ASSIGNMENT

BSC – IVth SEM

PHYSICS

ASSIGNMENT

BSC – IVth SEM

PHYSICS

UNIT – (I) Q.(1) कार्नो चक्र का वर्णन कीजिए तथा कार्नो इंजन की दक्षता को व्युत्पन्न करो।

UNIT – (II) Q.(2) मैक्सवेल का चाल वितरण का नियम क्या है? इसकी सहायता से ज्ञात करो।
(i) माध्य चाल (ii) वर्गमाध्य मूल चाल
(iii) अधिकतम प्रसम्भाव्य चाल

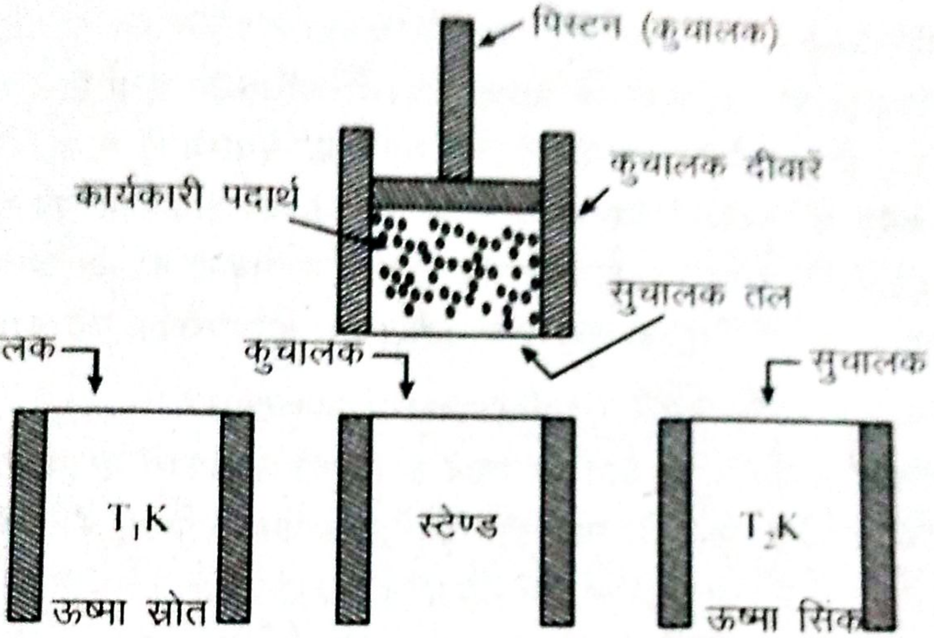
UNIT – III Q.(3) जूल थामसन प्रभाव क्या है? जूल थामसन प्रभाव में वाण्डरवाल्स गैस के लिए शीतलन का व्यंजक व्युत्पन्न करो।

UNIT – IV Q(4) बोस – आइन्सटीन वितरण नियम व्युत्पन्न कीजिए व संवितरण फलन की गणना कीजिये।

तथा प्रतिशत दक्षता $\eta = (1 - \frac{Q_2}{Q_1}) \times 100\ \%$

2.3 कार्नो चक्र एवं कार्नो का आदर्श इंजन
(Carnot's Cycle and Carnot's Ideal Engine)

ऊष्मा इंजन की कार्य विधि के अध्ययन के लिए सर्वप्रथम सादी कार्नो (Sadi Carnot) ने सन् 1824 में एक सैद्धान्तिक इंजन की कल्पना की, जिसमें ऊष्मा का उपयोगी कार्य में परिवर्तन के अतिरिक्त अन्य किसी प्रकार से क्षय नहीं हो, तो ऐसे इंजन की दक्षता अधिकतम होगी। कार्नो ने अपने अध्ययन से यह जानने का प्रयत्न किया कि क्या यह अधिकतम दक्षता 100% हो सकती है।



चित्र (2.3-1)

कार्नो के इंजन में कार्यकारी पदार्थ की निश्चित अवस्था से प्रारम्भ कर विभिन्न उत्क्रमणीय प्रक्रमों द्वारा विभिन्न अवस्थाओं में से गुज़रते हुए पुनः प्रारम्भिक अवस्था में आना, कार्नो चक्र (carnot's cycle) कहलाता है। कार्नो के आदर्श इंजन को चित्र (2.3-1) में दर्शाया गया है। इस इंजन के मुख्य भाग निम्न हैं :

(i) ऊष्मा स्रोत (Heat source)

यह उच्च ताप T_1K पर एक अनन्त ऊष्मा धारिता वाला ऊष्मा भंडार (heat reservoir) होता है जिससे कार्यकारी पदार्थ द्वारा ऊष्मा ग्रहण करने पर भी इसका ताप नियत बना रहता है। इसका ऊपरी पृष्ठ पूर्णतः सुचालक होता है ताकि कार्यकारी पदार्थ स्रोत से ऊष्मा का ग्रहण कर सके।

(ii) यान्त्रिक व्यवस्था एवं कार्यकारी पदार्थ

(Mechanical arrangement and working substance)

यान्त्रिक व्यवस्था के रूप में एक खोखला सिलिंडर लेते हैं जिसकी दीवारें पूर्णतः कुचालक तथा आधार पूर्णतः सुचालक होते हैं। इसमें पूर्णतः कुचालक पदार्थ से बना पिस्टन लगा होता है जो बिना घर्षण हानि के सिलिंडर में गति कर सकता है। सिलिंडर में आदर्श गैस (ideal gas) कार्यकारी पदार्थ के रूप में भरी होती है।

... यह एक अनन्त धारिता वाला ऊष्मा भंडार (heat reservoir) होता है जिसमें कार्यकारी पदार्थ द्वारा अनुपयोगी ऊष्मा निष्कासित की जाती है परन्तु इसका ताप नियत रहता है। इसका ऊपरी पृष्ठ पूर्णतः सुचालक होता है ताकि कार्यकारी पदार्थ की ऊष्मा का इसमें निष्कासन कर सकें।

(iv) स्टैण्ड (Stand)

यह एक पूर्णतः कुचालक पदार्थ का स्टेण्ड होता है जिस पर सिलिंडर को रख कर बिना ऊष्मा हानि के पदार्थ का रूद्धोष्म प्रसारण या संपीडन किया जा सकता है।

कार्यविधि (Working)

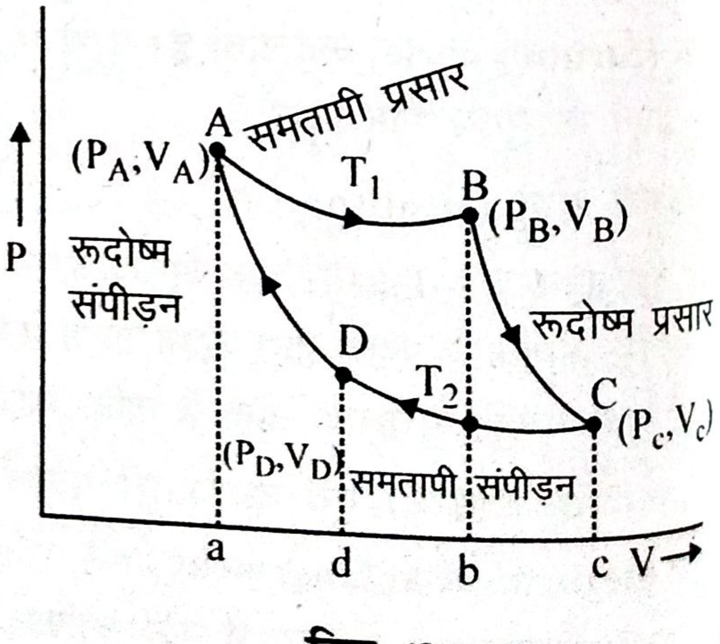
कार्नो के अनुसार उपर्युक्त प्रकार के आदर्श इंजन से अधिकतम कार्य प्राप्त करने के लिए इसे एक निश्चित क्रम में उत्क्रमणीय प्रक्रमों के द्वारा प्रारम्भिक अवस्था में लाया जाता है। पूर्ण कार्नो चक्र को चार चरणों में विभाजित कर सकते हैं। कार्नो चक्र की प्रक्रियाओं को एक सूचक आरेख (indicator diagram) चित्र (2.3-2) द्वारा निरूपित किया जा सकता है। यह आरेख विभिन्न चरणों में कार्यकारी पदार्थ, आदर्श गैस, के दाब P व आयतन V के परिवर्तनों को प्रदर्शित करता है।

(i) प्रथम प्रक्रम : समतापी प्रसार (Isothermal expansion)

सर्वप्रथम सिलिंडर को ऊष्मा स्रोत पर रखते हैं जिससे कार्यकारी पदार्थ का ताप ऊष्मा स्रोत के ताप के बराबर T_1K हो जाता है। माना इस ताप पर कार्यकारी पदार्थ का दाब P_A तथा आयतन V_A है।

यह कार्यकारी द्रव्य की प्रारम्भिक अवस्था कहलाती है। इसे चित्र (2.3-2) में अवस्था A से दर्शाया गया है।

अब पिस्टन पर धीरे-धीरे दाब घटाकर इसे ऊपर खिसकने दिया जाता है जिससे गैस का समतापी प्रसार हो। इस प्रसार में गैस कुछ ऊष्मा Q_1 स्रोत से ग्रहण कर अवस्था B पर पहुंच जाती है। यह परिवर्तन सूचक आरेख में वक्र AB द्वारा निरूपित किया गया है। अवस्था B पर माना गैस का दाब P_B तथा आयतन V_B है। चूंकि समतापी प्रसार में गैस की आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन शून्य होता है इसलिए ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से समतापी प्रसार में ग्रहण की गई ऊष्मा गैस द्वारा किये गये कार्य के बराबर होती है।



चित्र (2.3-2)

$$\therefore \quad Q_1 = W_1 \int_A^B PdV = \text{क्षेत्रफल ABbaA} \quad ....(1)$$

यदि गैस का द्रव्यमान एक मोल लें तो T_1K ताप पर समतापी प्रक्रम के लिए

$$PV = RT_1$$

$$\therefore \quad Q_1 = W_1 = RT_1 \int_A^B \frac{dV}{V} = RT_1 \log_e \frac{V_B}{V_A}$$

$$= 2.303\, RT_1 \log_{10} \frac{V_B}{V_A} \qquad .....(2)$$

(ii) द्वितीय प्रक्रम : रूद्धोष्म प्रसार (Adiabatic expansion)

अब सिलिंडर को ऊष्मा स्रोत से हटाकर कुचालक स्टैंड पर रखते हैं ताकि कार्यकारी पदार्थ बाह्य परिवेश से पूर्णतया विलगित (isolated) हो जाये। पिस्टन पर पुनः धीरे-धीरे दाब घटाकर गैस का स्वतः रूद्धोष्म प्रसार होने दिया जाता है। रूद्धोष्म प्रसार इतना होने दिया जाता है कि गैस का ताप घट कर ऊष्मा सिंक के ताप के बराबर, T_2K हो जाये। माना इस प्रकार से गैस अवस्था C पर पहुंच जाती है जिस दाब पर P_c व आयतन V_C है। इस रूद्धोष्म प्रसार को सूचक आरेख में BC वक्र द्वारा दर्शाया गया है।

रूदोष्म प्रसार में गैस द्वारा किया गया कार्य

$$W_2 = \int_B^C PdV = \text{क्षेत्रफल } BCcbB \qquad .....(3)$$

$\because$ रूदोष्म प्रसार के लिए अवस्था समीकरण है-

$PV^\gamma = K$ जहाँ नियतांक γ गैस की दो विशिष्ट ऊष्माओं का अनुपात है,

$(\gamma = C_p/C_v)$

अतः इस प्रक्रम के लिए $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma = K$

$$\text{जिससे } W_2 = K\int_B^C \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{KV_B^{1-\gamma} - KV_C^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

$$\therefore \quad W_2 = \frac{P_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma} - P_C V_C^\gamma V_C^{1-\gamma}}{\gamma - 1} = \frac{P_B V_B - P_C V_C}{\gamma - 1}$$

$$= \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \qquad .....(4)$$

क्योंकि गैस समीकरण से

$$P_B V_B = RT_1 \text{ तथा } P_C V_C = RT_2$$

इस प्रक्रम के पश्चात् गैस का दाब इतना कम हो जाता है कि गैस में और अधिक कार्य करने की क्षमता नहीं रह जाती है। अतः अब गैस को पुनः प्रारम्भिक अवस्था में लाने के लिए दाब को दो चरणों में बढ़ाते हैं।

(iii) तृतीय प्रक्रम : समतापी संपीडन (Isothermal compression)

अब सिलिंडर को कुचालक स्टेंड से हटाकर ऊष्मा सिंक पर रखते हैं और धीरे-धीरे गैस को पिस्टन द्वारा इतना संपीडित करते हैं कि गैस का ताप T_2K पर रहे और अवस्था D पर पहुंच जाये। माना अवस्था D पर गैस का दाब P_D व आयतन V_D है। इस समतापीय संपीड़न को वक्र CD द्वारा दर्शाया गया है। इस संपीड़न में ताप नियत होने के कारण गैस की आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन शून्य होता है जिसके कारण संपीड़न के समय गैस से ऊष्मा Q_2 निष्कासित होती है। अत: ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से समतापी संपीडन CD में किया गया कार्य

$$W_3 = Q_2 = \int_C^D PdV = \text{क्षेत्रफल } CDdc \qquad .....(5)$$

अवस्था समीकरण से $P_c V_c = P_D V_D = RT_2$

$$\therefore \quad Q_2 = W_3 = RT_2 \log_e \frac{V_D}{V_C}$$

$$= - RT_2 \log_e \frac{V_C}{V_D} \qquad ....(6)$$

(iv) चतुर्थ प्रक्रम : रूद्धोष्म संपीडन (Adiabatic compression)

अन्तिम प्रक्रम के रूप में सिलिंडर को ऊष्मा सिंक से हटाकर कुचालक स्टेंड पर रखते हैं और पिस्टन द्वारा गैस को इतना संपीडित करते हैं कि अपनी प्रारम्भिक अवस्था (P_A, V_A, T_1) पर पहुंच जाये। इस संपीडन को वक्र DA द्वारा दर्शाया गया है। इस स्थिति में कार्यकारी पदार्थ, गैस, बाह्य वातावरण से विलग होने के कारण इसका संपीड़न रूद्धोष्म होता है।

$\therefore$ DA संपीडन में किया गया कार्य

$$W_4 = \int_D^A PdV = \text{क्षेफफल } DAadD \qquad .....(7)$$

रूदोष्म संपीडन के लिए अवस्था समीकरण से,

$$P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma = K$$

अत: द्वितीय प्रक्रम में प्रयुक्त परिकलन विधि के अनुसार

$$W_4 = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \qquad .....(8)$$

(b) कार्नो चक्र में किया गया नेट कार्य

उपरोक्त चारों क्रियाओं से सम्पन्न पूर्ण प्रक्रम को कार्नो चक्र कहते हैं। इस चक्र के प्रथम दो चरणों में गैस (इंजन) द्वारा कार्य किया जाता है। (W_1 व W_2 का मान धनात्मक है) तथा अंतिम दो चरणों में गैस पर कार्य किया जाता है (W_3 व W_4 का मान ऋणात्मक है)।

कार्नो चक्र में किया गया नेट

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

समीकरण (1), (3), (5) व (7) से मान प्रयुक्त करने पर

W = क्षेत्रफल ABbaA + क्षेत्रफल BCcbB – क्षेत्रफल CDdcC – क्षेत्रफल DAadD

= क्षेत्रफल ABCD = सूचक आरेख में प्रदर्शित कार्नो चक्र द्वारा परिबद्ध क्षेत्रफल (9)

इसी प्रकार समीकरण (2), (4), (6) व (8) प्रयुक्त करने पर

$$W = RT_1 \log_e \frac{V_B}{V_A} + \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} - RT_2 \log_e \frac{V_C}{V_D} - \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

$$= RT_1 \log_e \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \log_e \frac{V_C}{V_D} \quad .....(10)$$

बिन्दु B व C (P – V) आरेख में एक ही रूदोष्म वक्र पर स्थित हैं।

$$\therefore \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

$$\text{या} \quad \frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)} = \rho \quad ....(11)$$

यहाँ ρ रूद्धोष्म प्रसार अनुपात (adiabatic expansion ratio) कहलाता है।

इसी प्रकार बिन्दु D व A (P - V) आरेख में एक ही रूद्धोष्म वक्र पर स्थित हैं।

$$\therefore \quad T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$

$$\text{या} \quad \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)} = \rho \quad .....(12)$$

समीकरण (11) व (12) से

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$$

$$\text{या} \quad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \quad .....(13)$$

∴ कार्नो चक्र में किया गया नेट कार्य

$$W = R(T_1 - T_2) \log_e \frac{V_B}{V_A} \quad .....(14)$$

= कार्य में परिवर्तित ऊष्मा $(Q_1 - Q_2)$

(c) कार्नो इंजन की दक्षता

कार्नो इंजन की दक्षता की परिभाषा से

दक्षता η = उपयोगी कार्य/स्रोत से ली गई ऊष्मा $= \frac{W}{Q_1}$

$$= \frac{R(T_1 - T_2)\log_e \frac{V_B}{V_A}}{RT_1 \log_e \frac{V_B}{V_A}}$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad ....(15$$

समीकरण (11) से $\frac{T_2}{T_1}$ का मान रूद्धोष्म प्रसार अनुपात ρ के रूप में रखने पर

$$\eta = \left[1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma - 1}\right] \quad ......(16$$

कार्नो इंजन की दक्षता के सूत्र से निम्न निष्कर्ष प्राप्त होते हैं :

(i) कार्नो इंजन की दक्षता केवल स्रोत एवं सिंक के तापों पर ही निर्भर करती है कार्यका पदार्थ की प्रकृति पर नहीं।

(ii) नियत ऊष्मा स्रोत ताप T_1 पर कार्नो इंजन की दक्षता स्रोत एवं सिंक के तापान्त $(T_1 - T_2)$ के साथ बढ़ती है अर्थात् सिंक का ताप T_2 कम होने पर इंजन की दक्षता मे वृद्धि होती है।

(iii) स्रोत के ताप में वृद्धि करने की अपेक्षा सिंक के ताप में कमी करने से कार्नो इंजन की दक्षता में अधिक वृद्धि होती है।

(iv) दक्षता में वृद्धि के लिए $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ कम करना चाहिए। दक्षता 1 अर्थात् 100% से सदैव कम होती है। $\eta = 1$ बनाने के लिए या तो $T_2 = 0$ K होना चाहिए अथवा $T_1 = \infty$ होना चाहिए। ये दोनों अवस्थायें प्राप्त करना असम्भव है।
अतः कार्नो इंजन की दक्षता व्यावहारिक रूप से शत-प्रतिशत कभी नहीं हो सकती है।

(v) कार्नो इंजन की दक्षता रूद्धोष्म प्रसार अनुपात ρ पर भी निर्भर करती है। ρ में वृद्धि करने दक्षता में वृद्धि होती है।

Q.(2) UNIT-2 Ans

5.1 मैक्सवेल का आणविक वेगों के बंटन का नियम (Maxwell's Law of Distribution of Molecular Velocities)

गैसों के गत्यात्मक मॉडल के अनुसार गैस के अणु विविध सम्भव चालों से सब सम्भव दिशाओं में गतिशील होते हैं। अपनी गति के दौरान अणु अन्य अणुओं से तथा पात्र की दीवारों से टक्कर करते हैं जिससे उनकी चाल एवं गति की दिशा बदल जाती है। कितने अणुओं का वेग एक निर्दिष्ट परिमाण अथवा दिशा में होता है, इसका ज्ञान प्राप्त करने के लिए वेगों के बंटन फलन का अध्ययन आवश्यक है। मैक्सवेल के अनुसार अणुओं में वेगों का बंटन एक नियम के अनुसार ही होता है। इस नियम के अनुसार नियत ताप पर अणुओं का वर्ग माध्य मूल वेग (root mean square velocity) तथा उन अणुओं की संख्या जिनके वेग निश्चित वेग परास में होते हैं, नियत रहते हैं। मैक्सवेल के इस नियम को आणविक वेग बंटन (distribution of molecular velocities) का नियम कहते हैं। मैक्सवेल ने वेग बंटन के नियम को व्युत्पन्न करने में निम्नलिखित परिकल्पनाओं का उपयोग किया।

1. गैस के किसी परिमित आयतन में अणुओं की संख्या बहुत अधिक होती है।
2. अणु अपने विस्तार की तुलना में वृहत् दूरियों से पृथक्कृत होते हैं तथा वे सतत गति की अवस्था में रहते हैं।
3. एक गैस के समस्त अणु समान होते हैं तथा उन्हें अति लघु आकार के गोलाकार दृढ़ पिण्डों के रूप में माना जा सकता है।
4. जब अणु टकराते हैं, केवल उस अवस्था को छोड़कर, वे एक दूसरे पर कोई बल नहीं लगाते हैं। अतः अणु टक्करों के मध्य (बाह्य बल की अनुपस्थिति में) सीधी रेखाओं में गति करते हैं।
5. अणुओं के एक दूसरे से तथा पात्र की दीवारों से संघट्ट पूर्णतः प्रत्यास्थ होते हैं।
6. बाह्य बलों की अनुपस्थिति में अणुओं का सम्पूर्ण उपलब्ध आयतन में वितरण एकसमान होता है। इस कल्पना का तात्पर्य है कि पात्र में किसी स्थान पर आयतन अल्पांश dV में अणुओं की संख्या dN का मान होगा :

$$dN = n\,dV$$

जहाँ $n = \dfrac{N}{V}$ प्रति एकांक आयतन में अणुओं की संख्या है।

7. आणविक वेगों की सब दिशाएं समान रूप से प्रसंभाव्य होती हैं तथा उनको चाल के संभव मान हो सकते हैं।

8. टक्करों के परिणामस्वरूप अणुओं की चाल में निरन्तर परिवर्तन होता रहता है साम्यावस्था में चालों की किसी निर्दिष्ट परास में अणुओं की संख्या नियत रहती है।

मान लीजिये किसी पात्र में प्रति एकांक आयतन n अणु है। यदि किसी क्षण किसी अणु के वेग का परिमाण c है और X, Y तथा Z अक्षों के अनुदिश इसके घटक क्रमश: u, v, w हैं तो

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

इसी प्रकार X, Y, Z अक्षों के अनुदिश वेग c + dc के घटक क्रमश: u + du, v + dv, w + dw है।

अब मान लीजिये X अक्ष के अनुदिश अणु का वेग u तथा u + du के मध्य होने की प्रायिकता f(u) du है। जहाँ f(u) वेग u का कोई फलन है। इसी प्रकार Y तथा Z अक्षों के अनुदिश अणु वेग v व v + dv तथा w व w + dw के मध्य होने की प्रायिकता क्रमश: f(v)dv तथा f(w)dw मानी जा सकती है। यहाँ अणु वेग के घटकों में एकरूपता होने के कारण फलन 'f' तीनों के लिए समान माना गया है।

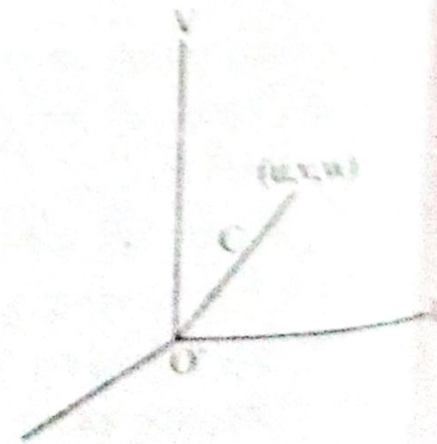
प्रायिकता के सिद्धान्त से अणु वेग के घटक X दिशा में u व u + du, Y-दिशा में v व v + dv तथा Z-दिशा में w व w + dw के बीच मध्य होने की संयुक्त प्रायिकता होगी :

$$P\,(u,v,w) = f\,(u)\,du\;f(v)du\;f(w)\,dw$$
$$= f(u)\;f(v)\;f(w)\;du\;dv\;dw$$

∴ उपर्युक्त परासों के मध्य वेग घटक वाले अणुओं की संख्या

$$dn = n\,P\,(u,\,v,\,w)$$
$$= nf\,(u)\;f(v)\;f(w)\;du\;dv\;dw$$

अब यदि X, Y व Z दिशाओं में अक्षों को अणु के वेग घटकों क्रमश: u, v तथा w द्वारा व्यक्त करें तो सभी गतिशील अणुओं को इस आरेख में बिन्दुओं द्वारा दर्शाया जा सकता है। इस आरेख को वेग सूचक आरेख (velocity indicator diagram) कहते हैं। इस आरेख में बिन्दु (u, v, w) पर स्थित अल्पांश du, dv, dw में वेग बिन्दुओं की संख्या समीकरण (3) के अनुसार dn होगी। अत: इन वेग बिन्दुओं का घनत्व

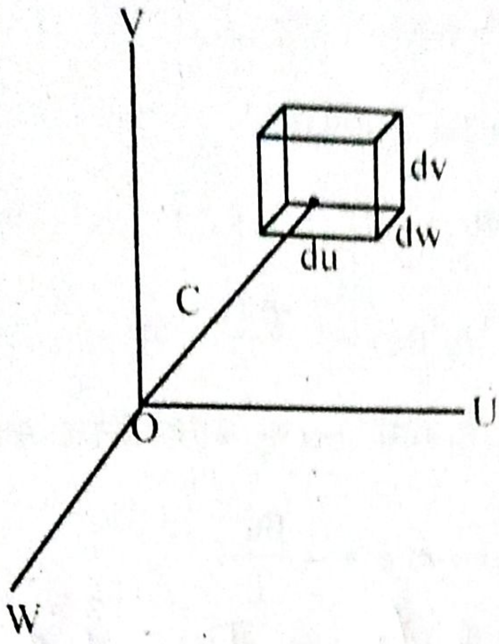


चित्र 5.1-1

$$\rho = \frac{dn}{du\;dv\;dw} = n\;f(u)\;f(v)\;f(w)$$

चूंकि ρ वेग की दिशा पर निर्भर नहीं है इसलिए वेग निर्देशाकाश (velocity space) में ...

अणु से समान त्रिज्य दूरी c पर सभी अल्पांशों में ρ का मान समान रहता है।



चित्र 5.1-2

अर्थात् c के नियत मान के लिये

$$n\, f(u)\, f(v) f(w) = \text{नियतांक}$$

समीकरण (5) का अवकलन करने पर

$$d\,[n\, f(u)\, f(v)\, f(w)] = 0$$

या $f(v)\, f(w) \dfrac{\partial f(u)}{\partial u} du + f(u)\, f(w) \dfrac{\partial f(v)}{\partial v} dv + f(u)\, f(v) \dfrac{\partial f(w)}{\partial w} dw = 0$ ...(6)

f(u) f(v) f(w) से भाग देने पर

$$\frac{1}{f(u)} \frac{\partial f(u)}{\partial u} du + \frac{1}{f(v)} \frac{\partial f(v)}{\partial v} dv + \frac{1}{f(w)} \frac{\partial f(w)}{\partial w} dw = 0 \qquad ....(7)$$

अणु के वेग c के नियत मान के लिये समीकरण (1) से

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2 = \text{नियतांक}$$

अवकलन करने पर, ...(8)

$$u\, du + v\, dv + w\, dw = 0$$

समीकरण (7) तथा (8) से संयुक्त समीकरण बनाने के लिए इस लागरांज (Lagrange) द्वारा दी गई अनिर्धारित गुणकों की विधि (method of undetermined multipliers) का उपयोग करते हैं। इसके अनुसार समीकरण (8) को अज्ञात नियतांक β से गुणा करके समीकरण (7) में जोड़ने पर,

$$\left(\frac{1}{f(u)} \frac{\partial f(u)}{\partial u} + \beta u\right) du + \left(\frac{1}{f(v)} \frac{\partial f(v)}{\partial v} + \beta v\right) dv + \left(\frac{1}{f(w)} \frac{\partial f(w)}{\partial w} + \beta w\right) dw = 0 \qquad ...(10)$$

चूंकि u, v तथा w चर स्वतन्त्र होते हैं इसलिए इनके अवकलन स्वेच्छ (arbitrary) होंगे, जैसे मान लीजिये $du \neq 0$, $dv = dw = 0$ इत्यादि। अतः इन सभी अवकलों के गुणक पृथक रूप से शून्य होने चाहिये।

इसलिए $$\frac{1}{f(u)}\frac{\partial f(u)}{\partial u} + \beta u = 0$$

या $$\frac{\partial f(u)}{f(u)} + \beta u \, \partial u = 0$$

जिसका समाकलन करने पर

$$\ln f(u) = -\frac{\beta u^2}{2} + A$$

यहाँ A समाकलन नियतांक है जिसे $\ln a$ के बराबर लिख सकते हैं।

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

या $$f(u) = a \, e^{-\beta u^2/2}$$

इसी प्रकार $$f(v) = a \, e^{-\beta v^2/2}$$

तथा $$f(w) = a \, e^{-\beta w^2/2}$$

$$\therefore \quad f(u)\, f(v)\, f(w) = a^3 \, e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)/2}$$

अत: u व $u + du$, v व $v + dv$ तथा w तथा $w + dw$ परासों के मध्य वेग घटक वाले अणुओं की संख्या

$$dn = n\, a^3 \, e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)/2} \, du\, dv\, dw \quad .....(10)$$

तथा वेग सूचक आरेख में वेग बिन्दुओं का घनत्व

$$\rho = \frac{dn}{du\, dv\, dw} = nf(u)\, f(v)\, f(w)$$

$$= n\, a^3 \, e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)/2} \quad ....(11)$$

$$= n\, a^3 \, e^{-\beta c^2/2} \quad ...(12)$$

$$= n\, a^3 \, e^{-bc^2}$$, जहाँ $b = \beta/2$ एक अन्य नियतांक है।

अब वेग c तथा $c + dc$ के बीच वेग वाले अणुओं की संख्या ज्ञात करने के लिए वेग आरेख में c था $c + dc$ त्रिज्या के दो संकेन्द्रीय गोले खींचते हैं। इन गोलों के बीच का वेग समष्टि में आयतन (velocity volume) $4\pi c^2 dc$ होगा।

यदि इस वेग आयतन में अणुओं की संख्या dn_c हो तो वेग परास c व $c + dc$ के मध्य वेगों वाले अणुओं की संख्या

$$dn_c = \rho\,(4\pi c^2 dc) = 4\pi\, n\, a^3 \, e^{-bc^2} c^2\, dc \quad ....(13)$$

a तथा b के मानों का निर्धारण : चूंकि एकांक आयतन में कुल अणुओं की संख्या n होती

अतः समीकरण (13) का सभी वेग मानों के लिए समाकलन करने पर,

$$n = \int_{c=0}^{c=\infty} dn_c = 4\pi n a^3 \int_0^\infty e^{-bc^2} c^2 dc$$

$$= 4\pi n a^3 \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{b^3}\right)^{1/2}$$

क्योंकि $$\int_0^\infty e^{-bc^2} c^2 dc = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{b^3}\right)^{1/2}$$

अतः $$a^3 = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2}$$

$\therefore$ $$a = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \qquad .....(14)$$

चूँकि X-दिशा में u तथा u + du के मध्य वेग वाले अणुओं की प्रति एकांक आयतन संख्या

$$n_u = nf(u)\, du = n\, a\, e^{-bu^2} du$$

यदि अणु का द्रव्यमान m है तो X-अक्ष के लम्बवत् दीवार पर अणुओं द्वारा लगाया दाब

$$p = \sum_0^\infty n_u (2mu^2)$$

[प्रति टक्कर संवेग परिवर्तन = 2mu तथा एकांक क्षेत्रफल पर प्रति सेकण्ड टकराने वाले अणुओं की संख्या = $u\,(n_u)$]

या $$p = \int_0^\infty 2mnae^{-bu^2} u^2 du$$

$$= 2\, m\, n\, a\, \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{b^3}\right)^{1/2}$$

परन्तु $a = \sqrt{\frac{b}{\pi}}$ रखने पर

$$p = \frac{mn}{2b}$$

गैस के अवस्था समीकरण $p = nkT$ से

$$n\, k\, T = \frac{mn}{2b}$$

जिससे $$b = \frac{\beta}{2} = \frac{m}{2kT} \qquad ....(15)$$

समीकरण (14) एवं (15) को समीकरण (13) में रखने पर

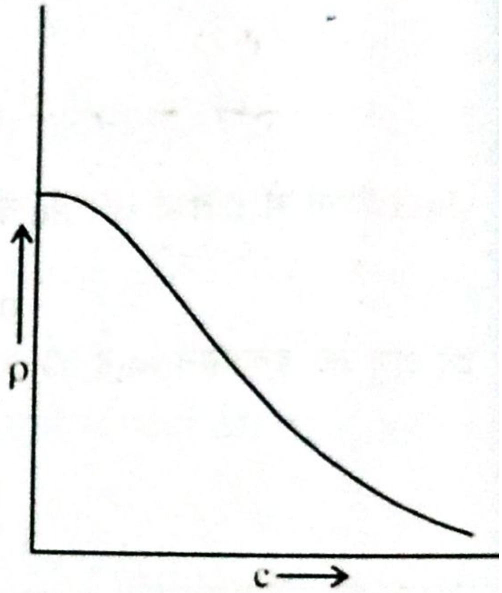
$$dn_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 dc \quad ...(16)$$

यह समीकरण मैक्सवेल का वेग बंटन का नियम कहलाता है। यह समीकरण उन अणुओं की संख्या प्रदान करता है जिनके वेग सदिशों का शीर्ष वेग समष्टि में, त्रिज्या c तथा मोटाई dc के गोलीय कोश में होता है।

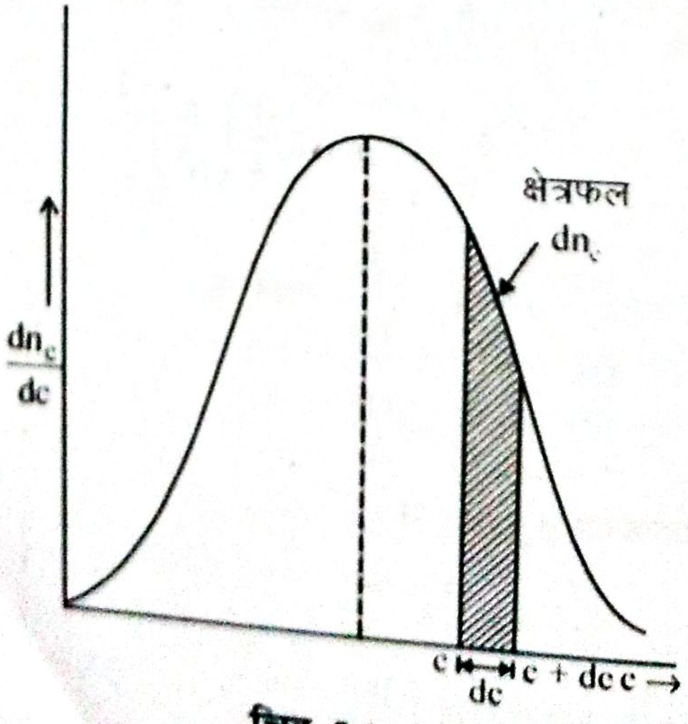
∴ c तथा c + dc के बीच अणु के वेग होने की प्रायिकता

$$f(c)\, dc = \frac{dn_c}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 dc \quad ...(17)$$

समीकरण (12) द्वारा व्यक्त फलन जो वेग बिन्दुओं का वेग समष्टि में घनत्व निरूपित करता है, अर्थात् $\rho = \left(na^3 e^{-\beta c^2/2}\right)$ मैक्सवेल का वेग बंटन फलन कहलाता है। इसको c के फलन के रूप में चित्र (5.1-3) में दर्शाया गया है। बहुधा केवल यह जानने की आवश्यकता होती है कि कितने अणुओं की चालें एक निश्चित परास में है। अत: समीकरण (16) से $\frac{dn_c}{dc}$ आणविक चालों का मैक्सवेल बंटन फलन है। इसे c के फलन के रूप में चित्र (5.1- 4) में आलेखित किया गया है (c सदैव धनात्मक होता है)।

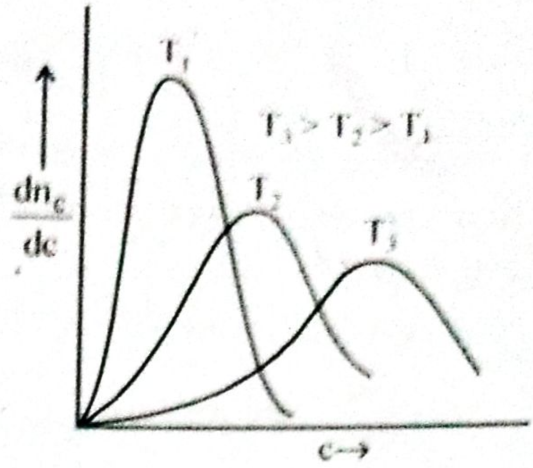


चित्र 5.1-3



चित्र 5.1-4

गुणक c^2 के कारण चित्र 5.1-4 में आलेख $c = 0$ पर शून्य होता है, एक उच्चिष्ठ तक उन्नयन करता है और फिर इसका मान ह्रासित होता है। इस आलेख में c तथा $c + dc$ के मध्य चाल वाले अणुओं की संख्या एक संकरी पट्टी के क्षेत्रफल द्वारा निरूपित की जाती है, जैसा कि छायांकित क्षेत्र द्वारा दर्शाया गया है। चित्र (5.1-5) $\frac{dn_c}{nc}$ फलन के तीन भिन्न तापों पर आलेख प्रदर्शित करता है। इन तीनों वक्रों के नीचे के क्षेत्रफल समान होते हैं क्योंकि यह क्षेत्रफल अणुओं की कुल संख्या निरूपित करता है।



चित्र 5.1-5

5.2 मैक्सवेल बंटन फलन के अनुप्रयोग (Applications of Maxwell's Distribution Function)

(i) औसत चाल (Average speed)

$$\text{औसत चाल } \bar{c} = \frac{1}{n}\int_0^{\infty} c\, dn_c$$

$$\text{परन्तु } dn_c = 4\pi n \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} e^{-bc^2} c^2\, dc \qquad ....(18)$$

$$\therefore \quad \bar{c} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} c^3 e^{-bc^2} dc$$

परन्तु सारणी 5.1 से समाकल

सारिणी 5.1

n	$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-bx^2} dx$
0	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{b}\right)^{1/2}$
1	$\frac{1}{2b}$
2	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{b^3}\right)^{1/2}$
3	$\frac{1}{2b^2}$
4	$\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{b^5}\right)^{1/2}$

$$\int_0^\infty c^3 e^{-bc^2} dc = \frac{1}{2b^2}$$

$$\therefore \quad \overline{c} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{2b^2}$$

$$= \left(\frac{4}{\pi b}\right)^{1/2} \quad ...(1$$

$b = \frac{m}{2kT}$ मान रखने पर

$$\overline{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad ...(2$$

(ii) वर्ग-माध्य-मूल चाल (Root-mean-square speed) : किसी निकाय में अणुओं चालों के वर्ग के औसत के वर्गमूल को वर्ग माध्य मूल चाल कहते हैं। यदि अणुओं की वर्ग म मूल चाल c_{rms} है तो

$$c_{rms} = \left(\overline{c^2}\right)^{1/2} = \left[\frac{1}{n}\int_0^\infty c^2 dn_c\right]^{1/2}$$

या

$$c_{rms}^2 = \frac{1}{n}\int_0^\infty c^2 dn_c$$

dn_c का मान समीकरण (18) में रखने पर

$$c_{rms}^2 = 4\pi n \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty c^4 e^{-bc^2} dc$$

सारिणी 5.1 से $\int_0^\infty c^4 e^{-bc^2} dc = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{b^5}\right)^{1/2}$

$$\therefore \quad c_{rms} = \left(\frac{3}{2b}\right)^{1/2} \quad ....(2$$

$$= \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \quad ....(2$$

(iii) अधिकतम प्रसंभाव्य चाल (Most probable speed) : किसी निकाय में सर्वाधि अणु जिस चाल से गति करते हैं उसे अधिकतम प्रसंभाव्य चाल कहते हैं। गणितीय रूप र अधिकतम प्रसंभाव्य चाल $c = c_m$ पर

$$\frac{df(c)}{dc} = 0$$

जहाँ

$$f(c) = 4\pi n \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} e^{-bc^2} c^2$$

अत: $\frac{d}{dc}\left[4\pi n\left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} e^{-bc^2} c^2\right] = 0$

या $4\pi n\left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} c^2 e^{-bc^2}(-2bc) + 2ce^{-bc^2} = 0$

या
$$1 - b\,c^2 = 0$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{b}}$$

अत: अधिकतम प्रसंभाव्य चाल

$$c = c_m = \left(\frac{1}{b}\right)^{1/2} \qquad .....(23)$$

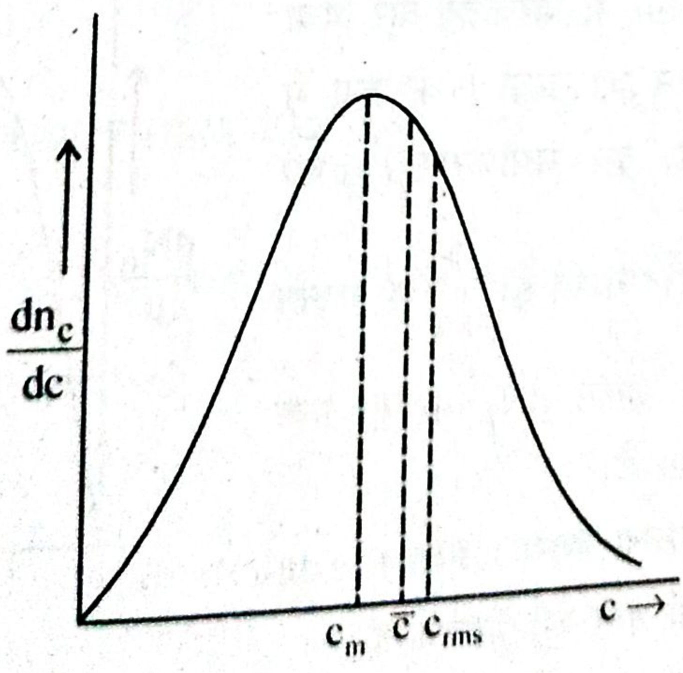
$$= \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \qquad ....(24)$$

अब पुन: औसत चाल, वर्ग माध्य मूल चाल और अधिकतम प्रसंभाव्य चालों पर विचार करें तो पाते हैं कि एक निश्चित ताप पर इनके आपेक्षिक परिमाण हैं :

$$c_m : \bar{c} : c_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

$$= 1 : 1.128 : 1.224$$

इन तीनों चालों को चित्र 5.2-1 में प्रदर्शित किया गया है।



चित्र 5.2-1

5.3 ऊर्जा ... Distribution Function)

प्रश्न 3. बोस-आइन्सटीन वितरण नियम व्युत्पन्न कीजिए तथा वितरण फलन की गणना कीजिए।

उत्तर–किसी iवीं कोष्ठिका में सूक्ष्म अवस्थाओं की संख्या

$$W_i = \frac{g_i(g_i + n_i - 1)!}{g_i!\,n_i!} \qquad ...(1)$$

परन्तु $\quad g_i! = g_i(g_i - 1)!$

अतः
$$W_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!\,N_i!} \qquad ...(2)$$

जहाँ $\quad g_i = 4,\ n_i = 3,\ n_j = 1$

$$W_i = \frac{(4+3-1)!}{(4-1)!\,3!} = \frac{6!}{3!\,3!} = 20$$

$$W_i = \frac{(4+1-1)!}{(4-1)!\,1!} = \frac{4!}{3!\,1!} = 4$$

जो पूर्व गणना द्वारा प्राप्त परिणाम के अनुरूप है।

सूक्ष्म अवस्थाओं की कुल संख्या अथवा ऊष्मागतिक प्रायिकता

$$\boxed{W = \pi W_i = \pi \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!\,n_i!}} \qquad ...(3)$$

पूर्व की भांति हम तंत्र की ऐन्ट्रॉपी S को k ln W के बराबर रखते हैं, और वह बंटन ज्ञात करते है जिससे S अथवा ln W अधिकतम हो जाता है। पूर्वगत समीकरण से,

$$\ln W = \Sigma[(g_i + n_i - 1)! - ln\,(g_i - 1)! - ln\,n_i!] \qquad ...(4)$$

और स्टर्लिंग सन्निकटन प्रयुक्त कर

$$ln\,W = \Sigma[(n_i + g_i)\,ln\,(n_i + g_i) - g_i\,ln\,g_i - n_i\,ln\,n_i]$$

जहाँ g_i और n_i की तुलना में 1 की अपेक्षा कर दी गयी है।

अधिकतम ऊष्मागतिक प्रायिकता के लिए n_i में परिवर्तन δn_i से $\delta(\ln W)$ शून्य होना चाहिए। अतः समीकरण (4) से–

$$\delta\,(ln\,W) = \sum_i \left[ln \frac{g_i + n_i}{n_i} \right] \delta n_i = 0 \qquad ...(5)$$

यदि कणों की कुल संख्या N व कुल ऊर्जा U अपरिवर्ती है तो

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \qquad ...(6)$$

$$\delta N = \sum_i \epsilon_i\,\delta n_i = 0 \qquad ...(7)$$

समीकरण (6) व (7) को क्रमशः $-\alpha$ व $-\beta$ से गुणा कर समीकरण (5) में जोड़ने पर

$$\sum_i \left[ln \frac{g_i + n_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right] \delta n_i = 0$$

अब चूँकि δn_i संख्याएँ स्वतंत्र हैं, अतः

$$ln\frac{g_i + n_i}{n_i} = \alpha + \beta\epsilon_i$$

जिससे $\frac{g_i}{n_i} + 1 = e^{\alpha} + \beta\epsilon_i$

या $$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta\epsilon_i} - 1} \quad ...(8)$$

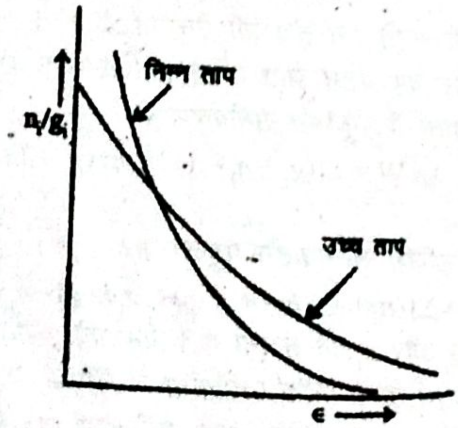
यदि नियतांक $A = e^{\alpha}$ है तो

$$\boxed{n_i = \frac{\beta_i}{Ae^{\beta\epsilon_i} - 1}}$$

समीकरण (8) **बोस-आइन्सटाइन वितरण नियम** कहलाता है। इस वितरण फलन में प्राचल β मैक्सवेल–बोल्ट्ज़मान सांख्यिकी की भांति ऊष्मीय साम्यावस्था में बोसोनों के निकाय का ताप T निर्धारित करता है अर्थात्

$$\beta = 1/kT$$

नियतांक α का मान प्रतिबंध $\sum_i n_i = N$ द्वारा ज्ञात किया जाता है। बोस–आइन्सटाइन सांख्यिकी में इस नियतांक का कोई विशेष महत्व नहीं है। α धनात्मक होता है क्योंकि n_i ऋणात्मक नहीं हो सकता।



दो भिन्न तापों पर बोस–आइन्सटीन वितरण $\left(\frac{n_i}{g_i}\right)$ प्रदर्शित किया गया है।

बोस-आइन्सटीन संवितरण फलन– बोस–आइन्सटीन सांख्यिकी, बोसोनो या उन कणों के लिए जिनकी चक्रण संख्या शून्य अथवा अन्य पूर्णांक होती है, प्रयुक्त होती है। इन निकायों के तरंग फलन् सममित होते है और किसी भी ऊर्जा स्तर में कणों की संख्या की कोई सीमा नहीं होती है। अतः n_i का शून्य से अनंत तक कोई भी मान संभव हो सकता है जिससे–

$$Z_{BE} = \pi_i \sum_{n_i = 0}^{\infty} \exp\left[\frac{(\mu - \epsilon_i)}{kT} n_i\right]$$

$$= \pi_i [1 + x^2 + x^3 .....] \text{ जहाँ } x = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right)$$

$$= \pi_i [1 - x]^{-1}$$

$$Z_{BE} = \pi_i \left[1 - \exp\frac{(\mu - \epsilon_i)}{kT}\right]^{-1}$$

अतः यह समीकरण बोस–आइन्सटीन संवितरण फलन व्यक्त करता है।

जाता ...
द्रव रूप में प्रशीतक पुनः ...
का शीतलन होता है।

Ans Q.(2) UNIT. 2

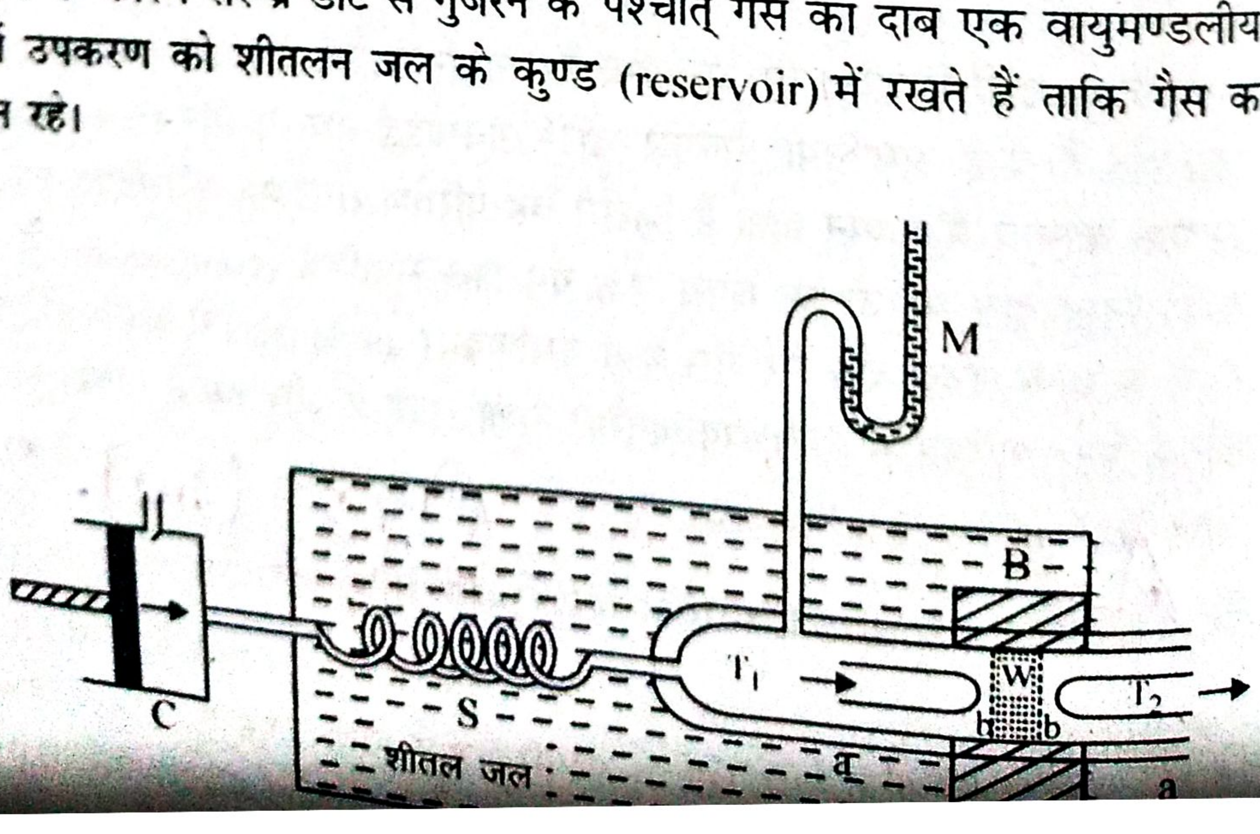
4.4 जूल-टॉमसन प्रसार (Joule-Thomson Expansion)

जूल एवं टॉमसन (केल्विन) के अनुसार जब किसी गैस को उच्च दाब वाले क्षेत्र से संरध्र डाट (porous plug) द्वारा निम्न दाब वाले क्षेत्र में प्रसारित होने दिया जाता है तो गैस के ताप में परिवर्तन प्रेक्षित होता है। यह प्रभाव जूल टॉमसन प्रभाव (Joule-Thomson effect) कहलाता है और इस प्रकार के गैस के प्रसार को जूल–टॉमसन प्रसार कहते हैं। संरध्र डॉट को अनेक समान्तर सूक्ष्म छिद्रों के रूप में माना जा सकता है। जब गैस इन छिद्रों से गुजरती है तो उपरोधी (throttling) प्रक्रम के कारण वह तार की भांति खिंच जाती है। जूल–टॉमसन द्वारा संरध्र डाट प्रयोग से प्राप्त परिणाम की व्याख्या करने के लिए यह तर्क दिया गया है कि वास्तविक गैसों (real gases) के अणुओं के मध्य अन्तराण्विक बल (inter-molecular forces) कार्य करते हैं। जब संरध्र डाट में से गुजरने से

गैस में प्रसार होता है तो गैस के अणु दूर-दूर हटते हैं अतएव गैस के अणुओं के मध्य लग अन्तराण्विक बलों के विरुद्ध कार्य होता है। इस कार्य में अणुओं की आन्तरिक ऊर्जा व्यय होने के फलस्वरूप ताप में कमी हो जाती है। इस प्रकार जूल-टॉमसन के संरध्र डाट प्रयोग द्वारा वास्तविक गैसों में अन्तराण्विक आकर्षण बलों के अस्तित्व की पुष्टि होती है। सामान्य कक्ष ताप पर अधिकतर गैसों में जूल-टॉमसन प्रसार से शीतलन होता है परन्तु हाइड्रोजन में इसके विपरीत तापन होता है। हाइड्रोजन में भी $-80^{\circ}C$ से कम ताप पर शीतलन प्रेक्षित होता है।

सरन्ध्र डाट प्रयोग (Porous Plug Experiment)

जूल-टॉमसन के सरन्ध्र डाट प्रयोग के उपकरण को चित्र (4.4-1) में दर्शाया गया है। इस प्रयोग में वास्तविक गैसें जैसे ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, वायु को जल वाष्प रहित करके संपीडक (compressor) C द्वारा संपीडित कर तांबे की सर्पिलाकार नली S में से गुजारते हैं और फिर एक धातु की नली a, a में प्रवेश कराते हैं। इस नली के मध्य में संरन्ध्र डाट (porous plug) लगा होता है। यह डाट W रूई या ऊन का सरन्ध्री कुचालक होता है जिसे दो महीन छिद्र युक्त प्लेटों b, b के बीच रखते हैं। इसके चारों तरफ कुचालक रूई लपेटी होती है और इसे एक लकड़ी के बॉक्स B, B में रख दिया जाता है ताकि सरन्ध्र डाट बाहर के वातावरण से पूर्णतः ऊष्मारोधित रहे। सरन्ध्र डाट के दोनों तरफ की गैस का ताप नापने के लिए प्लेटिनम प्रतिरोध थर्मामीटर (platinum resistance thermometers) T_1 व T_2 लगा देते हैं। सरन्ध्र डाट में से गुजरने से पूर्व गैस का दाब मैनोमीटर (manometer) M द्वारा नापा जाता है तथा नली a, a के दूसरे सिरे का वातावरण से प्रत्यक्ष सम्बन्ध होने के कारण सरन्ध्र डाट से गुजरने के पश्चात् गैस का दाब एक वायुमण्डलीय दाब होता है। सम्पूर्ण उपकरण को शीतलन जल के कुण्ड (reservoir) में रखते हैं ताकि गैस का प्रारंभिक ताप समान रहे।



(i) सभी वास्तविक गैसें उपरोधी प्रक्रम (throttling process) में ताप परिवर्तन दर्शाती हैं।

(ii) सरन्ध्र डाट में से गुजरने के पश्चात् ताप परिवर्तन दाबान्तर (pressure difference) के अनुक्रमानुपाती होता है।

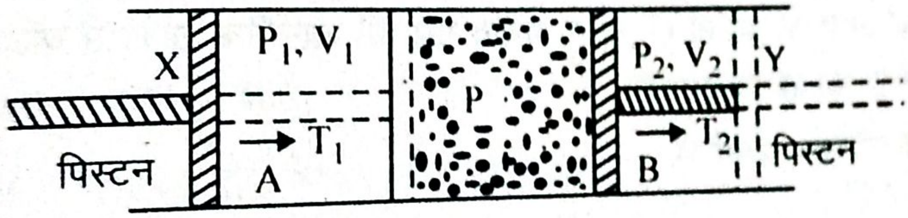
(iii) हाइड्रोजन तथा हीलियम गैसों के अतिरिक्त सभी गैसें सामान्य ताप पर शीतलन प्रभाव दर्शाती हैं। हाइड्रोजन तथा हीलियम सामान्य ताप पर तापन प्रभाव दर्शाती है।

(iv) सभी गैसों के लिए एक नियत व्युत्क्रमण ताप होता है। गैस का प्रारम्भिक ताप इससे कम होने पर शीतलन प्रभाव तथा अधिक होने पर तापन प्रभाव उत्पन्न होता है।

(v) सरन्ध्र डाट के दोनों तरफ नियत दाबान्तर के लिए गैस का शीतलन प्रारम्भिक ताप के बढ़ने से घटता है।

रन्ध्र-डाट प्रयोग का सिद्धान्त

हम जानते हैं कि जूल-टॉमसन प्रसार के सरन्ध्र डाट प्रयोग में जब गैस को नियत दाब पर सरन्ध्र ाट में से रूद्धोष्म रूप से प्रसारित होने दिया जाता है तो उसके ताप में परिवर्तन हो जाता है। इस भाव का कारण जानने के लिए एक ऊष्मारोधी पदार्थ से बनी नली से प्रवाहित गैस पर विचार रते हैं। चित्र (4.4-2) जिसके मध्य भाग सरन्ध्र डाट P लगा हुआ है। P के दोनों ओर भारहीन weightless) व घर्षणहीन (frictionless) पिस्टन X व Y लगे हैं। पूर्ण उपकरण को ऊष्मारोधित वस्था में रखा जाता है ताकि बाहर से ऊष्मा का आदान-प्रदान न हो।



चित्र (4.4-2)

प्रारम्भ में माना कक्ष B में गैस नहीं है तथा कक्ष A में गैस है जिसका आयतन V_1, दाब P_1 था ताप T_1 है। इस गैस को धीरे-धीरे पिस्टन X द्वारा नियत दाब P_1 पर सरन्ध्र डाट में से प्रसारित राया जाता है। पिस्टन Y बाहर की ओर सरका कर नियत दाब P_2 पर गैस का आयतन V_2 तक सार होने दिया जाता है।

जब गैस सम्पूर्ण रूप से कक्ष A से कक्ष B में चली जाती है तो पिस्टन X द्वारा गैस पर किया या कार्य

$$W_1 = \int_{V_1}^{0} P_1\, dV$$

या संपीडन में गैस द्वारा किया गया कार्य

$$W_1 = -P_1V_1$$

पिस्टन Y पर किया गया कार्य $W_2 = \int_0^{V_2} P_2\, dV$

या गैस द्वारा किया गया कार्य $W_2 = P_2V_2$

... प्रसारण में गैस द्वारा किया गया परिणामी कार्य $= P_2V_2 - P_1V_1$

चूंकि तंत्र बाहर से ऊष्मा का विनियम नहीं करता है अत: गैस द्वारा किये गये कार्य से गैस की आन्तरिक ऊर्जा व्ययित होगी। परिणामस्वरूप तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा में कमी होगी।

यदि तंत्र की प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्थाओं में आन्तरिक ऊर्जाऐं क्रमश: U_1 व U_2 हैं तो आन्तरिक ऊर्जा में कमी $(U_2 - U_1)$ होगी। अत: ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से,

$$dQ = dU + dW = 0$$

या
$$dQ = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1 V_1) = 0$$

या
$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

या
$$H = U + pV = \text{नियतांक}$$

जहां $H = U + pV$ गैस की एन्थैल्पी (enthalpy) या पूर्ण ऊष्मा कहलाती है।

अत: जूल-टॉमसन प्रयोग की उपरोधी प्रक्रिया (throttling process) में गैस की एन्थैल्पी स्थिर रहती है।

समीकरण (1) से यह भी स्पष्ट है कि यदि-

(i) $P_2V_2 > P_1V_1$ हो तो $U_1 > U_2$ अर्थात् गैस के सरन्ध्र डाट में से गुजरने पर आन्तरिक ऊर्जा में कमी होगी और शीतलन प्रभाव (cooling effect) प्रेक्षित होगा।

(ii) $P_2V_2 = P_1V_1$ हो तो $U_1 = U_2$ अर्थात् गैस की आन्तरिक ऊर्जा अपरिवर्तित रहेगी। जूल-टॉमसन प्रभाव प्रेक्षित नहीं होगा।

(iii) $P_2V_2 < P_1V_1$ हो तो $U_1 < U_2$ अर्थात् गैस की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि होगी। इस स्थिति में गैस का तापन होगा-

जूल-टॉमसन प्रसार में

$$H = U + pV = \text{नियतांक}$$

अवकलन करने पर,

$$dH = dU + pdV + Vdp = 0$$

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से,

$$TdS = dU + pdV$$

समीकरण (4) व (5) से

$$TdS + V\,dp = 0$$

यदि गैस की एन्ट्रॉपी S को दो स्वतंत्र चर राशियाँ दाब p व ताप T का फलन मानें तो

$$S = S(T, p)$$

अवकलन करने पर

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

समीकरण (7) को (6) में रखने पर

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + Vdp = 0$$

लेकिन स्थिर दाब पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा की परिभाषा से

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

तथा मैक्सवेल के ऊष्मागतिक संबंध से

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

$$\therefore \quad C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]dp = 0$$

या $dT = \dfrac{1}{C_p}\left[T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]dp$

चूंकि इस प्रक्रम में एन्थैल्पी नियत रहती है-

$$\therefore \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad .....(8)$$

यह समीकरण जूल-टॉमसन प्रभाव में दाब परिवर्तन dp के कारण उत्पन्न ताप परिवर्तन dT के सम्बन्ध को दर्शाता है। स्थिर एन्थैल्पी पर दाब के साथ ताप परिवर्तन की दर $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H$ जूल-टॉमसन गुणांक कहलाती है, इसे μ_H द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\therefore \quad \mu_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad .....(9)$$

(i) आदर्श गैस के लिए जूल-टॉमसन गुणांक

आदर्श गैस के लिए अवस्था समीकरण

$$pV = RT$$

स्थिर दाब पर ताप T के सापेक्ष आयतन V का अवकलन करने पर

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

या

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

या
$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (V-b)\left(1-\frac{2a}{VRT}\right)^{-1}$$

बाइनोमियल प्रसार करके तथा $\frac{2a}{VRT}$ के उच्च घातों की उपेक्षा करने पर-

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (V-b)\left(1+\frac{2a}{VRT}\right)$$

$$= V - b + \frac{2a}{RT} - \frac{2ab}{VRT}$$

$\frac{2ab}{VRT}$ अन्य पदों की तुलना में नगण्य है अतः इसकी उपेक्षा करने पर-

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - b + \frac{2a}{RT}$$

अतः वाण्डर वाल गैसों के लिए जूल-टॉमसन गुणांक

$$\mu_H = \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$$

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

यह समीकरण वाण्डर वाल गैस के लिए जूल-टॉमसन प्रभाव को व्यक्त करता है। इस समीकरण से स्पष्ट है कि यदि-

(i) $\frac{2a}{Rb} > T$ हो तो μ_H धनात्मक होगा अर्थात् दाब में कमी करने से ताप में भी कमी होगी। अतः सरन्ध्र डाट में से गैस के गुजरने पर शीतलन प्रभाव उत्पन्न होगा।

(ii) $\frac{2a}{Rb} < T$ हो तो μ_H ऋणात्मक होगा अर्थात् दाब में कमी करने से ताप में वृद्धि होगी। अतः इस स्थिति में सरन्ध्र डाट में से गुजरने पर गैस के ताप में वृद्धि होगी अर्थात् गैस में तापन होता है।

(iii) $\frac{2a}{Rb} = T$ हो तो $\mu_H = 0$ अर्थात् इस ताप पर गैस को सरन्ध्र डाट से गुजारने पर जूल टॉमसन प्रभाव शून्य होता है। चूंकि इस ताप पर जूल-टॉमसन प्रभाव की दिशा बदलती है इसलिए इस ताप को **व्युत्क्रमण ताप (temperature of inversion)** कहते हैं। $\frac{2a}{Rb}$ को T_i से निरूपित करने पर