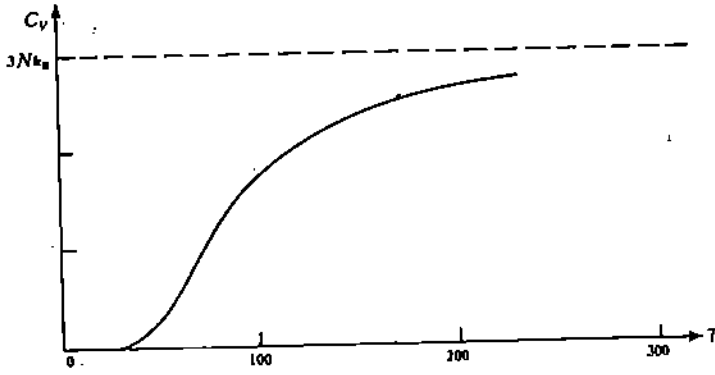
जहाँ $h (= 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})$ प्लांक नियतांक है। कहने का अर्थ यह है कि गुणफल $\Delta q \Delta p$ का मान $h/2\pi$ से कम नहीं हो सकता। यानि कण के प्रक्षेप पथ के बारे में कुछ कहने का कोई विशेष महत्त्व नहीं है। और फिर कणों को चिन्हित करने का कार्य तो लगभग असंभव है। अतः सर्वसम कणों के समुच्चय के व्यवहार का सांख्यिकीय अध्ययन करते हुए हमें इसे अविभेद्य कणों (indistinguishable particles) के संग्रह की तरह लेना चाहिए। यहाँ यह बता देना आवश्यक है कि हालांकि हाइजेनबर्ग ने इस सुप्रसिद्ध नियम का उल्लेख सन् 1924 में किया, परंतु चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत इतना निष्प्रभावित हो चुका था कि इसकी क्षमता के विषय में संदेह सन् 1900 से ही होने लगे। लॉर्ड केल्विन प्रायः चिर-प्रतिष्ठित भौतिकी के क्षितिज पर मंडराने वाले दो काले बादलों-ठोस पदार्थों की ऊष्माधारिता और कृष्णिका विकरण - के विषय में बात करते थे। इस तथ्य ने चिरप्रतिष्ठित भौतिकी की नींव हिला दी। अब आप इनके बारे में कुछ विस्तार से जानकारी प्राप्त करने के लिए उत्सुक होंगे। निम्नलिखित अनुच्छेदों में इन दो पहलुओं पर चर्चा की गई है।

ठोसों की ऊष्माधारिता

आप अपने विद्यालय भौतिकी पाठ्यक्रम में पढ़ चुके हैं कि ठोस पदार्थों में परमाणु स्वतंत्र सरल आवर्त दोलकों की तरह व्यवहार करते हैं और इनकी समनवित ऊर्जा $3 N_A k_B T$ होती है, जहाँ N_A आवोगाद्रो संख्या है। अतः हर पदार्थ के लिए अचर आयतन ऊष्माधारिता $3R$ होती है :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R = 24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (15.2)$$

यह सुप्रसिद्ध ड्यूलां-पेती नियम है। यह परिणाम ऊष्मा-धारिता के तापमान विचरण के प्रायोगिक प्रेक्षणों से मेल नहीं खाता। निम्न तापमानों पर तो इस नियम से प्रेक्षित विचलन बहुत अधिक है, जैसा कि चित्र 15.1 में दिखाया गया है। जैसे-जैसे T का मान कुछ तापमान से कम होता है, C_V में भी कमी आने लगती है। यहाँ तक कि परम शून्य पर इसका मान शून्य हो जाता है।



चित्र 15.1: अक्षर आयतन पर दोस पदार्थ की ऊष्माधारिता का तापमान विचरण

आइन्स्टाइन ने प्लांक की ऊर्जा क्वांटमीकरण संकल्पना के आधार पर इसकी गुणात्मक सैद्धांतिक व्याख्या की। आप इस विषय में आधुनिक भौतिकी के PHE-11 पाठ्यक्रम में विस्तार से पढ़ेंगे। आइन्स्टाइन की सफलता का प्रमुख कारण उसके द्वारा ऊर्जा समविभाजन नियम को अस्वीकार करना था। चिर-प्रतिष्ठित दोलक की माध्य ऊर्जा $k_B T$ होती है, जबकि क्वांटम यांत्रिकी के आधार पर इसका मान निम्नलिखित व्यंजक द्वारा परिकलित किया जाता है :

$$\bar{\epsilon} = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega/k_B T} - 1} \right] h\omega \quad (15.3)$$

जहाँ $h = h/2\pi$

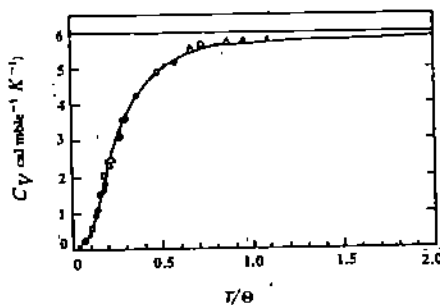
आइन्स्टाइन आवृत्ति ω_E से कंपन कर रहे N_A दोलकों वाले तंत्र के लिए आंतरिक ऊर्जा

$$U = 3 N_A h \omega_E \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega_E/k_B T} - 1} \right] \quad (14.4)$$

अतः

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3 N_A h \omega_E e^{h\omega_E/k_B T}}{[e^{h\omega_E/k_B T} - 1]^2} \left(\frac{h \omega_E}{k_B T^2} \right) \\ &= \frac{3 R \left(\frac{h \omega_E}{k_B T} \right)^2 e^{h\omega_E/k_B T}}{[e^{h\omega_E/k_B T} - 1]^2} \\ &= \frac{3 R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\theta_E/T}}{[e^{\theta_E/T} - 1]^2} \quad (15.5) \end{aligned}$$

जहाँ $\theta_E = h \omega_E / k_B$ आइन्स्टाइन तापमान है। तांबे के लिए इस समीकरण का आरेख चित्र 15.2 में दिखाया गया है। आप देखेंगे कि यह व्यंजक प्रेक्षित वक्र की गुणात्मक व्याख्या तो करता है लेकिन परम शून्य के निकट यथातथ व्याख्या नहीं कर पाता।



चित्र 15.2: तांबे के लिए समीकरण (15.5) का आरेख

डेबाई ने आइन्स्टाइन सिद्धांत को परिशोधित कर प्रेक्षित परिणामों की संतोषजनक व्याख्या की।

धातुओं की ऊष्माधारिता भी चिरप्रतिष्ठित भौतिकीविदों के लिए एक चुनौती बनी। आप जानते हैं कि प्रत्येक धातु में मुक्त इलेक्ट्रॉन होते हैं। यदि हम यह मान लें कि ये इलेक्ट्रॉन एक-परमाणुक गैस की तरह व्यवहार करते हैं तो C_v में इनका योगदान $\frac{3}{2}R$ होना चाहिए। अतः धातु की ऊष्माधारिता $3R + \frac{3}{2}R$ होनी चाहिए। लेकिन प्रयोगों से हमें ज्ञात होता है कि धातु भी इन्सुलेटर की भांति ड्यूलॉ-पेती नियम का अनुपालन करते हैं। इससे यह प्रश्न उठता है: तापीय प्रक्रमों में इलेक्ट्रॉन योगदान क्यों नहीं देते? वास्तविकता तो यह है कि हमें इस समस्या का विश्लेषण चिरप्रतिष्ठित तर्कों द्वारा नहीं करना चाहिए क्योंकि इलेक्ट्रॉन फर्मी-डिरैक सांख्यिकी का अनुपालन करते हैं। इसकी संतोषजनक व्याख्या जर्मन भौतिकीविद सोमरफैल्ड ने 1928 में क्वांटम सांख्यिकी के आधार पर की।

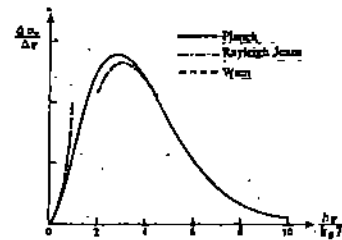
कृष्णिका विकिरण समस्या

अब हम कृष्णिका विकिरण, जो एक सामान्य परिघटना है, पर विचार करेंगे। भौतिकी में इसका अद्वितीय स्थान है क्योंकि इसके कारण ही क्वांटम सिद्धांत का जन्म हुआ। आप जानते हैं कि जब किसी पिंड को गर्म किया जाता है तो वह (अपनी सतह से) सभी दिशाओं में अनेक आवृत्तियों (frequencies) की विद्युत्-चुंबकीय तरंग उत्सर्जित (emit) करता है। 0 से ∞ तक विकिरित आवृत्तियों का स्पेक्ट्रम एक आवृत्ति पर उच्चिष्ठ दर्शाता है जो पिंड के परम तापमान के समानुपाती है। मान लीजिए कि इस प्रकार प्राप्त तापीय विकिरण एक ऐसी खोखली गुहा (hollow cavity) में आविष्ट है जिसकी दीवारें (एक नियत तापमान पर) विकिरण के प्रति अपारदर्शी हैं। अतः गुहा में विकिरण का स्पेक्ट्रमी वितरण (spectral distribution) कृष्णिका विकिरण जैसा है। दूसरे शब्दों में, विभिन्न तरंगदैर्घ्यों में ऊर्जा वितरण तापमान का एक फलन है और गुहा के आकार-प्रकार पर आश्रित नहीं होता (चित्र 15.3 क). गुहा की किसी एक दीवार में एक छोटे छिद्र से निकलने वाले विकिरण का अध्ययन हम प्रायोगिक रूप से कर सकते हैं। 1895-1900 की अवधि में अनेक शोधकर्ताओं ने ऐसे प्रयोग किए। इस संबंध में हम यहां रूबेनस और कर्लबाम का विशेष उल्लेख करना चाहेंगे। इनके प्रयोगों से प्राप्त परिणामों ने यह सत्यापित कर दिया कि चिरप्रतिष्ठित सिद्धांतों से प्रायोगिक वक्र प्राप्त नहीं किए जा सकते।

मान लीजिए कि $u_\nu d\nu$ आवृत्ति ν और $\nu + d\nu$ के बीच ऊर्जा घनत्व (ऊर्जा प्रति एकक आयतन) है। चित्र 15.3 (ख) में दो अलग-अलग तापमानों पर u_ν के प्रेक्षित वक्र दिखाए गए हैं।



(क)



(ख)

चित्र 15.3: (क) एक अवन में विद्युत्-चुंबकीय विकिरण फोटॉन गैस के समतुल्य है जो अवन की दीवारों से साम्यावस्था में है (ख) कृष्णिका विकिरण में ऊर्जा का स्पेक्ट्रमी वितरण

लार्ड रैले ने चिरप्रतिष्ठित भौतिकी की अभिधारणाओं के आधार पर इस समस्या का अध्ययन किया और $u_\nu d\nu$ का व्यंजक प्राप्त किया। जीन्स ने उसके सूत्र में संख्यात्मक त्रुटि (numerical error) का पता लगाया। इस तथाकथित रैले-जीन्स नियम को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है :

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\epsilon} d\nu \quad (15.6a)$$

जहां $\bar{\epsilon}$ दोलक की माध्य ऊर्जा है। लार्ड रैले और सर जेम्स जीन्स ने ऊर्जा समविभाजन नियम से प्राप्त परिणाम $\bar{\epsilon} = k_B T$ इस्तेमाल किया। इस प्रकार हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu \quad (15.6b)$$

ν के लघु मानों के लिए यह प्रायोगिक वक्र को भली-भांति निरूपित करता है। लेकिन $\nu \rightarrow \infty$ के लिए समीकरण (15.6b) की प्रागुक्ति यह है कि संपूर्ण घनत्व अनंत होना चाहिए :

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \infty \quad (15.7)$$

इस अभौतिक स्थिति को एरनेफेस्ट ने पराबैंगनी प्रलय (ultraviolet catastrophe) कहा।

वीन ने कृष्णिका विकिरण स्पेक्ट्रम का ऊष्मागतिक विश्लेषण किया और यह दर्शाया कि u_ν का व्यंजक निम्न रूप का होना चाहिए :

$$u_\nu = \nu^3 F(\nu/T) \quad (15.8)$$

आप आसानी से सत्यापित कर सकते हैं कि इससे u का परिमित मान प्राप्त होता है जो स्टेफ़ॉन नियम के अनुसार T^{-4} के अनुरूप विचरित (vary) होता है। और, जिस आवृत्ति पर u_ν अधिकतम है वह T के अनुलोमानुपाती (directly proportional) है।

बोध प्रश्न 1

फलन $F(\nu/T) = e^{-c_2/\nu T}$, जहां c_2 एक अचर है, लेकर समीकरण (15.8) से u का मान परिकलित कीजिए।

ν के लघु मानों के लिए वीन नियम मान्य नहीं है। इसका अर्थ यह है कि चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत में कोई बुनियादी कमी अवश्य है। चित्र 15.3 देखकर आपको स्पष्ट हो जाएगा कि चिर-प्रतिष्ठित सिद्धांत दो-स्ट्रूनों की तरह है जिनके बीच स्पेक्ट्रम के दो सिरे असंयुक्त रहते हैं।

इस स्थिति में मैक्स प्लांक ने एक महत्त्वपूर्ण विचार रखा। उसके अनुसार ऊर्जा असंतत चर है, संतत नहीं। वास्तव में ऊर्जा क्वांटित (quantised) है। कहने का अर्थ यह है कि ऊर्जा का उत्सर्जन (emission) और अवशोषण (absorption) $h\nu$ के पूर्णांकी गुणांक (integral multiples) के पदों में होता है। $h\nu$ को क्वांटम कहते हैं जहां h प्लांक नियतांक है और ν आवृत्ति है। इसका अर्थ यह है कि प्रत्येक दोलक की ऊर्जा असंतत होती है: $0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ अर्थात्

$$\epsilon_n = n h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (15.9a)$$

तापमान T पर ऊर्जा ϵ वाले दोलकों की संख्या परिकलित करने के लिए प्लांक ने बोल्ट्समान सांख्यिकी का उपयोग किया :

$$N_n \propto e^{-\epsilon_n/k_B T} \quad (15.9b)$$

अतः दोलकों की माध्य ऊर्जा

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_n N_n \epsilon_n}{\sum_n N_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h\nu e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}} \quad (15.10)$$

आप इन संकलनों को हल करने पर देखेंगे कि

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (15.11)$$

बोध प्रश्न 2

समीकरण (15.11) को सत्यापित कीजिए।

समीकरण (15.6a) और (15.11) को संयोजित करने पर हमें निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (15.12)$$

कृष्णिका विकिरण का यह प्लांक नियम है। उसने इसकी घोषणा 14 दिसंबर, 1900 को जर्मन भौतिक सोसाइटी के समक्ष की। यह चित्र 15.3 के प्रायोगिक वक्रों का सहज चित्रोत्पादन करने में सक्षम है। हम इस नियम के महत्त्वपूर्ण पहलुओं पर भाग 15.3 में चर्चा करेंगे।

विकिरण के अपने नियम की सफलता के बावजूद प्लांक अपनी क्वांटम परिकल्पना को लेकर काफी परेशान रहा। उसे इसके वास्तविक महत्त्व को समझने में काफी समय लगा क्योंकि चिरप्रतिष्ठित भौतिकी में इसका प्रतिभाग नहीं था। इस बारे में प्लांक सिद्धांत के साथ अपने सिद्धांत की तुलना करते हुए जीन्स की टिप्पणी रोचक है :

वास्तव में दोनों विधियां सांख्यिकीय यांत्रिकी की विधियां हैं जिनमें ऊर्जा समविभाजन प्रमेय का उपयोग किया गया है, पर मैं इस विधि को प्लांक से भी आगे ले गया हूँ, क्योंकि प्लांक ने $h = 0$ नहीं रखा है। ... और हाँ मैं, इस बात से भली-भांति परिचित हूँ कि यदि h को शून्यतर ले लिया जाए तो प्लांक नियम प्रायोगिक प्रेक्षणों से समविन्यासी है।

गिब्स विरोधाभास के समाधान से हम इन निष्कर्ष पर पहुंचे कि चिरप्रतिष्ठित कणों को अविभेद्य मानना चाहिए। अनिश्चितता नियम से बोध होता है कि कण के प्रक्षेप पथ की संकल्पना अर्थहीन है। अतः कणों को लेबलित नहीं किया जा सकता। इस संकल्पना के विस्तृत परिणामों को पूरी तरह से समझने के लिए हमें क्वांटम यांत्रिकी के नियमों की परिपूर्ण समझ होनी चाहिए। इन्हें आप आधुनिक भौतिकी के PHE-11 विषय के पाठ्यक्रम में पढ़ेंगे। फिलहाल केवल यह जान लेना काफी है कि :

(क) स्थिति निर्देशांक q और संवेग p का युगपत् निर्धारण अनंत परिशुद्धता से नहीं किया जा सकता। वास्तव में इन राशियों में अनिश्चितताएं Δp और Δq के लिए प्रतिबंध $\Delta p \Delta q = h$ मान्य होता है। अतः प्रावस्था समष्टि (phase space) से सेल (cell) के आयतन का मान स्वेच्छतः लघु नहीं हो सकता। वास्तव में, हम सेल (कोष्ठिका) का लघुतम आयतन h^3 लेते हैं। प्रावस्था समष्टि का और सूक्ष्मतर उपविभाजन (finer subdivision) नहीं किया जा सकता।

(ख) प्लांक परिकल्पना के अनुसार ऊर्जा क्वांटित होती है; इसे आप संतत चर नहीं मान सकते। इसका मान सदैव असंतत है। इसका एक महत्त्वपूर्ण फल यह है कि हमें सभी समाकलों को संकलनों से प्रतिस्थापित करना पड़ता है। इसे विवर्तन प्रभाव (diffraction effect) कहते हैं। हां, यह बात अलग है कि अनेक स्थितियों में संकलनों का परिकलन करने के लिए उपयुक्त समाकलों का इस्तेमाल करते हैं। इस इकाई में इस तकनीकी के कुछ उदाहरण हमारे समक्ष आएंगे।

(ग) क्वांटम सांख्यिकी का आधारभूत गुणधर्म कणों की अविभेद्यता है। दूसरे शब्दों में, कणों के क्रमचय (permutation) से भिन्न अवस्था प्राप्त नहीं होती और इसलिए इसकी गिनती इस रूप में नहीं की जानी चाहिए। इसके दूरगामी एवं गंभीर परिणाम हैं। सभी मूल कणों को उनकी स्पिन के आधार पर केवल दो वर्गों में बांटा जा सकता है। आप अपनी पिछली कक्षाओं के विज्ञान पाठ्यक्रम में पढ़ चुके हैं कि स्पिन मूल कण का नैज कोणीय संवेग (intrinsic angular momentum) है जो h के पदों में क्वांटित होता है। पूर्णांकी स्पिन $(0, h, 2h, \dots)$ वाले कण बोस-आइन्स्टाइन सांख्यिकी का अनुपालन करते हैं और इन्हें बोसॉन (boson) कहते हैं। यह फोटॉन, पाइआन, ${}^4\text{He}$ आदि के लिए मान्य है। किसी भी दी हुई क्वांटम अवस्था में पाए जाने वाले बोसॉनों की संख्या पर कोई प्रतिबंध नहीं होता: **बोसॉन संगति पसंद हैं।**

अर्ध पूर्णकी स्पिन (half integral spin) $\frac{h}{2}, \frac{3h}{2}, \dots$ वाले कणों को फर्मिऑन (fermions)

कहा जाता है और ये फर्मी-डिरैक सांख्यिकी का अनुपालन करते हैं। इलेक्ट्रॉन, प्रोट्रॉन, न्यूट्रॉन, म्यूऑन आदि कण इसी वर्ग में आते हैं। किसी कांटम अवस्था में फर्मिऑनों की संख्या का निर्धारण पाउली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार किया जाता है। उदाहरण के लिए, किसी भी कांटम अवस्था में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते। आवर्त सारणी में वर्गीकृत तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में आप इस सिद्धांत की अनुषंगतियों (implications) से अच्छी तरह परिचित हैं: फर्मिऑन एक दूसरे से दूर रहना चाहते हैं।

पाउली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार चारों अभिन्न कांटम संख्याओं वाले कोई भी दो कण एक ही कांटम अवस्था में नहीं रह सकते।

ये लक्षण सममिति प्रभाव (symmetry effect) हैं। आप अपने तृतीय स्तर पाठ्यक्रम में पढ़ेंगे कि बोसॉन और फर्मिऑन क्रमशः सममित तरंग फलन (जो कणों का क्रमचय करने पर भी परिवर्तित नहीं होता) और असममित तरंग फलन (जिनके क्रमचय करने पर चिन्ह में परिवर्तन आ जाता है) द्वारा अभिलक्षित होते हैं। (सीमा $h \rightarrow 0$ को प्रायः चिरप्रतिष्ठित सीमा कहा जाता है।)

अब निम्नलिखित बोध प्रश्न हल कीजिए और अपनी समझ की स्वयं जांच कीजिए।

बोध प्रश्न 3

^3He और ^4He हिलियम के दो आइसोटोप हैं। इन्हें फर्मिऑन और बोसॉन की तरह वर्गीकृत कीजिए। अपने निष्कर्ष की पुष्टि भी करें।

अविभेद्यता के परिणामों को समझने के लिए आइए निम्नलिखित उदाहरण पर विचार करें।

दो कणों (A और B) और तीन कांटम अवस्थाओं ($i = 1, 2, 3$) वाले एक तंत्र की कल्पना कीजिए। चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी के अनुसार इन्हें नौ विधियों से बंटाया जा सकता है :

बंटन \ अवस्थाएं	1	2	3
1	AB	-	-
2	-	AB	-
3	-	-	AB
4	A	B	-
5	B	A	-
6	A	-	B
7	B	-	A
8	-	A	B
9	-	B	A

अर्थात् यहां 3^2 संभावनाएं हैं। अतः हम सहज सिद्ध कर सकते हैं कि यदि किसी तंत्र में N_i कण हों और g_i अवस्थाओं में बंटाया करना हो, तो विधियों की कुल संख्या $g_i^{N_i}$ होती है।

कांटम सांख्यिकी में हम A और B में भेद नहीं कर सकते। लेकिन हाँ, B.E बंटन में एक ही अवस्था में पाए जाने वाले कणों की संख्या पर कोई प्रतिबंध नहीं होता। अतः केवल छः संभावनाएं हो सकती हैं :

बंटन \ अवस्थाएं	1	2	3
1	AA	-	-
2	-	AA	-
3	-	-	AA
4	A	A	-
5	A	-	A
6	-	A	A

पहले हम बोस-आइन्स्टाइन बंटन नियम की व्युत्पत्ति करेंगे। हम सिद्ध करेंगे कि यह प्लांक नियम की व्युत्पत्ति का मार्ग प्रशस्त करता है। वास्तविकता तो यह है कि जब प्लांक अपने परिणामों के भौतिक आधार के प्रति आश्वस्त नहीं था तब बोस ने कांटम सांख्यिकी के आधार पर ऐसे तंत्र के लिए सही विधि प्रस्तुत की। आइन्स्टाइन ने इन तर्कों को बोसॉन पदार्थ कणों के लिए प्रयुक्त किया। वह इस निष्कर्ष पर पहुंचा कि बोस-आइन्स्टाइन गैस की प्रवृत्ति व्यवस्थित अवस्था की ओर अग्रसर होने की है। इस परिघटना को बोस-आइन्स्टाइन संघनन (Bose-Einstein condensation) कहते हैं तथा इसका उपयोग एफ. लंडन ने द्रव ^4He द्वारा प्रदर्शित अतितरलता (superfluidity) की व्याख्या करने के लिए किया।

15.3.1 बोस-आइन्स्टाइन बंटन फलन

अनोन्यक्रियाहीन बोसॉनों के ऐसे तंत्र की कल्पना कीजिए जो आयतन V घेरता है और आंतरिक ऊर्जा U है। यदि V का मान बृहत् हो तो तंत्र के ऊर्जा स्तरों के बीच अंतर बहुत कम होता है। अतः ऊर्जा स्तरों को समूहों में बांट सकते हैं, जिन्हें ऊर्जा सेल (energy cells) कह सकते हैं। इसे चित्र 15.5 में सुव्यवस्थित रूप में दिखाया गया है।

व्यापक दृष्टि से हम कल्पना करते हैं कि i वें सेल में स्तरों की संख्या $g_i > 1$ । यहां भी हम i वें सेल में स्तरों की ऊर्जा को ϵ_i मान सकते हैं, क्योंकि ये एक दूसरे के काफी निकट हैं। मान लीजिए कि N_i कणों को i वें सेल के g_i ऊर्जा स्तरों में बँटित करने की विधियों की संख्या Ω_i है। यह संख्या हमें समीकरण (15.13) से ज्ञात है :

$$\Omega_i = \binom{N_i + g_i - 1}{N_i} = \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (15.14)$$

यदि हम $W(N_i)$ या $W(\{N_i\})$ द्वारा i वें सेल के N_i कणों को i वें सेल में g_i ऊर्जा स्तरों में बँटित करने की विधियों की संख्या को प्रकट करें तो

$$W(\{N_i\}) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (15.15)$$

हमें निम्नलिखित प्रतिबंधों के अधीन W का उच्चिष्ठ ज्ञात करना है :

$$\sum_i N_i = N \quad (15.16a)$$

तथा

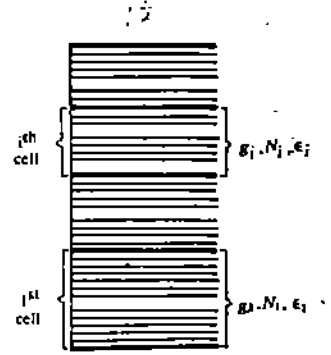
$$\sum_i N_i \epsilon_i = N \quad (15.16b)$$

समीकरण (15.15) का लघुगुणक लेने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\ln W = \sum_i [\ln (g_i + N_i - 1)! - \ln (g_i - 1)! - \ln N_i!]$$

स्टर्लिंग सूत्र का उपयोग करने पर देखेंगे कि

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i [(g_i + N_i - 1) \ln (g_i + N_i - 1) - (g_i + N_i - 1) \\ &\quad - (g_i - 1) \ln (g_i - 1) + (g_i - 1) - N_i \ln N_i + N_i] \\ &= \sum_i [(g_i + N_i - 1) \ln (g_i + N_i - 1) - (g_i - 1) \ln (g_i - 1) - N_i \ln N_i] \\ &= \sum_i [(g_i + N_i) \ln (g_i + N_i) - g_i \ln g_i - N_i \ln N_i] \quad (15.17) \end{aligned}$$



चित्र 15.5 सेलों में कोष्ठकित तंत्र के ऊर्जा

क्योंकि $N_i, g_i \gg 1$.

अधिकतम प्रायिकता (maximum probability) के प्रतिबंध को हम निम्न रूप में लिखते हैं :

$$\delta \ln W = 0$$

इसे समीकरण (15.17) के साथ संयोजित करने पर यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\delta \ln W = \sum_i \left[(g_i + N_i) \frac{1}{(g_i + N_i)} \delta N_i + \ln (g_i + N_i) \delta N_i - \delta N_i - \delta N_i \ln N_i \right] = 0$$

या

$$\sum_i \left[\ln (g_i + N_i) - \ln N_i \right] \delta N_i = 0 \quad (15.18)$$

क्योंकि N और U के मान स्थिर हैं, समीकरण (15.16a) और (15.16b) से हम देखते हैं कि

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0 \quad (15.19a)$$

और

$$\delta U = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (15.19b)$$

समीकरण (15.19a) को α और समीकरण (15.19b) को $-\beta$ से गुणा करके समीकरण (15.18) में जोड़ने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$\sum_i \left[\ln (g_i + N_i) - \ln N_i + \alpha - \beta \epsilon_i \right] \delta N_i = 0 \quad (15.20)$$

क्योंकि δN_i स्वेच्छ (arbitrary) हैं, इसलिए समीकरण (15.20) का प्रत्येक पद शून्य होना चाहिए। अतः

$$\ln \left(\frac{g_i + N_i}{N_i} \right) = -\alpha + \beta \epsilon_i$$

या

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (15.21)$$

पहले की तरह, यहां भी हम $e^{-\alpha}$ को $1/A$ रखते हैं। ऐसा करने पर समीकरण (15.21) यह रूप ले लेता है :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{A^{-1} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (15.22)$$

समीकरण (15.21) को एक अन्य रूप में लिखने के लिए हम प्राचल (parameter) z , जिसे फ्यूगेसिटी (fugacity) कहते हैं, परिभाषित करते हैं :

$$z = e^{-\alpha} = e^{-\beta \mu} \quad (15.23)$$

जहां μ रासायनिक विभव (chemical potential) है। अतः समीकरण (15.22) को हम निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (15.24)$$

यदि ऊर्जा को संतत चर मान लिया जाए तो ϵ ऊर्जा वाले कणों की संख्या

$$\frac{N(\epsilon)}{g(\epsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \frac{1}{A^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (15.25)$$

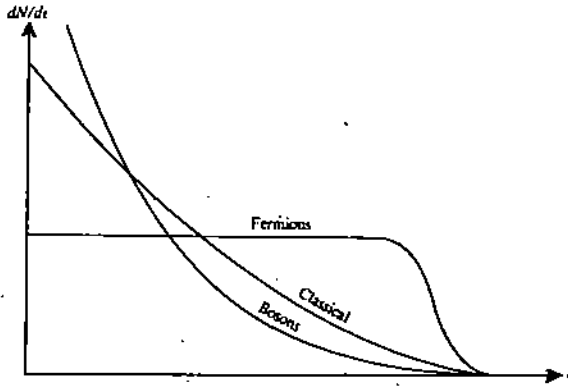
यह बोस-आइन्स्टाइन बंटन है। अब प्रश्न यह उठता है कि यह बंटन मैक्सवेल-बोल्त्समान या फर्मी-डिरैक बंटन से भिन्न क्यों है? इस प्रश्न का उत्तर जानने के लिए आप नीचे दिया गया SAQ हल करें।

बोध प्रश्न 4

(क) चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी में, N_i कणों को g_i अवस्थाओं में बंटित करने की विधियों की संख्या $g_i^{N_i}$ है। इसे $N!$ से भाग देकर मैक्सवेल-बोल्त्समान बंटन प्राप्त कीजिए।

(ख) N_i फर्मीऑनों को $g_i (> N_i)$ सेलों में बंटित करने की विधियों की संख्या ज्ञात कीजिए।

समीकरण (15.25) का आरेख चित्र 15.6 में दिखाया गया है



चित्र 15.6: B.E., F.D और M.B बंटनों की तुलना : प्रत्येक तंत्र को एक ही तापमान पर रखा गया है और इनमें कणों की संख्या समान है

तुलना के लिए M.B और F.D बंटन फलन भी दिखाए हुए हैं। आप देखेंगे हैं बोसों का बंटन निम्न ऊर्जा अवस्थाओं की ओर है। इसका कारण यह है कि बोसों निम्न ऊर्जा बहु-गृहित अवस्थाओं (low level multiply occupied states) की ओर अधिक अग्रसर होते हैं। इसके विपरीत, फर्मीऑन उच्च ऊर्जा अवस्थाओं में जाते हैं। एक अन्य महत्वपूर्ण तथ्य यह है कि $T = 0$ ($\beta = \infty$) पर बोस आइन्स्टाइन फलन के सार्थक बने रहने के लिए यह आवश्यक है कि A का मान एक से कम ही रहे।

अब हम कृष्णिका विकिरण के लिए प्लांक नियम प्राप्त करने की सांख्यिकीय विधि की चर्चा करेंगे।

15.3.2 प्लांक नियम की बोस व्युत्पत्ति

भारतीय भौतिकीविद एस.एन. बोस ने 1924 में प्लांक नियम की एक अति परिष्कृत व्युत्पत्ति प्रस्तुत की। इस शोध कार्य को उसने आइन्स्टाइन के पास भेजा। उसने इसकी सार्थकता को समझा और इसे जर्मन भाषा में अनुवादित कर प्रकाशित कराया। इसमें हम तापमान T पर आयतन V की गुहा में निहित विद्युत-चुंबकीय विकिरण के साम्य गुणधर्मों की चर्चा करते हैं। अपने स्कूल के भौतिकी पाठ्यक्रम से आपको याद होगा कि विभिन्न आवृत्तियों में ऊर्जा का बंटन पात्र की दीवारों की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता; यह केवल T और V का फलन है। अब हम इस फलन का रूप जानना चाहेंगे। क्वांटम यांत्रिक दृष्टिकोण से, गुहा में निहित विकिरण को प्रकाश की चाल से यादृच्छयतः गतिमान विभिन्न आवृत्तियों वाले फोटॉनों का संग्रह माना जा सकता है। एक ही आवृत्ति वाले फोटॉन अविभेद्य होते हैं। यह अनोन्यक्रियाहीन अविभेद्य कणों वाले तंत्र का सटीक उदाहरण है।

ν आवृत्ति के फोटॉन की ऊर्जा $h\nu$ होती है। हम फोटॉन को शून्य द्रव्यमान और स्पिन h वाला कण मानते हैं। प्रत्येक फोटॉन के दो ध्रुवण (polarization) होते हैं, ये दोनों अनुप्रस्थ विघाएं (transverse modes) हैं और इनकी कोई अनुदैर्घ्य (longitudinal) विघा नहीं होती। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि संचरण सदिश (propagation vector) और ध्रुवण सदिश, जो फोटॉन के सहचरी वैद्युत्

क्षेत्र के ध्रुवण की दिशा का बोध कराता है, एक दूसरे पर अभिलंब होते हैं। यह वैद्युत् क्षेत्र की अनुप्रस्थता ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$) का परिणाम है।

आप इस बात से सहमत होंगे कि परमाणु फोटॉन उत्सर्जन (emit) या अवशोषण (absorb) कर सकते हैं और इनकी कुल संख्या अचर नहीं रहती। दूसरे शब्दों में, हम यह कह सकते हैं कि फोटॉनों के लिए केवल एक व्यवरोध $U =$ अचर मान्य है। इसका अर्थ यह है कि समीकरण (15.25) में हमें केवल एक लग्रांज गुणक β की आवश्यकता होगी और $\alpha = 0$ या $A = 1$ । अतः समीकरण (15.25) निम्न परिष्कृत रूप ले लेता है :

$$\frac{N_v}{g_v} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (15.26)$$

मान लीजिए कि ν और $\nu + d\nu$ के बीच क्वांटम अवस्थाओं की संख्या $g_\nu d\nu$ है। क्वांटम यांत्रिकी के सिद्धांतों द्वारा हम इसके लिए व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं। लेकिन यहां हम एक सरल तर्क देकर परिणाम प्राप्त करेंगे।

आइए पहले हम p और $p + dp$ के बीच क्वांटम अवस्थाओं की संख्या $g_p dp$ परिकल्पित करें। आयतन V वाले बॉक्स में p और $p + dp$ के बीच संवेग वाले कणों द्वारा घेरी प्रावस्था समष्टि का आयतन $V d^3 p$ है। क्योंकि $d^3 p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$, θ और ϕ पर समाकलन करने पर 4π प्राप्त होता है तथा प्रत्येक सेल का आयतन h^3 होता है। इसलिए हम देखते हैं कि

$$g_p dp = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} V \quad (15.27)$$

दे-ब्रागली संबंध से हम जानते हैं कि

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$$

और

$$p^2 dp = \left(\frac{h}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu$$

इस परिणाम को समीकरण (15.27) में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$g_\nu d\nu = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

क्योंकि फोटॉन के दो ध्रुवण होते हैं, इसलिए $g_\nu d\nu$ का अभीष्ट व्यंजक निम्न रूप का है:

$$g_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

तथा

$$N_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (15.28)$$

अब मान लीजिए कि $E_\nu d\nu$ आवृत्ति परिसर ν और $\nu + d\nu$ में ऊर्जा का मान है। समीकरण (15.26) और (15.28) को संयोजित करने पर आप देखेंगे कि

$$E_\nu d\nu = N_\nu h\nu d\nu = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

हम प्रायः कुल ऊर्जा की बजाय घनत्व (energy density) के बारे में बात करते हैं। क्या आप बता सकते हैं कि इसका क्या कारण है? इसका कारण यह है कि फोटॉनों की कुल ऊर्जा तो अवन के आकार पर निर्भर करती है लेकिन ऊर्जा घनत्व इस पर निर्भर नहीं करता। यदि यह मान लें कि u_ν ऊर्जा घनत्व है, तो हम प्लांक नियम का व्यंजक लिख सकते हैं:

$$u_\nu d\nu = \frac{E_\nu d\nu}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (15.29)$$

यहां ध्यान देने योग्य बात यह है कि प्लांक ने यह सूत्र चिरप्रतिष्ठित विद्युत्-चुंबकीय सिद्धांत और क्वांटम परिकल्पना के संयोजन से प्राप्त किया। इसके विपरीत, बोस ने विकिरण को ऐसे अविभेद्य

कणों का तंत्र माना जिनके गुणधर्म प्रकाश के कणों के सर्वसम हैं - जिन्हें हम फोटॉन कहते हैं। इसके बाद किए गए शोध कार्य से आइन्स्टाइन ने उदीप्त उत्सर्जन (stimulated emission) की संकल्पना प्रस्तुत की। इसके आधार पर मेसर और लेसर युक्तियों का विकास हुआ। आज इनका अनुप्रयोग आयुर्विज्ञान (medicine), संलयन रिएक्टर (fusion reactor) में ऊर्जा उत्पादन, उद्योग और सैनिक अनुप्रयोगों में होता है। प्लांक नियम के सीमांत रूपों की चर्चा करने से पहले आपको इसे अन्य समतुल्य निरूपणों में व्यक्त करना ज्ञात होना चाहिए। इसके लिए आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करें।

बोध प्रश्न 5

समीकरण (15.29) को ऊर्जा के पदों में लिखिए। एक पात्र में फोटॉनों की औसत संख्या परिकलित करने के लिए परिणामी व्यंजक को समाकलित कीजिए।

सीमांत रूप

आए अब हम प्लांक नियम के सीमांत रूपों पर विचार करें। इसके लिए हम देखते हैं कि लघु आवृत्तियों (बड़ी तरंगदैर्घ्यों) पर यदि $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ हो तो चरघातांकी चर (exponential term)

$$e^{h\nu/k_B T} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

तथा

$$e^{h\nu/k_B T} - 1 = \frac{h\nu}{k_B T}$$

इस परिणाम को समीकरण (15.29) में प्रतिस्थापित करने पर निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है :

$$u_\nu d\nu = \left(\frac{8\pi}{c^3} \right) k_B T \nu^2 d\nu \tag{15.30}$$

यह **रैले-जीन्स नियम** है।

यदि $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$ हो तो चरघातांकी पद की तुलना में एक की उपेक्षा कर सकते हैं। तब हमें यह सूत्र प्राप्त होता है :

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} d\nu \tag{15.31}$$

यह **वीन नियम** है।

प्लांक और वीन वक्रों के अंतर्गत संपूर्ण क्षेत्रफल आसानी से परिकलित किया जा सकता है। ये क्रमशः $\frac{\pi^4}{15}$ (= 6.49) और 6 हैं। आप देखेंगे कि समीकरण (15.30) से प्राप्त रैले-जीन्स वक्र के अंतर्गत क्षेत्रफल अनंत होगा। आपको याद होगा कि इसी को एरेनफेस्ट ने पराबैंगनी प्रयल की संज्ञा दी थी।

स्टेफ़ान नियतांक σ और वीन नियतांक b का भी हम h के साथ संबंध स्थापित कर सकते हैं। इसे दशानि के लिए हम गुहा के लिए ऊर्जा घनत्व u परिकलित करते हैं। समीकरण (15.29) से आप देखेंगे कि

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \tag{15.32}$$

इसे सरल करने के लिए हम

$$\frac{h\nu}{k_B T} = x$$

लेकर समाकलन चर में परिवर्तन करते हैं। इससे $\nu^3 d\nu = \left(\frac{1}{h} \right)^4 x^3 dx$ प्राप्त होता है। इस परिणाम को समीकरण (15.32) में प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$u = \frac{8\pi (k_B T)^4}{(ch)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^{x-1}} dx$$

हम इस व्यंजक के समाकल को परिशिष्ट A में बतायी गई विधि से सहज परिकलित कर सकते हैं।
इसका मान

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

है तथा इसे उपर्युक्त व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$u = \frac{8 \pi^5 (k_B T)^4}{15 (hc)^3} = a T^4 \quad (15.33)$$

जहाँ

$$a = \frac{8 \pi^5 k_B^4}{15 (hc)^3} = 7.56 \times 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

है। यदि हम सूर्य को कृष्णिका (black body) मान लें, जिसके अंतः भाग में $3 \times 10^6 \text{ K}$ अचर तापमान पर फोटॉन गैस है, तो ऊर्जा घनत्व

$$u = (7.56 \times 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-4}) \times (3 \times 10^6 \text{ K})^4 \\ = 6.1 \times 10^{10} \text{ Jm}^{-3}$$

प्राप्त होता है। सूर्य का कुल आयतन लगभग $1.4 \times 10^{27} \text{ m}^3$ है। अतः

$$E = uV = (6.1 \times 10^{10} \text{ Jm}^{-3}) \times (1.4 \times 10^{27} \text{ m}^3) \\ = 8.6 \times 10^{37} \text{ J}$$

यदि हम यह मान लें कि कृष्णिका (सूर्य) के एक छोटे छिद्र से फोटॉनों का निसरण (effusion) होता है, तो विकिरण की प्रति एकक क्षेत्रफल नेट प्रवाह दर

$$R = \frac{1}{4} uc = \frac{2 \pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} T^4 \\ = \sigma T^4 \quad (15.34)$$

जहाँ

$$\sigma = \frac{2 \pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Jm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$$

स्टेफ़ॉन-बोल्त्समान नियतांक है।

अपने स्कूल के भौतिकी पाठ्यक्रम में आपने वीन का विस्थापन नियम $\lambda_m T = b$ अवश्य पढ़ा होगा। हम प्लांक नियम से यह व्यंजक प्राप्त कर सकते हैं। अपनी संतुष्टि के लिए आप नीचे दिया गया बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 6

समीकरण (5.29) को λ के पदों में व्यक्त कीजिए। मान लीजिए कि $u_\lambda d\lambda$ का शिखर बिंदु $\lambda = \lambda_m$ है, तथा $\lambda_m T = b$ । इस तरह प्राप्त व्यंजक को अवकलित करके b का मान ज्ञात कीजिए।

अभी आपने पढ़ा कि प्लांक के विकिरण नियम में सभी चिरप्रतिष्ठित नियम समाये हुए हैं और केवल यही नियम सही है। वैसे भी अनेक शोधकर्ताओं ने इसे सत्य पाया है।

क्वांटम दृष्टिकोण से गुहा के अंदर विकिरण अनोन्यक्रियाहीन फोटॉनों की गैस है। अतः आप यह अपेक्षा कर सकते हैं कि गैसों के अणुगति सिद्धांत के सभी परिचित परिणाम मान्य होंगे। आइए इसकी परख के लिए पात्र की दीवारों पर विकिरण द्वारा लगाए गए दाब का व्यंजक प्राप्त करें।

15.3.3 विकिरण दाब और एन्ट्रॉपी

फोटॉनों के संवितरण फलन को हम इस रूप में लिख सकते हैं (समीकरण (15.25)):

$$Z_{ph} = \prod_v \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_v}} \quad (15.35)$$

अतः

$$\ln Z_{ph} = - \sum_v \ln [1 - e^{-\beta E_v}]$$

अब संकलन को समाकलन द्वारा प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\ln Z_{ph} = - \left(\frac{8 \pi}{c^3} \right) V \int_0^\infty v^2 \ln [1 - e^{-\beta h v}] dv$$

अतः हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_{ph} \\ &= \left(\frac{8 \pi k_B T}{c^3} \right) V \int_0^\infty v^2 \ln [1 - e^{-\beta h v}] dv \end{aligned}$$

इस व्यंजक को सरल करने के लिए हम

$$x = \beta h v$$

लेकर चर परिवर्तन करते हैं जिससे $v^2 dv = \frac{x^2 dx}{\beta^3 h^3}$ प्राप्त होता है। उपर्युक्त समाकल में इसे प्रतिस्थापित करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$F = \left(\frac{8 \pi k_B^4 T^4}{h^3 c^3} \right) V \int_0^\infty x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx$$

खंडशः समाकलन (integrating by parts) द्वारा हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \Gamma(4) \zeta(4) \\ &= -\frac{\pi^4}{45} \end{aligned}$$

अतः हेल्महोल्ट्स मुक्त ऊर्जा का व्यंजक निम्न रूप ले लेता है :

$$F = - \left(\frac{8 \pi^5 k_B^4}{45 h^3 c^3} \right) V = -\frac{1}{3} u V$$

और विकिरण दाब

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{8 \pi^5 k_B^4 T^4}{45 h^3 c^3} = \frac{u(T)}{3} \end{aligned} \quad (15.36)$$

फोटॉन गैस के लिए $pV = \frac{U}{3}$ क्या आपको आदर्श गैस द्वारा लगाए गए दाब के लिए इसी प्रकार

का व्यंजक याद है ? यह $\frac{2}{3} U$ है। अतः हम कह सकते हैं कि विकिरण कणों की तरह व्यवहार

करता है -इस अनुसंगति से हमें एक उपयोगी समता प्राप्त होती है। अब आप आसानी से सिद्ध कर सकते हैं कि फोटॉनों की एन्ट्रॉपी

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{32 \pi^5 k_B^4}{45 h^3 c^3} \right) V T^3 \end{aligned} \quad (15.37)$$

और ऊष्माधारिता

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 3 S \quad (15.38)$$

प्राप्त होती है। इससे पता चलता है कि तंत्र की एन्ट्रॉपी VT^3 के समानुपाती है।

यदि विकिरण में रुद्धोष्म परिवर्तन (adiabatic change) होता है तो

$$VT^3 = \text{अचर}$$

दाब और आयतन के पदों में तंत्र के एडियाबेट का समीकरण इस रूप का होता है :

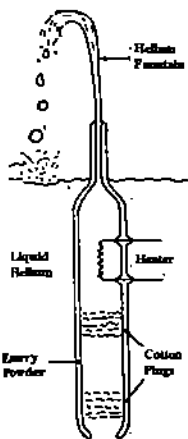
$$pV^{4/3} = \text{अचर}$$

इससे आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि फोटॉन गैस की नियत दाब और आयतन ऊष्मा-धारिताओं का अनुपात $4/3$ है। वास्तव में यह अनुपात अनंत होता है।

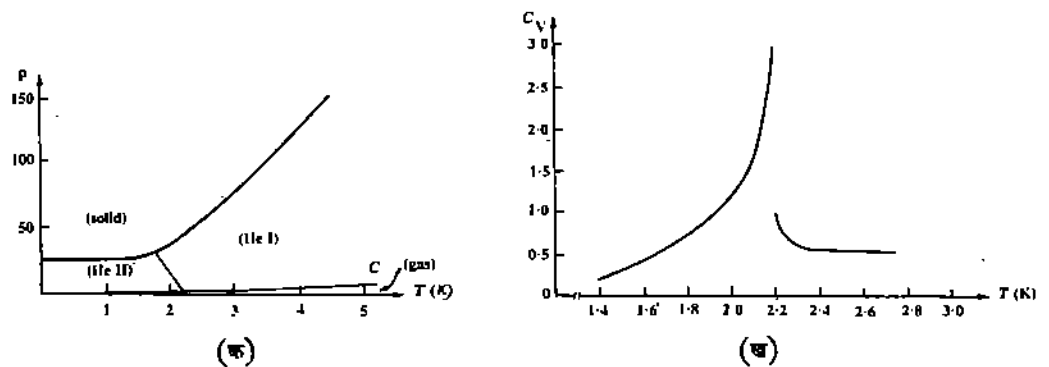
बोस-आइन्स्टाइन सांख्यिकी द्रव हिलियम द्वारा निम्न तापमान पर प्रदर्शित महत्त्वपूर्ण परिघटनाओं की व्याख्या करने में काफी सहायक सिद्ध होती है। अब हम इनका संक्षिप्त विवरण देंगे।

15.3.4 द्रव ${}^4\text{He}$ और बोस-आइन्स्टाइन संघनन

आवर्त सारणी (periodic table) के पहले तत्त्व, हाइड्रोजन, का भौतिकी की संकल्पनाओं और सिद्धांतों के विकास में काफी योगदान है। इसके लिए हम इकाई 14 में उष्मा-धारिता के तापमान विचरण में परिशोधनों (refinements) की चर्चा कर चुके हैं। आर्वत सारणी के दूसरे तत्त्व, हिलियम, का महत्त्व इससे भी अधिक है। क्या आप जानते हैं कि सूर्य में इस गैस के अस्तित्व का पता 1868 में भारत में हुए सूर्य ग्रहण के दौरान लगाया गया। (लगभग तीस साल बाद रैम्से प्रयोगशाला में इसे उत्पादित कर सका।) Helium शब्द की उत्पत्ति यूनानी शब्द helios से हुई है जिसका अर्थ है सूर्य। केवल हिलियम का ही अद्वितीय गुणधर्म है कि यह निम्नतम तापमानों पर भी ठोस रूप में परिवर्तित नहीं होती। यह हिलियम परमाणुओं के बीच बलों की प्रकृति के कारण होता है (इसकी ठोस प्रावस्था लगभग 25 atm दाब पर ही प्राप्त की जा सकती है।) चित्र 15.7 में दिखाए गए $p-T$ आरेख में त्रिक बिंदु (triple point) अनुपस्थित है। वायुमंडलीय दाब पर हिलियम 4.2 K तापमान पर द्रवित होता है। यदि तापमान और कम करें तो 2.18K पर द्रव हिलियम में एक अन्य प्रावस्था संक्रमण (phase transition) होता है। आप सोच सकते हैं कि हिलियम ठोस अवस्था में आ जाएगा। पर यह एक अद्वितीय गुणधर्म वाले अन्य द्रव में परिवर्तित होता है। नई प्रावस्था को द्रव He-II कहते हैं। (यह नाम 2.18 K पर विद्यमान द्रव प्रावस्था - द्रव He-I- से भेद रखने के लिए किया है। इस पाठ्यक्रम के खंड 2 की इकाई 7 में आप पढ़ चुके हैं कि हिलियम संक्रमण एक द्वितीय कोटि संक्रमण है। जिस बिंदु पर प्रावस्था संक्रमण होता है, उसे λ - बिंदु कहा जाता है। यह नामांकन ऊष्मा-धारिता वक्र के आकार यूनानी अक्षर लेम्डा के आधार पर किया गया है।



चित्र 15.8: फव्वारा प्रभाव



चित्र 15.7: (क) He का $p-T$ आरेख (ख) λ -बिंदु के निकट हिलियम की उष्माधारिता का तापमान विचरण

द्रव He II के अद्भुत गुणधर्मों की अभिव्यक्ति शून्य श्यानता (zero viscosity) के कारण अति संकीर्ण प्रणालियों (channels) में इसके प्रवाह के रूप में होती है। इस गुणधर्म को अतितरलता (superfluidity) कहा जाता है। इस गुणधर्म के परिणामों को प्रदर्शित करने के लिए अनेक सुंदर प्रयोग अभिकल्पित किए गए हैं। यहां हम केवल फव्वारा प्रभाव (fountain effect) की चर्चा करेंगे।

हम एक U- ट्यूब लेकर इसे He II द्रव में डुबोते हैं, जैसा कि चित्र 15.8 में दिखाया गया है। ट्यूब के निचले भाग को एमरी पाउडर से भर दिया जाता है। पाउडर पर प्रकाश पुंज फोकस होने पर

अतितरल ऊष्मा अवशोषित करता है और गर्म क्षेत्र की ओर अग्रसर हो जाता है। यह गति इतनी तीव्र होती है कि सीधी खड़ी ट्यूब से हिलियम का प्रघार (jet) बाहर निकलने लगता है और एक फब्बारे का रूप धारण कर 30 से० भी० की ऊंचाई तक चला जाता है। एफ. लंडन (1938) ने सुझाव दिया कि λ संक्रमण बोस-आइन्स्टाइन संघनन के समानयन है। इस अद्भुत व्यवहार की सैद्धांतिक व्याख्या करने के लिए आइन्स्टाइन ने एक सरल निदर्श प्रस्तुत किया जिसमें द्रव हिलियम के लिए B.E सांख्यिकी का अनुप्रयोग किया गया। उसके अनुसार हम यह मानते हैं कि द्रव हिलियम के परमाणुओं के लिए अभिगम्य उत्तेजित अवस्था का बंटन क्रांटम गैस बंटन के अनुरूप होता है। और हम मूल अवस्था (ground state) पर अलग से विचार करते हैं। यदि कुल N परमाणुओं में से N_g मूल अवस्था में हैं तथा N_{ex} उत्तेजित अवस्था में हैं तो

$$N = N_g + N_{ex} \quad (15.40a)$$

या

$$N - N_g = CV \int_0^\infty \frac{e^{1/2} d\epsilon}{\frac{1}{A} e^{e/k_B T} - 1} \quad (15.40b)$$

जहाँ
$$N_g = \frac{1}{\frac{1}{A} - 1} = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}$$

और

$$C = \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \quad (15.40c)$$

इस समाकल का मान निकालने के लिए हम $e/k_B T = x$ रखते हैं। तब $d\epsilon = k_B T dx$ तथा $e^{1/2} d\epsilon = (k_B T)^{1/2} x^{3/2} dx$ प्राप्त होता है। इस प्रकार पूर्णतः अपभ्रष्ट ($A = 1$) गैस के लिए हम समीकरण (15.40b) को निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$N - N_g = CV (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = CV (k_B T)^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) \quad (15.41)$$

जहाँ $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ और $\zeta(3/2) = 2.612$ कोटि 3/2 का रीमान जीटा फलन है।

इससे पता चलता है कि उत्तेजित कणों का संख्या घनत्व तापमान का फलन है। $T \rightarrow 0$, $N_{ex} \rightarrow 0$ और $N \rightarrow N_g$ अर्थात् सभी कण मूल अवस्था में संघनित होते हैं। इस परिघटना को बोस-आइन्स्टाइन संघनन (Bose Einstein condensation) कहते हैं। जैसे T में वृद्धि होती है, N_{ex} में भी वृद्धि होती है और इसका मान कितना भी (स्वेच्छया वृहत्) हो सकता है। पर, N परिमित है, और N_{ex} को N से कम (या इसके बराबर) होना चाहिए। अतः हम अभिगृहीत करते हैं कि समीकरण (15.41) केवल तब तक मान्य होगा जब तक $N_{ex} \leq N$ । यदि T_c वह अधिकतम तापमान है जिस पर ऐसा होता है, तो

$$\begin{aligned} N_{ex} &= CV \zeta(3/2) \Gamma(3/2) (k_B T)^{3/2} & T \leq T_c \\ &= N & T > T_c \end{aligned} \quad (15.42)$$

अर्थात् निम्न तापमानों पर उत्तेजित अवस्थाओं में परमाणुओं की संख्या में तब तक $T^{3/2}$ के अनुसार वृद्धि होती रहती है, जब तक कि तापमान T_c पर सभी परमाणु उत्तेजित अवस्थाओं में नहीं आ जाते। अतः हम लिख सकते हैं कि

$$N = CV \Gamma(3/2) \zeta(3/2) (k_B T_c)^{3/2}$$

या

$$T_c = \frac{1}{k_B} \left[\frac{N}{CV \Gamma(3/2) \zeta(3/2)} \right]^{2/3}$$

$$= \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left[\frac{N}{2.612 V} \right]^{2/3} \quad (15.43)$$

T_c को बोस-आइन्स्टाइन संघनन तापमान कहा जाता है।

इस निदर्श (model) के अंतर्गत हम N_g और N_{ex} को N के पदों में लिख सकते हैं। ऐसा करने के लिए हम देखते हैं कि

$$\frac{N_{ex}}{N} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

या

$$N_{ex} = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (15.44)$$

अतः

$$N_g = N - N_{ex} = N \left[1 - \frac{N_{ex}}{N} \right]$$

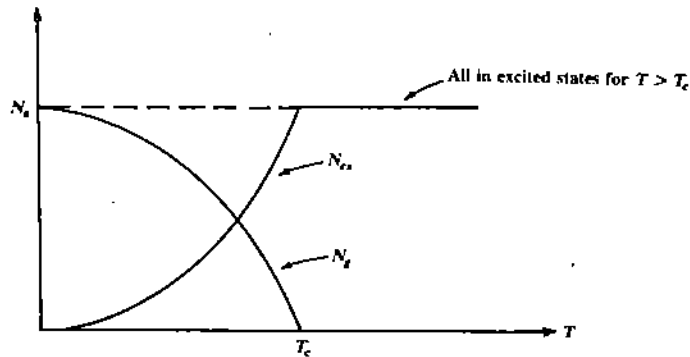
$$= N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (15.45)$$

इससे पता चलता है कि $T = 0$ पर सभी कण निम्नतम ऊर्जा अवस्था में संघनित हो जाते हैं।

चित्र 15.9 में तापमान के साथ $\frac{N_{ex}}{N}$ और $\frac{N_g}{N}$ में परिवर्तन दिखाया गया है। यदि आप T_c के व्यंजक में $N/V = 2.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ और $m = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$ प्रतिस्थापित करें तो आपको

$$T_c = 3.13 \text{ K}$$

प्राप्त होगा जो कि द्रव हिलियम में संघनन के लिए प्रेक्षित तापमान (2.18 K) के बराबर ही है।



चित्र 15.9: आइन्स्टाइन मॉडल के अनुसार $\frac{N_{ex}}{N}$ और $\frac{N_g}{N}$ तापमान के फलन के रूप में आरेख

अब हम कह सकते हैं कि He II के दो घटक संभव हैं - सामान्य तरल (normal fluid) और अतितरल (superfluid), जिसके अद्वितीय गुणधर्म शून्य श्यानता और अनंत ऊष्मा चालकता हैं। इसका अर्थ यह निकलता है कि आप द्रव को चाहे कहीं से भी गर्म करें, यह सदैव ऊपरी सतह से ही वाष्पित होगा। (इसके विपरीत पानी जैसा तरल वहीं से वाष्पित होता है, जहां उसे गर्म किया जाता है।) प्रावस्था-संक्रमण में न तो बुलबुले उठते हैं और न ही उबाल आता है। बोस-आइन्स्टाइन सांख्यिकी की सहायता से 2.18 K प्रावस्था संक्रमण की गुणात्मक व्याख्या की जा सकती है। इससे पता चलता है कि अति तरल व्यवहार के लिए मूल अवस्था में संघनन एक आवश्यक प्रतिबंध (necessary condition) है।

आदर्श B.E गैस और कुछ सामान्य बोसॉन तंत्रों पर चर्चा कर लेने के बाद आइए अब आदर्श फर्मी-डिरैक गैस की चर्चा करें।

15.4 आदर्श फर्मी-डिरैक गैस

हम जानते हैं कि अविभेद्य कणों के तंत्र को अभिलक्षित करने वाले तरंग फलन के विशेष गुणधर्म होते हैं। बोसॉनों के लिए तरंग फलन सममित होता है जबकि फर्मीऑनों के लिए (जिनके लिए अपरवर्जन सिद्धांत मान्य है) तरंग फलन असममित होता है। अब आप प्रश्न कर सकते हैं: क्या यह सममित और असममित फलनों के योग के बराबर हो सकता है? बिल्कुल नहीं। आइए अब हम फर्मी-डिरैक बंटन फलन प्राप्त करना सीखें।

15.4.1 फर्मी-डिरैक बंटन फलन

भाग 15.3.1 में हमने B.E बंटन फलन प्राप्त किया। फर्मी-डिरैक बंटन फलन प्राप्त करने के लिए हमें आवश्यक परिवर्तन करके पूरी प्रक्रिया को दोहराना होता है। हम जानते हैं कि फर्मीऑन पावली नियम का अनुपालन करते हैं और एक से अधिक कण किसी अवस्था में नहीं रह सकते। बोध प्रश्न - 4 (ख) से आपको याद होगा कि स्तर i की g_i अवस्थाओं (सेलों) में N_i कणों के बंटित करने की विधियों की संख्या $\binom{g_i}{N_i}$ होती है। अतः विभिन्न स्तरों में N कणों को बंटित करने की विधियों की कुल संख्या

$$W(\{N_i\}) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \binom{g_i}{N_i} = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - N_i)! N_i!} \quad (15.46)$$

है। इस बंटन पर दो प्रतिरोधक लगे हैं: तंत्र के कणों की कुल संख्या और तंत्र की ऊर्जा अचर रहती है। अर्थात्

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0 \quad (15.47a)$$

$$\delta U = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (15.47b)$$

पहले की तरह, हम यहां भी संभाव्य बंटन $\{N_i\}$ का वह संख्या सुमच्चय ज्ञात करेंगे, जो W को अधिकतम कर दे। इसके लिए M.B और B.E बंटनों में प्रयुक्त प्रक्रिया का इस्तेमाल करेंगे और W के स्थान पर इसके लघुगणक को अधिकतम करते हैं। अतः हम

$$\delta \ln W = 0$$

लेते हैं। समीकरण (15.46) के दोनों पक्षों के लघुगणक लेने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\ln W = \sum_i [\ln g_i! - \ln (g_i - N_i)! - \ln N_i!] \quad (15.48)$$

स्टर्लिंग सन्निकटन का प्रयोग करके हम लिख सकते हैं कि

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i [g_i \ln g_i - g_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) + (g_i - N_i) \\ &\quad - N_i \ln N_i + N_i] \\ &= \sum_i [g_i \ln g_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) - N_i \ln N_i] \end{aligned}$$

अतः

$$\begin{aligned} \delta \ln W &= \sum_i \left[(N_i - g_i) \frac{1}{(g_i - N_i)} (-\delta N_i) + \delta N_i \ln (g_i - N_i) \right. \\ &\quad \left. - N_i \frac{1}{N_i} \delta N_i - \ln N_i \delta N_i \right] \end{aligned}$$

$$= \sum_i \left[\ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) \right] \delta N_i$$

$\delta \ln W$ को शून्य के बराबर रखने पर हमें निम्न व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\sum_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) \delta N_i = 0 \quad (15.49)$$

यह व्यंजक समीकरण (15.47a) और (15.47b) द्वारा व्यक्त प्रतिरोधकों के अधीन है। इन्हें निगमित करने और व्यापक व्यंजक प्राप्त करने के लिए हम समीकरण (15.47a) को α से तथा समीकरण (15.47b) को $-\beta$ से गुणा करके समीकरण (15.49) में जोड़ देते हैं। ऐसा करने से हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) + \alpha - \beta \epsilon_i \right] \delta N_i = 0$$

क्योंकि δN_i स्वेच्छ हैं और स्वतंत्र रूप से परिवर्तित हो सकते हैं, हम प्रत्येक δN_i के गुणांक को शून्य के बराबर रखते हैं। इस प्रकार हम लिख सकते हैं कि

$$\ln \left(\frac{g_i}{N_i} - 1 \right) + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

या

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$$

भाग (15.3.1) में प्रयुक्त की गई संकेत पद्धति से हम इसे निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{A^{-1} e^{\beta \epsilon_i} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \quad (15.50)$$

यह फर्मी-डिरैक बंटन को परिभाषित करता है। संतत बंटन के लिए फर्मी फलन $f(\epsilon)$ इस प्रकार परिभाषित करते हैं :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

आइए कुछ क्षण ठहर कर हम M.B तथा B.E फलनों के व्यंजकों से इसकी तुलना करें :

$$f_{MB} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}$$

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

इन व्यंजकों को गौर से देखने पर पता चलता है कि इन्हें प्राप्त करने के लिए की गई परिकल्पनाओं में बुनियादी अंतर होने के बावजूद देखने में ये एक जैसे ही हैं। वास्तव में, हम इन्हें केवल एक व्यंजक में संयोजित कर सकते हैं :

$$f = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + \kappa}$$

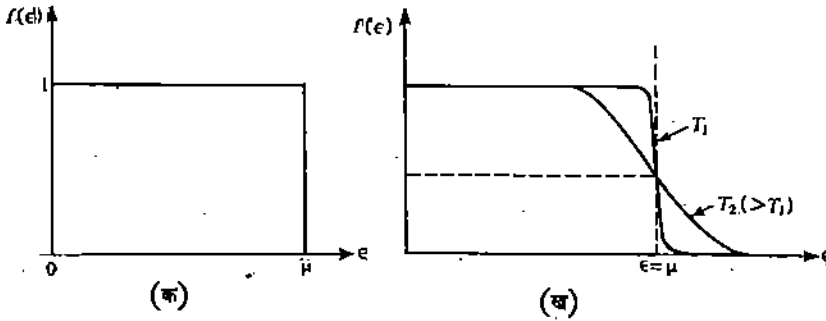
जहां

$$\kappa = \begin{cases} 0 & \text{M.B} \\ 1 & \text{F.D} \\ -1 & \text{B.E} \end{cases}$$

अब एक प्रश्न सहज उठता है : किसी तंत्र के व्यवहार को व्यक्त करने में इसकी क्या अभिव्यक्तियां हैं ? κ के अलग-अलग मानों के परिणाम कितने महत्त्वपूर्ण हैं यह जानने के लिए आप चित्र 15.6 को पुनः देखें । आप पाएंगे कि जहां B.E बंटन की प्रवृत्ति निम्न ऊर्जा अवस्थाओं की ओर है वहीं F.D बंटन, M.B बंटन की अपेक्षा उच्च ऊर्जा अवस्थाओं की ओर विषमित है । आप देखेंगे की F.D बंटन फलन में घातांक (exponent) $T = 0$ ($\beta = \infty$) पर $\epsilon < \mu$ के लिए $-\infty$ हो जाता है, जबकि $\epsilon > \mu$ के लिए ∞ हो जाता है । अतः

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \\ 0 & \epsilon > \mu \end{cases} \quad (15.52)$$

गणितीय भाषा में, यह एक पग फलन (step function) परिभाषित करता है । भौतिक दृष्टि से इससे यह अर्थ निकलता है कि परम शून्य पर भी कुछ ऊर्जा तक तो सभी स्तर भरे हैं परंतु उच्च ऊर्जा अवस्थाएं खाली हैं । (आप इसकी तुलना ऐसे गिलास से कर सकते हैं जिसमें कुछ पानी भरा है) इस ऊर्जा को फर्मी ऊर्जा, ϵ_F , कहते हैं । इसके बारे में जानकारी आपको अगले भाग में मिलेगी । इसे चित्र 15.10 (क) में दिखाया गया है । चित्र (15.10 ख) में तापमान वृद्धि के प्रभाव को दिखाया गया है । इस वक्र में एक पुंज आ जाती है जो $\epsilon = \epsilon_F$ के सापेक्ष सममित है । इस ऊर्जा पर $f(\epsilon) = 1/2$.



चित्र 15.10: (क) $T = 0$ पर फर्मी फलन : पूर्ण अपभ्रष्टता (ख) $T > 0$: प्रबल अपभ्रष्टता

$\epsilon \gg \mu$ के लिए $\beta(\epsilon - \mu) \gg 0$ और आप चरघाताकी की तुलना में एक पूर्णांक की उपेक्षा कर सकते हैं । तब $f(\epsilon) = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ और यह बंटन चिरप्रतिष्ठित (M.B) बंटन के समानयन है ।

जब तापमान परिमित होता है, अर्थात् परम शून्य नहीं है, तो $\epsilon < \epsilon_F$ प्रदेश के फर्मीऑन $\epsilon > \epsilon_F$ प्रदेश में विस्थापित हो जाते हैं जिससे पग फलन में परिवर्तन आ जाता है । इसका अर्थ यह है कि जैसे-जैसे हम तापमान में वृद्धि करते हैं, फर्मीऑन फर्मी ऊर्जा के नीचे वाली अवस्थाओं से ऊपर की ऊर्जा अवस्थाओं में चले जाते हैं । लेकिन यह केवल $k_B T$ कोटि की ऊर्जा के लिए ही होता है । सामान्यतः पग फलन ($T = 0$) से विचलनों का महत्त्व केवल ϵ के उन मानों के लिए होता है जिनके लिए $|\beta(\epsilon - \mu)|$ का मान एक की कोटि का होता है । वृद्धत् मानों पर चरघातांकी पद शून्य होगा या एक होगा । इस तरह हम पाते हैं कि कणों का तापीय विस्थापन $\epsilon = \epsilon_F$ के ईद-गिर्द तक ही सीमित रहता है । कहने का अर्थ यह है कि तापीय प्रक्रमों में योगदान देने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या T के समानुपाती होती है । लेकिन बंटन के अधिकांश भाग पर तापमान वृद्धि का कोई प्रभाव नहीं होता ।

15.4.2 फर्मी ऊर्जा

आयतन V में बंद N फर्मीऑनों के एक तंत्र की कल्पना कीजिए । हम जानते हैं कि पाउली नियम के कारण किसी भी ऊर्जा अवस्था में केवल एक फर्मीऑन ही रह सकता है । और, आप पहले ही पढ़ चुके हैं कि $T = 0$ पर फर्मीऑनों की अधिकतम ऊर्जा फर्मी ऊर्जा कहलाती है । आइए अब हम ϵ_F के लिए व्यंजक प्राप्त करें ।

हम जानते हैं कि किसी कण की संवेग अंतराल p और $p + dp$ में पाई जाने वाले कणों की क्रांटम अवस्थाओं की संख्या $\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ होती है । इस संख्या को हम $(2s + 1)$ से गुणा करते हैं ।

इलेक्ट्रॉनों के लिए, $s = 1/2$ तथा इन अवस्थाओं की अभीष्ट संख्या $\frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$ होती है ।

अधिकतम संवेग को p_F से प्रकट करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$N = \frac{8 \pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{8 \pi V}{h^3} \frac{p_F^3}{3} \quad (15.53)$$

इससे फर्मी संवेग p_F का व्यंजक प्राप्त हो जाता है :

$$p_F = \left(\frac{3N}{8 \pi V} \right)^{1/3} h \quad (15.54)$$

और फर्मी ऊर्जा

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8 \pi V} \right)^{2/3} \quad (15.55)$$

यदि हम त्रिज्या p_F वाला एक गोला बनाएं तो सभी कण इस गोले के अंदर ही होंगे। इसे फर्मी पृष्ठ (fermi surface) कहते हैं। क्षार (alkali) और उत्कृष्ट (noble) परमाणुओं के लिए यह पृष्ठ गोलाकार होता है। दूसरे तत्वों के लिए यह आकार काफी जटिल हो सकता है।

फर्मी तापमान T_F को निम्न संबंध से परिभाषित करते हैं :

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (15.56)$$

ϵ_F का मान 1.5eV से 15 eV के बीच होता है। यह Cs के लिए निम्नतम (1.58 eV) और Bc के लिए अधिकतम (14.1 eV) है। और इनके संगत फर्मी तापमान 10^4 K - 10^5 K की कोटि के होते हैं। इन मानों के यथातथ मान जानने के लिए नीचे दिया गया बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न -6

तांबे के लिए ϵ_F परिकलित कीजिए: घनत्व = 9 g cm^{-3} , परमाणु भार = 63.5 और वैलेन्सी = 1

मूल अवस्था ऊर्जा

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{8 \pi V}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} p^2 dp \\ &= \frac{8 \pi V}{h^3} \frac{p_F^5}{10m} = \frac{8 \pi V}{5 h^3} p_F^5 \epsilon_F \end{aligned}$$

समीकरण (15.54) का प्रयोग करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है:

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (15.57)$$

पूर्णतः अपभ्रष्ट इलेक्ट्रॉन गैस के लिए प्रति फर्मीऑन माध्य ऊर्जा

$$\bar{\epsilon} = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (15.58)$$

होती है।

तांबे के चालन इलेक्ट्रॉन के लिए

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{3}{5} \times (7.0 \text{ eV}) \\ &= 4.2 \text{ eV} \end{aligned}$$

यदि हम इलेक्ट्रॉन तंत्र को चिरप्रतिष्ठित मान लें तो इलेक्ट्रॉन की यह ऊर्जा हजारों केल्विन तापमान पर होगी। इससे यह पता चलता है परम शून्य पर भी फर्मीऑन की ऊर्जा शून्यतर होती है। कहने का अर्थ है कि फर्मीऑन तंत्र परम शून्य पर भी क्रियाशील रहता है। यह पाउली नियम से उत्पन्न

क्रांटम प्रभाव है जो कि न्यून तापमान पर तंत्र के व्यवहार की व्याख्या करने में चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी की कमियों को जाहिर करता है।

क्योंकि $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ होता है, समीकरण (15.56) से हम देखते हैं कि परम शून्य पर फर्मीऑन तंत्र की ऊष्माधारिता शून्य हो जाती है। इसी प्रकार, हम सिद्ध कर सकते हैं कि परम शून्य पर F.D तंत्र की एन्ट्रॉपी भी शून्य हो जाती है। यह ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम के अनुरूप है। अब आप यह प्रश्न कर सकते हैं : क्या यही तथ्य दाब के लिए भी सत्य है ? हम जानते हैं कि $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$

अतः हम देखते हैं कि परम शून्य पर एक फर्मीऑन तंत्र द्वारा लगाया गया दाब $\frac{2}{5} \left(\frac{N}{V} \right) \epsilon_F$ है।

इससे पता चलता है कि यदि किसी धातु में इलेक्ट्रॉन उदासीन होते तो वे लगभग 10^6 atm दाब डालते। क्या हम इतना अधिक दाब अनुभव करते हैं ? यदि नहीं तो क्यों ? क्या इलेक्ट्रॉन तुरंत वाष्पित हो जाते हैं ? वास्तव में, इस दाब का प्रभाव आयनों द्वारा इलेक्ट्रॉनों पर लगाए गए कूलॉम आकर्षण द्वारा संतुलित हो जाता है।

फर्मी ऊर्जा उच्च गृहीत अवस्था में इलेक्ट्रॉनों की गतिज ऊर्जा के बराबर होती है। इसका संबंध हम धातु के कार्य फलन के साथ स्थापित कर सकते हैं। चित्र 15.11 देखिए। इसमें एक विभव कूप दिखाया गया है जिसमें इलेक्ट्रॉन हैं और ϵ_F तक ऊर्जा अवस्थाएं दिखाई गई हैं। यदि कूप की गहराई W हो, तो $\epsilon_F = W - \phi$ । अतः हम पाते हैं कि यदि हमें ϕ और W ज्ञात हो जाते हैं तो हम ϵ_F का आकलन कर सकते हैं।

अभी तक हमने परम शून्य पर F.D तंत्र पर विचार किया। F.D तंत्र की ऊष्मा-धारिता और एन्ट्रॉपी का व्यवहार जानने के लिए हमें परम शून्य से अधिक तापमान पर इस अध्ययन को आगे बढ़ाना होगा। हम अपना अध्ययन इलेक्ट्रॉनों तक ही सीमित रखेंगे। लेकिन यह ध्यान देना आवश्यक है कि $T < T_F$ के लिए माध्य अधिष्ठान संख्या के मान और परम शून्य पर इसके मान में ज्यादा फर्क नहीं होता। ऐसे फर्मीऑन तंत्र को प्रबल अपभ्रष्ट (strongly degenerate) कहा जाता है। हम जानते हैं कि धातुओं में चालन इलेक्ट्रॉनों के लिए T_F का मान 10^4 K से 10^5 K की कोटि का होता है। इसका अर्थ यह है कि सामान्य स्थिति में भी चालन इलेक्ट्रॉन प्रबल अपभ्रष्ट अवस्था में होते हैं। इनमें से बहुत ही थोड़े इलेक्ट्रॉन मुक्त होते हैं। इनमें से अधिकांश निम्न ऊर्जा अवस्थाओं में फंसे होते हैं जहाँ से वे कहीं भी नहीं जा पाते।

यहाँ हम इन गुणधर्मों पर विस्तार से चर्चा नहीं करेंगे। लेकिन धातुओं की ऊष्मा-धारिता के विषय में समझने के लिए सामान्य तर्कों का सहारा लिया जा सकता है। अब हम इसकी चर्चा करेंगे।

15.4.3 इलेक्ट्रॉनिक ऊष्मा-धारिता

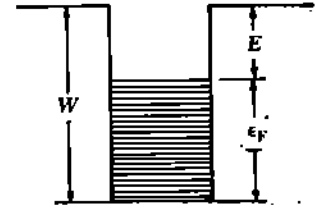
आप भाग 15.2 में पढ़ चुके हैं कि धातुओं की ऊष्मा-धारिता की सही व्याख्या काफी देर तक उलझन बनी रही। हाँ इस बात से आपको आश्चर्यचकित नहीं होना चाहिए कि चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकी से सही उत्तर प्राप्त नहीं हो सका क्योंकि इलेक्ट्रॉन गैस F.D सांख्यिकी का अनुपालन करती है। F.D सांख्यिकी की सहायता से हम आसानी से दिखा सकते हैं कि इलेक्ट्रॉनिक ऊष्मा-धारिता में तापमान के साथ रैखिक वृद्धि होती है और निम्न तापमानों पर धातु की ऊष्मा-धारिता के दो घटक होते हैं : इलेक्ट्रॉनिक योगदान, जो तापमान के समानुपाती है, और जालक योगदान (lattice contribution), जो की T^3 के समानुपाती है।

प्रायोगिक प्रेक्षणों से पता चलता है कि इलेक्ट्रॉनिक ऊष्मा-धारिता का योग लगभग 1% होता है। इसे सत्यापित करने के लिए यह मान लेते हैं कि केवल वे इलेक्ट्रॉन ही तापीय प्रक्रमों में भाग लेते हैं जिनकी ऊर्जा फर्मी ऊर्जा से $k_B T$ तक के अंतराल में होती है। अतः तापीय रूप से उत्तेजित कणों का अंश $k_B T / \epsilon_F$ के समानुपाती है। क्योंकि प्रत्येक उत्तेजित कण की माध्य तापीय ऊर्जा $k_B T$ होती है

$$U \sim (k_B T) \frac{k_B T}{\epsilon_F} N = \frac{N k_B^2 T^2}{\epsilon_F}$$

अतः

क्रांटम सांख्यिकी



चित्र 15.11: धातु में इलेक्ट्रॉनों के लिए W , ϵ_F और ϕ के बीच संबंध का निरूपण: क्षैतिज रेखाएं ऊर्जा स्तरों को प्रकट करती हैं

$$(C_V)_{\text{electronic}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk_B^2 T}{\epsilon_F} = Nk_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (15.59)$$

अर्थात् $T \ll T_F$ के लिए, फर्मीऑनों की इलेक्ट्रॉनिक ऊष्मा-धारिता में तापमान के साथ रैखिक वृद्धि होती है। कोष्ठ तापमान पर

$$\frac{T}{T_F} = \frac{300 \text{ K}}{10^4 \text{ K}} \approx 0(10^{-2})$$

यथातथ परिकलन से निम्नलिखित परिणाम प्राप्त होता है :

$$(C_V)_{\text{electronic}} = \frac{Nk_B \pi^2}{2 T_F} T = aT \quad (15.60)$$

जहां

$$a = \frac{Nk_B \pi^2}{2 T_F} = \frac{Nk_B^2 \pi^2}{2 \epsilon_F}$$

को सोमरफैल्ड नियतांक कहते हैं।

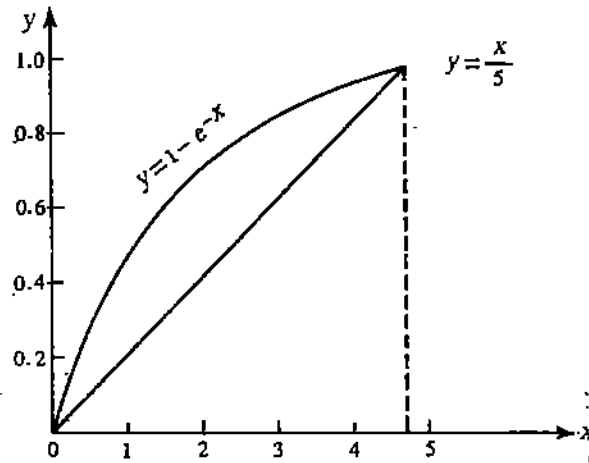
धातु की कुल ऊष्माधारिता के दो घटक हैं। निम्न तापमानों पर इलेक्ट्रॉनिक योगदान अधिक महत्त्वपूर्ण होता है। लेकिन कोष्ठ तापमान तक जाते-जाते केवल एक अंश ही रह जाता है। अतः हम लिख सकते हैं कि

$$(C_V)_{\text{total}} = aT + bT^3 \quad (15.61a)$$

या

$$\frac{(C_V)_{\text{total}}}{T} = a + bT^2 \quad (15.61b)$$

पोटाशियम के लिए समीकरण (15.61a) का आरेख चित्र 15.12 में T^2 के फलन के रूप में दिखाया गया है। आप देखेंगे कि प्रेक्षणों और सैद्धांतिक परिणामों में अनुरूपता है। $T = 0$ खंड (intercept) से a का मान प्राप्त होता है। पोटाशियम, सोडियम और तांबे के प्रतिरूपी मान (typical values) क्रमशः 2.08, 1.38 और 0.695 हैं।



चित्र 15.12: T^2 के फलन के रूप में समीकरण (15.61 b) का आरेख

ऐसे ही और अनेक महत्त्वपूर्ण F.D तंत्र हैं। उदाहरणतया न्यूक्लीय द्रव्य में प्रोटॉन और न्यूट्रॉन, श्वेत वामन तारों (white dwarf stars) में इलेक्ट्रॉन, ^3He आदि। इनकी विस्तृत जानकारी के लिए आप शिक्षण केंद्र पर पुस्तकों से पढ़ सकते हैं।

15.5 सारांश

- बोस-आइन्स्टाइन बंटन फलन का व्यंजक यह है :

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

संतत बंटन के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$N(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}$$

- कृष्णिका विकिरण के प्लांक सूत्र का व्यंजक यह है :

$$u_\nu d\nu = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

$h\nu/k_B T \ll 1$ के लिए हमें रैले-जीन्स सूत्र मान्य है

$$u_\nu d\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \right) k_B T d\nu$$

और $h\nu/k_B T \gg 1$ के लिए वीन्स सूत्र मान्य होता है

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} d\nu$$

कुल ऊर्जा घनत्व

$$u = \frac{8\pi^5}{15(ch)^3} (k_B T)^4$$

और स्टेफ़ॉन नियतांक $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3}$

विकिरण दाब

$$p = \frac{8\pi^5}{45(ch)^3} (k_B T)^4 = \frac{u}{3}$$

- $T_c = 2.18 \text{ K}$ पर द्रव ^4He में प्रावस्था संक्रमण (तथाकथित λ -संक्रमण) होता है। T_c से कम तापमान पर हीलियम अतितरलता दर्शाती है। उस के कुछ गुणधर्मों की व्याख्या बोस-आइन्स्टाइन संघनन के आधार पर की जा सकती है।
- फर्मी-डिरैक बंटन फलन का व्यंजक निम्नलिखित है:

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

संतत बंटन के लिए हम लिख सकते हैं कि

$$N(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

- फर्मी ऊर्जा

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

- $T = 0$ पर F.D गैस द्वारा लगाए जाने वाले दाब का व्यंजक यह होता है

$$p_F = \frac{2}{5} \left(\frac{N}{V} \right) \epsilon_F$$

- धातु की ऊष्मा-धारिता में इलेक्ट्रॉनिक योगदान

$$(C_V)_{\text{electronic}} = aT$$

है जहाँ सोमरफैल्ड स्थिरांक

$$a = \frac{N k_B^2 \pi^2}{2 \epsilon_F}$$

15.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित तंत्रों के लिए प्रेषित आंकड़ों की सहायता से (i) द्रव ^3He तथा (ii) श्वेत वामन तारा इलेक्ट्रॉन का फर्मी तापमान परिकलित कीजिए।
2. शून्यतर तापमानों पर F.D तंत्र की ऊष्मा-धारिता में इलेक्ट्रॉनिक योगदान का यथातय व्यंजक परिकलित कीजिए। यहां आप यह तथ्य इस्तेमाल कर सकते हैं कि T की प्रथम कोटि तक $\mu = \epsilon_F$.

15.7 हल और उत्तर

बोध प्रश्न

$$1. \quad u = \int_0^\infty v^3 F(v/T) dv = \int_0^\infty v^3 \exp\left(\frac{-c_2 v}{T}\right) dv$$

$$\text{मान लीजिए की } \frac{c_2 v}{T} = x \text{ तथा } dv = \frac{T}{c_2} dx$$

$$\therefore u = \int_0^\infty \left(\frac{T}{c_2}\right)^3 x^3 e^{-x} \left(\frac{T}{c_2}\right) dx$$

$$= \frac{T^4}{(c_2)^4} \int_0^\infty e^{-x} x^3 dx = \frac{6 T^4}{(c_2)^4}$$

2. समीकरण (15.8) से हम जानते हैं कि

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nhv e^{-nhv/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nhv/k_B T}}$$

अब यदि हम $\frac{hv}{k_B T} = x$ प्रतिस्थापित करें तो आप देखेंगे कि इस व्यंजक का परिष्कृत रूप यह हो जाता है:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx} (x k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}}$$

अब आप इस व्यंजक के हर को देखें :

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

दोनों पक्षों का x के सापेक्ष अवकलन करने पर हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} (-n) = -\frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

या

$$\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

अतः

$$\bar{\epsilon} = xk_B T \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} (1 - e^{-x}) = \frac{xk_B T}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

जो समीकरण (15.9) के समानयन है।

3. सामान्यतया जिस कण में फर्मी कणों की विषम संख्या होती है, उन्हें फर्मीऑन कहा जाता है और जिस कण में सम संख्या में फर्मी कण होते हैं, उसे बोसॉन कहा जाता है। वह कण जिसमें केवल बोसॉन होते हैं, बोसॉन कहा जाता है। ${}^3\text{He}$ में दो प्रोटॉन, एक न्यूट्रॉन और दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। यानि इसमें स्पिन 1/2 के पांच कण हैं और यह फर्मीऑन है। इसके विपरीत ${}^4\text{He}$ में दो प्रोटॉन, दो न्यूट्रॉन और दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः इसमें छः फर्मीऑन हैं और यह एक बोसॉन है।

4. (क) हम ठीक बोल्ट्समान गिनती से मैक्सवेल-बोल्ट्समान बंटन व्युत्पन्न करना चाहते हैं। यहां

$$\Omega_i = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

और

$$W(\{N_i\}) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (i)$$

हमें W का उच्चिष्ठ निम्न प्रतिरोधकों के साथ करना है :

$$\sum_i N_i = N \quad (ii)$$

और

$$\sum_i N_i \epsilon_i = N \quad (iii)$$

स्टर्लिंग सन्निकटन का प्रयोग करने पर समीकरण (i) से हमें यह व्यंजक प्राप्त होता है

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i [N_i \ln g_i - \ln N_i!] \\ &= \sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i] \\ &= \sum_i [(N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) + N_i] \end{aligned}$$

अतः

$$\begin{aligned} \delta \ln W &= \sum_i [\delta N_i \ln g_i - \delta N_i - \delta N_i \ln N_i + \delta N_i] \\ &= \sum_i [\ln g_i - \ln N_i] \delta N_i = 0 \quad (iv) \end{aligned}$$

क्योंकि N और U अचर हैं, इसलिए हम लिख सकते हैं कि

$$\sum_i \delta N_i = 0 \quad (v)$$

और

$$\sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (vi)$$

समीकरण (v) और (vi) को क्रमशः α और $-\beta$ से गुणा करके समीकरण (iv) में जोड़ने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$\sum_i [(\ln g_i - \ln N_i) + \alpha - \beta \epsilon_i] \delta N_i = 0$$

क्योंकि δN_i स्वेच्छ हैं, इसलिए यह संबंध प्रत्येक δN_i के लिए सत्य होना चाहिए। अतः

$$\ln g_i - \ln N_i + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

या

$$\ln \left(\frac{N_i}{g_i} \right) = \alpha - \beta \epsilon_i$$

जिसे इस रूप में लिखा जा सकता है

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i}} = \frac{1}{A^{-1} e^{\beta \epsilon_i}}$$

व्यंजक

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{A^{-1} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (vii)$$

द्वारा व्यक्त B.E बंटन $A \gg 1$ के लिए (vii) के समानयन हो जाता है। यह सीमा उच्च तापमानों और निम्न घनत्वों पर प्राप्त होती है, जहां क्वांटम प्रभाव बहुत कम होते हैं।

(ख) फर्मिऑनों के लिए किसी भी स्तर में एक से अधिक कण नहीं हो सकते। अतः $N_i \leq g_i$ और

विधियों की अभीष्ट संख्या = N_i वस्तुओं को g_i में से चुनने की विधियों की संख्या

$$\Omega = \binom{g_i}{N_i} = \frac{g_i!}{(g_i - N_i)! N_i!}$$

यह उन विधियों की संख्या के बराबर है जिनसे g_i स्तरों को दो उप-समूहों में विभाजित किया जा सकता है : N_i स्तरों का समूह जिनमें प्रत्येक स्तर में एक-एक कण होते हैं और दूसरे समूह में $(g_i - N_i)$ गृहीत स्तर होते हैं।

5. हम जानते हैं कि

$$u_\nu d\nu = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

चूंकि $\nu = c/\lambda$ हम लिख सकते हैं कि

$$d\nu = -(c/\lambda^2) d\lambda$$

और $|u_\nu d\nu| = |u_\lambda d\lambda|$ क्योंकि $\int u_\nu d\nu = \int u_\lambda d\lambda$

इसलिए

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} d\lambda$$

हम देखते हैं कि u_λ अधिकतम तब होता है जबकि $\lambda^{-5} [e^{hc/\lambda k_B T} - 1]$ निम्नतम होगा

कांटम सांख्यिकी

अतः हम

$$\frac{d}{d\lambda} [\lambda^{-5} (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)]$$

अवकलित कर शून्य के बराबर रखते हैं। इस प्रकार प्राप्त व्यंजक को सरल करने पर हमें यह परिणाम प्राप्त होता है :

$$e^x = \frac{x}{5} \quad \text{जहाँ} \quad x = \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

आप इस समीकरण को आरेखीय विधि से हल कर सकते हैं। ऐसा करने पर हमें $x = 4.96$ प्राप्त होता है। अतः

$$\frac{hc}{\lambda_m k_B T} = 4.96$$

$\lambda_m T = b$ रखने पर हम देखते हैं कि

$$b = \frac{hc}{4.96 k_B} = 0.29 \text{ \AA K}$$

6. यहाँ $\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$ ताप परमाणुओं का संख्या घनत्व $= \frac{9}{63.5} = 0.14 \text{ mole m}^{-3}$ होता है। क्योंकि ताप की वैलेन्सी एक है, इसलिए

$$\frac{N}{V} = \frac{9}{63.5} \times 6.02 \times 10^{23} = 8.4 \times 10^{22} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$$

h और m के मानक मानों से हमें अभीष्ट परिणाम प्राप्त होता है :

$$\epsilon_F = 11.3 \times 10^{-12} \text{ erg} = 7.0 \text{ eV}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. हम जानते हैं कि $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$

i) द्रव ^3He (अर्थात् द्रव हिलियम में ^3He परमाणुओं के लिए)

$$\frac{V}{N} \approx 63 \text{ \AA}^3 \text{ atm}^{-1} = 63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1}$$

$$\therefore \frac{N}{V} = \frac{10^{24}}{63} \text{ atm cm}^{-3}$$

$$m = 5.01 \times 10^{-24} \text{ g}$$

इससे $T_F = 4.9 \text{ K}$ प्राप्त होता है

ii) श्वेत वामन तारों के लिए $\rho = 10^7 \text{ g cm}^{-3}$

$$n = \frac{N}{V} = 10^{30} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$$

इससे $T_F = 10^{10} \text{ K}$ प्राप्त होता है।

2. $T=0$ पर $\epsilon = \epsilon_F$ तक के सभी स्तर गृहीत रहते हैं। जैसे-जैसे तापमान में वृद्धि की जाती है, निम्नलिखित प्रक्रम होते हैं :

i) ϵ ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉन ऊर्जा ϵ_F से ऊपर चले जाते हैं। इसमें होने वाला ऊर्जा परिवर्तन

$$\int_{\epsilon_F}^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) f(\epsilon) g(\epsilon) \text{ है।}$$

सांख्यिकीय यांत्रिकी
के तत्त्व

ii) इलेक्ट्रॉन ϵ_F से नीचे ऊर्जा स्तर से उठकर फर्मी स्तर पर चले जाते हैं। इलेक्ट्रॉन की ऊपर उठे जाने की प्रायिकता $1 - f(\epsilon)$ है। अतः इस अवस्था में ऊर्जा परिवर्तन

$$\int_0^{\infty} (\epsilon_F - \epsilon) [1 - f(\epsilon)] g(\epsilon) d\epsilon \text{ है।}$$

इसलिए

$$U - U_0 = \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon_F - \epsilon) [1 - f(\epsilon)] g(\epsilon) d\epsilon$$

$$\therefore C = \frac{\partial}{\partial T} (U - U_0) = \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial T} g(\epsilon) d\epsilon$$

हम पहले ही देख चुके हैं कि $T \ll T_F$ ($T/T_F = 10^{-2}$) के लिए $\partial f/\partial T$ का मान केवल $\epsilon = \epsilon_F$ पर ही महत्वपूर्ण होता है। अतः हम समाकल से $g(\epsilon)$ बाहर निकाल कर उसके स्थान पर $g(\epsilon_F)$ रख सकते हैं। अब

$$\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial T} = \frac{e^{-(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T}}{[e^{-(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1]^2} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T^2}$$

$x = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}$ रखने पर हम लिख सकते हैं कि

$$C = k_B^2 T g(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F/T}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

क्योंकि $T \ll T_F$, समाकल में निम्न सीमा को $-\infty$ ले सकते हैं। अब

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

परिशिष्ट A में बतायी गई विधि से आप सिद्ध कर सकते हैं कि

$$I = 2 \zeta(2) = \frac{\pi^2}{3}$$

$$\therefore g(\epsilon_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon_F} = \frac{3N}{2\epsilon_F}$$

अतः

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

परिशिष्ट A

B.E और F.D समाकलों का हल

क्रांटम सांख्यिकी में हमें प्रायः निम्नलिखित समाकल का मान निकालने की आवश्यकता पड़ती है

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x + \kappa} dx \quad (n > 1) \quad (A.1)$$

यहां $\kappa = -1$ B.E समाकल और $\kappa = +1$ F.D समाकल को परिभाषित करता है। अतः

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} (1 + \kappa e^{-x})^{-1} dx \\ &= \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} [1 - \kappa e^{-x} + e^{-2x} - \kappa e^{-3x} + \dots] dx \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} (-\kappa)^{p-1} \int_0^{\infty} e^{-px} x^{n-1} dx \end{aligned}$$

$px = y$ रखने पर हमें $pdx = dy$ प्राप्त होता है। अतः

$$I_n = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{p-1}}{p^n} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{n-1} dy = \Gamma(n) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{p-1}}{p^n}$$

जहां $\Gamma(n)$ कोटि n का गामा फलन है।

संकलन $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n}$ को रीमान-जीटा फलन $\zeta(n)$ कहते हैं। यहां

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} \quad (n > 1)$$

इसके कुछ महत्वपूर्ण मान ये हैं :

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(3/2) = 2.612$$

यह आसानी से सत्यापित किया जा सकता है कि

$$\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p-1}}{p^n} = [1 - 2^{1-n}] \zeta(n)$$

अतः

$$I_n = \Gamma(n) \zeta(n) \quad (B.E)$$

$$= \Gamma(n) [1 - 2^{1-n}] \zeta(n) \quad (F.D)$$

$$\therefore I_4 (B.E) = \Gamma(4) \zeta(4) = \pi^4/15$$

$$I_{3/2} (B.E) = \Gamma(3/2) \zeta(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2.612)$$

$$\text{तथा } I_2 (F.D) = \frac{\Gamma(2)}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}$$

15.8 शब्दावली

अतितरल	superfluid
अपवर्जन सिद्धांत	exclusion principle
अविभेद्य कण	indistinguishable particle
असममित	asymmetry
आवर्त सारणी	periodic table
उत्सर्जन	emission
ऊर्जा घनत्व	energy density
कृष्णिका	black body
क्वांटम सांख्यिकी	quantum statistics
चिरप्रतिष्ठित	classical
ध्रुवण	polarisation
पराबैंगनी प्रलय	ultraviolet catastrophe
मूल अवस्था	ground state
चिचर्तन प्रभाव	diffraction effect
व्यवरोध	constraint
स्पेक्ट्रमी बंटन	spectral distribution