Jay Shri Ram.

Ch- થર્મોડાયનેમિક્સ.

Th-1. થર્મોડાયનેમિક્સનો શૂન્ય નિયમ. :-
(Zero Law of Thermodynamics)

Sem-V

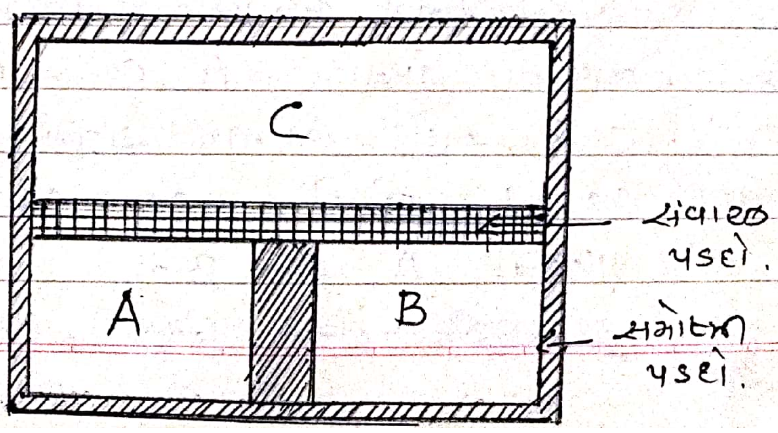
"જો બે પ્રણાલીઓ એકબીજાથી સ્વતંત્ર રીતે એક ત્રીજી પ્રણાલી સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં હોય તો તેઓ એકબીજા સાથે પણ ઉષ્મીય-સંતુલનમાં હશે."

આ વિધાન ફાઉલર (R. H. Fowler) ના સૂચનથી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય (zeroth) નિયમ તરીકે ઓળખાય છે.

સંવાહક પડદા મારફતે એકબીજાથી અલગ રાખવામાં આવેલી બે પ્રણાલીઓની જે સંતુલન અવસ્થા ઉત્પન્ન થાય તો સ્થિતિને ઉષ્મીય સંતુલન કહે છે. એટલે કે સમગ્ર પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન એકસરખું હોય છે.

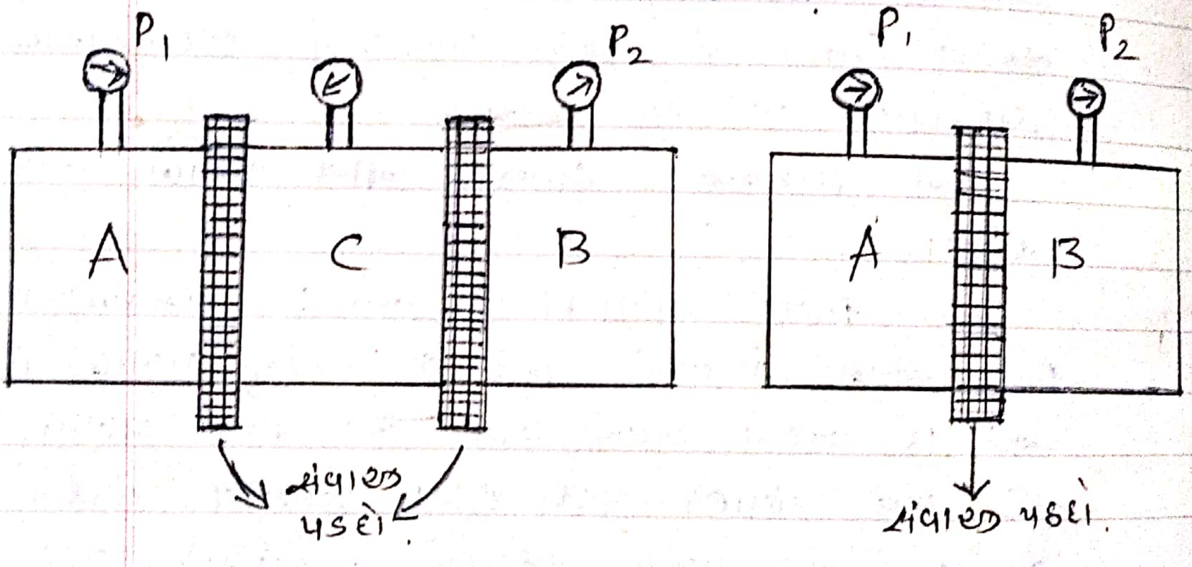
આ નિયમની સમજૂતિ નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

ધારોકે પ્રણાલી A અને B સમોષ્મી પડદા દ્વારા અલગ રાખવામાં આવે છે. પરંતુ પ્રણાલી A અને B અલગ અલગ રીતે એક ત્રીજી પ્રણાલી C સાથે સંવાહક પડદા દ્વારા ઉષ્મીય સંપર્કમાં માં છે. આ સમગ્ર ગોઠવણી સમોષ્મી દિવાલ વડે ઘેરાયેલી છે. જેની પ્રાયોગિક રચના નીચે પ્રમાણે છે.



પ્રાયોગિક માહિતી દર્શાવે છે કે, A અને B બંને ત્રીજી પ્રણાલી C સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવે છે. અને સંતુલનમાં આવ્યા પછી જો તેમને અલગ પાડતી સમોષ્મી દિવાલને ખસેડીને તેને સ્થાને સંવાહક દિવાલ મુકવામાં આવે તો પણ કોઈ ફેરફાર થતો નથી. એટલે કે A અને B એકબીજા સાથે પણ ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવે છે

આ જ વસ્તુ બીજી રીતે પણ પુરવાર કરી શકાય. ધારોકે આપણે ત્રણ પ્રણાલીઓ A, B અને C લઈએ. આમાંની A અને C એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે અને તેવી જ રીતે C અને B પણ એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે. જે રચના નીચે પ્રમાણે છે.



(a) (b)

આ સમગ્ર પ્રણાલીને પૂરતો સમય આપવામાં આવે તો પ્રણાલી A, C સાથે અને પ્રણાલી C, B સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવશે (આકૃતિ (a).) હવે જો આકૃતિ (b) માં દર્શાવેલ પ્રણાલી A અને B ને પ્રણાલી C ના સંપર્કમાંથી દૂર કરી તેમને બંનેને સંવાહક પડદા દ્વારા

એકબીજાના સીધા ઉષ્મીય સંપર્કમાં મુકવામાં આવે તો પણ તેમના અવસ્થા - યામોમાં કોઈ ફેરફાર થશે નહિ. એટલે કે A અને B પણ એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં છે. આ ઉપરથી કહી શકાય કે " જો બે પ્રણાલીઓ એકબીજાથી સ્વતંત્ર રીતે એક ત્રીજી પ્રણાલી સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં હોય તો તેઓ એકબીજા સાથે પણ ઉષ્મીય સમતોલનમાં હશે " આ વિધાન ફાઉલર (R. H. Fowler) ના સૂચનથી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય (zeroth) નિયમ તરીકે ઓળખાય છે

→ તાપમાન - ઉષ્ણતામાન : (Temperature)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્યનો નિયમ આપણને ઉષ્ણતામાનની કાર્યવાહક (operational) વ્યાખ્યા આપે છે જ્યારે બે પ્રણાલીઓને સંવાહક પડદા દ્વારા એકબીજાના ઉષ્મીય સંપર્કમાં લાવવામાં આવે છે ત્યારે તેઓ ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવવાનો પ્રયત્ન કરે છે. ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવવા માટે પદાર્થનો જથ્થો, ઘનતા કે તેની ચુંબકીય સ્થિતિ જવાબદાર પરિબળ નથી. પરંતુ જવાબદાર પરિબળના કારણનો જવાબ ઉષ્ણતામાનના ખ્યાલ ઉપરથી મળે છે. આમ ઉષ્ણતામાનની વ્યાખ્યા નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

" પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન એ એક એવો ગુણધર્મ છે કે જે આપેલ પ્રણાલી અન્ય નજીકની પ્રણાલીઓ સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં હશે કે કેમ તે નક્કી કરે છે "

ઉષ્ણતામાનની આ વ્યાખ્યા ઉપરથી નીચેની માહિતી મળે છે

(1). એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં રહેલ

પ્રણાલીઓ સમાન ઉષ્ણતામાન ધરાવે છે
(૨) એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંતુલન (ન) ધરાવતી હોય તેવી પ્રણાલીઓના ઉષ્ણતામાન જુદા-જુદા હોય છે.

(થર્મોમીટર વડે તાપમાનની નોંધણી (માપન) શૂન્ય નિયમ ઉપર આધારિત છે. જ્યારે થર્મોમીટરને પ્રણાલીમાં મુકવામાં આવે છે ત્યારે તે પ્રણાલી સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં આવે છે અને અચળ કિંમત દર્શાવે છે)

આમ પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન એ એક એવો ગુણધર્મ છે કે જે એક પ્રણાલીને જ્યારે ઉષ્મા સંવાહક પડદાઓ દ્વારા એકબીજાના સંપર્કમાં હોય તેવી અન્ય પ્રણાલીઓ સાથે મુકવામાં આવે છે ત્યારે ધીરે ધીરે બધી પ્રણાલીઓ માટે એક જ કિંમત ધારણ કરે છે. આ વ્યાખ્યા ઉષ્ણતામાન સંબંધી આપણો વ્યાવહારિક ખ્યાલ કે ઉષ્ણતામાન પ્રણાલીના ગરમપણા (hotness) અથવા ઠંડાપણાનું (coldness) માપ છે. તેની સાથે મળતી આવે છે. કારણ - કે એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંપર્કમાં હોય તેવા બે પદાર્થોને એકબીજાના ઉષ્મીય સંપર્કમાં લાવવામાં આવે છે ત્યારે ગરમ પદાર્થનું ઉષ્ણતામાન ઘટે છે. જ્યારે ઠંડા પદાર્થનું વધે છે અને અંતે બંનેનું ઉષ્ણતામાન એકસરખું થઈ સમતોલન પ્રાપ્ત થાય છે. આ ઉપરથી એમ લાગે છે કે ગરમ પદાર્થમાંથી ઠંડા પદાર્થ તરફ કાંઈ ખરેખર શક્તિ વહી રહી છે. તેને ગરમી (ઉષ્મા) કહેવામાં આવે છે. ટૂંકમાં ફક્ત ઉષ્ણતામાનના તફાવતને લીધે જ જે એક પદાર્થમાંથી બીજા પદાર્થમાં જાય છે તેને ઉષ્મા (heat) કહી શકાય.

Th-8 ઉષ્માંમિતિ (Thermometry) અને ઉષ્મામિતીય સમીકરણ (Thermometric equation)

શૂન્ય નિયમ કોઈપણ પદાર્થના ઉષ્ણતામાનને માપવાની રીત સૂચવે છે કારણ-કે ઉષ્મીય સમતોલન-ના સિદ્ધાંતનો ઉપયોગ કરીને માપવાના સાધનની - થર્મોમીટરની - રચના કરી શકાય. ઉષ્ણતામાપકને જેનું ઉષ્ણતામાન માપવું હોય તેના સંપર્કમાં મુકવામાં આવતાં બંને એકબીજાના ઉષ્મીય સમતોલનમાં આવે છે અને તેથી પદાર્થનું ઉષ્ણતામાન થર્મોમીટર આંક દ્વારા જાણી શકાય છે આ માટે ખાસ જરૂરી એ છે કે બંને એકબીજાના સંપર્કમાં ઝડપથી આવવાં જોઈએ અને ઉષ્ણતામાન માપવા માટે ઉષ્ણતામાપકમાં વાપરેલ પદાર્થનો જે તે ગુણધર્મ ઉષ્ણતામાન સાથે ઝડપથી અને સળંગ વધતો અથવા ઘટતો રહેવો જોઈએ. ઉષ્માંમિતિય ગુણધર્મ માપવા ધારેલ પદાર્થ ઉષ્ણતામાનોની હદમાં મહત્તમ, ન્યૂનતમ અથવા સ્થાયી (stationary) કિંમત ધરાવતો હોવો જોઈએ નહિ.

ધારો કે થર્મોમીટરમાં વાપરેલ પદાર્થનો આવો ઉષ્માંમિતીય ગુણધર્મ (દા.ત. વાયુનું કદ અથવા પારાની ઉંચાઈ વગેરે) Y છે. સેલ્સીયસ (Celsius) ના સ્કેલ પ્રમાણે બરફ બિંદુએ તે ગુણધર્મની કિંમત Y_0 હોય અને પાણીના બાષ્પબિંદુએ Y_{100} હોય તેમજ આ બે બિંદુઓ વચ્ચે 100 અંશના કાપા અથવા અંતર હોય તો,

$$\frac{dY}{dt} = \frac{Y_{100} - Y_0}{100 - 0}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{y_{100} - y_0}{100}$$

ઉપરના સમી. ની જમણી તરફની રકમ એક અચળાંક છે અને તરફની કિંમતોને dt વડે ગુણી સંકલન કરવાથી

$$y = \frac{y_{100} - y_0}{100} \cdot t + c$$

જ્યાં c = સંકલન અચળાંક છે જ્યારે $t=0$ હોય ત્યારે $y = y_0$ થશે. ~~આમ થતાં~~. આથી $c = y_0$ થશે. આમ થતાં,

$$y = \frac{y_{100} - y_0}{100} \cdot t + y_0$$

અને ઉષ્ણતામાન

$$\boxed{t = \frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \times 100}$$

y = ઉષ્મામિતિય ગુણધર્મ
y_0 = બરફબિંદુ
y_{100} = ઉત્કલન બિંદુ.

Ex-1 નિરપેક્ષ ઉષ્ણતામાન t ના હાલના સ્કેલ મુજબ બરફબિંદુ અને નિરપેક્ષ શૂન્ય વચ્ચે 273.15° અંશ છે. જો એક એવો સ્કેલ t' નિર્માણ કરવામાં આવે કે જેમાં ઉપરનાં બે બિંદુઓ વચ્ચે 300° અંશ હોય તો આ નવા સ્કેલ ઉપર પાણીનું ઉત્કલનબિંદુ કેટલા અંશ હશે?

Ans

0°K અને 0°C વચ્ચે સ્કેલ પ્રમાણે અંકાયા હોવાથી,

$$t = \frac{Y_{273} - Y_0}{Y_{273} - Y_0} \times 273$$ તેજ પ્રમાણે

$$t' = \frac{Y_{300} - Y_0}{Y_{300} - Y_0} \times 300 = 300$$

$$\therefore t = \frac{273.15 - 0}{273.15 - 0} \times 273.15 = 273.15$$

અને

$$t' = 300$$

$$\therefore \frac{t'}{t} = \frac{300}{273.15}$$ અથવા $t' = \frac{300}{273.15} \cdot t$

જો $t = 100$ લેવામાં આવે તો,

$$t' = \frac{300}{273.15} \times 100 = \cancel{46}$$ ~~અંશ.~~ 109.8° અંશ

(2). ધારો કે આપણે એક નવો સ્કેલ t' રચવામાં પાણીના સમતોલન સમયના બાષ્પદબાણનો ઉષ્મા-મિતીય ગુણધર્મ તરીકે ઉપયોગ કર્યો છે હાલના સેલ્શિયસ ઉષ્ણતામાન t પ્રમાણે, બાષ્પદબાણની કિંમતો નીચે પ્રમાણે છે.

t °C	0	25	50	75	100
P. mm	5	24	93	289	760

બે નિયત બિંદુઓ - બરફબિંદુ અને વરાળબિંદુ t' સ્કેલ ઉપર પણ 100° વડે જુદા પાડેલાં હોય તો $t = 0°, 25°, 50°, 75°$ અને 100°એ t' ઉષ્ણતામાનોની કિંમત શી હશે?

PAGE NO. :
DATE :

(1) 0° એ $t' = \frac{r - r_0}{r_{100} - r_0} \times 100$

$= \frac{5-5}{760-5} \times 100 = 0$

(2) 25° એ $t' = \frac{r - r_0}{r_{100} - r_0} \times 100 = \frac{24-5}{760-5} \times 100$

$= \frac{1900}{755} = 2.52$.

ઉપર પ્રમાણે અન્ય ઉષ્ણતામાનોએ ગણી શકાય.

Th-3 સમતોલનમાં રહેલી ફેઝો માટે ક્લેપિરોન-ક્લે. ~~ક્લો. સિયસ~~ સમીકરણ (Clapeyron ~~Clausius~~ Clausius equation)

Sem-5 (ઉપયોગિતા) (Application of.)

ધારો કે T ઉષ્ણતામાને અને P દબાણે એક પદાર્થના બે ફેઝ દા.ત. ઘન અને પ્રવાહી, પ્રવાહી અને બાષ્પ અથવા ઘન અને બાષ્પ એકબીજા સાથે સમતોલનમાં છે આવી પ્રણાલીને ધીમી ગરમી આપીને અથવા તેમાંથી ગરમી ધીરે ધીરે ખેંચીને એક ફેઝને બીજામાં પ્રતિવર્તી રીતે ફેરવી શકાય. આ સમગ્ર ફેરફાર દરમિયાન પ્રણાલી સમતોલનમાં રહેતી હોવાથી, મુક્તશક્તિનો ફેરફાર $\Delta G = 0$ (શૂન્ય) હોય છે અર્થાત્ નિયત તાપમાને અને દબાણે, જ્યાં સુધી બંને ફેઝ હાજર હશે ત્યાં સુધી એક મોલ પદાર્થનું એક ફેઝમાંથી બીજા ફેઝમાં થતું રૂપાંતર સંતુલનને કોઈ ખલેલ પહોંચાડશે નહિ. તો આ વખતે થતું કાર્ય એ શકય કદ ફેરફારનું

કાર્ય હોવાથી એક ફેઝમાંથી બીજામાં ફેરવાવા છતાં મુક્તશક્તિ ફેરફાર $\Delta G(T,P)$ શૂન્ય હશે. એટલે કે સમતોલનમાં રહેલી બે ફેઝ માટે પદાર્થના સરખા જ જથ્થાની મુક્તશક્તિ - સરખી હોય છે. જો પદાર્થની બે ફેઝમાંની પ્રતિમોલ દીઠ મુક્તશક્તિ અનુક્રમે G_A અને G_B હોય તો સમતોલન ઉષ્ણતામાને દબાણે,

$$\therefore \quad G_A = G_B \quad --- (1)$$

જો ઉષ્ણતામાનમાં ફેરફાર કરવામાં આવે તો પ્રણાલીને સમતોલનમાં રાખવા માટે દબાણમાં પણ અનુવર્તી ફેરફાર થવો જોઈએ. ધારોકે

સાબિતી.

પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન T ઉપરથી વધીને $T+dT$ થાય છે આથી દબાણ P ને બદલે વધીને $P+dP$ થશે. તે જ વખતે ફેઝ A ની મુક્તશક્તિ G_A ને બદલે $G_A + dG_A$ થશે. જ્યારે ફેઝ B ની મુક્તશક્તિ G_B ને બદલે $G_B + dG_B$ થશે. નવા ઉષ્ણતામાને અને દબાણે પણ પ્રણાલી સમતોલનમાં હોવાથી દરેક ફેઝ માંની તેની મુક્તશક્તિ સરખી થશે.

આથી,

$$G_A + dG_A = G_B + dG_B \quad -- (2)$$

$$\therefore \quad dG_A = dG_B \quad -- (3)$$ સમી. (1) ને આધારે $(G_A - G_B = \Delta G = 0)$

ફેઝ પરિવર્તન દરમ્યાન કદના ફેરફારથી થતા કાર્ય સિવાય અન્ય કાર્ય થતું નથી. આથી આ સંજોગોમાં થતા અતિઅલ્પ ફેરફાર માટે નીચેનું સમીકરણો વાપરી શકાય.

$$dG = V \cdot dP - SdT \quad -(4)$$

આથી ફેઝ A અને ફેઝ B માટે સમ. (4) નીચે પ્રમાણે થશે.

$$dG_A = V_A dP - S_A \cdot dT \quad (5)$$

$$dG_B = V_B \cdot dP - S_B dT \quad ---(6)$$

જ્યાં V_A અને V_B એ અનુક્રમે A અને B ઘટકના ગ્રામ અણુ કદ તથા S_A અને S_B મોલર એન્ટ્રોપી દર્શાવે છે. સમ. (3) મુજબ

$dG_A = dG_B$ હોવાથી,

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

$$\therefore (V_B - V_A) dP = (S_B - S_A) dT \quad --(7)$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{(S_B - S_A)}{(V_B - V_A)} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad --(8)$$

અહીં $(S_B - S_A)$ એ 1 મોલ પદાર્થના એક ફેઝમાંથી બીજા ફેઝમાં થતા રૂપાંતર દરમ્યાન એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર અને $(V_B - V_A)$ એ બે ફેઝના મોલર કદમાં થતો ફેરફાર છે

જો ઉષ્ણતામાન વધવાથી ફેઝ B માં રૂપાંતર થવાની શક્યતા હોય તો બીજા નિયમ પ્રમાણે,

second law of thermo. પ્રણાલીમાં થતો, ફેરફાર માટે ઉપયોગી ઉષ્માનું કાર્યમાં પરિવર્તન શક્ય નથી.

$$\boxed{S_B - S_A = \Delta S = \frac{L}{T} = \frac{\Delta H}{T}} \quad (9)$$

જ્યાં $L = (\Delta H) =$ એ ફેઝના રૂપાંતર દરમ્યાન પ્રતિ મોલ શોષાતી ઉષ્મા (દા.ત. બાષ્પીભવન, ગલન, ઉર્ધ્વપાતન અથવા સંક્રાતિક ફેરફારની મોલર ઉષ્મા) છે.

આ સમી. (10) ક્લેપેરોન ~~ક્લોસિયસ~~ સમી. તરીકે ઓળખાય છે અને તે સમતોલનમાં રહેલ અને પદાર્થના બે ફેઝ માટે વાપરી શકાય છે. અહીં V_B એ ઉષ્ણતામાન વધારવાથી મળતું ફેઝનું મોલર કદ છે.

સમી. (8) માં સમી. (9)નું મૂલ્ય મૂકતાં,

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_B - V_A)} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}} \quad -(10)$$

જો ગ્રામ અણુ કદને બદલે વિશિષ્ટ કદ (પ્રતિ ગ્રામ કદ) લેવામાં આવે તો સમી. (10) માં જેને ફેરફાર માટેની મોલર ઉષ્માને બદલે વિશિષ્ટ ઉષ્મા l (એલ) લખવી પડે.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_B - V_A)} \quad -(11)$$

વધુમાં અચળ દબાણે અને ઉષ્ણતામાને પદાર્થ દ્વારા શોષાતી ગરમી એન્થાલ્પી ફેરફાર ΔH જેટલી હોવાથી સમી. (10) નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_B - V_A)} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}} \quad (12)$$

સમી. (12) ક્લેપેરોન ~~ક્લોસિયસ~~ સમીકરણ તરીકે ઓળખાય છે. આ સમી.નો ઉપયોગ એક જ પદાર્થના સંતુલનમાં રહેલા બે ફેઝ માટે વાપરી શકાય છે.

→ **ઘન પ્રવાહી સંતુલન :**

એક જ પદાર્થના ઘન અને પ્રવાહી ફેઝ ઉ.બિ. અથવા ગ.બિ. એ સંતુલનમાં હોય છે આથી સમી. (12)માં T ઉ.બિ. (અથવા ગ.બિ.) છે અને P પ્રણાલી ઉપરનું બાહ્યદબાણ છે. સમી. (12) નીચે પ્રમાણે લખતાં,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} \quad -(13)$$

જો V_S અને V_L અનુક્રમે T તાપમાને અને P દબાણે ઘન અને પ્રવાહી સ્વરૂપનાં મોલર કદ હોય તો,

V_L = પાણીનું મોલર કદ
V_S = બરફનું મોલર કદ

$$\therefore \Delta V = V_L - V_S$$

જ્યાં ΔV = એક મોલ ઘનમાંથી પ્રવાહી સ્વરૂપમાં રૂપાંતર થતાં કદમાં થતો વધારો અને જો આ સ્વરૂપ પરિવર્તન દરમ્યાન શોષાતી ઉષ્માને ગલનગુપ્તઉષ્મા પ્રતિમોલ ΔH ને L_f તરીકે દર્શાવીએ તો સમી. (13) માં નીચે પ્રમાણે ફેરફાર થશે.

$$\boxed{\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_L - V_S)}{L_f}} \quad (14)$$

L_f = 1 ગ્રામ બરફની ગલનગુપ્તઉષ્મા.

જો પદાર્થની ગલનગુપ્તઉષ્મા પ્રતિગ્રામ l_f અને અણુભાર M ગ્રામ/મોલ હોય તો, $L_f = l_f \times M$ તથા v_l અને v_s અનુક્રમે એક ગ્રામ પદાર્થના પ્રવાહી અને ઘન સ્વરૂપ માટેના કદ હોય તો,

$$V_L = v_l \times M \quad \text{અને} \quad V_S = v_s \times M$$

આથી સમી. (14) નીચે પ્રમાણે થશે.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_l \times M - v_s \times M)}{l_f \times M}$$

$$\therefore \frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot M (v_l - v_s)}{l_f \times M}$$

$$\boxed{\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_l - v_s)}{l_f}} \quad (15)$$

સમી. (14) અને (15) ઘન પ્રવાહી સંતુલન માટેનું

ક્લેપેરોન - સમીકરણો છે. આ સમી.ની મદદથી ઘન અને પ્રવાહી ફેઝના કદ (અથવા ઘનતા) અને ગલનગુપ્તઉષ્મા જાણતા હોઈએ તો, દબાણના ફેરફારને કારણે ગ.બિં. થતો ફેરફાર નક્કી કરી શકાય છે. દા.ત.

(1) બરફ પ્રવાહી સંતુલનમાં :-

1 ગ્રામ બરફનું કદ V_s, 1 ગ્રામ પાણીના કદ V_l કરતાં વધારે હોવાથી (બરફ કરતાં પાણીની ઘનતા વધારે હોવાથી) i.e. $V_s > V_l$, તેથી $\frac{dT}{dP}$

$\left(\frac{dT}{dP} < 0\right)$ ઋણ થશે. આથી દબાણ વધતાં ગ.બિં. ઘટશે.

(૨) પેરાફીન મીણ - પ્રવાહી સંતુલનમાં :

1 ગ્રામ પેરાફીન મીણનું પ્રવાહી સ્થિતિમાં કદ V_l, 1 ગ્રામ પેરાફીન મીણના ઘનસ્થિતિના કદ V_s કરતાં વધારે છે i.e $V_s < V_l$ (ઘન કરતાં પ્રવાહીની ઘનતા ઓછી છે) આથી $(V_l - V_s)$ નું મૂલ્ય ધન હશે. જેથી $\frac{dT}{dP}$ નું મૂલ્ય પણ ધન થશે

$\left\{\frac{dT}{dP} > 0\right\}$ આમ દબાણ વધારતાં ગ.બિં. વધશે.

→ પ્રવાહી - બાષ્પ સંતુલન :-

પ્રવાહી - બાષ્પ સંતુલનમાં, આપેલા તાપમાને અને દબાણે 1 મોલ પ્રવાહીમાંથી બાષ્પમાં થતા ફેરફાર માટે કદમાં થતો વધારો ΔV એ $V_g - V_L$ હોય અને આ ફેઝ પરિવર્તન દરમ્યાન, બાષ્પીભવન ગુપ્ત ઉષ્મા પ્રતિ મોલ ΔH ને L_v તરીકે દર્શાવીએ તો, સમી. (12) નીચે પ્રમાણે થશે.

$$\boxed{\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_g - V_L)}{L_v}} \quad -(16)$$

જો પ્રવાહીની બાષ્પીભવન ગુપ્ત ઉષ્મા પ્રતિગ્રામ l_v અને અણુભાર M ગ્રામ/મોલ હોય તો,

$L_V = l_V \times M$

હવે જો v_g અને v_l અનુક્રમે બાષ્પ અને પ્રવાહી રૂપના એક ગ્રામ પદાર્થ માટેના કદ હોય તો,

$V_g = v_g \times M$ અને $V_L = v_l \times M$

આથી સમી. (16) નીચે પ્રમાણે થશે.

$$\boxed{\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_g - v_l)}{l_v}} \quad \text{---} (17)$$

સમી. (16) અને (17) પ્રવાહી-બાષ્પ સંતુલન માટેનું ક્લેપીરોન ~~સમીકરણ~~ સમીકરણ છે.

(પ્રવાહી - બાષ્પ સંતુલન માટે)

Th-4 ક્લેપીરોન - ક્લોસિયસ સમીકરણનું સંકલન : સ્વરૂપ

Integration of Clapeyron - Clausius equation)

sem-V

પ્રવાહી અને બાષ્પ એમ બે ફેઝના પ્રમાણનો અભ્યાસ કરીએ તો નિશ્ચિત તાપમાને પ્રવાહીનું બાષ્પ-દબાણ અચળ હોય છે. પરંતુ ક્રાંતિક તાપમાન કરતાં ઉંચા તાપમાને પ્રવાહીનું બાષ્પફેઝમાં સંપૂર્ણ રૂપાંતર થાય છે. બાષ્પ આદર્શ વાયુની જેમ વર્તે છે. તેમ ધારણા કરી ક્લોસિયસે ક્લેપિરોન સમીકરણમાં સુધારો કર્યો. ક્રાંતિતાપમાનથી ઉંચુ તાપમાન હોય ત્યારે પ્રવાહીનું અસ્તિત્વ ન હોવાથી બાષ્પના કદની સરખામણીમાં પ્રવાહીનું કદ અવગણી શકાય છે તેથી ક્લેપિરોન સમી. નીચે મુજબ થશે.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_g - V_L)}{L_V}$$

$$\boxed{\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T(V_g - V_L)}} \quad \text{---} (1)$$

આપેલા તાપમાને અને દબાણે પ્રવાહીનું મોલર કદ V_L, બાષ્પના મોલર કદ V_g ની સરખામણીમાં ખૂબ ઓછું હોય છે. આ સંજોગોમાં V_L ને અવગણી શકાય. અર્થાત્ $V_g - V_L = V_g$ લઈ શકાય. આમ સમી. (1) નીચે મુજબ થશે.

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{TV_g} = \frac{\Delta H_v}{TV_g}} \quad \text{--- (2)}$$

(L_v ને ΔH_v તરીકે પણ દર્શાવી શકાય.)

$L_v = \Delta H_v$ = બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા પ્રતિમોલ

V_g = બાષ્પ દશાનું મોલર કદ.

જો બાષ્પ આદર્શ વાયુની જેમ વર્તે છે તેમ સ્વીકારીએ તો,

$$PV_g = RT \quad \therefore V_g = \frac{RT}{P} \quad \text{—(3)}.$$

જ્યાં V_g = બાષ્પનું મોલર કદ.

P = બાષ્પનું દબાણ.

સમી. (3) ની કિંમત સમી. (2) માં મૂકતાં,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T} \times \frac{P}{RT} = \frac{L_v \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{L_v}{RT^2}$$

$$\therefore \frac{d\ln P}{dT} = \frac{L_v}{RT^2} \quad \left[\because \frac{dP}{P} = d\ln P \text{ મૂકતાં,}\right]$$

$$\therefore \boxed{d \ln P = \frac{L_v}{RT^2} \cdot dT} \quad \text{--- (4)}$$

ઉપરનું સમી. (4) ક્લેપિરોન ક્લોસિયસ સમીકરણ છે.

(b) જો બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ગરમી અચળ ગણવામાં આવે તો અને R પણ અચળ હોવાથી ઉપરના સમીકરણનું P_1 અને P_2 અને T_1 થી T_2 ની મર્યાદામાં સંકલન કરતાં,

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{L_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

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

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

$$\therefore \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right]$$

સામાન્ય લઘુગુણકમાં ફેરવતાં,

$$\boxed{\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{2.303 R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right]} \quad \text{--- (5)}$$

સમી. (5) એ ક્લેપિરોન - ક્લોસિયસ સમીકરણનું સંકલનીય સ્વરૂપ છે. આ સમી. (' સમીકરણ (4) કરતાં વધુ ઉપયોગી છે

જો L_v ને કેલરી / મોલમાં દર્શાવવામાં

આવે તો R નું મુલ્ય 1.987 કેલરી મોલ$^{-1}$ અંશ$^{-1}$ થશે. તેથી સમી. (5) નીચે મુજબ થશે.

$$\boxed{\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{4.576}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right]} \quad - (6)$$

જો બે નજીકના તાપમાને પ્રવાહીના બાષ્પ દબાણો જાણતા હોઈએ તો સમી. (6) વડે બાષ્પીભવન ઉષ્મા/મોલની ગણતરી કરી શકાય છે

Ex- 99.5° થી 100.5°C વચ્ચે પાણીનું બાષ્પદબાણ 27.17 મિ.મી. જેટલું વધે છે. 100°C પાણીની બાષ્પ અને પ્રવાહી પાણીનાં કદ ઘ.સે.મી. અનુક્રમે 1674 અને 1.0 ઘ.સેમી. પ્રતિગ્રામ હોય તો 100°C એ પાણીના બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા કેલરી પ્રતિ ગ્રામમાં શોધો. (પારાની ઘનતા = 13.6 ગ્રામ / ઘ.સેમી., g = 980.7 સેમી./સેક^2 (ગુરુત્વપ્રવેગ G)

Ans :-

100°C એ $\frac{dP}{dT}$ = 27.17 મિ.મી. અથવા 27.17 સેમી./અંશ.

સેમી./અંશ દબાણને C.g.s એકમ (ડાઇન/સેમી^{2}/અંશમાં ફેરવતાં,

$$\frac{dP}{dT} = 27.17 \times 13.6 \times 980.7 \text{ (ડાઇન/સેમી}^2\text{/અંશ)}$$

હવે $V_B - V_A = 1674 - 1.0 = 1673$ સેમી^{3}

$T = 100 + 273.2 = 373.2$°K.

1 કેલરી = 4.184 જૂલ = 4.184×10^7 અર્ગ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T(V_B - V_A)}$$ અથવા $L_V = (V_B - V_A) \times T \times \frac{dP}{dT}$

$L_V = 1673 \times 373.2 \times 27.17 \times 13.6 \times 980.7$ અર્ગ/ગ્રામ.

= 22625711628 અર્ગ/ગ્રામ.

10^{10} વડે ગુણતાં અને ભાગતાં $= \frac{22625711628 \times 10^{10}}{10^{10}}$ અર્ગ/ગ્રામ.

$= 2.2625711628 \times 10^{10}$ અર્ગ/ગ્રામ.

$= \frac{2.2625712 \times 10^{10}}{4.184 \times 10^7}$ કેલરી/ગ્રામ.

$L_V = 540.7$ કેલરી/ગ્રામ.

દા.ત.- એસેટિક એસિડનું ગલનબિંદુ 1 વાતા. દબાણે 16.61°C છે જ્યારે ગલનની ગુપ્ત ગરમી ΔH_f = 2800 કેલરી/મોલ અને કદનો ફેરફાર ΔV = 9.614 સેમી.^{3} મોલ છે. 11 વાતા. દબાણે તેનું ગલનબિંદુ કેટલું હશે? (1 કેલરી = 41.29 સેમી.સેમી./વાતા)

Ans:-

$$\frac{dP}{dT} \; \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{(P_2 - P_1)}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_f}{T \cdot \Delta V}$$

T = 273.15 K
+16.61°C
~~273.15~~
= 289.76 K.

$$\therefore \overset{dT}{\cancel{(T_2 - T_1)}} = \frac{(P_2 - P_1) T \cdot \Delta V}{\Delta H_f}$$

અહીં $P_2 - P_1 = 11 - 1 = 10$ વાતા. છે.

$\therefore \cancel{(T_2 - T_1)} = \cancel{(P_2 - P_1)}$

$$dT \; \cancel{(T_2 - T_1)} = \frac{10 \times 289.76 \times 9.614}{41.29 \times 2800}$$

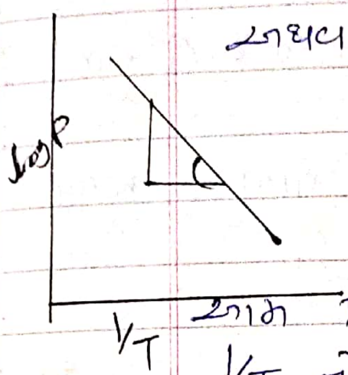
$= 0.241°C$

$$\boxed{dT\ \cancel{X} = 16.61 + 0.24 = 16.85\ ^\circ C}$$

સંકલન સમીકરણ. ક્લેપિરોન ક્લોસિયસ સમી.

(a) $$\int d\ln P = \frac{L_v}{R}\int \frac{dT}{T^2}$$

$$\therefore \ln P = -\frac{L_v}{RT} + C$$



અથવા $$\log P = -\frac{L_v}{2.303RT} + C$$

$$= -\frac{A}{T} + C \quad \left(\text{જ્યાં } \frac{L_v}{2.303R} = A\right.$$

આમ ધ્રુવાંકના બાષ્પદબાણ P અથવા (અચળાંકે) log P → $1/T$ નો આલેખ સીધી રેખા હશે અને તેનો ઢોળાવ $-A$ અથવા $-L_v/2.303R$ હશે.

Ex- 0°સે. બરફ અને પાણીનું વિશિષ્ટ કદ અનુક્રમે 1.091 ઘ.સે અને 1.00 ઘ.સે. છે. અને બરફની ગલનગુપ્ત ગરમી 79.8 કેલરી/ગ્રામ છે જો દબાણમાં 1 વાતાવરણનો વધારો કરવામાં આવે તો ગલનબિંદુમાં કેટલો ઘટાડો થશે
[1 વાતાવરણ = 1.0132×10^6 ડાઈન,
1 કેલરી = 4.184×10^7 અર્ગ].

Ans.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v}{T(V_2 - V_1)}$$

જ્યાં dP = 1 વાતાવરણ
= 1.0132×10^6 ડાઈન/ચો.સેમી

$dT = ?$

$$dT = \frac{dP \times T(V_2 - V_1)}{l_v}$$

l_v = 79.8 કેલરી
= $79.8 \times 4.184 \times 10^7$ અર્ગ.

V_1 = 1.091 ઘ.સેમી.

V_2 = 1.00 ઘ.સે.

$T = 0 + 273 = 273$ K.

$$dT = \frac{1.032 \times 10^6 \times 273 \times (1.00 - 1.091)}{79.8 \times 4.184 \times 10^7}$$

$$\therefore \boxed{dT = -0.00754^\circ \text{ સે.}}$$

Ex – 273 K ઉ.માને 1.0 ગ્રામ પાણીનું કદ 1.0 મિલિ. અને તેટલા જ જથ્થાના બરફનું કદ તે જ ઉ.માને 1.091 મિલિ. છે. 1 વાતા. ના દબાણે ગલનબિંદુમાં થતો ઘટાડો શોધો. (બરફની ગલનગુપ્ત ઉષ્મા = 80 કેલરી/ગ્રામ)

Ans

l_f કેલરીમાં આપેલ છે. તેને મિલિ. વાતા. માં ફેરવવું જોઈએ. તેથી,

1 કેલરી = 41.2 મિ.લિ. વાતા.

$\therefore l_f = 80$ કેલરી $= 80 \times 41.2$ મિલિ. વાતા.

$dP = 1$ વાતાવરણ.

$$\therefore dT = \frac{dP \times T (V_2 - V_1)}{l_f}$$

$$= \frac{1 \times 273 \times (1.0 - 1.091)}{80 \times 41.2}$$

$$\therefore \boxed{dT = -0.0075^\circ \text{ વાતા.}}$$

Ex :- 51°C ઉ.માને અને 1 વાતા. દબાણે પેરેફીન મીણની ગલન ગુપ્ત ઉષ્મા 36 કેલરી પ્રતિ ગ્રામ છે. ગલન દરમિયાન કદનો વધારો 0.14 ઘ.સે. પ્રતિ ગ્રામ છે. 11 વાતા. દબાણે પેરેફિન મીણનું ગલનબિંદુ કયું હશે?

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_f}{T(V_2 - V_1)}$$

Scanned by CamScanner

જ્યાં dP = 1 વાતા.થી 11 વાતા. દબાણ થાય છે

$\therefore$ dP = 10 વાતા.

$= 10 \times 1.0132 \times 10^{6}$ ડાઇન/ચો.સેમી.

l_f = 36 કેલરી

$= 36 \times 4.2 \times 10^{7}$ અર્ગ

$dT = ?$

$T = 51 + 273 = 324^\circ K$

$(V_2 - V_1) = 0.14$ ઘ.સે.

$$\therefore \quad dT = \frac{dP \times T(V_2 - V_1)}{l_f}$$

$$dT = \frac{10 \times 1.0132 \times 10^{6} \times 324 \times 0.14}{36 \times 4.2 \times 10^{7}}$$

$dT = 0.3^\circ$ સે.

$\boxed{\text{ગલનબિંદુ} = 51 + 0.3 = 51.3^\circ \text{ સે.}}$

Ex ફિનોલનું ગલનબિંદુ 314 K છે. તેની ગલનગુપ્ત ઉષ્મા 24.9 કેલરી/ગ્રામ છે અને $\frac{dP}{dT} = 231$ વાતા./ડીગ્રી છે. આ ઉપરથી એક ગ્રામ ફિનોલને તેના ગલનબિંદુએ પીગાળતાં કદમાં કેટલો ફેરફાર થશે તે ગણો.

[1 કેલરી = 41.2 mm. વાતાવરણ]

Ans: $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{l_f}$ જ્યાં l_f = ~~36~~ 24.9 કેલરી

$= 24.9 \times 41.2$ m.m. વાતા.

$(V_2 - V_1) = \frac{dT}{dP} \times \frac{l_f}{T}$ $\frac{dP}{dT} = 231$

$= \frac{1}{231} \times \frac{24.9 \times 41.2}{314}$ $(V_2 - V_1) = ?$

કદમાં થતો વધારો $\boxed{\Delta V = 0.0142 \text{ મિલિ.}}$

Ex ÷ $CaCO_3$ નું વિયોજન દબાણ 600°C એ 2.35 મી.મી અને 800°C એ 168 મી.મી. છે તો $CaCO_3$ ની વિયોજન ઉષ્મા શોધો. (R = 1.987 કેલરી)

Ans ÷ ક્લેપિરોન ક્લોસિયસ સમી. અનુસાર.

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.303 \times R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

જ્યાં $P_1 = 2.35$ મી.મી

$P_2 = 168$ મી.મી

$T_1 = 600 + 273 = 873\,K$

$T_2 = 800 + 273 = 1073\,K$

$\Delta H = ?$

$$\log \frac{168}{2.35} = \frac{\Delta H}{2.303 \times 1.987} \times \left\{ \frac{200}{873 \times 1073} \right\}$$

$$1.8542 = \frac{\Delta H}{2.303 \times 1.987} \times \frac{200}{873 \times 1073}$$

$$\therefore \Delta H = \frac{1.8542 \times 2.303 \times 1.987 \times 873 \times 1073}{200}$$

$\Delta H = 39640$ કેલરી

$\boxed{\text{વિયોજન ઉષ્મા} = 39.6 \text{ કિ. કેલરી}}$

Ex ÷ 20°C તાપમાને ઇથેનોલનું બાષ્પદબાણ 75 મી.મી અને 30°C તાપમાને 118 મી.મી છે તો ઇથેનોલની બાષ્પીભવન ગુપ્ત ઉષ્મા શોધો. (R = 2 કેલરી)

Ans ÷ ક્લેપિરોન - ક્લોસિયસ સમી. અનુસાર,

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

$P_1 = 75$ મી.મી.

$P_2 = 118$ મી.મી.

$T_1 = 20 + 273 = 293\,K$

$T_2 = 30 + 273 = 303\,K$

$R = 2$ કેલરી

$L_v = ?$

$$\log \frac{118}{75} = \frac{L_v}{4.6} \times \frac{10}{293 \times 303}$$

$$0.1968 = \frac{L_v}{4.6} \times \frac{10}{293 \times 303}$$

$$Lv = \frac{0.1968 \times 4.6 \times 303 \times 293}{10}$$

$$\therefore \boxed{Lv = 8026 \text{ કેલરી}}$$

બેન્ઝિનની બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા = 8026 કેલરી

Sem. V

Th– ટ્રોટનનો નિયમ (Trouton's Rule)

ડિસ્પ્રેટ્ઝ (Despretz, 1923) અને રામ્સે (Ramsay, 1887, 1885) એ દર્શાવ્યું કે જુદા જુદા પદાર્થો માટે સરખા દબાણે, તેમના ઉત્કલન બિંદુઓએ $\frac{lv}{vg - vl}$ અથવા $\frac{Lv}{vg - vl}$ ગુણોત્તર લગભગ એકસરખો હોય છે. જો vg ની સરખામણીમાં vl ની કિંમત નહિવત ગણીને અવગણવામાં આવે અને બાષ્પ પણ વાયુના નિયમોને અનુસરે છે તેમ માની $Vg = \frac{RT}{PM}$ (M = અણુભાર) લખવામાં આવે તો Lv/Vg = અચળાંક થાય.

$$\frac{Lv}{R \cdot Tb/pM} \simeq \text{અચળાંક અથવા } \frac{MLv}{Tb} \times \frac{P}{R}$$

$$\frac{MLv}{Tb} \times \frac{P}{R} \quad \text{--- (1)}$$

જો દબાણ અચળ રાખવામાં આવે અથવા તે 1 વાતા. હોય તો

$$\boxed{\frac{MLv}{Tb} = \frac{Lv}{Tb} = \text{અચળાંક}} \quad \text{--- (2)}$$

ટ્રોટને જણાવ્યું કે ઘણાંખરાં પ્રવાહીઓ માટે તેમના બાષ્પીભવનની મોલર ગુપ્ત ઉષ્માની કેલરીમાં દર્શાવેલ કિંમતને 1 વાતા. દબાણે તેમના સામાન્ય (Normal) ઉત્કલનબિંદુઓ

ગુણોત્તર લગભગ એક ચોક્કસ કિંમત (અચળ સંખ્યા) $\boxed{21}$ મળે છે. આ અચળાંકને ટ્રાઉટનનો સહગુણાંક કહે છે આમ,

Twenty one

$$\boxed{\frac{L_v}{T_b} = 21 \text{ કેલરી મોલ}^{-1} \text{ અંશ}^{-1}} \quad -(3)$$

L_v એ બાષ્પીભવનની એન્થાલ્પીનો ફેરફાર (ΔH_v) હોવાથી, ઉપરના સમી.ને નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\boxed{\frac{L_v}{T_b} = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ કેલરી મોલ}^{-1} \text{ અંશ}^{-1}} \quad -(4)$$

હવે $\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S$ હોવાથી એમ કહી શકાય કે

$$\boxed{\Delta S_v = 21 \text{ કેલરી મોલ}^{-1} \text{ અંશ}^{-1}} \quad -(5)$$

અર્થાત્ "બધાં જ પ્રવાહીઓ તેમના સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુઓએ સરખી એન્ટ્રોપી ધરાવે છે" આ વિધાન જો કે અંશતઃ જ સાચું છે સમી.(4) અને (5) ટ્રાઉટનના નિયમના સમીકરણો તરીકે ઓળખાય છે. આ સમી. ઉપરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે

$$\boxed{L_v \text{ અથવા } \Delta H_v \text{ (કેલરી/મોલ)} = 21\, T_b} \quad -(6)$$

ટ્રાઉટનનો નિયમ, બહુ ઉંચુ ઉ.બિંદુ ધરાવતા અને 100 ગ્રામ/મોલની આસપાસ અણુભાર ધરાવતા બિનસંયોજન (Non-associated) પદાર્થો માટે સાચો ઠરે છે. 150 K કરતાં નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવતા હાઇડ્રોજન અને હિલિયમ

ઘણા પદાર્થો માટે $\frac{Lv}{Tb}$ નો ગુણોત્તર 21 કરતાં ઓછો હોય છે દા.ત. N_2 ($Tb = 77 K$) માટે તે 17 હોય છે જ્યારે જસત ($Tb = 1180 K$) માટે તે 23 અને H_2SO_4 (g) ($Tb = 611 K$, $\Delta H = 15.83$ (કિ.કેલરી) માટે તે 27.5 છે

પાણી અને આલ્કોહોલો એમાઇનો જેવા સંલગ્ન પ્રવાહીઓ માટે, પણ Lv/Tb ગુણોત્તર ઓછો હોય છે આનું કારણ એ છે કે પ્રવાહી સ્થિતિમાં અસ્તિત્વમાં હોય તેવા હાઇડ્રોજન બંધ વરાળમાં સામાન્ય રીતે હોતો નથી. અને તેથી આ બંધોને તોડવા માટે વધારાની શક્તિ આપવી પડે છે. આમ બિનસંલગ્ન પ્રવાહીઓ કરતાં આવાં પ્રવાહીઓની બાષ્પીભવનની મોલર ઉષ્મા પ્રમાણમાં વધુ હોય છે. જો કે સંલગ્ન પ્રવાહીઓમાં ઉત્કલનબિંદુ પણ થોડાં ઉંચાં હોય છે

ટ્રોટનનો નિયમ વધુ ઉપયોગી બને તે માટે તેમાં સુધારા વધારા કર્યાના પ્રયત્નોમાં હિલ્ડેબ્રાન્ડનો (J. H. Hildebrand, 1915) પ્રયત્ન વધુ સારો છે. અને તેમાં નીચા ઉત્કલનબિંદુ વાળા પ્રવાહીઓને સમાવી લેવામાં આવ્યા છે તેણે વિવિધ પદાર્થોમાં Lv/Tb મૂલ્યોની સરખામણી એવા સંજોગોમાં કરી કે જ્યારે દરેક કિસ્સામાં બાષ્પના એકમ કદમાં રહેલા ગ્રામ અણુઓની સંખ્યા સરખી હોય. આવે વખતે સંલગ્ન પ્રવાહીઓ તથા પ્રવાહી હિલિયમને બાદ કરતાં મોટા ભાગનાં પ્રવાહીઓ માટે Lv/Tb ગુણોત્તર લગભગ અચળ જોવામાં આવે છે.

Ex: એક હાઇડ્રોકાર્બન 1 વાતા. દબાણે 350 K ઉષ્ણતામાને ઉકળે છે તેની બાષ્પીભવનઉષ્મા ગણો

Ans ટ્રોટનનો નિયમ પ્રમાણે

કેલરી / અંશ. મોલ.

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ કેલરી / અંશ / મોલ.}$$

$$\therefore \Delta H_v = 21 \times T_b$$
$$= 21 \times 350 = 7350 \text{ કેલરી / મોલ.}$$

Ex – 1 વાતા. દબાણે બેન્ઝિનનું સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુ 353 K છે. બેન્ઝિન 330 K ઉત્કળવામાં આવે તો તે માટે કેટલું દબાણ હોવું જોઈએ ?

Ans ટ્રાઉટનના નિયમ મુજબ,

$$\Delta H_v = 21 \times T_b = 21 \times 353$$
$$= 7413 \text{ કેલરી / મોલ.}$$

હવે,
$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{2.303 R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{7413}{2.303 \times 1.987}\left[\frac{1}{330} - \frac{1}{353}\right]$$

$$\therefore \log \frac{P_2}{1} = -\frac{7413}{4.576}\left[\frac{23}{116490}\right]$$

$$\therefore \log P_2 = -\frac{170499}{533058} = -0.3199$$
$$= \bar{1}.6811$$

$$P_2 = 0.4799 \text{ વાતા.}$$

Ex – 760 મિ.મી. દબાણે પ્રવાહી ક્લોરિનનું ઉત્કલનબિંદુ નીચેના સમીકરણ દ્વારા મેળવી શકાય છે.

$$\log P = 7.01 - \frac{350.6}{T}$$

જો બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ગરમી 1640 કેલરી હોય તો બતાવો કે પ્રવાહી અવસ્થામાં ફ્લોરિન સંલગ્ન અણુઓ બનાવતો નથી.

Ans:

$$\log P = 7.01 - \frac{350.6}{T}$$

$$\log 760 = 7.01 - \frac{350.6}{T}$$

$$\therefore 2.8808 - 7.01 = -\frac{350.6}{T}$$

$$\therefore -4.1292 = -\frac{350.6}{T}$$

$$\therefore T = \frac{350.6}{4.1292} = 84.9$$

$$\therefore T = 85\,K$$

હવે જો ટ્રાઉટનના નિયમનું પાલન થતું હોય તો

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} \approx 21$$ (બિન સંલગ્ન અણુઓવાળા પ્રવાહીઓ માટે)

અહીં $$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{1640}{85} = 20$$

એટલે કે ગુણોત્તરનું મૂલ્ય ટ્રાઉટનના અચળાંકની ઘણું નજીક છે માટે એમ કહી શકાય કે પ્રવાહી અવસ્થામાં ફ્લોરિનનું સંલગ્નીકરણ થતું નથી.

Th: **ક્રાફ્ટસનું સમીકરણ** :
(Craft equation)

sem-V

પ્રવાહીઓનાં ઉત્કલનબિંદુઓ સામાન્ય રીતે 1 વાતા. (760 મિ.મી.) દબાણે નોંધવામાં આવે છે પરંતુ સામાન્ય પ્રાયોગિક સંજોગો

હવે નિયત તાપમાને 1 વાતા. દબાણ ભાગ્યે જ અચળ જળવાઈ રહે છે. તે જ પ્રમાણે પ્રમાણભૂત દબાણે, નિયત ઉત્કલનબિંદુ પ્રાપ્ત થતું નથી. ઉત્કલનબિંદુમાં વિચલન આવે છે.

1 વાતા. (પ્રમાણભૂત) દબાણે ઉત્કલનબિંદુમાં ઉદ્ભવતું વિચલન ગણવા માટે વૈજ્ઞાનિક ક્રાફ્ટે નીચેનું સમીકરણ રજૂ કર્યું.

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

જ્યાં C અચળ છે. તેની ગણતરી ક્લેપિરોન-ક્લોસીયસ સમીકરણ અને ટ્રોટનના સમીકરણ આધારે નીચે મુજબ કરી શકાય છે.

ક્લેપિરોન - ક્લોસીયસ સમી. પ્રમાણે,

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_v}{T_b(V_g - V_L)} \quad \therefore \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b(V_g - V_L)}{L_v} \quad \text{---} (2)$$

$V_g >>> V_L$ હોવાથી $V_g - V_L = V_g$ લેતાં,

$$\boxed{\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b}{L_v} \cdot V_g} \quad \text{---} (3)$$

આદર્શ વાયુ સમીકરણ પ્રમાણે,

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

આ કિંમત સમી. (3) માં મૂકતાં

$$\boxed{\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_b}{L_v} \cdot \frac{R}{P} \cdot T_b} \quad ---(4)$$

ટ્રોટનના નિયમ પ્રમાણે $\frac{L_v}{T_b}$ = ૨૧ કેલરી/મોલ$^{-1}$ X અંશ$^{-1}$

R = 2 કેલરી,

P = 760 મિ.મી.

આ કિંમતો સમી. (4) માં મૂકતાં,

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

$$\therefore \boxed{\Delta T = 0.00012 \cdot T_b \cdot \Delta P} \quad -(5)$$

સમી. (1) અને (5) ને સરખાવતાં,

$\boxed{C = 0.00012}$ મળે છે.

મોટાભાગના પ્રવાહીઓ માટે C = 0.00012 છે (સંલગ્ન) સંયોજિત પ્રવાહીઓ માટે C = 0.00010 જેટલું અને નીચા ઉત્કલનબિંદુ વાળા પ્રવાહીઓ માટે C = 0.00014 જેટલું મૂલ્ય છે. સંલગ્નતાકરણ 'C' ના મૂલ્યને ઘટાડે છે.

Th **સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો** (Colligative Properties)

(બાષ્પદબાણમાં ઘટાડો)

રાઉલ્ટે (Raoult) 1887 પ્રયોગો દ્વારા દ્રાવણમાં રહેલ દ્રાવ્યની સાંદ્રતા અને બાષ્પ-

દ્રાવણ = દ્રાવક + દ્રાવ્ય.

દબાણ ઘટવાનો સંબંધ રાઉલ્ટ નિયમના રૂપમાં રજૂ કરો.

" બાષ્પદબાણમાં થતો સાપેક્ષ ઘટાડો એ દ્રાવણમાં રહેલા દ્રાવ્યના અણુઅંશ (mole fraction) બરાબર હોય છે."

જો નિયત ઉષ્ણતામાને શુદ્ધ દ્રાવકનું બાષ્પદબાણ P_0 હોય અને તેજ ઉષ્ણતામાને દ્રાવણનું બાષ્પદબાણ P હોય તો, બાષ્પદબાણમાં ઘટાડો $P_0 - P$ થશે. જો આને P_0 વડે ભાગવામાં આવે તો પરિણામ, એટલે કે $\frac{P_0 - P}{P_0}$, સાપેક્ષ

દ્રાવણ માટે બાષ્પદબાણના સાપેક્ષ ઘટાડા તરીકે ઓળખાય છે. જો દ્રાવણમાં દ્રાવકના N ગ્રામ અણુમાં દ્રાવ્યના n ગ્રામ અણુ ઓગળેલા હોય તો દ્રાવ્યનો મોલઅંશ x_2

N = દ્રાવકના મોલ

n = દ્રાવ્યના મોલ.

$$\boxed{x_2 = \frac{n}{N+n}}$$ અને રાઉલ્ટના પ્રમાણે

બાષ્પદબાણ ઘટશે

$$\boxed{P_0 - P = \frac{n}{N+n} P_0} \quad \text{— (1)}$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N+n} = x_2 \quad \text{(રાઉલ્ટનો નિયમ) — (2)}$$

$$1 - \frac{P_0 - P}{P_0} = 1 - x_2 = 1 - \frac{n}{N+n}$$

$x_1 + x_2 = 1$

$1 - x_2 = x_1$

$$\boxed{\frac{P}{P_0} = 1 - x_2 = \frac{N}{N+n} = x_1} \quad \text{— (3)}$$

(દ્રાવકનો મોલઅંશ)