में लाए जाते हैं तो इससे ऊष्मा के प्रवाह की दिशा निर्धारित होती है। ऊष्मा उच्च ताप वाले पिण्ड से निम्न ताप वाले पिण्ड की ओर प्रवाहित होती है। जब ताप समान हो जाते हैं तो प्रवाह रुक जाता है। ऐसी स्थिति में दोनों पिण्ड तापीय साम्य में होते हैं। हम यह विस्तार से पढ़ चुके हैं कि भांति-भांति के पिण्डों के ताप के निर्धारण के लिए ताप मापक्रम कैसे बनाए जाते हैं। अब हम ऊष्मा तथा तत्संबंधित राशियों; जैसे—आंतरिक ऊर्जा तथा कार्य की अवधारणाओं का वर्णन करेंगे।

किसी निकाय की आंतरिक ऊर्जा की अवधारणा को समझना कठिन नहीं है। हम जानते हैं कि प्रत्येक स्थूल निकाय असंख्य अणुओं से निर्मित है। आंतरिक ऊर्जा इन अणुओं की स्थितिज व गतिज ऊर्जाओं का योग है। हमने यह टिप्पणी की है कि ऊष्मागतिकी में निकाय की समग्र रूप से गतिज ऊर्जा प्रासंगिक नहीं होती। इस प्रकार, निर्देश फ्रेम में आंतरिक ऊर्जा अणु की गतिज व स्थितिज ऊर्जा के योग के बराबर होती है जिसके सापेक्ष निकाय का द्रव्यमान-केंद्र विरामावस्था में होता है। इस प्रकार, इसमें केवल निकाय के अणुओं की यादृच्छिक गति से संबंधित (अव्यवस्थित) ऊर्जा ही समाहित होती है। निकाय की आंतरिक ऊर्जा को U से चिह्नित करते हैं।

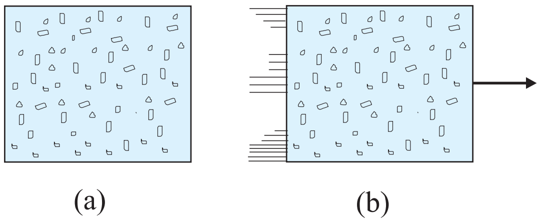
यद्यपि हमने आंतरिक ऊर्जा के अर्थ को समझने के लिए आण्विक चित्र प्रस्तुत किया है तथापि जहाँ तक ऊष्मागतिकी का संबंध है, U निकाय का केवल एक स्थूल चर ही है। आंतरिक ऊर्जा के संबंध में एक महत्वपूर्ण तथ्य यह है कि यह केवल निकाय की अवस्था पर निर्भर करती है न कि इस बात पर कि यह अवस्था किस प्रकार प्राप्त हुई। निकाय की आंतरिक ऊर्जा U ऊष्मागतिकीय 'अवस्था चर' का एक उदाहरण है। इसका मान निकाय की दी हुई अवस्था पर निर्भर करता है न कि उसके इतिवृत्ति (History) (अर्थात् उस स्थिति तक पहुँचने के लिए अनुसरण किए गए पथ) पर। अत: किसी गैस के दिए गए द्रव्यमान के लिए आंतरिक ऊर्जा उसकी स्थिति पर निर्भर करती है। यह स्थिति दाब, आयतन व ताप के विशिष्ट मानों से वर्णित होती है। यह इस बात पर निर्भर नहीं करती कि गैस की यह स्थिति किस प्रकार प्राप्त हुई। दाब, आयतन, ताप तथा आंतरिक ऊर्जा निकाय (गैस) के ऊष्मागतिकीय अवस्था चर कहलाते हैं (अनुभाग 12.7 देखें)। यदि गैस के अल्पप्रभावी अंतराण्विक बलों की उपेक्षा कर दें तो गैस की आंतरिक ऊर्जा उसके अणुओं की अनेक यादृच्छिक गतियों से संबद्ध गतिज ऊर्जाओं के योग के ठीक बराबर होती है। अगले अध्याय में हम पढ़ेंगे कि किसी गैस में यह गति केवल स्थानांतरीय ही नहीं होती (इसमें गति पात्र के आयतन में एक बिंदु से दूसरे बिंदु के मध्य होती है), वरन् इसमें अणु की घूर्णी तथा कंपन गति भी होती है (चित्र 12.3)।

किसी निकाय की आंतरिक ऊर्जा में किन उपायों से परिवर्तन किए जा सकते हैं? सुविधा की दृष्टि से पुन: कल्पना कीजिए कि चित्र 12.4 के अनुसार निकाय किसी दिए गए द्रव्यमान की एक गैस है जो एक सिलिंडर में भरी है जिसमें गतिशील पिस्टन लगा है। अनुभव यह बताता है कि गैस की अवस्था (तथा इस प्रकार उसकी आंतरिक ऊर्जा) परिवर्तित करने के दो उपाय होते हैं। एक उपाय है कि सिलिंडर को उस पिण्ड के संपर्क में रखें जो गैस की अपेक्षा उच्च ताप पर है। तापांतर के कारण ऊर्जा (ऊष्मा) गरम पिण्ड से गैस में प्रवाहित होगी। इससे गैस की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाएगी। दूसरा उपाय है कि पिस्टन को नीचे की ओर दबाया जाए (अर्थात् निकाय पर कार्य किया जाए)। इसमें भी गैस की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाती है। नि:संदेह ये दोनों बातें विपरीत दिशा में भी संभव होती हैं। यदि चारों ओर के परिवेश का ताप कम है तो ऊष्मा गैस से परिवेश में प्रवाहित होगी। इसी प्रकार, गैस पिस्टन को ऊपर की ओर धक्का दे सकती है और परिवेश पर कार्य कर सकती है। संक्षेप में, ऊष्मा और कार्य दो भिन्न-भिन्न विधियाँ हैं जिनसे ऊष्मीय निकाय की स्थिति परिवर्तित होती है तथा उसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन होता है।

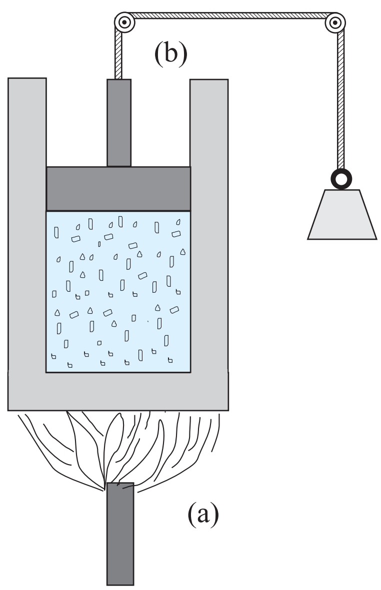
ऊष्मा एवं आंतरिक ऊर्जा की धारणाओं में अंतर को सावधानीपूर्वक समझना आवश्यक है। ऊष्मा निश्चित रूप से ऊर्जा है परंतु यह ऊर्जा पारगमन में है। यह मात्र शब्दों का खेल नहीं है। दोनों में अंतर मूल महत्त्व का है। किसी ऊष्मागतिकी निकाय की स्थिति उसकी आंतरिक ऊर्जा से अभिलक्षित होती है न कि ऊष्मा से। इस प्रकार का प्रकथन कि ***'किसी दी हुई अवस्था में गैस में ऊष्मा की कुछ मात्रा होती है'*** उतना ही निरर्थक है जितना कि यह प्रकथन कि ***'किसी दी हुई स्थिति में गैस में कुछ कार्य निहित होता है।'*** इसके विपरीत, ***'किसी दी हुई अवस्था में गैस में आंतरिक ऊर्जा की कुछ मात्रा होती है'*** पूरी तरह से एक सार्थक प्रकथन है। इसी प्रकार से, ऐसे प्रकथन जैसे ***'निकाय को एक निश्चित मात्रा की ऊष्मा दी गई है'*** या ***'निकाय द्वारा एक निश्चित मात्रा का कार्य किया गया'*** पूर्णत: अर्थपूर्ण सार्थक प्रकथन हैं।

संक्षेप में, ऊष्मा व कार्य ऊष्मागतिकी में स्थिति चर नहीं होते। ये किसी निकाय में ऊर्जा स्थानांतरण की विधियाँ होती हैं जिससे उसकी आंतरिक ऊर्जा परिवर्तित होती है। जो, जैसा कि पहले वर्णन कर चुके हैं, एक अवस्था चर होता है।

साधारण भाषा में हमें प्राय: ऊष्मा तथा आंतरिक ऊर्जा में भ्रम बना रहता है। कुछ प्राथमिक भौतिकी की पुस्तकों में कभी-कभी इस भेद की उपेक्षा कर दी जाती है। तथापि ऊष्मागतिकी को भलीभांति समझने के लिए यह विभेद आवश्यक है।



चित्र 12.3 *(a) जब बॉक्स विरामावस्था में है तो गैस की आंतरिक ऊर्जा U उसके अणुओं की गतिज व स्थितिज ऊर्जा के योग के बराबर होती है। विभिन्न प्रकार की गतियों (स्थानांतरीय, घूर्णी, कंपन) के कारण गतिज ऊर्जा को U में समाहित किया जाता है। (b) यदि यही समग्र बॉक्स कुछ वेग से गतिमान है, तो बॉक्स की गतिज ऊर्जा को U में सम्मिलित नहीं करना है।*



चित्र 12.4 *ऊष्मा व कार्य किसी निकाय में ऊर्जा स्थानांतरण की दो विभिन्न विधियाँ हैं जिनसे उसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन होता है। (a) निकाय तथा परिवेश के बीच तापांतर के कारण ऊष्मा को ऊर्जा के स्थानांतरण के रूप में परिभाषित करते हैं। (b) कार्य उन साधनों (उदाहरणार्थ, पिस्टन से जुड़े भारों को ऊपर नीचे करके पिस्टन को गति देना) द्वारा उत्पन्न ऊर्जा का स्थानांतरण है जिनमें तापांतर समाहित नहीं होता।*

12.5 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

हम यह देख चुके हैं कि किसी निकाय की आंतरिक ऊर्जा U दो विधियों से ऊर्जा स्थानांतरण के कारण परिवर्तित हो सकती है। ये विधियाँ हैं : ऊष्मा तथा कार्य । कल्पना कीजिए कि

ΔQ = परिवेश *द्वारा* निकाय *को* दी गई ऊष्मा

ΔW = निकाय *द्वारा* परिवेश *पर* किया गया कार्य

ΔU = निकाय *की* आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन

ऊर्जा संरक्षण के सामान्य नियम में यह अंतर्निहित है कि

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \qquad (12.1)$$

इसका तात्पर्य यह है कि जो ऊर्जा (ΔQ) निकाय को दी जाती है, उसका कुछ अंश निकाय की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करता है (ΔU) तथा शेष परिवेश पर किया गया कार्य (ΔW) है। समीकरण (12.1) को **ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम** के रूप में जाना जाता है। यह ऊर्जा संरक्षण का केवल सामान्य नियम है जिसे किसी भी उस निकाय पर लागू किया जा सकता है जिसमें परिवेश को अथवा परिवेश से ऊष्मा स्थानांतरण पर ध्यान दिया जाता है।

मान लीजिए कि हम समीकरण (12.1) को वैकल्पिक रूप में प्रस्तुत करते हैं,

$$\Delta Q - \Delta W = \Delta U \qquad (12.2)$$

अब मान लीजिए कि निकाय किसी आरंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था में कई प्रकार से आता है। उदाहरणार्थ, गैस की अवस्था (P_1, V_1) से परिवर्तित करके (P_2, V_2) कर दी जाए तो हम पहले गैस के दाब को स्थिर रखकर उसके आयतन को V_1 से V_2 में परिवर्तित करते हैं अर्थात् पहले हम अवस्था (P_1, V_2) में जा सकते हैं और फिर गैस के आयतन को स्थिर रखते हुए इसके दाब को P_1 से P_2 में परिवर्तित करते हैं। इससे गैस (P_2, V_2) अवस्था में पहुँच जाती है। विकल्पत: हम पहले आयतन को स्थिर रख सकते हैं और फिर दबाव स्थिर रखते हैं। चूंकि U एक अवस्था चर है, ΔU केवल प्रारंभिक व अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करेगा न कि उस पथ पर जिससे गैस एक अवस्था से दूसरी अवस्था में पहुँचती है। यद्यपि, ΔQ तथा ΔW दोनों, सामान्यतया, उस पथ पर निर्भर करते हैं जिससे गैस प्रारंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था में जाती है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम, समीकरण (12.2), से यह स्पष्ट है कि संयोजन $\Delta Q - \Delta W$ पथ पर निर्भर नहीं करता। इससे पता चलता है कि यदि कोई निकाय ऐसी प्रक्रिया अपनाता है जिसमें $\Delta U = 0$ (उदाहरणार्थ, आदर्श गैस का समतापीय प्रसार, अनुभाग 12.8 देखिए), तो

$$\Delta Q = \Delta W$$

अर्थात् निकाय को दी गई ऊष्मा निकाय द्वारा परिवेश पर कार्य करने में पूर्ण रूप से उपयोग में आ जाती है।

यदि निकाय सिलिंडर में भरी गैस है तथा सिलिंडर में गतिशील पिस्टन लगा है तो पिस्टन को गति देने में गैस को कार्य करना पड़ता है। चूंकि बल को दाब × क्षेत्रफल के रूप में परिभाषित करते हैं तथा क्षेत्रफल × विस्थापन को आयतन कहते हैं तो स्थिर

दाब P के विरुद्ध निकाय द्वारा संपादित कार्य निम्नलिखित होगा,

$$\Delta W = P\Delta V$$

यहाँ ΔV गैस में आयतन के परिवर्तन को व्यक्त करता है। अतः इस उदाहरण के लिए, समीकरण (12.20) निम्न प्रकार से लिखी जाएगी

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \qquad (12.3)$$

समीकरण (12.3) के अनुप्रयोग के रूप में हमें 1g जल की आंतरिक ऊर्जा के परिवर्तन पर विचार करना होगा जब यह अपनी द्रव प्रावस्था से वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होता है। जल की मापी गई गुप्त ऊष्मा 2256 J/g है अर्थात् जल के 1 ग्राम के लिए ΔQ = 2256 J होता है। वायुमंडलीय दाब पर, 1 g जल का आयतन द्रव प्रावस्था में 1 cm^3 तथा वाष्प प्रावस्था में 1671 cm^3 होता है। अतः

$$\Delta W = P(V_g - V_l) = 1.013 \times 10^5 \times (1670) \times 10^{-6} = 169.2\ \text{J}$$

समीकरण (12.3) से हमें आंतरिक ऊर्जा का मान प्राप्त होता है,

$$\Delta U = 2256 - 169.2 = 2086.8\ \text{J}$$

इस प्रकार, हम देखते हैं कि ऊष्मा का अधिकांश भाग जल की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में व्यय होता है। इस प्रक्रिया में जल द्रव से वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होता है।

12.6 विशिष्ट ऊष्मा धारिता

कल्पना कीजिए कि किसी पदार्थ को दी गई ऊष्मा की मात्रा ΔQ उसके ताप को T से बढ़ाकर $T+\Delta T$ कर देती है। हम पदार्थ की ऊष्मा धारिता को निम्नलिखित प्रकार से परिभाषित करते हैं।

$$S = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \qquad (12.4)$$

हम आशा करते हैं कि ΔQ और इस प्रकार से ऊष्मा धारिता S पदार्थ के द्रव्यमान के अनुक्रमानुपाती होती है। इसके अतिरिक्त यह ताप पर भी निर्भर कर सकती है। अर्थात् भिन्न-भिन्न तापों पर पदार्थ के ताप में एकांक वृद्धि के लिए ऊष्मा के भिन्न-भिन्न परिमाणों की आवश्यकता पड़ सकती है। पदार्थ के किसी नियत अभिलक्षण को परिभाषित करने तथा उसे उसके परिमाण से स्वतंत्र रखने के लिए हम S को पदार्थ के द्रव्यमान m (kg में) से विभाजित कर देते हैं :

$$s = \frac{S}{m} = \frac{1}{m}\frac{\Delta Q}{\Delta T} \qquad (12.5)$$

s को पदार्थ की **विशिष्ट ऊष्मा धारिता** कहते हैं। यह पदार्थ की प्रकृति और उसके ताप पर निर्भर करती है। विशिष्ट ऊष्मा का मात्रक J kg^{-1} K^{-1} है।

यदि पदार्थ के परिमाण का निर्धारण μ मोल (द्रव्यमान m को kg में व्यक्त करने के स्थान पर) के पदों में करें तो हम पदार्थ की ऊष्मा धारिता प्रति मोल को इस प्रकार से व्यक्त कर सकते है

$$C = \frac{S}{\mu} = \frac{1}{\mu}\frac{\Delta Q}{\Delta T} \qquad (12.6)$$

C को पदार्थ की **मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिता** कहते हैं। s की भांति C भी पदार्थ के परिमाण पर निर्भर नहीं करता तथा प्रदत्त ऊष्मा की परिस्थितियों, पदार्थ की प्रकृति, उसके ताप पर निर्भर करता है। C का मात्रक J mol^{-1} K^{-1} है। जैसा कि हम बाद में देखेंगे (गैस की विशिष्ट ऊष्मा के संबंध में) C या s को परिभाषित करने के लिए अतिरिक्त शर्तो की आवश्यकता पड़ सकती है। C को परिभाषित करने के पीछे यह विचार है कि मोलर विशिष्ट ऊष्माओं के संबंध में सरल भविष्यवाणियाँ की जा सकती हैं।

सारणी 12.1 में कमरे के ताप तथा वायुमंडलीय दाब पर कुछ ठोसों की विशिष्ट ऊष्मा धारिता तथा मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिता दी गई हैं।

हम अध्याय 13 में पढ़ेंगे कि गैसों की विशिष्ट ऊष्माओं के संबंध में की गई भविष्यवाणियाँ सामान्यतया प्रयोग से मेल खाती हैं। हम उसी ऊर्जा सम विभाजन नियम का उपयोग कर सकते हैं। जैसा कि हमने वहाँ ठोसों की मोलर विशिष्ट ऊष्मा की भविष्यवाणी में किया है। N परमाणुओं वाले किसी ठोस पर विचार करें। प्रत्येक परमाणु अपनी माध्य स्थिति के दोनों ओर कंपन करता है। एक विमा में किसी दोलक की माध्य ऊर्जा $2 \times ½\, k_B T = k_B T$ होगी। तीन विमाओं में माध्य ऊर्जा $3\, k_B T$ होगी। ठोस के एक मोल के लिए कुल ऊर्जा

$$U = 3\, k_B T \times N_A = 3\, RT$$

अब स्थिर दाब पर, $\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \cong \Delta U$ होगा, क्योंकि किसी ठोस के लिए ΔV नगण्य होगा। अतः

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = 3\,R \qquad (12.7)$$

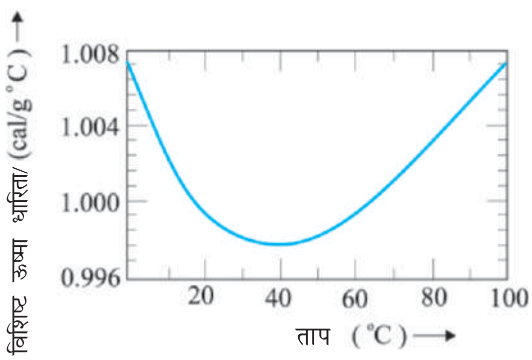
सारणी 12.1 कमरे के ताप तथा वायुमंडलीय दाब पर कुछ ठोसों की विशिष्ट ऊष्मा धारिता तथा मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिता

पदार्थ	विशिष्ट ऊष्मा धारिता (J $kg^{-1}K^{-1}$)	मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिता (J $mol^{-1}K^{-1}$)
ऐलुमिनियम	900.0	24.4
कार्बन	506.5	6.1
ताँबा	386.4	24.5
सीसा	127.7	26.5
चाँदी	236.1	25.5
टंगस्टन	134.4	24.9

जैसा कि सारणी से स्पष्ट है कि भविष्यवाणियाँ सामान्यतया साधारण तापों पर प्रायोगिक मानों से मेल खाती हैं (कार्बन एक अपवाद है) । यह ज्ञात है कि यह मेल निम्न तापों पर भंग हो जाता है ।

जल की विशिष्ट ऊष्मा धारिता

ऊष्मा का पुराना मात्रक कैलोरी था। 1 कैलोरी को ऊष्मा के उस परिमाण के रूप में परिभाषित करते थे जो 1g जल के ताप में 1°C की वृद्धि कर दे । अधिक परिशुद्ध मापों से यह पाया गया है कि जल की विशिष्ट ऊष्मा में ताप के साथ किंचितमात्र परिवर्तन होता है । चित्र 12.5 में ताप परिसर 0-100 °C में यह परिवर्तन दर्शाया गया है ।



चित्र 12.5 ताप के साथ जल की विशिष्ट ऊष्मा धारिता में परिवर्तन

इसलिए कैलोरी की यथार्थ परिभाषा के लिए यह आवश्यक समझा गया कि एकांक ताप अंतराल को निर्धारित किया जाए । ऊष्मा का वह परिमाण जो 1 g जल के ताप में 1 °C (14.5 °C से 15.5 °C) की वृद्धि कर दे, उसे 1 कैलोरी के रूप में परिभाषित किया गया । चूंकि ऊष्मा ऊर्जा का ही एक रूप है, इसलिए मात्रक जूल, J के उपयोग को प्राथमिकता देना अधिक उपयुक्त है । SI मात्रकों में, जल की विशिष्ट ऊष्मा धारिता 4186 $J\ kg^{-1}K^{-1}$ अर्थात् 4.186 $J\ g^{-1}K^{-1}$ है । तथाकथित ऊष्मा का यांत्रिक तुल्यांक, जिसे 1 कैलोरी ऊष्मा उत्पन्न करने के लिए आवश्यक कार्य के रूप में परिभाषित करते हैं, वास्तव में ऊर्जा के दो भिन्न मात्रकों (कैलोरी से जूल) के मध्य एक परिवर्तन गुणक है । चूंकि SI मात्रक पद्धति में ऊष्मा कार्य या ऊर्जा के किसी अन्य रूप के लिए जूल मात्रक का उपयोग करते हैं, अत: 'यांत्रिक तुल्यांक' पद अब निरर्थक हो गया है और इसे उपयोग में लाने की आवश्यकता नहीं है ।

जैसा कि पहले वर्णन किया जा चुका है कि विशिष्ट ऊष्मा धारिता, प्रक्रिया या उन परिस्थितियों पर निर्भर करती है जिनके अंतर्गत ऊष्मा का स्थानांतरण होता है । उदाहरणार्थ, गैसों के लिए हम दो विशिष्ट ऊष्माओं को परिभाषित करते हैं : ***स्थिर आयतन पर विशिष्ट ऊष्मा धारिता तथा स्थिर दाब पर विशिष्ट ऊष्मा धारिता।*** किसी आदर्श गैस के लिए हमारे पास एक सरल संबंध होता है जिसे हम निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त करते है :

$$C_P - C_V = R \tag{12.8}$$

यहाँ C_P व C_V आदर्श गैस की क्रमश: स्थिर दाब व स्थिर आयतन पर मोलर विशिष्ट ऊष्मा धारिताएँ हैं तथा R सार्वत्रिक गैस नियतांक है । इसे सिद्ध करने के लिए हम 1 मोल गैस के लिए समीकरण (12.3) पर विचार करते हैं :

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

यदि ΔQ का स्थिर आयतन पर अवशोषण होता है तो $\Delta V = 0$ होगा ।

$$C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_v = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_v = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right) \tag{12.9}$$

यहाँ अधोलिखित V को अंतिम पद में छोड़ दिया गया है क्योंकि आदर्श गैस के लिए U का मान मात्र ताप पर निर्भर करता है । (अधोलिखित यह व्यक्त करता है कि तत्संबंधित राशि स्थिर है ।) इसके विपरीत, यदि ΔQ का स्थिर दाब पर अवशोषण होता है तो

$$C_P = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_P = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_P + P\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P \tag{12.10}$$

अधोलिखित P को प्रथम पद में छोड़ा जा सकता है क्योंकि आदर्श गैस के लिए U का मान मात्र T पर निर्भर करता है । आदर्श गैस के 1 मोल के लिए

$$PV = RT$$

जो निम्नलिखित परिणाम देता है :

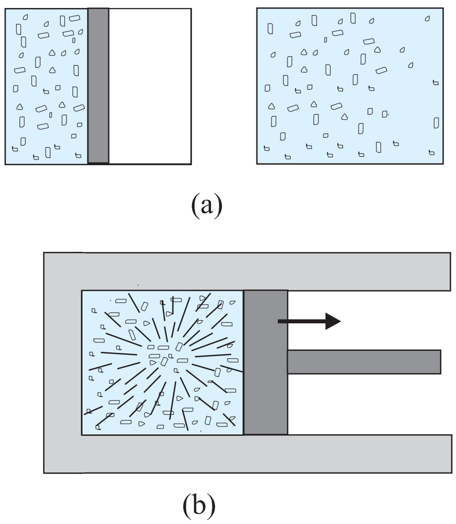
$$P\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P = R \tag{12.11}$$

समीकरणों (12.9) से (12.11) तक के उपयोग से हमें वांछित संबंध (12.8) प्राप्त होता है ।

12.7 ऊष्मागतिकीय अवस्था चर तथा अवस्था का समीकरण

किसी भी ऊष्मागतिकीय निकाय की प्रत्येक **साम्य अवस्था** को कुछ स्थूल चरों के विशिष्ट मानों के उपयोग द्वारा पूरी तरह से वर्णित कर सकते हैं । उदाहरणार्थ, किसी गैस की साम्य अवस्था उसके दाब, आयतन, ताप व द्रव्यमान (तथा संगठन यदि गैसों का सम्मिश्रण है) के मानों द्वारा पूरी तरह से निर्धारित होती है । कोई ऊष्मागतिक निकाय सदैव साम्य स्थिति में नहीं होता । उदाहरणार्थ, किसी गैस को निर्वात के विरुद्ध यदि फैलने दिया

जाता है तो यह साम्य अवस्था नहीं होती [चित्र 12.6(a)] । द्रुत प्रसरण की अवधि में गैस का दाब संभव है कि सभी स्थानों पर एकसमान न हो । इसी प्रकार, गैसों का वह सम्मिश्रण जिसमें विस्फोटक रासायनिक अभिक्रिया होती है (उदाहरणार्थ, पेट्रोल की वाष्प तथा वायु का मिश्रण जिसे एक चिंगारी से प्रज्ज्वलित किया जाता है) एक साम्य अवस्था नहीं है; इसके अतिरिक्त इसके ताप व दाब एकसमान नहीं हैं [चित्र 12.6(b)]। अंततः, गैस का ताप व दाब एकसमान हो जाता है तथा वह परिवेश के साथ तापीय व यांत्रिक साम्य में आ जाती है ।



चित्र 12.6 (a) बॉक्स के विभाजक को अचानक हटा दिया गया है जिससे गैस का मुक्त प्रसरण होता है। (b) गैसों का मिश्रण जिसमें विस्फोटक रासायनिक अभिक्रिया संपन्न होती है । दोनों स्थितियों में गैस साम्यावस्था में नहीं है तथा चरों से इसका विवरण नहीं दिया जा सकता ।

संक्षेप में, ऊष्मागतिकीय अवस्था चर निकायों की साम्यावस्था का विवरण देते हैं । यह आवश्यक नहीं है कि विभिन्न अवस्था चर स्वतंत्र हों । अवस्था चरों के पारस्परिक संबंध को अवस्था का समीकरण कहते हैं । उदाहरणार्थ, किसी आदर्श गैस के लिए अवस्था का समीकरण आदर्श गैस संबंध होता है,

$$PV = \mu RT$$

गैस की निश्चित मात्रा के लिए अर्थात् दिए गए μ के लिए इस प्रकार से केवल दो ही स्वतंत्र चर होते हैं । मान लीजिए कि वे P और V या T और V हैं । निश्चित ताप पर दाब आयतन वक्र को **समतापी** कहते हैं । वास्तविक गैसों के लिए अवस्था का समीकरण अधिक जटिल हो सकता है ।

ऊष्मागतिकीय अवस्था चर दो प्रकार के होते हैं : **विस्तीर्ण** तथा **गहन**। विस्तीर्ण चर निकाय के आकार का संकेत देते हैं जबकि गहन चर जैसे दाब तथा ताप से ऐसा नहीं करते । यह निर्णय लेने के लिए कि कौन-सा चर विस्तीर्ण है तथा कौन-सा गहन है, किसी प्रासंगिक निकाय पर विचार कीजिए तथा कल्पना कीजिए कि उसे दो समान भागों में बाँट दिया गया है । वे चर जो हर भाग में अपरिवर्तित रहते हैं गहन चर कहलाते हैं किंतु जिन चरों का मान हर भाग में आधा हो जाता है, उन्हें विस्तीर्ण चर कहते हैं । उदाहरणार्थ, यह आसानी से देखा जा सकता है कि आंतरिक ऊर्जा U, आयतन V, कुल द्रव्यमान M विस्तीर्ण चर हैं जबकि दाब P, ताप T व घनत्व ρ गहन चर हैं । यह एक अच्छी आदत होगी यदि चरों के इस प्रकार के वर्गीकरण के द्वारा ऊष्मागतिकीय समीकरणों की प्रासंगिकता का परीक्षण कर लिया जाए । उदाहरणार्थ, समीकरण,

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

में दोनों ओर की राशियाँ विस्तीर्ण है* (किसी गहन चर जैसे P तथा विस्तीर्ण राशि ΔV का गुणनफल विस्तीर्ण राशि है) ।

12.8 ऊष्मागतिकीय प्रक्रम

12.8.1 स्थैतिककल्प प्रक्रम

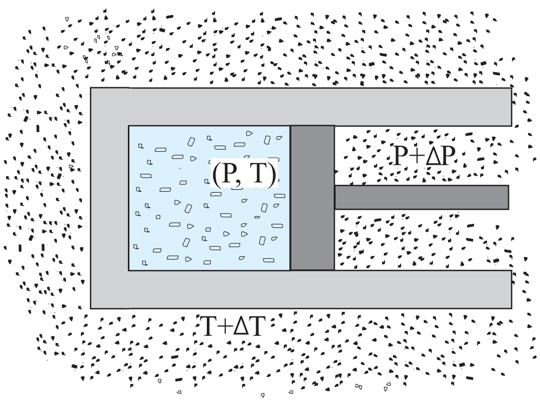
ऐसी गैस पर विचार कीजिए जो अपने परिवेश से तापीय तथा यांत्रिक रूप से साम्य में हो । ऐसी स्थिति में गैस का दाब बाह्य दाब के बराबर होगा तथा इसका ताप वही होगा जो परिवेश का है । कल्पना कीजिए कि बाह्य दाब को यकायक कम कर देते हैं (मान लीजिए कि बर्तन में लगे गतिशील पिस्टन से भार हटा लेते हैं) । पिस्टन बाहर की ओर त्वरित होगा । प्रक्रम की अवधि में गैस उन अवस्थाओं से गुजरती है जो साम्यावस्थाएँ नहीं हैं । असाम्य अवस्थाओं का सुनिश्चित दाब व ताप नहीं होता । इसी प्रकार, यदि गैस व उसके परिवेश के मध्य सीमित तापांतर है, तो ऊष्मा का विनिमय द्रुत गति से होता है । इस प्रक्रम में गैस असाम्यावस्था से गुजरती है । यथासमय, गैस संतुलन की अवस्था में पहुँच जाएगी जिसमें सुनिश्चित ताप व दाब परिवेश के ताप व दाब के बराबर हो जाएगा । निर्वात में गैस का स्वतंत्र प्रसार तथा विस्फोटक रासायनिक अभिक्रिया प्रदर्शित करने वाली गैसों का सम्मिश्रण (जिसका खंड (12.7) में वर्णन किया गया है) भी ऐसे उदाहरण हैं जिसमें निकाय असाम्यावस्था से गुजरता है।

किसी निकाय की असाम्यावस्था से व्यवहार करना कठिन होता है । इसलिए एक आदर्शीकृत प्रक्रम की कल्पना करना

* जैसा पहले भी दर्शाया गया है Q अवस्था चर नहीं है किन्तु ΔQ निकाय की कुल मात्रा समानुपातिक है। अतः यह विस्तीर्ण चर है।

सरल होता है जिसके हर चरण में निकाय एक साम्यावस्था में है । ऐसा प्रक्रम सिद्धांतः अनंत रूप से धीमा होता है । इस कारण इस प्रक्रम को स्थैतिककल्प (लगभग स्थिर) प्रक्रम कहते हैं। यह निकाय अपने चरों (P, T,V) को इतनी धीमी गति से परिवर्तित करता है कि यह पूरी अवधि में अपने परिवेश से तापीय व यांत्रिक साम्य में रहता है । किसी स्थैतिककल्प प्रक्रम के हर चरण में निकाय के दाब तथा उसके बाह्य दाब का अंतर अत्यंत छोटा होता है । यही बात निकाय तथा उसके परिवेश के मध्य तापांतर पर भी लागू होती है । स्थैतिककल्प प्रक्रम के माध्यम से किसी गैस को उसकी अवस्था (P, T) से अन्य अवस्था (P', T') में ले जाते हैं तो हम बाह्य दाब को अत्यल्प मात्रा से परिवर्तित करते हैं तथा इसके दाब को परिवेश के दाब के बराबर हो जाने देते हैं । प्रक्रम को अति धीमी गति से चलने देते हैं जब तक कि निकाय का दाब P' न हो जाए । इसी प्रकार, ताप बदलने के लिए हम निकाय तथा परिवेश के ऊष्मा भंडार के मध्य अत्यन्त सूक्ष्म तापांतर उत्पन्न करते हैं तथा ऊष्मा भंडारों का चयन उत्तरोत्तर भिन्न तापों T से T' का करते हैं। इस प्रकार निकाय का ताप T' हो जाता है ।

स्पष्ट रूप से, स्थैतिककल्प प्रक्रम काल्पनिक रचना है। व्यवहार रूप से उन प्रक्रमों को, जो बहुत ही धीमे हैं, जिनके पिस्टन में त्वरित गति नहीं होती तथा जिनमें अधिक ताप प्रवणता नहीं होती, इन्हें आदर्श स्थैतिककल्प प्रक्रम मानना तर्कसंगत है। यदि अन्य बात का वर्णन न किया जाए तो हम अब स्थैतिककल्प प्रक्रमों के विषय में ही अध्ययन करेंगे।



चित्र 12.7 स्थैतिककल्प प्रक्रम में परिवेश के पात्र का ताप तथा बाह्य दाब एवं निकाय के ताप व दाब का अंतर अत्यल्प है ।

वह प्रक्रम जिसकी पूरी अवधि में निकाय का ताप स्थिर रखा जाता है, **समतापीय प्रक्रम** कहलाता है । स्थिर ताप के किसी विशाल ऊष्मा भंडार में रखे धात्विक सिलिंडर में प्रसरित हो रही गैस समतापीय प्रक्रम का एक उदाहरण है । (ऊष्मा भंडार से निकाय में ऊष्मा के स्थानांतरण से ऊष्माशय का ताप यथार्थ रूप से प्रभावित नहीं होता, क्योंकि उसकी ऊष्माधारिता अत्यधिक होती है) । **समदाबीय प्रक्रम** में दाब स्थिर रहता है जबकि **समआयतनिक प्रक्रम** में आयतन स्थिर रहता है। अंततः, यदि निकाय को परिवेश से ऊष्मारुद्ध कर दिया जाए तथा निकाय व परिवेश के मध्य ऊष्मा प्रवाहित न हो, तो प्रक्रम **रुद्धोष्म** होता है । इन विशेष प्रक्रमों की परिभाषाओं का सार सारणी 12.2 में प्रस्तुत किया गया है ।

सारणी 12.2 कुछ विशिष्ट ऊष्मागतिकीय प्रक्रम

प्रक्रमों का प्रकार	विशेषता
समतापीय	स्थिर ताप
समदाबीय	स्थिर दाब
समआयतनिक	स्थिर आयतन
रुद्धोष्म	निकाय व परिवेश के मध्य ऊष्मा प्रवाह नहीं ($\Delta Q = 0$)

अब हम इन प्रक्रमों के विषय में विस्तार से अध्ययन करेंगे।

समतापीय प्रक्रम

किसी समतापीय प्रक्रम में (जिसमें T स्थिर है) आदर्श गैस समीकरण से निम्नलिखित सूत्र प्राप्त होता है

$$PV = \text{नियतांक}$$

अर्थात् किसी निश्चित द्रव्यमान की गैस का दाब उसके आयतन का व्युत्क्रमानुपाती होता है । यह और कुछ नहीं वरन् बॉयल का नियम है ।

कल्पना कीजिए कि कोई आदर्श गैस समतापीय (ताप T पर) रूप से अपनी प्रारंभिक (P_1, V_1) से अंतिम अवस्था (P_2, V_2) में पहुँचती है । बीच के किसी चरण में जब दाब P हो तथा आयतन में परिवर्तन V से $V+\Delta V$ (ΔV कम) हो, तो

$$\Delta W = P\Delta V$$

$\Delta V \rightarrow 0$ लेते हुए राशि ΔW को संपूर्ण प्रक्रम में जोड़कर कार्य की कुल मात्रा निम्नलिखित रूप से ज्ञात कर लेते हैं,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\, dV$$

$$= \mu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (12.12)$$

दूसरे चरण में हमने आदर्श गैस समीकरण $PV = \mu RT$ का उपयोग किया है तथा अचरों को समाकलन से बाहर ले लिया है । आदर्श गैस के लिए आंतरिक ऊर्जा ताप पर निर्भर करती है । इस प्रकार, किसी आदर्श गैस के समतापीय प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता । इसलिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार, गैस को दी गई ऊष्मा की मात्रा गैस द्वारा संपादित किए गए कार्य के बराबर होती है : $Q=W$ । समीकरण (12.12) में ध्यान दीजिए कि जब $V_2 > V_1$ तो $W > 0$; तथा $V_2 < V_1$ के लिए $W < 0$ होता है । इसका तात्पर्य यह है कि समतापीय प्रसार में गैस ऊष्मा अवशोषित करके कुछ कार्य संपादित करती है जबकि समतापीय संपीडन में गैस पर परिवेश द्वारा कार्य होता है तथा ऊष्मा का निष्कासन होता है ।

रुद्धोष्म प्रक्रम

रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय को परिवेश से ऊष्मारुद्ध कर देते हैं फलस्वरूप अवशोषित या निष्कासित ऊष्मा शून्य होती है । समीकरण (12.1) से पता चलता है कि गैस द्वारा संपादित कार्य के फलस्वरूप आंतरिक ऊर्जा कम हो जाती है (और इस प्रकार आदर्श गैस के लिए उसका ताप) । यहाँ हम बिना उपपत्ति के इस तथ्य का उल्लेख कर रहे हैं (जिसका आप उच्च कक्षाओं में अध्ययन करेंगे) कि आदर्श गैस के लिए रुद्धोष्म प्रक्रम में

$$PV^{\gamma} = \text{नियतांक} \qquad (12.13)$$

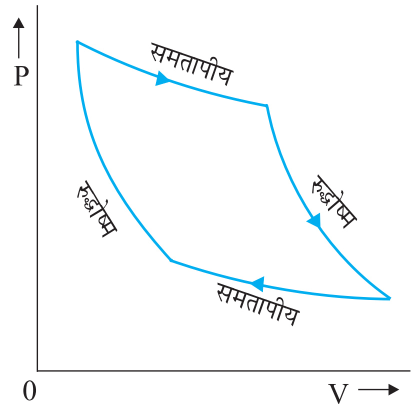
जहाँ γ गैस की दो विशिष्ट ऊष्माओं (सामान्य अथवा मोलर), स्थिर दाब पर विशिष्ट ऊष्मा C_p तथा स्थिर आयतन पर विशिष्ट ऊष्मा C_v का अनुपात है । अर्थात्

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

अतः यदि कोई आदर्श गैस रुद्धोष्म ढंग से (P_1, V_1) अवस्था से (P_2, V_2) अवस्था में पहुँच जाती है, तो

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \qquad (12.14)$$

चित्र 12.8 में आदर्श गैस के लिए P-V वक्रों को दो रुद्धोष्म से जोड़ने वाले दो समतापीय को दर्शाया गया है ।



चित्र 12.8 आदर्श गैस के समतापीय व रुद्धोष्म प्रक्रमों के लिए P-V वक्र ।

किसी आदर्श गैस की अवस्था (P_1, V_1, T_1) से अवस्था (P_2, V_2, T_2) में रुद्धोष्म परिवर्तन में होने वाले कार्य को हम पहले ही की भांति परिकलित कर सकते हैं । अर्थात्,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V$$

$$= \text{नियतांक} \times \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V^{\gamma}} = \text{नियतांक} \times \left.\frac{V^{-\gamma+1}}{1-\gamma}\right|_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{\text{नियतांक}}{1-\gamma} \times \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right] \qquad (12.15)$$

समीकरण (12.14), से नियतांक $P_1 V_1^{\gamma}$ है अथवा $P_2 V_2^{\gamma}$

$$\therefore \quad W = \frac{1}{1-\gamma} \times \left[\frac{P_2 V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{1-\gamma}\,[P_2 V_2 - P_1 V_1] = \frac{\mu R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \qquad (12.16)$$

जैसा अपेक्षित है, यदि रुद्धोष्म प्रक्रम में कार्य गैस द्वारा संपन्न होता है ($W > 0$), तब समीकरण (12.16) से $T_2 > T_1$ । इसके विपरीत, यदि कार्य गैस पर संपादित होता है ($W < 0$) तो, हमें $T_2 > T_1$ प्राप्त होता है, अर्थात् गैस का ताप बढ़ता है ।

समआयतनिक प्रक्रम

किसी समआयतनिक प्रक्रम में V नियत रहता है । इस प्रक्रम में न तो गैस पर कोई कार्य होता है और न ही गैस द्वारा कोई कार्य संपादित होता है । समीकरण (12.1) से गैस द्वारा अवशोषित ऊष्मा पूर्ण रूप से उसकी आंतरिक ऊर्जा तथा उसके ताप को परिवर्तित करने में व्यय होती है । किसी दी गई ऊष्मा की मात्रा के लिए ताप में परिवर्तन नियत आयतन पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा द्वारा निर्धारित की जाती है।

समदाबीय प्रक्रम

समदाबीय प्रक्रम में दाब P नियत रहता है । गैस द्वारा किया गया कार्य

$$W = P(V_2 - V_1) = \mu R (T_2 - T_1) \qquad (12.17)$$

चूंकि ताप परिवर्तित होता है, अतः आंतरिक ऊर्जा भी परिवर्तित होती है । अवशोषित ऊष्मा आंशिक रूप से आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में तथा आंशिक रूप से कार्य करने में व्यय होती है । किसी नियत ऊष्मा की मात्रा के लिए ताप में परिवर्तन नियत दाब पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा द्वारा निर्धारित किया जाता है ।

चक्रीय प्रक्रम

चक्रीय प्रक्रम में निकाय अपनी प्रारंभिक अवस्था में वापस लौट आता है । चूंकि आंतरिक ऊर्जा अवस्था चर है, चक्रीय प्रक्रम के लिए ΔU=0 । समीकरण (12.1) से, अवशोषित ऊष्मा की कुल मात्रा निकाय द्वारा किए गए कार्य के बराबर होती है ।

12.9 ऊष्मा इंजन

ऊष्मा इंजन एक ऐसी युक्ति है, जिसमें निकाय द्वारा चक्रीय प्रक्रम पूरा कराया जाता है जिसके फलस्वरूप ऊष्मा कार्य में रूपांतरित होती है ।

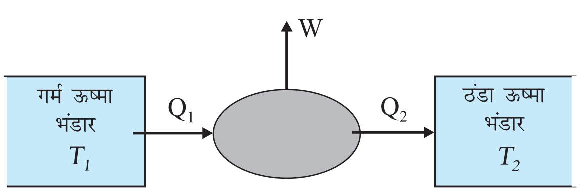
(1) इसमें एक **कार्यकारी पदार्थ** होता है। उदाहरणार्थ, किसी गैसोलीन अथवा डीजल इंजन में ईंधन वाष्प तथा वायु का मिश्रण, अथवा किसी भाप इंजन में भाप कार्यकारी पदार्थ हैं।

(2) कार्यकारी पदार्थ एक चक्र से गुजरता है जिसमें कई प्रक्रम होते हैं। एक प्रक्रम में यह पदार्थ किसी उच्च ताप T_1 पर किसी बाह्य ऊष्मा भंडार से ऊष्मा की कुल मात्रा Q_1 अवशोषित करता है ।

(3) चक्र के द्वितीय प्रक्रम में कार्यकारी पदार्थ किसी अपेक्षाकृत कम ताप T_2 पर किसी बाह्य ऊष्मा भंडार को कुल ऊष्मा की मात्रा Q_2 मुक्त करता है ।

(4) एक चक्र में निकाय द्वारा संपादित कार्य W किसी विधा द्वारा परिवेश में स्थानांतरित किया जाता है (उदाहरणार्थ, कार्यकारी पदार्थ गतिशील पिस्टन लगे किसी सिलिंडर में भरा हो सकता है जो पिस्टन द्वारा यांत्रिक ऊर्जा को शाफ्ट के माध्यम से वाहन के पहियों को स्थनांतरित कर देता है)।

किसी ऊष्मा इंजन के मौलिक लक्षणों का योजनाबद्ध निरूपण चित्र 12.9 में किया गया है ।



चित्र 12.9 *ऊष्मा इंजन का योजनाबद्ध निरूपण । इंजन ताप T_1 पर गरम ऊष्मा भंडार से Q_1 ऊष्मा ग्रहण करता है, ताप T_2 पर एक ठंडे ऊष्मा भंडार को Q_2 ऊष्मा मुक्त करता है तथा परिवेश को कार्य W प्रदान करता है ।*

चक्र बार-बार दोहराया जाता है ताकि किसी प्रयोजन के लिए उपयोगी कार्य संपादित हो सके । ऊष्मागतिकी विषय की जड़ें ऊष्मा इंजनों के अध्ययन में हैं । किसी ऊष्मा इंजन की दक्षता से एक मौलिक प्रश्न संबंधित होता है । किसी ऊष्मा इंजन की दक्षता (η) को इस प्रकार परिभाषित करते हैं

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{12.18}$$

यहाँ Q_1 ऊष्मा निवेश है, अर्थात् निकाय द्वारा एक पूरे चक्र में अवशोषित ऊष्मा की मात्रा है तथा W एक चक्र में परिवेश पर किया गया कार्य है । एक चक्र में ऊष्मा की कुछ निश्चित मात्रा [Q_2] परिवेश में निष्कासित भी हो सकती है । ऐसी परिस्थिति में ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार एक पूरे चक्र के लिए किया गया कार्य

$$W = Q_1 - Q_2 \tag{12.19}$$

अर्थात्

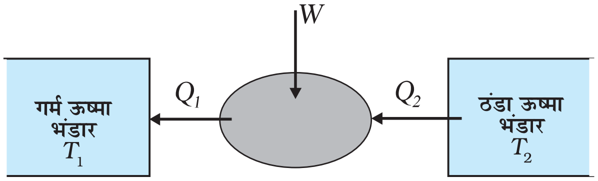
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{12.20}$$

यदि $Q_2 = 0$ है, तो $\eta = 1$, अर्थात् ऊष्मा को कार्य में परिवर्तित करने में इंजन की दक्षता 100% होगी । इस बात पर ध्यान दीजिए कि ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम अर्थात् ऊर्जा संरक्षण का नियम इस प्रकार के इंजन की संभावना से इनकार नहीं करता । परंतु अनुभव यह दर्शाता है कि चाहे हम वास्तविक इंजन से संबंधित विभिन्न प्रकार की हानियों को कितना भी कम क्यों न कर दें, ऐसा आदर्श इंजन होना जिसके लिए $\eta = 1$ हो, कदापि संभव नहीं है। इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि ऊष्मा इंजन की दक्षता की एक मौलिक सीमा होती है जिसका निर्धारण प्रकृति के एक स्वतंत्र नियम, जिसे ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम कहते हैं (खंड 12.11) द्वारा होता है ।

ऊष्मा को कार्य में परिवर्तित करने की प्रक्रिया विभिन्न प्रकार के ऊष्मा इंजनों के लिए भिन्न है । मौलिक रूप से इसके दो प्रकार हैं: निकाय (जैसे कोई गैस या गैसों के मिश्रण) को किसी बाह्य भट्ठी द्वारा गरम किया जाए, जैसा कि भाप इंजन में होता है, अथवा इसके आंतरिक रूप से ऊष्मान्मोची (ऊष्माक्षेपी) रासायनिक अभिक्रिया द्वारा गरम किया जाए, जैसा कि आंतरिक दहन इंजन में होता है । किसी चक्र में निहित विभिन्न चरण भी विभिन्न इंजनों के लिए अलग-अलग होते हैं ।

12.10 प्रशीतक/ऊष्मा पंप

प्रशीतक या ऊष्मा पंप ऊष्मा इंजन के ठीक विपरीत होता है । इसमें कार्यकारी पदार्थ किसी निम्न ताप T_2 के ऊष्मा भंडार से Q_2 ऊष्मा ग्रहण करता है, तत्पश्चात उस पर कुछ बाह्य कार्य W किया जाता है तथा ऊष्मा Q_1 किसी उच्च ताप T_1 के ऊष्मा भंडार को मुक्त कर दी जाती है (चित्र 12.10)।



चित्र 12.10 *प्रशीतक या ऊष्मा पंप का योजनाबद्ध निरूपण । यह ऊष्मा इंजन का उत्क्रमणीय होता है ।*

ऊष्मा पंप प्रशीतक के समान होता है । हम किस शब्द का उपयोग करते हैं, यह युक्ति के प्रयोजन पर निर्भर करता है। यदि प्रयोजन किसी स्थान के कुछ भाग, जैसे कि किसी प्रकोष्ठ के भीतरी भाग को ठंडा करना है, तो युक्ति को हम प्रशीतक कहते हैं । किंतु यदि प्रयोजन किसी स्थान के किसी भाग में ऊष्मा को पंप करना है, तो युक्ति को ऊष्मा पंप कहते हैं । ऐसा भवन के किसी कमरे को गरम करने के लिए उस समय किया जाता है जब बाहरी वातावरण ठंडा होता है ।

प्रशीतक में कार्यकारी पदार्थ (प्रायः, फ्रीऑन गैस) निम्नलिखित चरणों से गुजरती है : (a) उच्च दाब से निम्न दाब के क्षेत्र में गैस में अचानक प्रसार होता है जिसके कारण वह (फ्रीऑन) ठंडी हो जाती है तथा वाष्प-द्रव मिश्रण में रूपांतरित हो जाती है। (b) ठंडे तरल द्वारा उस भाग से ऊष्मा का अवशोषण जिसे ठंडा करना है, होता है। इससे तरल वाष्प में रूपांतरित हो जाता है। (c) निकाय पर किए गए बाह्य कार्य द्वारा वाष्प का गरम होना, तथा (d) वाष्प द्वारा परिवेश में ऊष्मा मुक्त करके कार्यकारी पदार्थ को एक चक्र पूरा कर पुनः अपनी आरंभिक अवस्था में वापस लाना है । इस प्रकार प्रशीतक का निष्पादन गुणांक

$$\alpha = \frac{Q_2}{W} \qquad (12.21)$$

यहाँ Q_2 ठंडे ऊष्मा भंडार से अवशोषित ऊष्मा की मात्रा तथा W निकाय – प्रशीतक पर किया गया कार्य है । ध्यान दीजिए, परिभाषा के अनुसार η का मान 1 से अधिक नहीं हो सकता, जबकि α का मान 1 से अधिक हो सकता है । ऊष्मा संरक्षण द्वारा गरम ऊष्मा भंडार को मुक्त की गई ऊष्मा

$$Q_1 = W + Q_2$$

अर्थात्

$$\alpha = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \qquad (12.22)$$

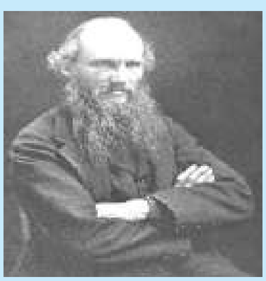
होती है ।

ऊष्मा इंजन में ऊष्मा को पूर्ण रूप से कार्य में रूपांतरित नहीं किया जा सकता : उसी प्रकार से निकाय पर बिना कुछ बाह्य कार्य किए कोई प्रशीतक कार्य नहीं कर सकता, अर्थात् समीकरण (12.21) में निष्पादन गुणांक अनंत नहीं हो सकता ।

12.11 ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण नियम है । सामान्य अनुभव यह बतलाता है कि ऐसे बहुत से मनोगम्य प्रक्रम हैं जो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से पूर्णतया अनुमत हैं तथापि कभी भी होते हुए दिखाई नहीं देते । उदाहरणार्थ, ऐसा किसी ने कभी

ऊष्मागतिकी के पथ-प्रदर्शक



लार्ड केल्विन (विलियम थॉमसन) (1824-1907), बेल्फास्ट, आयरलैंड में जन्मे 19वीं शती के ब्रिटिश वैज्ञानिकों में से एक हैं । जेम्स जूल (1818-1889), जूलियस मेयर (1814-1878) तथा हरमैन हेल्महॉल्ट्ज़ (1821-1894) द्वारा प्रस्तावित ऊर्जा के संरक्षण नियम के विकास में थॉमसन ने प्रमुख भूमिका अदा की । उन्होंने सुविख्यात ''जूल-थॉमसन प्रभाव'' : निर्वात में प्रसारित होने पर किसी गैस का ठंडा होना, की खोज में जूल के सहयोगी के रूप में कार्य किया । इन्होंने ताप के परम शून्य की धारणा से परिचय कराया । परम त0प मापक्रम को प्रस्तावित किया, जिसे उनके सम्मान में केल्विन तापक्रम कहते हैं । साडी कार्नो (1796-1832) के कार्य से थॉमसन ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के एक स्वरूप तक पहुँचे । थॉमसन एक बहुमुखी प्रतिभा के भौतिकविद थे जिन्होंने वैद्युतचुंबकीय सिद्धांत तथा द्रव्यगतिकी में महत्वपूर्ण योगदान दिया ।

रूडोल्फ क्लासियस (1822-1888), पोलैण्ड में जन्मे इस भौतिकविद को प्रमुख रूप से ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम का आविष्कारक माना जाता है । कार्नो तथा थॉमसन के कार्य के आधार पर क्लासियस एंट्रॉपी जैसी महत्वपूर्ण धारणा पर पहुँचे जिसने ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के मूल स्वरूप की खोज का मार्ग प्रशस्त किया जिसका कथन है कि किसी वियुक्त निकाय की एंट्रॉपी कभी भी घट नहीं सकती । क्लासियस ने गैसों के अणुगति सिद्धांत पर भी कार्य किया तथा प्रथम आण्विक अमाप, चाल तथा माध्य मुक्त पथ का विश्वसनीय आकलन प्राप्त किया ।

नहीं देखा कि मेज पर पड़ी कोई पुस्तक स्वतः उछलकर किसी ऊँचाई पर पहुँच जाए। किंतु ऐसी बात तभी संभव हो सकती है यदि केवल ऊर्जा संरक्षण नियम का ही नियंत्रण हो। मेज स्वतः ठंडी होकर अपनी आंतरिक ऊर्जा का कुछ अंश पुस्तक की समान मात्रा की यांत्रिक ऊर्जा में रूपांतरित करने में करे और इस यांत्रिक ऊर्जा के कारण पुस्तक उस ऊँचाई तक उछले जिसकी स्थितिज ऊर्जा पुस्तक द्वारा प्राप्त यांत्रिक ऊर्जा के बराबर हो। परंतु ऐसा कदापि नहीं होता। स्पष्ट है कि प्रकृति के किसी आंतरिक मूल नियम के कारण यह निषेध है। यद्यपि यह ऊर्जा संरक्षण नियम का अनुपालन करता है। वह नियम जो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से संगत अनेक परिघटनाओं को स्वीकृति नहीं देता, ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम कहलाता है।

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम किसी ऊष्मा इंजन की दक्षता तथा किसी प्रशीतक के निष्पादन गुणांक की मूल सीमा निर्धारित करता है। सरल भाषा में, यह नियम बताता है कि ऊष्मा इंजन की दक्षता कदापि 1 नहीं हो सकती। समीकरण (12.20) के अनुसार, इसका तात्पर्य यह है कि ठंडे ऊष्मा भंडार की मुक्त ऊष्मा को कभी भी शून्य नहीं किया जा सकता। प्रशीतक के लिए द्वितीय नियम यह बताता है कि निष्पादन गुणांक कदापि अनंत नहीं हो सकता। समीकरण (12.21) से यह भी निष्कर्ष निकलता है कि प्रशीतक पर बाह्य कार्य (W) कभी भी शून्य नहीं हो सकता। अधोलिखित दोनों प्रकथन, इन प्रेक्षणों का एक संक्षिप्त सार है। उनमें से एक केल्विन तथा प्लैंक के द्वारा दिया गया है जिसके अनुसार, किसी आदर्श ऊष्मा इंजन की संभावना का खंडन किया गया है, तथा दूसरा क्लासियस द्वारा दिया गया है जिसके अनुसार, किसी आदर्श प्रशीतक अथवा ऊष्मा पंप की संभावना का खंडन किया गया है।

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

केल्विन-प्लैंक का प्रकथन

ऐसा कोई प्रक्रम संभव नहीं है जिसका एकमात्र परिणाम किसी ऊष्मा भंडार से ऊष्मा का अवशोषण करना तथा उस ऊष्मा को पूर्णतया कार्य में रूपांतरित करना हो।

क्लासियस का प्रकथन

ऐसा कोई भी प्रक्रम संभव नहीं है जिसका एकमात्र परिणाम किसी ठंडे पिंड से किसी गर्म पिंड में ऊष्मा स्थानांतरण हो।

उच्च कक्षाओं के पाठ्यक्रमों में आप इसकी उपपत्ति पढ़ेंगे कि दोनों प्रकथन पूर्णतया समतुल्य हैं।

12.12 उत्क्रमणीय व अनुत्क्रमणीय प्रक्रम

किसी ऐसे प्रक्रम की कल्पना कीजिए जिसमें कोई ऊष्मागतिकीय निकाय आरंभिक अवस्था i से अंतिम अवस्था f में पहुँचता है। प्रक्रम में निकाय परिवेश से Q ऊष्मा अवशोषित करता है तथा उस पर W कार्य संपादित करता है। क्या हम इस प्रक्रम को उलट सकते हैं तथा निकाय व परिवेश दोनों को, कहीं भी कोई अन्य प्रभाव पड़े बिना, आरंभिक अवस्था में वापस ला सकते हैं? अनुभव बताता है कि प्रकृति के अधिकांश प्रक्रमों में ऐसा होना संभव नहीं है। प्रकृति में सभी नैसर्गिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय हैं। इनके अनेक उदाहरण गिनाये जा सकते हैं। चूल्हे पर रखे बर्तन का आधार दूसरे भागों की अपेक्षा अधिक गरम होता है। जब बर्तन को हटाते हैं तो ऊष्मा आधार से दूसरे भागों में स्थानांतरित होती है जिससे बर्तन का ताप एकसमान हो जाता है (यथोचित समय में यह परिवेश के ताप के बराबर ठंडा हो जाता है)। इस प्रक्रम को उत्क्रमित नहीं किया जा सकता, बर्तन का कोई भाग स्वतः ठंडा होकर आधार को गर्म नहीं करेगा। यदि ऐसा होता है तो ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का उल्लंघन होगा। गैस का मुक्त प्रसार अनुत्क्रमणीय होता है। वायु तथा पेट्रोल के मिश्रण में स्फुलिंग द्वारा प्रज्वलित दहन अभिक्रिया को उत्क्रमित नहीं किया जा सकता। रसोईघर में किसी गैस सिलिंडर से रिस रही भोजन पकाने की गैस पूरे कमरे में विसरित हो जाती है। विसरण प्रक्रम स्वतः उत्क्रमित नहीं होगा जिससे गैस वापस सिलिंडर में भर जाए। किसी ऊष्मा भंडार के ऊष्मीय संपर्क में आने वाले द्रव का विलोड़न संपादित हो रहे कार्य को ऊष्मा में रूपांतरित कर देगा जिससे उष्माशय की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाती है। प्रक्रम को पूर्णतया उत्क्रमित नहीं कर सकते, अन्यथा इसका अर्थ होगा कि ऊष्मा पूर्णतया कार्य में परिवर्तित हो गई है। यह ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम का उल्लंघन है। अनुत्क्रमणीयता एक नियम है न कि प्रकृति में कोई अपवाद।

अनुत्क्रमणीयता मुख्यतः दो कारणों से उत्पन्न होती है : पहला, अनेक प्रक्रम (जैसे मुक्त प्रसरण या विस्फोटक रासायनिक अभिक्रिया) निकाय को असंतुलन की अवस्थाओं में ले जाते हैं; दूसरा, अनेक प्रक्रमों में घर्षण, श्यानता तथा अन्य क्षय संबंधी प्रभाव निहित होते हैं (इसके उदाहरण हैं – किसी गतिमान पिंड का रुकना जिसमें पिंड अपनी यांत्रिक ऊर्जा को फर्श व स्वयं अपनी ऊष्मा के रूप में दे देता है; द्रव में घूमते हुए ब्लेड का श्यानता के कारण रुक जाना जिसमें यह अपनी यांत्रिक ऊर्जा को द्रव की आंतरिक ऊर्जा के रूप में दे देता है)। चूंकि क्षयकारी प्रभाव सभी स्थानों पर उपस्थित रहते हैं। इन्हें कम तो किया जा सकता है पर पूर्णतया समाप्त नहीं किया जा सकता। जिन प्रक्रमों से हमारा अधिकतर सामना होता है वे सभी अनुत्क्रमणीय होते हैं।

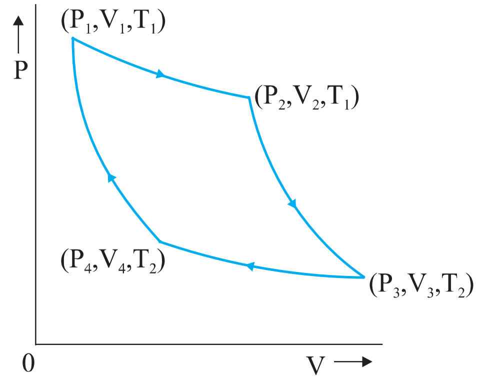
कोई ऊष्मागतिकीय प्रक्रम (अवस्था $i \rightarrow$ अवस्था f) तभी उत्क्रमणीय होता है यदि उसे इस प्रकार वापस लौटाया जा सके कि निकाय व परिवेश दोनों अपनी प्रारंभिक अवस्थाओं में वापस आ जाएँ तथा परिवेश में कहीं भी किसी भी प्रकार का अन्य परिवर्तन न हो । पूर्व विवेचना के अनुसार कोई उत्क्रमणीय प्रक्रम एक आदर्श धारणा है। कोई प्रक्रम उत्क्रमणीय तभी होता है जब वह स्थैतिककल्प होता है (परिवेश के साथ प्रत्येक चरण पर साम्य निकाय) तथा निकाय में कोई क्षयकारी प्रभाव नहीं होते हैं। उदाहरणार्थ, घर्षणहीन गतिशील पिस्टन लगे सिलिंडर भरी किसी आदर्श गैस का स्थैतिककल्प समतापीय प्रसरण उत्क्रमणीय प्रक्रम है ।

उत्क्रमणीयता ऊष्मागतिकी की ऐसी मूल धारणा क्यों है ? जैसा कि हम देख चुके है, ऊष्मागतिकी के महत्त्वों में से एक महत्त्व दक्षता का है जिससे ऊष्मा कार्य में रूपांतरित की जा सकती है । ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम 100% दक्षता के आदर्श ऊष्मा इंजन की संभावना को नियम विरुद्ध बताता है । T_1 व T_2 के दो ऊष्मा भंडारों के बीच कार्य करने वाले किसी ऊष्मा इंजन की संभावित अधिकतम दक्षता कितनी होगी ? यह देखा जाता है कि आदर्श उत्क्रमणीय प्रक्रमों पर आधारित ऊष्मा इंजन अधिकतम संभावित दक्षता प्राप्त करता है । अन्य दूसरे इंजनों जिनमें किसी न किसी रूप में अनुत्क्रमणीयता निहित होती है (जैसा कि व्यावहारिक इंजनों में होता है) की दक्षता इस सीमांत दक्षता से कम होती है ।

12.13 कार्नो इंजन

कल्पना कीजिए कि हमारे पास ताप T_1 पर एक उष्ण ऊष्मा भंडार व ताप T_2 पर एक ठंडा ऊष्मा भंडार है । इन दोनों ऊष्मा भंडारों के बीच कार्य करने वाले किसी ऊष्मा इंजन की अधिकतम दक्षता कितनी होगी तथा सर्वाधिक दक्षता प्राप्त करने के लिए प्रकर्मों के किस चक्र को अपनाना चाहिए ? फ्रेंच इंजीनियर, साडी कार्नो ने 1824 में सर्वप्रथम इस प्रश्न पर विचार किया । दिलचस्प बात यह है कि कार्नो ने इस प्रश्न का सही उत्तर पा लिया था यद्यपि ऊष्मा और ऊष्मागतिकी की मौलिक अवधारणा को तब तक दृढ़तापूर्वक स्थापित नहीं किया जा सका था ।

हम यह आशा करते हैं कि दो तापों के बीच कार्य करने वाला आदर्श इंजन उत्क्रमणीय इंजन है । जैसा कि पहले अनुभागों में बताया जा चुका है, अनुत्क्रमणीयता से दक्षता को कम करने वाले क्षयकारी प्रभाव संबद्ध होते हैं । कोई प्रक्रम तभी उत्क्रमणीय होता है यदि वह स्थैतिककल्प तथा ऊर्जा–संरक्षी हो । हम यह देख चुके हैं कि वह प्रक्रम स्थैतिककल्प नहीं होता है जिसमें निकाय व ऊष्मा भंडार के बीच तापांतर पर्याप्त हो । इसका तात्पर्य यह है कि दो तापों के मध्य कार्य कर रहे किसी उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन में ऊष्मा का अवशोषण (गरम ऊष्मा भंडार से) समतापीय विधि द्वारा होना चाहिए तथा (अपेक्षाकृत



चित्र 12.11 किसी ऊष्मा इंजन के लिए कार्नो चक्र जिसमें कार्यकारी पदार्थ के रूप में आदर्श गैस का उपयोग होता है ।

ठंडे ऊष्मा भंडार को) समतापीय विधि द्वारा ऊष्मा मुक्त होनी चाहिए । इस प्रकार, हमने उत्क्रमणीय इंजन के दो चरणों की पहचान की : ताप T_1 पर समतापीय प्रक्रम जिसमें गरम ऊष्मा भंडार से Q_1 ऊष्मा अवशोषित होती है तथा ताप T_2 पर दूसरा समतापीय प्रक्रम जिसमें ठंडे ऊष्मा भंडार को Q_2 ऊष्मा मुक्त होती है । चक्र पूरा होने के लिए इस बात की आवश्यकता है कि हम निकाय को ताप T_1 से T_2 तक ले जाएँ फिर उसे ताप T_2 से T_1 पर वापस ले जाएँ । प्रश्न यह है कि इस उद्देश्य के लिए हमें किन प्रक्रमों का उपयोग करना चाहिए जो उत्क्रमणीय हों ? थोड़े चिंतन से यह पता चल जाता है कि उस उद्देश्य के लिए हम केवल उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम ही अपना सकते हैं जिसमें किसी भी ऊष्मा भंडार से ऊष्मा का प्रवाह सम्मिलित नहीं होता । निकाय को एक ताप से दूसरे ताप तक ले जाने के लिए यदि हम कोई अन्य प्रक्रम अपनाते हैं जो रुद्धोष्म नहीं है, मान लीजिए समआयतनिक प्रक्रम, तो हमें ताप परिसर T_2 से T_1 में ऊष्मा भंडार की एक शृंखला की आवश्यकता होगी ताकि यह निश्चित किया जा सके कि हर चरण में प्रक्रम स्थैतिककल्प में है । (हम आपको पुनः याद दिलाते हैं कि किसी स्थैतिककल्प व उत्क्रमणीय प्रक्रम में निकाय व ऊष्मा भंडार के बीच बहुत तापांतर नहीं होना चाहिए) । परंतु हम यहाँ एक ऐसे उत्क्रमणीय इंजन पर विचार कर रहे हैं जो केवल दो तापों के बीच कार्य करता है । इस प्रकार, रुद्धोष्म प्रक्रमों द्वारा निकाय के ताप में T_1 से T_2 तथा इस इंजन के ताप में T_2 से T_1 का परिवर्तन लाना चाहिए ।

दो तापों के मध्य कार्य करने वाला कोई उत्क्रमणीय ऊष्मा इंजन **कार्नो इंजन** कहलाता है । हमने अभी विवेचना की है कि इस इंजन में चरणों का क्रम निम्नलिखित होना चाहिए, जो चित्र 12.11 में दर्शाए अनुसार एक चक्र का निर्माण करते हैं, जिसे

कार्नो चक्र कहते हैं । हमने कार्नो इंजन का कार्यकारी पदार्थ एक आदर्श गैस लिया है ।

(a) *चरण $1 \to 2$* गैस का समतापी प्रसार जिसमें गैस अवस्था (P_1, V_1, T_1) से (P_2, V_2, T_1) में पहुँच जाती है।

ताप T_1 पर ऊष्माशय से अवशोषित ऊष्मा (Q_1) का मान समीकरण (12.12) से दिया जाता है । यह गैस द्वारा परिवेश पर संपादित किए गए कार्य $W_{1\to2}$ के बराबर होता है।

$$W_{1\to2} = Q_1 = \mu RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (12.23)$$

(b) *चरण $2 \to 3$* (P_2, V_2, T_1) से (P_3, V_3, T_2) अवस्था में गैस का रुद्धोष्म प्रसार। समीकरण (12.16) से गैस द्वारा संपादित हुआ कार्य होगा

$$W_{2\to3} = \frac{\mu R(T_1 - T_2)}{(\gamma - 1)} \qquad (12.24)$$

(c) *चरण $3 \to 4$* गैस की अवस्था (P_3, V_3, T_2) से (P_4, V_4, T_2) में समतापी संपीडन।

ताप T_2 पर गैस द्वारा ऊष्माशय को मुक्त की गई ऊष्मा की मात्रा समीकरण (12.12) से प्राप्त होती है । यह परिवेश द्वारा गैस पर संपादित कार्य $W_{3\to4}$ के भी बराबर होती है

$$W_{3\to4} = Q_2 = \mu RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \qquad (12.25)$$

(d) *चरण $4 \to 1$* गैस की अवस्था (P_4, V_4, T_2) से (P_1, V_1, T_1) में रुद्धोष्म संपीडन। समीकरण (12.16) से गैस पर किया गया कार्य

$$W_{4\to1} = \mu R\frac{(T_1 - T_2)}{(\gamma - 1)} \qquad (12.26)$$

समीकरणों (12.23)से (12.26) के उपयोग से एक पूरे चक्र में गैस द्वारा संपादित कुल कार्य की मात्रा,

$$W = W_{1\to2} + W_{2\to3} - W_{3\to4} - W_{4\to1}$$

$$= \mu RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \mu RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \qquad (12.27)$$

कार्नो इंजन की दक्षता

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

$$= 1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right)\frac{\ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \qquad (12.28)$$

अब चूंकि चरण $2\to3$ एक रुद्धोष्म प्रक्रम है, इसलिए

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)} \qquad (12.29)$$

इसी प्रकार, चूंकि चरण $4\to1$ भी एक रुद्धोष्म प्रक्रम है, इसलिए

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)} \qquad (12.30)$$

समीकरणों (12.29) तथा (12.30) से,

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (12.31)$$

समीकरण (12.31) के उपयोग से समीकरण (12.28) से η का निम्नलिखित सूत्र प्राप्त होता है :

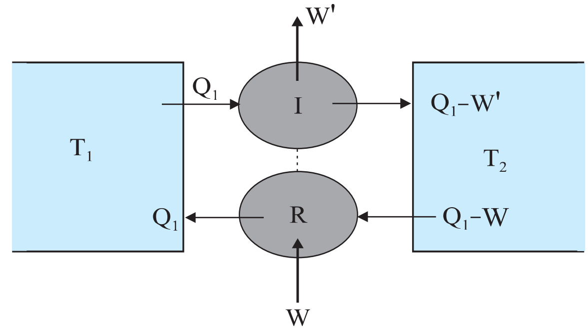
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ (कार्नो इंजन)} \qquad (12.32)$$

हम जानते हैं कि कार्नो इंजन एक उत्क्रमणीय इंजन है । वास्तव में यही एकमात्र ऐसा इंजन संभव है जो भिन्न तापों के दो ऊष्मा भंडारों के मध्य कार्य करता है । चित्र 12.11 में दर्शाए कार्नो चक्र का हर चरण उत्क्रमित किया जा सकता है । यह उस प्रक्रम के समान होता है, जिसमें T_2 ताप पर ठंडे ऊष्मा भंडार से Q_2 ऊष्मा ली जाती है, निकाय पर W कार्य किया जाता है, तथा गरम ऊष्मा भंडार को Q_1 ऊष्मा स्थानांतरित कर दी जाती है । यह युक्ति एक उत्क्रमणीय प्रशीतक होगी ।

अब हम महत्वपूर्ण परिणाम सिद्ध करेंगे (जिसे कभी-कभी **कार्नो प्रमेय** कहते हैं) (a) दिए हुए गरम तथा ठंडे ऊष्माशयों के क्रमश: दो तापों T_1 तथा T_2 के बीच कार्यरत किसी भी इंजन की दक्षता कार्नो इंजन की दक्षता से अधिक नहीं हो सकती है तथा (b) कार्नो इंजन की दक्षता कार्यकारी पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर नहीं करती ।

परिणाम (a) को सिद्ध करने के लिए हम कल्पना करते हैं कि एक उत्क्रमणीय (कार्नो) इंजन R तथा एक अनुत्क्रमणीय इंजन I एक ही स्रोत (गरम ऊष्मा भंडार) तथा अभिगम (Sink) (ठंडा ऊष्मा भंडार) के बीच कार्यरत हैं । अब हम इन दोनों इंजनों को इस प्रकार संयोजित करते हैं कि I ऊष्मा इंजन की भांति तथा R प्रशीतक की भांति कार्य करें । कल्पना कीजिए

कि I स्रोत से Q_1 ऊष्मा अवशोषित करता है, W' कार्य प्रदान करता है तथा $Q_1 - W'$ ऊष्मा अभिगम को मुक्त करता है । हम ऐसा समायोजन करते हैं कि R अधिगम से Q_2 ऊष्मा लेकर तथा उस पर जो कार्य $W = Q_1 - Q_2$ किया जाना है, उसे कराकर उतनी ही ऊष्मा Q_1 स्रोत को वापस करता है । मान लीजिए कि $\eta_R < \eta_I$ है । अर्थात् यदि R इंजन की भांति कार्य करता तो वह I की अपेक्षा कम कार्य निर्गत करता। अर्थात् किसी दी गई ऊष्मा Q_1 के लिए $W < W'$ । यदि R प्रशीतक के रूप में कार्य करता, तो इसका तात्पर्य यह होता कि $Q_2 = Q_1 - W > Q_1 - W'$ । इस प्रकार, युक्तिपूर्ण संयोजित $I-R$ निकाय ठंडे ऊष्मा भंडार से $(Q_1 - W) - (Q_1 - W') = W' - W$ ऊष्मा निकालता है तथा एक चक्र में इतनी ही मात्रा का कार्य उसे सौंप देता है (इस पूरे चक्र में स्रोत या अन्यत्र कोई परिवर्तन नहीं होता)। यह ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम से संबंधित केल्विन-प्लैंक के प्रकथन से सर्वथा विपरीत है । इसलिए यह निश्चयपूर्वक कहना कि $\eta_I > \eta_R$ अनुचित है । अतः समान तापों के मध्य कार्यरत किसी भी इंजन की दक्षता कार्नो इंजन की दक्षता से अधिक नहीं हो सकती । इसी प्रकार के एक तर्क की रचना यह दर्शाने के लिए भी की जा सकती है कि ऐसे उत्क्रमणीय इंजन की दक्षता जिसमें एक विशेष कार्यकारी पदार्थ है, उस इंजन की दक्षता से अधिक नहीं हो सकती जिसमें कोई अन्य पदार्थ उपयोग होता है । कार्नो इंजन की अधिकतम दक्षता जो समीकरण (12.32) से दी जाती है, कार्नो चक्र की प्रक्रिया को संपादित करने वाले निकाय की प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है । अतः हमारे लिए कार्नो इंजन की दक्षता η के परिकलन के लिए कार्यकारी पदार्थ के रूप में आदर्श गैस का उपयोग न्यायसंगत है । आदर्श गैस की अवस्था समीकरण सरल होती है जिसके कारण η का परिकलन सरल हो जाता है, किंतु η के लिए अंतिम परिणाम, समीकरण (12.32), किसी भी कार्नो इंजन के लिए सही है ।



चित्र 12.12 *उत्क्रमणीय प्रशीतक (R) से संयुक्त एक अनुत्क्रमणीय इंजन (I) । यदि $W' > W$, तो इसका आशय यह हुआ कि अवशोषक से $W' - W$ ऊष्मा निकालकर उसे पूर्णतः कार्य में रूपांतरित कर दिया गया है, जो ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के विपरीत है ।*

यह अंतिम टिप्पणी दर्शाती है कि कार्नो इंजन के लिए,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (12.33)$$

एक व्यापक संबंध है जो निकाय की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता। यहाँ Q_1 व Q_2 कार्नो इंजन में क्रमशः गरम व ठंडे ऊष्मा भंडारों द्वारा समतापीय ढंग से अवशोषित व मुक्त की गई ऊष्माएँ हैं । किसी वास्तविक सर्वव्यापक ऊष्मागतिकीय ताप मापक्रम को परिभाषित करने के लिए हम समीकरण (12.33) का एक सूत्र के रूप में उपयोग कर सकते हैं । यह तापक्रम कार्नो चक्र में प्रयुक्त निकाय के किन्हीं विशेष गुणधर्मों पर निर्भर नहीं करता। वास्तव में, कार्यकारी पदार्थ के रूप में किसी आदर्श गैस के लिए इस ताप का मान वही है जो खंड 12.11 में उल्लेखित आदर्श गैस ताप का है ।

सारांश

1. ऊष्मागतिकी का शून्यवाँ नियम यह अभिव्यक्त करता है कि "दो निकाय जो किसी तीसरे निकाय के साथ तापीय साम्य में हैं, वे एक-दूसरे के साथ भी तापीय साम्य में होते हैं"। शून्यवाँ नियम ताप की अवधारणा का सूत्रपात करता है ।

2. निकाय की आंतरिक ऊर्जा उसके आण्विक घटकों की गतिज एवं स्थितिज ऊर्जाओं के योग के बराबर होती है । इसमें निकाय की संपूर्ण गतिज ऊर्जा सम्मिलित नहीं होती । ऊष्मा और कार्य किसी निकाय में ऊर्जा स्थानांतरण के दो रूप हैं। निकाय व उसके परिवेश के बीच तापांतर के कारण ऊर्जा का स्थानांतरण ऊष्मा के रूप में होता है । कार्य अन्य साधनों (जैसे गैस भरे सिलिंडर के पिस्टन जिससे कुछ भार संबद्ध है, को ऊपर नीचे करने में) द्वारा उत्पन्न ऊर्जा का स्थानांतरण है । इसमें तापांतर समाहित नहीं होता है ।

3. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण का व्यापक नियम है, जो उस निकाय में लागू होता है जिसमें परिवेश को या परिवेश से (ऊष्मा व कार्य द्वारा) ऊर्जा स्थानांतरण हो । यह बताता है कि

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

यहाँ ΔQ निकाय को दी गई ऊष्मा है, ΔW निकाय पर किया गया कार्य है तथा ΔU निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन है ।

4. पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा धारिता को हम निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिभाषित करते हैं

$$s = \frac{1}{m}\frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

यहाँ m पदार्थ का द्रव्यमान है तथा ΔQ वह ऊष्मा है जिसके द्वारा पदार्थ के ताप में ΔT की वृद्धि हो जाती है। पदार्थ की मोलीय विशिष्ट ऊष्मा धारिता निम्नांकित सूत्र से परिभाषित की जाती है

$$C = \frac{1}{\mu}\frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

μ पदार्थ के मोल की संख्या को व्यक्त करता है । किसी ठोस के लिए ऊर्जा के सम विभाजन के नियम से

$$C = 3\,R$$

जो सामान्यतया साधारण तापों पर किए जाने वाले प्रयोगों से प्राप्त परिणामों से मेल खाता है ।

कैलोरी ऊष्मा का पुराना मात्रक है । 1 कैलोरी ऊष्मा की वह मात्रा है जो 1g जल के ताप में 14.5 °C से 15.5 °C तक वृद्धि कर देती है । 1 cal = 4.186 J

5. किसी आदर्श गैस के लिए स्थिर ताप तथा स्थिर दाब पर मोलीय विशिष्ट ऊष्मा धारिताएँ निम्नलिखित संबंध का पालन करती हैं

$$C_P - C_V = R$$

यहाँ R गैस का सार्वत्रिक नियतांक है।

6. किसी ऊष्मागतिकीय निकाय की साम्यावस्था का विवरण अवस्था चरों द्वारा होता है। किसी अवस्था चर का मान केवल उसकी किसी विशेष अवस्था पर निर्भर करता है न कि उस पथ पर जिससे यह अवस्था प्राप्त होती है। अवस्था चरों के उदाहरण हैं : दाब (P), आयतन (V), ताप (T), तथा द्रव्यमान (m)। ऊष्मा और कार्य अवस्था चर नहीं हैं। कोई अवस्था समीकरण (जैसे आदर्श गैस समीकरण $PV = \mu RT$) विभिन्न अवस्था चरों के मध्य एक संबंध को व्यक्त करता है।

7. कोई स्थैतिककल्प प्रक्रम अत्यंत धीमी गति से संपन्न होने वाला प्रक्रम है जिसमें निकाय परिवेश के साथ पूरे समय तापीय व यांत्रिक साम्य में रहता हैं। स्थैतिककल्प प्रक्रम में परिवेश के दाब व ताप तथा निकाय के दाब व ताप में अनंत सूक्ष्म अंतर हो सकता है।

8. किसी आदर्श गैस के ताप T पर आयतन V_1 से V_2 तक होने वाले किसी समतापीय प्रसार में अवशोषित ऊष्मा (Q) का मान गैस द्वारा किए गए कार्य (W) के बराबर होता है। प्रत्येक का मान निम्नलिखित है :

$$Q = W = \mu\, RT\ \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

9. किसी आदर्श गैस के रुद्धोष्म प्रक्रम में

$PV^{\gamma} =$ नियतांक

जहाँ $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$

किसी आदर्श गैस द्वारा अवस्था (P_1, V_1, T_1) से अवस्था (P_2, V_2, T_2) में रुद्धोष्म प्रक्रम से परिवर्तन में संपादित कार्य है :

$$W = \frac{\mu\, R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

10. ऊष्मा इंजन एक ऐसी युक्ति है जिसमें निकाय एक चक्रीय प्रक्रम में चलता है जिसके परिणामस्वरूप ऊष्मा कार्य में परिवर्तित होती है। यदि एक चक्र में स्रोत से अवशोषित ऊष्मा Q_1, अभिगम को मुक्त की गई ऊष्मा Q_2 तथा W निर्गत कार्य है, तो इंजन की दक्षता

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

11. प्रशीतक या ऊष्मा पंप में निकाय ठंडे ऊष्माशय से Q_2 ऊष्मा ग्रहण करता है तथा Q_1 मात्रा गरम ऊष्मा भंडार को मुक्त करता है। इस प्रक्रिया में निकाय पर W कार्य संपन्न होता है। प्रशीतक का निष्पादन गुणांक निम्न प्रकार से परिभाषित होता है,

$$\alpha = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

12. ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम कुछ उन प्रक्रमों की स्वीकृति नहीं देता जो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुकूल हैं। इसके दो प्रकथन इस प्रकार हैं :

केल्विन-प्लैंक का प्रकथन

ऐसा कोई प्रक्रम संभव नहीं है जिसका मात्र परिणाम केवल किसी ऊष्मा भंडार से ऊष्मा का अवशोषण करके उसे पूर्णतया कार्य में रूपांतरित करना हो।

क्लॉसियस का प्रकथन

ऐसा कोई प्रक्रम संभव नहीं है जिसका मात्र परिणाम ऊष्मा का किसी ठंडे पिंड से अपेक्षाकृत गरम पिंड में स्थानांतरण हो।

इसे सरल ढंग से कहा जाए तो द्वितीय नियम यह बताता है कि किसी भी ऊष्मा इंजन की दक्षता $\eta = 1$ नहीं हो सकती अथवा किसी प्रशीतक का निष्पादन गुणांक α अनंत के बराबर नहीं हो सकता।

13. कोई प्रक्रम उत्क्रमणीय होता है यदि उसे इस प्रकार उत्क्रमित किया जाए कि निकाय व परिवेश दोनों अपनी प्रारंभिक अवस्थाओं में वापस पहुँच जाएँ और परिवेश में कहीं भी कोई परिवर्तन न हो। प्रकृति के नैसर्गिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं। आदर्शीकृत उत्क्रमणीय प्रक्रम स्थैतिककल्प प्रक्रम होता है जिसमें कोई भी क्षयकारी घटक; जैसे – घर्षण, श्यानता आदि विद्यमान नहीं रहते।

14. किन्हीं दो तापों T_1 (स्रोत) तथा T_2 (अभिगम) के मध्य कार्य करने वाला कार्नो इंजन उत्क्रमणीय इंजन है। दो रुद्धोष्म प्रक्रमों से संयुक्त दो समतापी प्रक्रम कार्नो चक्र का निर्माण करते हैं। कार्नो इंजन की दक्षता निम्नलिखित सूत्र से व्यक्त की जाती है :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(कार्नो इंजन)}$$

किन्हीं दो तापों के मध्य कार्य करने वाले इंजन की दक्षता कार्नो इंजन की दक्षता से अधिक नहीं हो सकती।

15. यदि $Q > 0$, निकाय को ऊष्मा दी गई।
यदि $Q < 0$, निकाय से ऊष्मा निकाली गई।
यदि $W > 0$, निकाय द्वारा कार्य किया गया।
यदि $W < 0$, निकाय पर कार्य किया गया।

राशि	प्रतीक	विमाएँ	मात्रक	टिप्पणी
किसी निकाय को प्रदत ऊष्मा	ΔQ	$[ML^2T^{-2}]$	J	Q अवस्था चर नहीं है।
आंतरिक ऊर्जा	U	$[ML^2T^{-2}]$	J	अवस्था चर
कार्य	W	$[ML^2T^{-2}]$	J	W अवस्था चर नहीं है।
विशिष्ट ऊष्मा	s	$[L^2T^{-2}K^{-1}]$	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	
ऊष्मा इंजन की दक्षता	η	विमाहीन	–	
प्रशीतक का निष्पादन गुणांक	α	विमाहीन	–	

विचारणीय विषय

1. किसी पिंड का ताप उसकी माध्य आंतरिक ऊर्जा से संबंधित है न कि उसके द्रव्यमान केंद्र की गतिज ऊर्जा से। बंदूक से दागी गई किसी गोली का उच्च ताप उसकी अधिक चाल के कारण नहीं होता ।
2. ऊष्मागतिकी में साम्य उस परिस्थिति की ओर निर्देश करता है जब निकाय की ऊष्मागतिकीय अवस्था का वर्णन करने वाले स्थूल चर, समय पर निर्भर नहीं करते । यांत्रिकी में किसी निकाय की साम्यावस्था से अभिप्राय है कि निकाय पर कार्य करने वाले नेट बल तथा बल आघूर्ण दोनों शून्य होते हैं ।
3. ऊष्मागतिकीय साम्य में निकाय के सूक्ष्म संघटक साम्यावस्था में नहीं होते (यांत्रिकी के प्रसंग में)।
4. ऊष्माधारिता, व्यापक रूप में उस प्रक्रम पर निर्भर करती है जिससे निकाय तब गुजरता है जब वह ऊष्मा ग्रहण करता है ।
5. समतापीय स्थैतिककल्प प्रक्रमों में, निकाय द्वारा ऊष्मा अवशोषित या निर्गत होती है यद्यपि हर चरण में गैस का ताप वही होता है जो परिवेशीय ऊष्मा भंडार होता है । निकाय तथा ऊष्मा भंडार के मध्य अत्यंत सूक्ष्म तापांतर के कारण ऐसा संभव हो पाता है।

अभ्यास

12.1 कोई गीज़र 3.0 लीटर प्रति मिनट की दर से बहते हुए जल को 27 °C से 77 °C तक गर्म करता है । यदि गीज़र का परिचालन गैस बर्नर द्वारा किया जाए तो ईंधन के व्यय की क्या दर होगी ? बर्नर के ईंधन की दहन-ऊष्मा 4.0×10^4 J g^{-1} है ?

12.2 स्थिर दाब पर 2.0×10^{-2} kg नाइट्रोजन (कमरे के ताप पर) के ताप में 45 °C वृद्धि करने के लिए कितनी ऊष्मा की आपूर्ति की जानी चाहिए ? (N_2 का अणुभार = 28; R = 8.3 J mol^{-1} K^{-1}) ।

12.3 व्याख्या कीजिए कि ऐसा क्यों होता है :

(a) भिन्न-भिन्न तापों T_1 व T_2 के दो पिण्डों को यदि ऊष्मीय संपर्क में लाया जाए तो यह आवश्यक नहीं कि उनका अंतिम ताप $(T_1 + T_2)/2$ ही हो।

(b) रासायनिक या नाभिकीय संयत्रों में शीतलक (अर्थात् द्रव जो संयत्र के भिन्न-भिन्न भागों को अधिक गर्म होने से रोकता है) की विशिष्ट ऊष्मा अधिक होनी चाहिए।

(c) कार को चलाते-चलाते उसके टायरों में वायुदाब बढ़ जाता है।

(d) किसी बंदरगाह के समीप के शहर की जलवायु, समान अक्षांश के किसी रेगिस्तानी शहर की जलवायु से अधिक शीतोष्ण होती है।

12.4 गतिशील पिस्टन लगे किसी सिलिंडर में मानक ताप व दाब पर 3 मोल हाइड्रोजन भरी है । सिलिंडर की दीवारें ऊष्मारोधी पदार्थ की बनी हैं तथा पिस्टन को उस पर बालू की परत लगाकर ऊष्मारोधी बनाया गया है । यदि गैस को उसके आरंभिक आयतन के आधे आयतन तक संपीडित किया जाए तो गैस का दाब कितना बढ़ेगा ?

12.5 रुद्धोष्म विधि द्वारा किसी गैस की अवस्था परिवर्तन करते समय उसकी एक साम्यावस्था A से दूसरी साम्यावस्था B तक ले जाने में निकाय पर 22.3 J कार्य किया जाता है। यदि गैस को दूसरी प्रक्रिया द्वारा अवस्था A से अवस्था B में लाने में निकाय द्वारा अवशोषित नेट ऊष्मा 9.35 cal है तो बाद के प्रकरण में निकाय द्वारा किया गया नेट कार्य कितना है? (1 cal = 4.19 J)।

12.6 समान धारिता वाले दो सिलिंडर A तथा B एक-दूसरे से स्टॉपकॉक के द्वारा जुड़े हैं। A में मानक ताप व दाब पर गैस भरी है जबकि B पूर्णत: निर्वातित है। स्टॉपकॉक यकायक खोल दी जाती है । निम्नलिखित का उत्तर दीजिए :

(*a*) सिलिंडर A तथा B में अंतिम दाब क्या होगा ?

(*b*) गैस की आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा ?

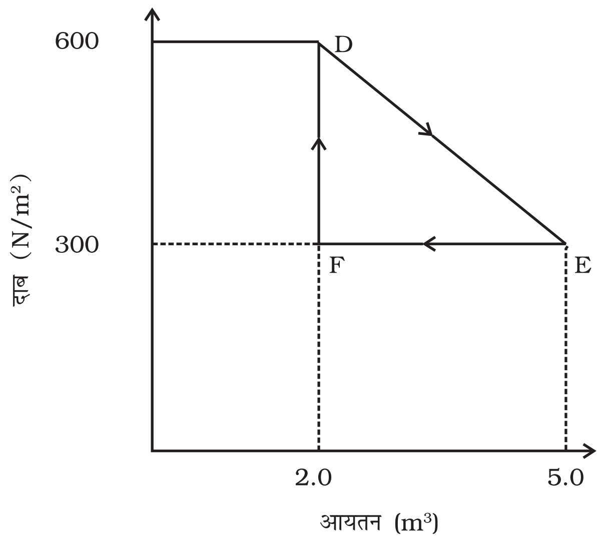
(c) गैस के ताप में क्या परिवर्तन होगा ?

(*d*) क्या निकाय की माध्यमिक अवस्थाएँ (अंतिम साम्यावस्था प्राप्त करने के पूर्व) इसके *P-V-T* पृष्ठ पर होंगी ?

12.7 एक वाष्प इंजन अपने बॉयलर से प्रति मिनट 3.6×10^9J ऊर्जा प्रदान करता है जो प्रति मिनट 5.4×10^8J कार्य देता है। इंजन की दक्षता कितनी है? प्रति मिनट कितनी ऊष्मा अपशिष्ट होगी?

12.8 एक हीटर किसी निकाय को 100 W की दर से ऊष्मा प्रदान करता है। यदि निकाय 75 J s^{-1} की दर से कार्य करता है, तो आंतरिक ऊर्जा की वृद्धि किस दर से होगी?

12.9 किसी ऊष्मागतिकीय निकाय को मूल अवस्था से मध्यवर्ती अवस्था तक चित्र (12.13) में दर्शाये अनुसार एक रेखीय प्रक्रम द्वारा ले जाया गया है।



चित्र 12.13

एक समदाबी प्रक्रम द्वारा इसके आयतन को E से F तक ले जाकर मूल मान तक कम कर देते हैं। गैस द्वारा D से E तथा वहाँ से F तक कुल किए गए कार्य का आकलन कीजिए।

12.10 खाद्य पदार्थ को एक प्रशीतक के अंदर रखने पर वह उसे 9°C पर बनाए रखता है। यदि कमरे का ताप 36°C है तो प्रशीतक के निष्पादन गुणांक का आकलन कीजिए।

अध्याय 13

अणुगति सिद्धांत

13.1 भूमिका
13.2 द्रव्य की आण्विक प्रकृति
13.3 गैसों का व्यवहार
13.4 आदर्श गैसों का अणुगति सिद्धांत
13.5 ऊर्जा के समविभाजन का नियम
13.6 विशिष्ट ऊष्मा धारिता
13.7 माध्य मुक्त पथ

सारांश
विचारणीय विषय
अभ्यास
अतिरिक्त अभ्यास

13.1 भूमिका

बॉयल ने 1661 में एक नियम की खोज की, जिसे उनके नाम से जाना जाता है। बॉयल, न्यूटन एवं अन्य कई वैज्ञानिकों ने गैसों के व्यवहार को यह मानकर समझाने की चेष्टा की कि गैसें अत्यंत सूक्ष्म परमाण्वीय कणों से बनी हैं। वास्तविक परमाणु सिद्धांत तो इसके 150 से भी अधिक वर्ष बाद ही स्थापित हो पाया। अणुगति सिद्धांत इस धारणा के आधार पर गैसों के व्यवहार की व्याख्या करता है कि गैसों में अत्यंत तीव्र गति से गतिमान परमाणु अथवा अणु होते हैं। यह संभव भी है, क्योंकि ठोसों तथा द्रवों के परमाणुओं के बीच अंतरापरमाणुक बल, जो कि लघु परासी बल है, एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है जबकि गैसों में इस बल को उपेक्षणीय माना जा सकता है। अणुगति सिद्धांत, 19वीं शताब्दी में, मैक्सवेल, बोल्ट्ज़मान और अन्य वैज्ञानिकों द्वारा विकसित किया गया था। यह असाधारण रूप से सफल सिद्धांत रहा है। यह दाब एवं ताप की एक आण्विक व्याख्या प्रस्तुत करता है तथा आवोगाद्रो की परिकल्पना और गैस नियमों के अनुरूप है। यह बहुत सी गैसों की विशिष्ट ऊष्मा धारिता की ठीक-ठीक व्याख्या करता है। यह श्यानता, चालकता, विसरण जैसे गैसों के मापनीय गुणों को आण्विक प्राचलों से जोड़ता है और अणुओं की आमापों एवं द्रव्यमानों का आकलन संभव बनाता है। इस अध्याय में अणुगति सिद्धांत का आरंभिक ज्ञान दिया गया है।

13.2 द्रव्य की आण्विक प्रकृति

बीसवीं शताब्दी के महान वैज्ञानिकों में एक रिचर्ड फीनमेन, इस खोज को कि 'द्रव्य परमाणुओं से बना है' अत्यंत महत्वपूर्ण मानते हैं। यदि हम विवेक से काम नहीं लेंगे, तो (नाभिकीय विध्वंस के कारण) मानवता का विनाश हो सकता है, या फिर वह (पर्यावरणीय विपदाओं के कारण) विलुप्त हो सकती है। यदि वैसा होता है और संपूर्ण वैज्ञानिक ज्ञान के नष्ट होने की स्थिति उत्पन्न हो जाती है तो फीनमेन विश्व की अगली पीढ़ी के प्राणियों को परमाणु परिकल्पना संप्रेषित करना चाहेंगे। परमाणु परिकल्पना : सभी वस्तुएँ परमाणुओं से बनी हैं, जो अनवरत

प्राचीन भारत एवं यूनान में परमाण्वीय परिकल्पना

यद्यपि, आधुनिक विज्ञान से परमाण्वीय दृष्टिकोण का परिचय कराने का श्रेय जॉन डाल्टन को दिया जाता है, तथापि, प्राचीन भारत और यूनान के विद्वानों ने बहुत पहले ही परमाणुओं और अणुओं के अस्तित्व का अनुमान लगा लिया था। भारत में वैशेषिक दर्शन, जिसके प्रणेता कणाद थे (छठी शताब्दी ई.पू.), में परमाण्वीय प्रारूप का विस्तृत विकास हुआ । उन्होंने परमाणुओं को अविभाज्य, सूक्ष्म तथा द्रव्य का अविभाज्य अंश माना । यह भी तर्क दिया गया कि यदि द्रव्य को विभाजित करने के क्रम का कोई अन्त न हो तो किसी सरसों के दाने तथा मेरु पर्वत में कोई अंतर नहीं रहेगा । चार प्रकार के परमाणुओं (संस्कृत में सूक्ष्मतम कण को **परमाणु** कहते हैं) की कल्पना की गई जिनकी अपनी अभिलाक्षणिक संहति तथा अन्य विशेषताएँ थीं जो इस प्रकार हैं : भूमि (पृथ्वी), अप् (जल), तेज (अग्नि) तथा वायु (हवा) । उन्होंने आकाश (अंतरिक्ष) को सतत् तथा अक्रिय माना और यह बताया कि इसकी कोई परमाण्वीय संरचना नहीं है । परमाणु संयोग करके विभिन्न अणुओं का निर्माण करते हैं (जैसे दो परमाणु संयोग करके एक द्विपरमाणुक अणु 'द्वैणुक', तीन परमाणुओं के संयोग से 'त्रसरेणु' अथवा त्रिपरमाणुक अणु बनाते हैं), इनके गुण संघटक अणुओं की प्रकृति एवं अनुपात पर निर्भर करते हैं । अनुमानों द्वारा अथवा उन विधियों द्वारा जो हमें ज्ञात नहीं हैं, उन्होंने परमाणुओं के आकार का आकलन भी किया । इन आकलनों में विविधता है । ललित विस्तार - बुद्ध की एक प्रसिद्ध जीवनी जिसे मुख्य रूप से ईसा पूर्व द्वितीय शताब्दी में लिखा गया, में परमाणु का आकार 10^{-10}m की कोटि का बताया गया है । यह आकलन परमाणु के आकार के आधुनिक आकलनों के निकट है ।

पुरातन ग्रीस में, डेमोक्रिटस (चतुर्थ शताब्दी ई.पू.) को उनकी परमाण्वीय परिकल्पना के लिए सर्वश्रेष्ठ माना जाता है। ग्रीक भाषा में 'Atom' शब्द का अर्थ है 'अविभाज्य' । उनके अनुसार परमाणु एक दूसरे से भौतिक रूप में, आकृति में, आकार में तथा अन्य गुणों में भिन्न होते हैं तथा इसी के परिणामस्वरूप उनके संयोग द्वारा निर्मित पदार्थों के भिन्न-भिन्न गुण होते हैं। उनके विचारों के अनुसार जल के अणु चिकने तथा गोल होते हैं तथा वे एक दूसरे के साथ जुड़ने योग्य नहीं होते, यही कारण है कि जल आसानी से प्रवाहित होने लगता है। भूमि के परमाणु खुरदरे तथा काँटेदार होते हैं जिसके कारण वे एक दूसरे को जकड़े रहते हैं तथा कठोर पदार्थ निर्मित करते हैं । उनके विचार से अग्नि के परमाणु कँटीले होते हैं जिसके कारण वे पीड़ादायक जलन उत्पन्न करते हैं। ये धारणाएँ चित्ताकर्षक होते हुए भी, और आगे विकसित न हो सकीं। इसका कदाचित यह कारण हो सकता है कि ये विचार उन दार्शनिकों की अंतर्दर्शी कल्पनाएं एवं अनुमान मात्र थे, जिनका न तो परीक्षण किया गया था और न ही मात्रात्मक प्रयोगों (जो कि आधुनिक विज्ञान का प्रमाण-चिह्न हैं) द्वारा संशोधन ।

गतिमान अत्यंत सूक्ष्म कण हैं, बीच में अल्प दूरी होने पर ये एक दूसरे को आकर्षित करते हैं पर एक दूसरे में निष्पीडित किए जाने पर प्रतिकर्षित करने लगते हैं।

यह चिंतन कि द्रव्य सतत नहीं हो सकता, कई स्थानों और संस्कृतियों में विद्यमान था। भारत में कणाद और यूनान में डेमोक्रिटस ने यह सुझाव दिया था कि द्रव्य अविभाज्य अवयवों का बना हो सकता है। प्राय: वैज्ञानिक आण्विक सिद्धांत की खोज का श्रेय डाल्टन को देते हैं। तत्वों के संयोजन द्वारा यौगिक बनने की प्रक्रिया में पालन किए जाने वाले निश्चित अनुपात और बहुगुणक अनुपात के नियमों की व्याख्या करने के लिए डाल्टन ने यह सिद्धांत प्रस्तावित किया था। पहला नियम बताता है कि किसी यौगिक में अवयवों के द्रव्यमानों का अनुपात नियत रहता है। दूसरे नियम का कथन है कि जब दो तत्व मिलकर दो या अधिक यौगिक बनाते हैं तो एक तत्व के निश्चित द्रव्यमान से संयोजित होने वाले दूसरे तत्व के द्रव्यमानों में एक सरल पूर्णांकीय अनुपात होता है।

इन नियमों की व्याख्या करने के लिए, लगभग 200 वर्ष पूर्व डाल्टन ने सुझाया कि किसी तत्व के सूक्ष्मतम अवयव परमाणु हैं। एक तत्व के सभी परमाणु सर्वसम होते हैं पर ये दूसरे तत्वों के परमाणुओं से भिन्न होते हैं। अल्प संख्या में तत्वों के परमाणु संयोग करके यौगिक का अणु बनाते हैं। 19वीं शताब्दी के आरंभ में दिए गए गै-लुसैक के नियम के अनुसार: जब गैसें रासायनिक रूप से संयोजन करके कोई अन्य गैस बनाती हैं, तो उनके आयतन लघु पूर्णांकों के अनुपात में होते हैं। आवोगाद्रो का नियम (या परिकल्पना) बताता है कि समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है। आवोगाद्रो नियम को डाल्टन के सिद्धांत से जोड़ने पर गै-लुसैक के नियम की व्याख्या की जा सकती है। क्योंकि, तत्व प्राय: अणुओं के रूप में होते हैं, डाल्टन के परमाणु सिद्धांत को द्रव्य का आण्विक सिद्धांत भी कहा जा सकता है। इस सिद्धांत को अब वैज्ञानिकों द्वारा मान्यता है। तथापि, उन्नीसवीं शताब्दी के अंत तक भी ऐसे कई प्रसिद्ध वैज्ञानिक थे जो परमाणु सिद्धांत में विश्वास नहीं करते थे।

आधुनिक काल में, बहुत से प्रेक्षणों से, अब हम यह जानते

हैं कि पदार्थ अणुओं (एक या अधिक परमाणुओं से बने) से मिलकर बना होता है। इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी एवं क्रमवीक्षण सुरंगक सूक्ष्मदर्शी की सहायता से अब हम उनको देख सकते हैं। परमाणु का आमाप लगभग एक ऐंग्स्ट्रॉम (1Å) (10^{-10}m) है। ठोसों में, जहाँ कण कसकर एक दूसरे से जुड़े हैं, परमाणुओं के बीच कुछ ऐंग्स्ट्रॉम (2 Å) की दूरी है। द्रवों में भी परमाणुओं के बीच इतनी ही दूरी है। द्रवों में परमाणु एक दूसरे के साथ उतनी दृढ़ता से नहीं बँधे होते जितने ठोसों में, और, इसलिए इधर-उधर गति कर सकते हैं। इसीलिए, द्रवों में प्रवाह होता है। गैसों में अंतरपरमाणुक दूरी दसों एंग्स्ट्रॉम में होती है। वह औसत दूरी जो कोई अणु बिना संघट्ट किए चल सकता है उसकी **औसत मुक्त पथ** कहलाती है। गैसों में औसत मुक्त पथ हजारों एंग्स्ट्रॉम की कोटि का होता है। अत: गैसों में परमाणु अत्यधिक स्वतंत्र होते हैं और बड़ी-बड़ी दूरियों तक बिना संघट्ट किए जा सकते हैं। यदि बंद करके न रखा जाए, तो गैसें विसरित हो जाती हैं। ठोसों और द्रवों में पास-पास होने के कारण परमाणुओं के बीच के अंतर परमाणुक बल महत्वपूर्ण हो जाते हैं। ये बल अधिक दूरियों पर आकर्षण और अल्प दूरी पर प्रतिकर्षण बल होते हैं। जब परमाणु एक दूसरे से कुछ एंग्स्ट्रॉम की दूरी पर होते हैं तो वे एक दूसरे को आकर्षित करते हैं पर बहुत पास लाए जाने पर प्रतिकर्षित करने लगते हैं। गैस का स्थैतिक दिखाई पड़ना भ्रामक है। गैस सक्रियता से भरपूर है और इनका संतुलन गतिक संतुलन है। गतिक संतुलन में अणु एक दूसरे से संघट्ट करते हैं और संघट्ट की अवधि में उनकी चालों में परिवर्तन होता है। केवल औसत गुण नियत रहते हैं।

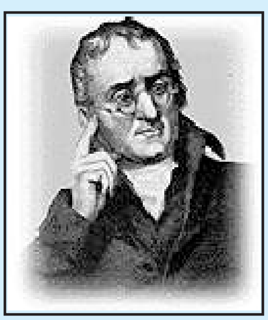
परमाणु सिद्धांत हमारी खोजों का अंत नहीं है बल्कि यह तो इसका एक आरंभ है। अब हम जानते हैं कि परमाणु अविभाज्य या मूल कण नहीं हैं। उनमें एक नाभिक और इलेक्ट्रॉन होते हैं। नाभिक स्वयं प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों से बने होते हैं। यही नहीं प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन क्वार्कों से मिलकर बने होते हैं। हो सकता है कि क्वार्क भी इस कहानी का अंत न हों। यह भी हो सकता है कि स्ट्रिंग (तंतु) जैसी कोई प्राथमिक सत्ता हो। प्रकृति हमारे लिए सदैव ही विलक्षण भरी है, पर, सत्य की खोज आनंददायक होती है और हर आविष्कार में अपना सौंदर्य होता है। इस अध्याय में हम अपना अध्ययन गैसों के (और थोड़ा बहुत ठोसों के) व्यवहार तक ही सीमित रखेंगे। इसके लिए हम उन्हें अनवरत गति करते गतिमान कणों का समूह मानेंगे।

13.3 गैसों का व्यवहार

ठोसों एवं द्रवों की तुलना में गैसों के गुणों को समझना आसान है। यह मुख्यत: इस कारण होता है, क्योंकि, गैस में अणु एक दूसरे से दूर-दूर होते हैं और दो अणुओं के संघट्ट की स्थिति को छोड़कर उनके बीच पारस्परिक अन्योन्य क्रियाएँ उपेक्षणीय होती हैं जैसे निम्न दाब व उनके द्रवित (या घनीभूत) होने के तापों की अपेक्षा अत्यधिक उच्च ताप पर अपने ताप, दाब और आयतन में लगभग निम्नलिखित संबंध दर्शाती हैं (देखिए अध्याय 11)

$$PV = KT \qquad (13.1)$$

यह संबंध गैस के दिए गए नमूने के लिए है। यहाँ T केल्विन (या परम) पैमाने पर ताप है, K दिए गए नमूने के लिए नियतांक है परंतु आयतन के साथ परिवर्तित होता है यदि अब हम परमाणु या अणु की धारणा लागू करें तो, K दिए गए नमूने में अणुओं की संख्या N के अनुक्रमानुपाती है। हम लिख सकते हैं, $K = N k$। प्रयोग हमें बताते हैं कि k का मान सभी गैसों के लिए समान है। इसको बोल्ट्समान नियतांक कहा जाता है और k_B द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है।



जॉन डाल्टन
(1766-1844)

जॉन डाल्टन (1766-1844)

वह एक अंग्रेज रसायनज्ञ थे। जब अलग-अलग तरह के परमाणु संयोजित होते हैं तो वे कुछ सरल नियमों का पालन करते हैं। डाल्टन का परमाणु सिद्धांत इन नियमों की सरल व्याख्या करता है। डाल्टन में वर्णांधता संबंधी एक सिद्धांत भी प्रस्तुत किया।

एमेदियो आवोगाद्रो (1776 – 1856)

उन्होंने एक अत्यंत बुद्धिमत्तापूर्ण अनुमान लगाया कि समान ताप और दाब पर सभी गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होती है। इससे गैसों की संयोजन प्रक्रिया को एक सरल ढंग से समझने में सहायता मिली। यह कथन अब आवोगाद्रो की परिकल्पना (या नियम) कहलाता है। उन्होंने यह भी प्रस्तावित किया कि हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन जैसी गैसों के सूक्ष्मतम संघटक कण परमाणु नहीं बल्कि द्विपरमाणुक अणु हैं।

एमेदियो आवोगाद्रो
(1776-1856)

$$\because \quad \frac{P_1 V_1}{N_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{N_2 T_2} = \text{नियतांक} = k_B \qquad (13.2)$$

यदि P, V एवं T समान हों तो N भी सभी गैसों के लिए समान होगा। यही आवोगाद्रो परिकल्पना है कि समान ताप एवं दाब पर सभी गैसों के प्रति एकांक आयतन में अणुओं की संख्या समान होती है। किसी गैस के 22.4 लीटर आयतन में यह संख्या 6.02×10^{23} है। इस संख्या को आवोगाद्रो संख्या कहा जाता है और संकेत N_A द्वारा चिह्नित किया जाता है। किसी गैस के 22.4 लीटर आयतन का STP (मानक ताप = 273K एवं मानक दाब = 1 एटमौस्फियर) पर द्रव्यमान उस गैस के ग्राम में व्यक्त अणु द्रव्यमान के बराबर है। पदार्थ की यह मात्रा मोल (mole) कहलाती है (अधिक परिशुद्ध परिभाषा के लिए अध्याय 2 देखिए)। आवोगाद्रो ने, रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के आधार पर यह अनुमान लगा लिया था कि समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या समान होगी। अणुगति सिद्धांत इस परिकल्पना को न्यायसंगत ठहराता है।

आदर्श गैस समीकरण को हम इस प्रकार लिख सकते हैं,

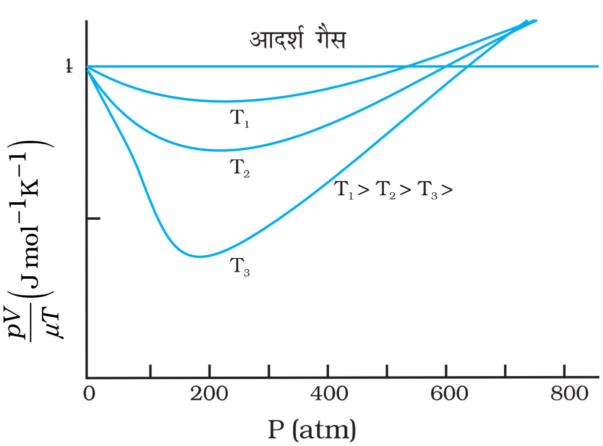
$$PV = \mu RT \qquad (13.3)$$

जहाँ μ मोलों की संख्या है एवं $R = N_A k_B$ एक सार्वत्रिक नियतांक है। ताप T, परम ताप है। परम ताप के लिए केल्विन पैमाना चुनें, तो $R = 8.314$ J mol^{-1}K^{-1}। यहाँ

$$\mu = \frac{M}{M_0} = \frac{N}{N_A} \qquad (13.4)$$

जहाँ, M गैस का द्रव्यमान है जिसमें N अणु हैं, M_0 मोलर द्रव्यमान है एवं N_A आवोगाद्रो संख्या है। समीकरण (13.4) का उपयोग करके समीकरण (13.3) को इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं :

$$PV = k_B NT \quad \text{अथवा} \quad P = k_B nT$$



चित्र 13.1 निम्न दाब और उच्च तापों पर वास्तविक गैसों का व्यवहार आदर्श गैसों के सदृश होने लगता है।

जहाँ n संख्या घनत्व, अर्थात् प्रति एकांक आयतन में अणुओं की संख्या है। k_B उपरिवर्णित बोल्ट्ज़मान नियतांक हैं। SI मात्रकों में इसका मान 1.38×10^{-23} J K^{-1} है।

समीकरण (13.3) का दूसरा उपयोगी रूप है,

$$P = \frac{\rho RT}{M_0} \qquad (13.5)$$

जहाँ ρ गैस का द्रव्यमान घनत्व है।

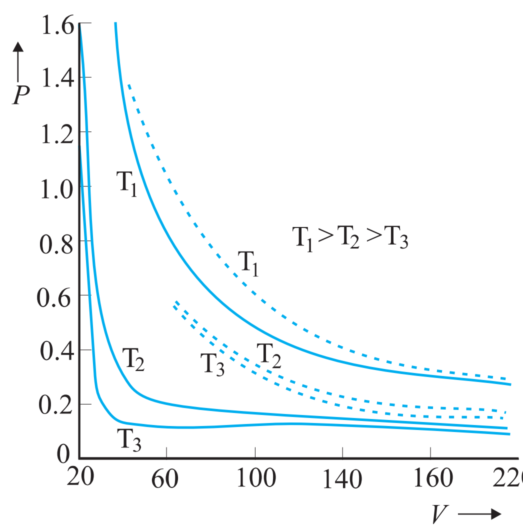
कोई गैस, जो समीकरण (13.3) का, सभी तापों और दाबों पर पूर्णत: पालन करती है **आदर्श गैस** कहलाती है। अत: आदर्श गैस किसी गैस का सरल सैद्धांतिक निदर्श है। कोई भी वास्तविक गैस सही अर्थों में आदर्श गैस नहीं होती। चित्र 13.1 में तीन भिन्न तापों पर किसी वास्तविक गैस का आदर्श गैस से विचलन दर्शाया गया है। ध्यान दीजिए, निम्न दाबों और उच्च तापों पर सभी वक्र आदर्श गैस व्यवहार के सदृश होने लगते हैं।

निम्न दाबों और उच्च तापों पर अणु दूर-दूर होते हैं और उनके बीच की आण्विक अन्योन्य क्रियाएँ उपेक्षणीय होती हैं। अन्योन्य क्रियाओं की अनुपस्थिति में गैस एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है।

समीकरण 13.3 में यदि हम μ एवं T को निश्चित कर दें, तो,

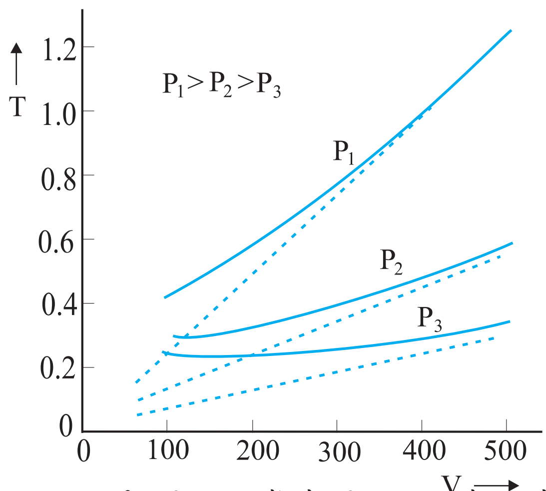
$$PV = \text{नियतांक} \qquad (13.6)$$

अर्थात्, नियत ताप पर, गैस के किसी दिए गए द्रव्यमान का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है। यही प्रसिद्ध



चित्र 13.2 भाप के लिए, तीन भिन्न तापों पर प्रायोगिक P-V वक्रों (ठोस रेखाएँ) की बॉयल के नियम (बिंदुकित रेखाएँ) से तुलना। P का मान 22 atm के मात्रकों में है और V का मान 0.09 लीटर के मात्रकों में है।

बॉयल का नियम है। चित्र 13.2 में प्रायोगिक *P-V* वक्र एवं बॉयल के नियमानुसार भविष्यवाची सैद्धांतिक वक्र, तुलना के लिए एक साथ दर्शाये गए हैं। एक बार फिर आप देख सकते हैं कि निम्न दाब और उच्च ताप पर प्रायोगिक एवं सैद्धांतिक वक्रों में संगति स्पष्ट दृष्टिगोचर होता है। अब, यदि आप P को नियत रखें तो समीकरण (13.1) दर्शाती है कि $V \propto T$ अर्थात्, नियत दाब पर किसी दी गई गैस का आयतन उसके परम ताप T के अनुक्रमानुपाती होता है **(चार्ल्स का नियम)।** चित्र 13.3 देखिए।



चित्र 13.3 *तीन भिन्न दाबों के लिए CO_2 के प्रायोगिक T-V वक्रों की (पूर्ण रेखाओं द्वारा प्रदर्शित) चार्ल्स नियमानुसार प्राप्त सैद्धांतिक वक्रों से (बिंदुकित रेखाओं द्वारा प्रदर्शित) तुलना। T, 300 K के मात्रकों में एवं V, 0.13 लीटर के मात्रकों में है।*

अंत में, हम एक बर्तन में रखे गए, परस्पर अन्योन्य क्रियाएँ न करने वाली आदर्श गैसों के मिश्रण पर विचार करते हैं, जिसमें μ_1 मोल गैस-1 के, μ_2 मोल गैस-2 के और इसी प्रकार अन्य गैसों के विभिन्न मोल हैं। बर्तन का आयतन V है, गैस का परम ताप T एवं दाब P है। मिश्रण की अवस्था का समीकरण लिखें तो,

$$PV = (\mu_1 + \mu_2 + \ldots)\, RT \qquad (13.7)$$

अर्थात् $$P = \mu_1 \frac{RT}{V} + \mu_2 \frac{RT}{V} + \ldots \qquad (13.8)$$

$$= P_1 + P_2 + \ldots \qquad (13.9)$$

स्पष्टत:, $P_1 = \mu_1 RT/V$ वह दाब है जो ताप और आयतन की समान अवस्थाओं में अन्य सभी गैसों की अनुपस्थिति में केवल गैस-1 के कारण होता। इस दाब को गैस का आंशिक दाब कहते हैं। अत: आदर्श गैसों के किसी मिश्रण का कुल दाब मिश्रण में विद्यमान गैसों के आंशिक दाबों के योग के बराबर होता है। यह डाल्टन का आंशिक दाबों का नियम है।

अब हम कुछ ऐसे उदाहरणों पर विचार करेंगे जिनसे हमें अणुओं द्वारा घेरे गए आयतन और एक अणु के आयतन के विषय में जानकारी प्राप्त होगी।

▶ ***उदाहरण 13.1*** जल का घनत्व $1000\ kg\ m^{-3}$ है। 100 °C और 1 atm दाब पर जलवाष्प का घनत्व 0.6 $kg\ m^{-3}$ हैं। एक अणु के आयतन को कुल अणुओं की संख्या से गुणा करने पर हमें आण्विक आयतन प्राप्त होता है। ताप और दाब की उपरोक्त अवस्था में जलवाष्प के कुल आयतन और इसके आण्विक आयतन का अनुपात ज्ञात कीजिए।

हल : जल के किसी दिए गए द्रव्यमान के लिए यदि घनत्व कम हो, तो आयतन अधिक होगा। अत:, वाष्प का आयतन $1000/0.6 = /(6 \times 10^{-4})$ गुणा अधिक है। यदि स्थूल जल और जल के अणुओं के घनत्व समान हैं, तो गैस के अणुओं वाले भाग के आयतन, तथा उन्हीं अणुओं का द्रवित होकर जल की अवस्था में आयतन, का अनुपात 1 होगा। चूंकि वाष्प अवस्था में आयतन बढ़ गया है, अत: आंशिक आयतन उसी अनुपात (यानि 6×10^{-4} गुणा) में कम हो जाएगा। ◀

▶ ***उदाहरण 13.2*** उदाहरण 13.1 में दिए गए आंकड़ों का उपयोग करके जल के एक अणु का आयतन ज्ञात कीजिए।

हल : द्रव(या ठोस) प्रावस्था में, जल के अणु बहुत पास-पास संकुलित होते हैं। अत: जल के अणुओं का घनत्व, मोटे तौर पर स्थूल जल के घनत्व = $1000\ kg\ m^{-3}$ ले सकते हैं। जल के एक अणु का आयतन ज्ञात करने के लिए हमें इसका द्रव्यमान जानने की आवश्यकता होगी। हमें ज्ञात है कि एक मोल जल का द्रव्यमान लगभग

$(2 + 16) = 18\ g = 0.018\ kg$

चूंकि 1 मोल में लगभग 6×10^{23} अणु (आवोगाद्रो संख्या) होते हैं, जल के एक अणु का द्रव्यमान = $(0.018)/(6 \times 10^{23})\ kg = 3 \times 10^{-26}\ kg$ है। अत: जल के एक अणु के आयतन का रूक्ष आकलन इस प्रकार किया जाता है :

जल के एक अणु का आयतन

$= (3 \times 10^{-26}\ kg)/ (1000\ kg\ m^{-3})$

$= 3 \times 10^{-29}\ m^3$

$= (4/3)\ \pi$ (त्रिज्या)^3

जल के अणु की त्रिज्या $\approx 2 \times 10^{-10}\ m$

$= 2\ Å$ ◀

▶ ***उदाहरण 13.3*** जल के अणुओं के बीच औसत दूरी (अंतर परमाणुक दूरी) कितनी है? इसके लिए आप उदाहरण (13.1) एवं (13.2) में दिए गए आंकड़ों का उपयोग कर सकते हैं।

हल : जल के किसी द्रव्यमान का आयतन, वाष्प प्रावस्था में, द्रव प्रावस्था में इसी द्रव्यमान के आयतन का 1.67×10^3 गुना होता है (उदाहरण 13.1)। इतने गुना ही जल के प्रत्येक अणु द्वारा घेरे गए आयतन में वृद्धि हो जाती है। जब आयतन में 10^3 गुनी वृद्धि हो जाती है, तो त्रिज्या $V^{1/3}$ अर्थात् 10 गुना हो जाती है। इस तरह त्रिज्या 10×2 Å $= 20$ Å हो जाती है अर्थात् अणुओं के बीच की दूरी $2 \times 20 = 40$ Å हो जाती है। ◀

▶ ***उदाहरण 13.4*** एक बर्तन में दो अक्रिय गैसें : निऑन (एकपरमाणुक) और ऑक्सीजन (द्विपरमाणुक) भरी हैं। इनके आंशिक दाबों का अनुपात 3:2 है। आकलन कीजिए, (i) उनके अणुओं की संख्या का अनुपात, (ii) बर्तन में निऑन एवं ऑक्सीजन के द्रव्यमान घनत्वों का अनुपात। Ne का परमाणु द्रव्यमान 20.2 u एवं ऑक्सीजन का अणु द्रव्यमान = 32.0 u ।

हल : किसी दिए गए ताप पर गैसों के मिश्रण में, किसी एक गैस का आंशिक दाब वह दाब है जो उसी ताप पर बर्तन में भरी होने पर यह अकेली गैस आरोपित करती (अक्रिय गैसों के एक मिश्रण का कुल दाब, अवयवी गैसों के आंशिक दाबों के योग के बराबर होता है।)। प्रत्येक गैस (आदर्श गैस मानते हुए) गैस नियम का पालन करती है। चूंकि दो गैसों के मिश्रण में V एवं T दोनों के लिए समान हैं, $P_1V = \mu_1 RT$ एवं $P_2V = \mu_2 RT$, अर्थात् $(P_1/P_2) = (\mu_1/\mu_2)$ । यहाँ 1 एवं 2 क्रमशः निऑन एवं ऑक्सीजन को इंगित करते हैं।

$(P_1/P_2) = (3/2)$ (दिया है), $(\mu_1/\mu_2) = 3/2$

(i) परिभाषा के अनुसार, $\mu_1 = (N_1/N_A)$ एवं $\mu_2 = (N_2/N_A)$ जहाँ N_1 एवं N_2 क्रमशः गैस-1 एवं गैस-2 में अणुओं की संख्या है तथा N_A आवोगाद्रो संख्या है।

इस प्रकार, $(N_1/N_2) = (\mu_1/\mu_2) = 3/2$

(ii) हम यह भी लिख सकते हैं कि $\mu_1 = (m_1/M_1)$ एवं $\mu_2 = (m_2/M_2)$ जहाँ m_1 एवं m_2 गैस-1 तथा गैस-2 के द्रव्यमान हैं और M_1 तथा M_2 उनके आण्विक द्रव्यमान हैं। (m_1 एवं M_1 तथा m_2 एवं M_2 को एक ही मात्रक में व्यक्त किया जाना चाहिए)। यदि ρ_1 एवं ρ_2 क्रमशः गैस-1 एवं गैस-2 के द्रव्यमान घनत्व हों तो,

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1/V}{m_2/V} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \times \left(\frac{M_1}{M_2}\right)$$

$$= \frac{3}{2} \times \frac{20.2}{32.0} = 0.947$$ ◀

13.4 आदर्श गैसों का अणुगति सिद्धांत

गैसों का अणुगति सिद्धांत इस मान्यता पर आधारित है कि द्रव्य अणुओं का बना है। गैस के किसी दिए गए द्रव्यमान में अति विशाल (प्रारूपिक मान आवोगाद्रो संख्या की कोटि का) संख्या में अणु होते हैं जो लगातार यादृच्छिक गति करते हैं। सामान्य ताप और दाब पर अणुओं के बीच की दूरी अणु के आकार (2 Å) की तुलना में 10 गुने से भी अधिक होती है। इसलिए अणुओं के बीच उपेक्षणीय अन्योन्य क्रिया होती है और ऐसा हम मान सकते हैं वे न्यूटन के गति के प्रथम नियम के अनुसार स्वतंत्र रूप से सरल रेखा में चलते हैं, तथापि, कभी-कभी वे एक दूसरे के अत्यधिक निकट आ जाते हैं, तब वे अंतर-आण्विक बल का अनुभव करते हैं और उनके वेग परिवर्तित हो जाते हैं। अणुओं के बीच की इस अन्योन्य क्रिया को संघट्ट कहते हैं। इस प्रकार अणु लगातार परस्पर और धारक पात्र की दीवारों से संघट्ट करके अपने वेग परिवर्तित करते रहते हैं। ये सभी संघट्ट प्रत्यास्थ होते हैं। अणुगति सिद्धांत के आधार पर हम गैस के दाब के लिए एक व्यंजक व्युत्पन्न कर सकते हैं।

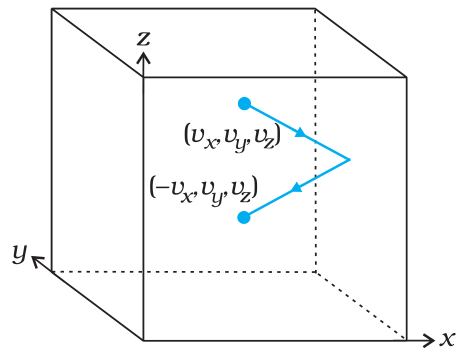
हम इस मूल धारणा से प्रारंभ करते हैं कि गैस के अणु सतत यादृच्छिक गति में हैं और वे एक दूसरे से और धारक पात्र की दीवारों से संघट्ट करते रहते हैं। अणुओं के संघट्ट चाहे पारस्परिक हों, या धारक पात्र की दीवार से ये सभी संघट्ट प्रत्यास्थ होते हैं। इसका अर्थ है कि इनकी कुल गतिज ऊर्जा संरक्षित रहती है। कुल संवेग भी, जैसा प्रायः होता है, संरक्षित रहता है।

13.4.1 किसी आदर्श गैस का दाब

माना कि l भुजा के किसी घनाकार बर्तन में कोई आदर्श गैस भरी है। चित्र 13.4 में दर्शाए अनुसार बर्तन की भुजाएँ संदर्भ अक्षों के समांतर हैं। एक अणु जिसका वेग (v_x, v_y, v_z) है, yz-तल के समांतर दीवार, जिसका क्षेत्रफल $A\ (= l^2)$ है, पर संघात करता है। क्योंकि संघट्ट प्रत्यास्थ है, यह अणु दीवार से

टकराकर उसी वेग से वापस लौटता है। संघट्ट के फलस्वरूप इसके वेग के y और z घटक तो परिवर्तित नहीं होते परंतु x-घटक का चिह्न उत्क्रमित हो जाता है। अर्थात् संघट्ट के पश्चात वेग $(-v_x, v_y, v_z)$ हो जाता है। इस अणु के संवेग में परिवर्तन $-mv_x - (mv_x) = -2mv_x$ होगा। संवेग संरक्षण के नियमानुसार इतना ही संवेग $= 2mv_x$ संघट्ट में दीवार को प्रदान किया जाएगा।

दीवार पर आरोपित बल (एवं दाब) का परिकलन करने के लिए, हमें प्रति एकांक समय में दीवार पर प्रदान किए जाने वाले संवेग का परिकलन करना होगा। एक अल्प काल-अंतराल Δt में कोई अणु जिसके वेग का x-अवयव v_x है दीवार से संघट्ट करेगा यदि यह दीवार से $v_x \Delta t$ दूरी के भीतर है। अर्थात् वह सभी अणु, जो दीवार के पास $Av_x\Delta t$ आयतन में हैं; Δt समय में केवल वही दीवार से संघात कर सकेंगे। परंतु औसतन इन अणुओं में से आधे दीवार की ओर गति करते हैं और आधे दीवार से दूर गति करते हैं। अतः (v_x, v_y, v_z) वेग से चलते हुए अणुओं में से $½A\, v_x \Delta t\, n$ अणु Δt समय में दीवार से संघात



चित्र 13.4 *गैस के एक अणु का धारक की दीवार से प्रत्यास्थ संघट्ट।*

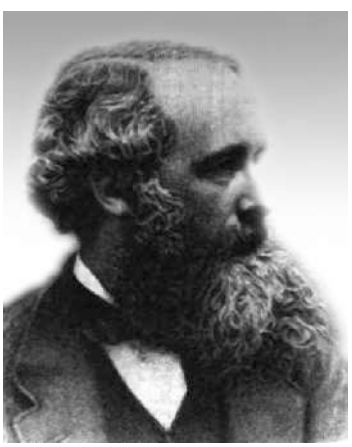
करेंगे, यहाँ n प्रति एकांक आयतन में अणुओं की संख्या है। तब Δt समय में अणुओं द्वारा दीवार को प्रदान किया गया संवेग होगा,

$$Q = (2mv_x)\ (-\ n\ A\ v_x\ \Delta t) \qquad (13.10)$$

दीवार पर लगा बल संवेग हस्तांतरण की दर $Q/\Delta t$ एवं दाब प्रति एकांक क्षेत्रफल पर लगा बल है,

$$P = Q\ /(A\ \Delta t) = n\, m\, v_x^2 \qquad (3.11)$$

अणुगति सिद्धांत के संस्थापक



जेम्स क्लॉर्क मैक्सवेल (1831 – 1879)

स्कॉटलैंड के एडिनबर्ग में जन्मे **जेम्स क्लॉर्क मैक्सवेल,** उन्नीसवीं शताब्दी के महानतम भौतिक विज्ञानियों में से थे। उन्होंने, गैस में अणुओं के तापीय वेग वितरण के लिए सूत्र व्युत्पन्न किया और वे उन वैज्ञानिकों में से थे जिन्होंने सर्वप्रथम श्यानता जैसी मेय राशियों से आण्विक प्राचलों का विश्वसनीय आकलन किया। मैक्सवेल की सबसे बड़ी उपलब्धि (कूलॉम, ऑर्स्टेड, एम्पियर एवं फैराडे द्वारा खोजे गए) विद्युत एवं चुंबकत्व के नियमों का एकीकरण और उनको समीकरणों के एक संगत समुच्चय के रूप में प्रस्तुत करना था जिन्हें आज हम मैक्सवेल समीकरणों के नाम से जानते हैं। इनके आधार पर वह इस अत्यंत महत्वपूर्ण निष्कर्ष पर पहुँचे कि प्रकाश एक विद्युत चुंबकीय तरंग है। यहाँ यह वर्णन करना रुचिकर है कि मैक्सवेल, विद्युत की कणीय प्रकृति (जो फैराडे के विद्युत अपघटन के नियमों से बिलकुल स्पष्ट होती है) की धारणा से कभी सहमत नहीं हो पाए।

लुडविग बोल्ट्ज़मान (1844 – 1906) ऑस्ट्रिया के वियना शहर में जन्मे लुडविग बोल्ट्ज़मान ने, मैक्सवेल से अलग, स्वतंत्र रूप से गैसों के अणुगति सिद्धांत पर कार्य किया। परमाणुकता जो अणुगति सिद्धांत का मुख्य आधार है, के प्रबल पक्षधर, बोल्ट्ज़मान ने ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम एवं एंट्रॉपी की एक सांख्यिकीय व्याख्या प्रस्तुत की। उनको चिरप्रतिष्ठित सांख्यिकीय यांत्रिकी के संस्थापकों में से एक माना जाता है। अणुगति सिद्धांत में ताप और ऊर्जा में संबंध बताने वाले संबंध में उपयोग किए जाने वाले आनुपातिकता नियतांक को उन्हीं के सम्मान में बोल्ट्ज़मान नियतांक कहा जाता है।