

Chapter One

THERMODYNAMICS-I

🔌 Important Points from the Chapter

Thermodynamics is the study of flow of heat. It gives us the idea to predict spontaneity that is whether the process is possible or not. It is concerned with initial and final state of the system. It deals with the heat transformation, both physical and chemical.

System and Surrounding The part of the universe which is being studied is called **system**. The rest of the universe which interact with the system is called **surrounding**.

Types of System There are the various types of system

- (i) **Open System** An open system is a system that freely exchange energy and matter with the surroundings. e.g. Compound in a test tube which can exchange heat and matter.
- (ii) **Closed System** It is a system which can exchange only energy with surrounding and not matter with the surrounding. e.g. Compound in a test tube fitted with a cork.
- (iii) **Isolated System** An isolated system does not exchange energy or matter with its surrounding.

Intensive Property It is a property whose value does not depend on the amount of the substance for which it is measured. e.g. Pressure, density, viscosity, surface tension, refractive index.

Extensive Property It is a property which is proportional to the size of the system or to the quantity of matter in the system. e.g. Mass, volume, heat capacity, entropy.

State and Path Functions It is the property of a system that depends only on the current state of the system and not only path in which the system acquired that state. State functions are independent of path. e.g. Mass, pressure, volume, temperature.

Path function is one whose value depends on the path between two equilibrium states. e.g. Work and heat.

Reversible and Irreversible Process A process is reversible when the energy change in each step of the process can be reversed in direction by changing the variables such as pressure, volume or temperature. If a

process does not take place infinitesimally slowly, is irreversible process. e.g. Expansion of gases and flow of heat from hotter to colder body.

Concept of Heat and Work Heat energy is measured by the product of temperature (intensity factor) and the heat capacity (capacity factor) of the system. The product gives the energy of the system. If a substance of mass m kg and specific heat S kJ per kg is heated through T° , the heat energy involved is given by mST kJ.

Similarly, when a body of mass m kg is moved through a height h m, the work done against gravity is obtained by multiplying the intensity factor (mg Newtons) and capacity factor (h metres). The work done is mgh joules. This work is stored in the body as potential energy and is released when the body falls to its original position.

The relationship between mechanical work W and heat produced, H is

$$W \propto H \text{ or } W = JH$$

First Law of Thermodynamics According to first law of thermodynamics energy can neither be created nor destroyed, although it can be converted from one form to another.

It is represented as

$$\Delta E = Q - W$$

Internal Energy Every substance is associated with a certain amount of energy, which depends upon its chemical nature, temperature, pressure and volume. This energy is called internal energy or **Intrinsic energy**.

Enthalpy The total energy contained in the system is known as enthalpy, represented by H .

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Heat Capacity The quantity of heat required to raise the temperature of the system from a lower to higher temperature divided by the temperature difference is called heat capacity.

It is represented by the equation

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- (i) **Heat Capacity at Constant Volume (C_V)** Heat capacity at constant volume is defined as the increase in internal energy of the system per degree rise in temperature.
- (ii) **Heat Capacity at Constant Pressure (C_P)** Heat capacity at constant pressure is defined as the increase in enthalpy of the system per degree rise in temperature.

विज्ञान की वह शाखा, जिसके अन्तर्गत किसी भौतिक तथा रासायनिक परिवर्तन के सम्पन्न होने में ऊष्मीय ऊर्जा के परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है, ऊष्मागतिकी कहलाती है।

तन्त्र तथा वातावरण द्रव्य की वह निश्चित मात्रा, जो शेष विश्व से एक सीमक समतल से पृथक् हो, तन्त्र कहलाती है। तन्त्र में एक या एक से अधिक पदार्थ हो सकते हैं।

तन्त्र को छोड़कर शेष सम्पूर्ण विश्व जो तन्त्र के साथ ऊर्जा, संहति या दोनों का आदान-प्रदान कर सकता है, उस तन्त्र का परिपार्श्विक या वातावरण कहलाता है।

तन्त्र के प्रकार तन्त्र निम्नलिखित तीन प्रकार के होते हैं

- (i) खुला तन्त्र वह तन्त्र, जिसमें तन्त्र की सीमा से द्रव्य तथा ऊर्जा दोनों का प्रवाह सम्भव है, खुला तन्त्र कहलाता है।
- (ii) बन्द तन्त्र वह तन्त्र, जिसमें तन्त्र की सीमा से केवल ऊर्जा का प्रवाह सम्भव है, द्रव्य का नहीं, बन्द तन्त्र कहलाता है।
- (iii) विलगित तन्त्र वह तन्त्र, जिनकी सीमा में न तो ऊर्जा का प्रवाह हो सकता है और न ही द्रव्य का, विलगित तन्त्र कहलाता है।

आन्तरिक अथवा विशिष्ट अथवा गहन गुणधर्म वे गुण, जो पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते हैं, मात्रा पर नहीं, आन्तरिक अथवा गहन गुण कहलाते हैं।

उदाहरण ताप, दाब, घनत्व आदि।

बाह्य अथवा मात्रात्मक अथवा विस्तीर्ण गुणधर्म वे गुण, जो पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते हैं, प्रकृति पर नहीं, मात्रात्मक विस्तीर्ण गुण कहलाते हैं।

उदाहरण आयतन, एन्ट्रॉपी, ऊष्माधारिता आदि।

अवस्था तथा पथ फलन किसी निकाय (तन्त्र) के वे गुणधर्म, जिनके मान निकाय की प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्थाओं पर निर्भर करते हैं, उस पथ पर निर्भर नहीं करते हैं, जिसके द्वारा अवस्था परिवर्तन किया गया है, अवस्था फलन कहलाते हैं।

उदाहरण एन्थैल्पी आन्तरिक ऊर्जा (E या U), ताप (T), गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) तथा एन्ट्रॉपी (S) आदि।

वे गुणधर्म जो किसी परिवर्तन के होने की विधि पर निर्भर करते हैं, पथ फलन कहलाते हैं।

उदाहरण कार्य, ऊष्मा आदि।

उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय प्रक्रम यदि किसी प्रक्रम में प्रेरक बल की मात्रा व प्रतिरोधी बल की मात्रा के मध्य अति सूक्ष्म अन्तर हो, तो वह प्रक्रम उत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है और वह प्रक्रम जिसमें तन्त्र के अवस्था फलन, परिपार्श्विक के अवस्था फलों से परिमित मात्रा में भिन्न होते हैं, अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है। इस प्रकार का तन्त्र अपने परिपार्श्विक से साम्य में नहीं रहता है।

ऊष्मा तथा कार्य की अवधारणा जब किसी तन्त्र की अवस्था में परिवर्तन किया जाता है, तो तन्त्र की ऊर्जा में परिवर्तन होता है, यह ऊर्जा परिवर्तन कार्य द्वारा व्यक्त किया जाता है। कार्य का मात्रक जूल होता है।

ऊष्मागतिकी में, ऊष्मा को उस मात्रा के रूप में परिभाषित करते हैं, जो तन्त्र व परिपार्श्विक के मध्य तापान्तर के कारण, तन्त्र की अवस्था परिवर्तन के समय, तन्त्र की परिसीमा से प्रवाहित होती है। कार्य, ऊष्मा के समानुपाती होता है। अर्थात्

$$W \propto q \text{ या } W = Jq$$

जहाँ, $J =$ नियतांक

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को ऊर्जा संरक्षण का नियम भी कहते हैं। इस नियम के अनुसार, “ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है”, किन्तु एक प्रकार की ऊर्जा का दूसरे प्रकार की ऊर्जा में परिवर्तन सम्भव है।

$$\Delta U \text{ या } \Delta E = q - W$$

आन्तरिक ऊर्जा किसी पदार्थ की वह ऊर्जा, जो उस पदार्थ के ताप, दाब, आयतन व रासायनिक प्रकृति पर निर्भर करती है, पदार्थ की आन्तरिक ऊर्जा कहलाती है।

एन्थैल्पी रासायनिक अभिक्रियाएँ सामान्यतः स्थिर दाब पर करायी जाती हैं, ΔE द्वारा स्थिर आयतन पर आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन का मान प्राप्त होता है। स्थिर दाब पर ऊर्जा परिवर्तन दर्शाने के लिए एक नए फलन को प्रयुक्त किया जाता है, जिसे एन्थैल्पी कहते हैं।

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

ऊष्माधारिता किसी पदार्थ के तापमान में 1°C की बढ़ोत्तरी करने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को ऊष्माधारिता कहते हैं।

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- (i) स्थिर आयतन पर ऊष्माधारिता (C_V) प्रति डिग्री ताप बढ़ाने पर, तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में होने वाली वृद्धि, स्थिर आयतन पर ऊष्माधारिता कहलाती है।
- (ii) स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता (C_p) प्रति डिग्री ताप बढ़ाने से, तन्त्र की एन्थैल्पी में होने वाली वृद्धि, स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता कहलाती है।

Long Answer Type Questions

Q 1 Explain why the value of C_p is greater than the value of C_v ?

Or Prove that for an ideal gas $C_p - C_v = R$.

Or Obtain the value of $C_p - C_v$ for an ideal gas.

व्याख्या कीजिए, कि C_p का मान C_v के मान से अधिक होता है।

अथवा सिद्ध कीजिए कि, आदर्श गैस के लिए $C_p - C_v = R$

अथवा आदर्श गैस के लिए $C_p - C_v$ का मान ज्ञात कीजिए।

Ans. Relation between C_p and C_v (C_p तथा C_v के बीच सम्बन्ध)

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \Rightarrow C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \quad \dots(i)$$

$$= \left[\frac{\delta(E + pV)}{\delta T} \right]_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \quad (\because H = E + pV) \quad \dots(ii)$$

$$= \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \quad \dots(iii)$$

Since, internal energy (E) is a state function and regarded as a function of any two of the variables p, V and T

चूँकि, आन्तरिक ऊर्जा दो स्वतन्त्र चर आयतन (V) तथा ताप (T) का फलन है। अतः आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि (E) का मान निम्न होगा

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \delta V \quad \dots(iv)$$

At constant pressure, differentiating w.r.t. temperature

(स्थिर दाब पर, ताप के सापेक्ष अवकलन)

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad \dots(v)$$

Put in Eq. (iii) समी० (ii) में रखने पर $= \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_p$

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \left[p + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \right] \end{aligned}$$

For ideal gas आदर्श गैस के लिए, $\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right) = 0$

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

$$\therefore pV = RT$$

On differentiating w.r.t. t at constant pressure
(स्थिर दाब पर विभिन्न ताप के सापेक्ष अवकलन)

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

$$C_p - C_v = R$$

Work done by the gas in expansion at constant pressure = $p\Delta V$

स्थिर दाब पर, गैस विस्तार द्वारा किया गया कार्य = $p\Delta V$

Other method

For 1 mole of a gas

$$pV = RT \quad \dots(i)$$

एक मोल गैस के लिए

If temperature is raised by 1°C from T to $T + 1$, then volume is $V + \Delta V$.

$$\text{Then } p(V + \Delta V) = R(T + 1) \quad \dots(ii)$$

यदि 1°C ताप बढ़ाने पर T से $T + 1$ हो जाता है, तब आयतन $V + \Delta V$ होगा, अतः

From subtraction of Eq. (i) and (ii), we get

समी (i) से समी (ii) को घटाने पर,

$$p\Delta V = R$$

Work of expansion done by 1 mol of an ideal gas at constant pressure when heated by $1^\circ\text{C} = R$

स्थिर दाब पर 1 मोल गैस के लिए किया गया कार्य = $p\Delta V = R$

$$\boxed{C_p - C_v = p\Delta V = R}$$

Q 4.) Define the term heat capacity at constant pressure (C_p) and that at constant volume (C_v).

$$\text{Prove that } (C_p - C_v) = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \left[\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T + p \right]$$

$$\text{Or Derive } (C_p - C_v) = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \left[\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T + p \right]$$

स्थिर दाब (C_p) व स्थिर आयतन (C_v) पर ऊष्माधारिता के पदों की व्याख्या कीजिए।

Ans. Heat Capacity Quantity of heat required to raise the temperature of the system from a lower to higher temperature divided by the temperature difference is called heat capacity. The heat capacity of a system between temperatures T_1 and T_2 is given by

ऊष्माधारिता किसी तन्त्र का ताप न्यूनमान से उच्चमान करने में जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है, उसे तापान्तर से भाग देने पर प्राप्त मान को ऊष्माधारिता कहते हैं। दो तापों T_1 व T_2 के बीच तन्त्र की ऊष्माधारिता को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$C(T_2, T_1) = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

where, C = Heat capacity

Heat Capacity at Constant Volume (C_V) Molar heat capacity of gases have two values, one at constant volume (C_V) and the other at constant pressure (C_p). At constant volume, no external work ($p\Delta V$) is done either by the system or on the system, as there is no change in volume. So from first law of thermodynamics,

स्थिर आयतन पर ऊष्माधारिता गैसों के लिए ऊष्माधारिता के दो मान होते हैं, एक स्थिर आयतन (C_V) पर तथा दूसरा स्थिर दाब (C_p) पर।

स्थिर आयतन पर, तन्त्र पर या तन्त्र द्वारा कोई कार्य नहीं करना पड़ता है, जिससे उसके आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

अतः ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार

$$\Delta E = Q - W \Rightarrow Q = \Delta E \quad (\because W = 0)$$

$$C_V(T_2, T_1) = \left(\frac{\delta E}{T_2 - T_1} \right)_V \Rightarrow C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V$$

Heat Capacity at Constant Pressure At constant pressure p , the heat supplied is used in raising the internal energy of the system and also in doing work by expansion. Let the volume increases by ΔV . So, the value of C_p is always greater than the value of C_V . So, from first law of thermodynamics,

स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता स्थिर दाब (p) पर, तन्त्र को दी गई ऊष्मा उसकी आन्तरिक ऊर्जा के बढ़ाने में तथा तन्त्र द्वारा कार्य करने में व्यय होती है। माना आयतन में वृद्धि ΔV है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार,

$$Q = \Delta E + W = \Delta E + p\Delta V \quad (\because W = p\Delta V)$$

$$\therefore C_p(T_2, T_1) = \left(\frac{Q}{T_2 - T_1} \right)_p = \left(\frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p$$

$$\text{or } C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

Derivation We know that $C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$ and $C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V \quad \dots(i)$$

$$\therefore H = E + pV \Rightarrow dH = dE + pdV + Vdp$$

Dividing by dT , keeping pressure constant

(dT के सापेक्ष, स्थिर दाब रखने पर)

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad \dots(ii)$$

[$\because dp = 0$, at constant p]

Also, if $E = f(T, V)$ and since, E is a state function, dE is an exact differential

यदि dE क्रिया विभिन्न है, तो भी $E = f(T, V)$ और

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V dT + p \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T dV$$

Dividing by dT , keeping pressure constant

स्थिर दाब रखने पर dT के द्वारा भाग करते हैं।

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_p = C_V + p \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad \dots (3)$$

Incorporating Eq. (iii) into Eq. (ii), we get

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = C_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$$

$$\text{or } C_p = C_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$$

$$\text{or } C_p - C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p + p \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$$

$$\text{or } C_p - C_V = \left[\left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$$

$$\text{or } \boxed{C_p - C_V = \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \left[\left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T + p \right]}$$

Q 3. Derive pressure-volume relationship for an adiabatic expansion of an ideal gas. How is it different from that for an isothermal expansion of ideal gas? Find expression for the work in an isothermal reversible expansion of ideal gas. [2016]

एक आदर्श गैस के रुद्धोष्म प्रसार के लिए दाब-आयतन को सम्बन्ध व्युत्पन्न कीजिए। आदर्श गैस के समतापी प्रसार के लिए यह किस प्रकार भिन्न होता है? आदर्श गैस के समतापीय उत्क्रमणीय प्रसार में कार्य के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए।

Ans. We know that

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

$$C_V \Delta T = \Delta E = -W = -p \Delta V \quad \dots (i)$$

For infinitesimally small quantities, eq. (i) becomes

अतिसूक्ष्म मात्रा के लिए, समी (i) से,

$$C_V dT = -pdV = -RT \frac{dV}{V} \quad (\because pV = RT)$$

or
$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

or
$$\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

or
$$C_V \log_e \frac{T_2}{T_1} = -R \log_e \frac{V_2}{V_1} = R \log_e \frac{V_1}{V_2} \quad \dots (ii)$$

Knowing $C_p - C_V = R$ and $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$, Eq. (ii) becomes.

हम जानते हैं $C_p - C_V = R$ तथा $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$

तब समी (ii) से हैं

\therefore
$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V} \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

$$= \left(\frac{C_p - C_V}{C_V} \right) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

or
$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

or
$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

$$= \log_e \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

or
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \dots (iii)$$

or
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant (नियतांक)}$$

\therefore
$$p_1 V_1 = RT_1$$

and $p_2 V_2 = RT_2$, by Eq. (iii)

$$\frac{p_2 V_2 / R}{p_1 V_1 / R} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

or
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1+1}$$

or
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \quad \dots(\text{iv})$$

$$pV^{\gamma} = \text{constant (नियतांक)} \quad \text{(Proved)}$$

From Eq. (iii) and (iv)

$$p_1^{1-\gamma} \cdot T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^{\gamma}$$

or
$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-\gamma} \quad \dots(\text{v})$$

Work done in Reversible Isothermal Expansion

उत्क्रमणीय समतापीय प्रसार में किया गया कार्य

Let its pressure be p , which in equilibrium state is equal to the external pressure on the piston, constant temperature = T , an infinitesimal amount of pressure = dp .

माना दाब जिसमें स्थिति साम्यावस्था में ही पिस्टन स्थिर ताप पर बाहरी दाब के बराबर है = T , सूक्ष्मतम मात्रा = dp

An infinitesimal increase in volume = dV .

सूक्ष्म मात्रा में बढ़ाने पर आयतन = dV

During this isothermal reversible expansion is,

इस समतापीय के दौरान उत्क्रमणीय प्रसार

$$dW = (p - dp)dV$$

$$= pdV - dp \cdot dV \quad (dp \cdot dV = \text{neglecting})$$

$$dW = pdV$$

Since this step is reversible, the value dW corresponds to the maximum work.

चूँकि, यह पद उत्क्रमणीय है, अतः dW का मान अधिकतम होगा।

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

V_1 = volume at initial state

V_2 = volume at final state

For one mole of an ideal gas

एक मोल आदर्श गैस के लिए,

$$pV = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V}$$

$$W = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

For an ideal gas Eq. (आदर्श गैस के लिए समीकरण), $p_1V_1 = p_2V_2$

$$W = -RT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

For n moles of ideal gas आदर्श गैस के (n) मोलों के लिए,

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

or

$$W = -nRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

Q 4. Prove that $pV^\gamma = \text{constant}$, for an adiabatic process.

असमतापी प्रक्रम के लिए सिद्ध कीजिए $pV^\gamma = \text{नियतांक}$ ।

Ans. We know that हम जानते हैं, कि

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

$$C_V \Delta T = \Delta E = -W = -p \Delta V \quad \dots (i)$$

For infinitesimally small quantities, Eq. (i) becomes

अतिसूक्ष्म मात्रा के लिए समी (i)

$$C_V dT = -pdV = -RT \frac{dV}{V} \quad (\because pV = RT)$$

or

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

or

$$\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = - \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}$$

or

$$C_V \log_e \frac{T_2}{T_1} = -R \log_e \frac{V_2}{V_1} = R \log_e \frac{V_1}{V_2} \quad \dots (ii)$$

We know that (हम जानते हैं) $C_p - C_V = R$ and $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$, Eq. (ii) becomes समी (ii) से है

\therefore

$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V} \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

$$= \left(\frac{C_p - C_V}{C_V} \right) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

or

$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

or

$$\log_e \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

$$= \log_e \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

or
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \dots(iii)$$

or
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant (नियतांक)}$$

$\therefore p_1 V_1 = RT_1$ and $p_2 V_2 = RT_2$, by Eq. (iii)

$$\frac{p_2 V_2 / R}{p_1 V_1 / R} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

or
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1+1}$$

or
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{constant (नियतांक)}}$$

Q 5. Explain what do you understand by enthalpy? Show that enthalpy change is equal to the heat absorbed, when reaction is carried out at constant pressure.

Or What is meant by enthalpy of a system? Derive the expression.

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

एन्थैल्पी से आप क्या समझते हैं? दिखाइए कि स्थिर दाब पर तन्त्र की एन्थैल्पी में परिवर्तन अवशोषित ऊष्मा के बराबर होता है।

अथवा किसी तन्त्र की एन्थैल्पी से क्या तात्पर्य है? दर्शाइए कि

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Ans. Enthalpy The thermodynamics quantity $E + pV$ is called the "heat content" or "enthalpy". The system is represented by H and shows the total energy contained in the system.

एन्थैल्पी ऊष्मागतिक गुण $E + pV$ को ऊष्माधारिता या निकाय की एन्थैल्पी कहते हैं और इसे H से प्रदर्शित करते हैं, अतः निकाय पूर्ण ऊष्मा से भरा होता है।

$$\boxed{H = E + pV}$$

...(i)

Let the volume changes from V_A to V_B at constant pressure p . The work done (W) by the system will be given by

माना किसी तन्त्र में अवस्था परिवर्तन स्थिर दाब पर किया जाता है, तो उसका आयतन स्थिर दाब (p) पर V_A में V_B हो जाता है, अतः तन्त्र द्वारा किया गया कार्य (W) का मान निम्न होगा

$$W = p(V_B - V_A)$$

...(ii)

According to first law of thermodynamics,

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार, $\Delta E = Q - W$... (iii)

So, by Eq. (ii) and (iii) we get,

इसलिए, समी (iii) तथा (ii) प्राप्त समी

$$\Delta E = Q - p(V_B - V_A)$$

$$E_B - E_A = Q - p(V_B - V_A)$$

$$Q = (E_B + pV_B) - (E_A + pV_A) \quad \dots \text{(iv)}$$

$$\boxed{H = E + pV}$$

So, E , p and V are definite properties depending upon the state of the system it follows. H is also a definite property depending upon the state of system. From Eq. (iv) therefore,

इसलिए E , p और V तन्त्र की अवस्था के आधार पर निश्चित गुण है। उसी प्रकार H भी तन्त्र की अवस्था के आधार पर निश्चित गुण है, अतः समी (iv) द्वारा

$$Q = H_B - H_A = \Delta H \quad \dots \text{(v)}$$

According to Eq. (v), the change in enthalpy is equal to the heat absorbed, when the change is carried out at constant pressure.

समी (v) के अनुसार, स्थिर दाब पर तन्त्र की एन्थैल्पी में परिवर्तन, अवशोषित ऊष्मा के बराबर होता है।

From Eq. (ii), (iii) and (iv), we get

$$\Delta E = (H_B - H_A) - p(V_B - V_A)$$

$$\Delta E = \Delta H - p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

$$\text{or} \quad \Delta H = \Delta E + W \quad \dots \text{(vi)}$$

∴ According to first law of thermodynamics,

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार, $\Delta E = Q - W$... (vii)

From Eq. (vi) and (vii), $\Delta H = Q$

Here (यहाँ), $p = \text{constant}$ (नियतांक)

$$\boxed{\Delta H = Q_p}$$

Enthalpy change of a system is equal to the heat change absorbed or evolved at constant pressure.

नियत दाब पर किसी निकाय का एन्थैल्पी परिवर्तन ऊष्मा में होने वाले परिवर्तन, अवशोषित या मुक्त ऊष्मा के बराबर होता है।

Short Answer Type Questions

Q 1. Differentiate between system and surrounding.

तन्त्र या निकाय एवं पारिपार्श्विक या वातावरण में अन्तर बताइए।

System (तन्त्र)	Surrounding (वातावरण)
<p>The system is the part of the universe being studied, while the surroundings are the rest of the universe that interacts with system.</p> <p>द्रव्य की वह निश्चित मात्रा, जो शेष विश्व से एक सीमक समतल से पृथक् हो, तन्त्र कहलाती है।</p>	<p>The rest of the universe, which might be in a position to exchange matter and energy or both with the system is called surrounding.</p> <p>सम्पूर्ण विश्व जो तन्त्र के साथ ऊर्जा, संहति या दोनों का आदान-प्रदान करता है, उसे उस तन्त्र का वातावरण कहते हैं।</p>
<p>The system is classified in three part</p> <p>(a) Isolated system (b) Open system (c) Closed system</p> <p>तन्त्र तीन भागों में वर्गीकृत होता है</p> <p>(a) विलगित तन्त्र (b) बन्द तन्त्र (c) खुला तन्त्र</p>	<p>It is not classified.</p> <p>इसका वर्गीकरण नहीं होता है।</p>

Q 2. Differentiate between reversible and irreversible thermodynamics process.

उत्क्रमणीय प्रक्रम व अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में अन्तर बताइए।

Reversible (उत्क्रमणीय)	Irreversible (अनुत्क्रमणीय)
<p>It takes place in infinite number of infinitesimally small steps and it would take finite time to occur.</p> <p>यह अनन्त तक धीरे-धीरे समय लेता है अर्थात् अनन्त तक निश्चित समय लेता है।</p>	<p>It takes place infinite times.</p> <p>यह निश्चित (परिमित) समय लेता है।</p>
<p>It is imaginary as it assumes the presence of frictionless and weightless piston.</p> <p>यह काल्पनिक होता है जैसे एक पिस्टन घर्षणहीन और भारहीन का होता है।</p>	<p>It is real and can be performed actually.</p> <p>यह वास्तविक और वास्तव में हो सकता है।</p>
<p>It is in equilibrium state at all stage of the operation.</p> <p>यह अपने प्रक्रिया के किसी भी अवस्था में सन्तुलन की स्थिति में रहता है।</p>	<p>It is in equilibrium state only at the initial and final stage.</p> <p>यह अपनी प्रक्रिया की केवल प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्था तक सन्तुलित रहता है।</p>
<p>All reversible process remains theoretical.</p> <p>सभी उत्क्रमणीय प्रक्रम सैद्धान्तिक होते हैं।</p>	<p>It is not theoretical.</p> <p>यह सैद्धान्तिक नहीं होता है।</p>
<p>The work done by a reversible processes is maximum.</p> <p>उत्क्रमणीय प्रक्रम में कार्य अधिकतम होता है।</p>	<p>The work done is lesser than that in the reversible process.</p> <p>इसमें कार्य उत्क्रमणीय प्रक्रम से कम होता है।</p>

Q 3. Explain first law of thermodynamics and write the mathematical expression of this law.

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की व्याख्या कीजिए तथा इस नियम का गणितीय सूत्र लिखिए।

Ans. First Law of Thermodynamics The first law of thermodynamics, also known as law of conservation of energy, states that "energy can neither be created nor destroyed, although, it can be converted from one form to another. It is now known that the energy can be produced by the destruction of mass according to Einstein's expression.

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को ऊर्जा की अविनाशिता का नियम भी कहते हैं, इसके अनुसार, "ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता और न ही नष्ट, परन्तु इस एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है"। अतः इससे यह ज्ञात होता है, कि ऊर्जा को द्रव्यमान की हानि में भी आइन्स्टीन समीकरण के अनुसार उत्पन्न किया जा सकता है।

$$E = mc^2$$

The total mass and energy of an isolated system remains constant.

किसी विलगित तन्त्र की कुल ऊर्जा तथा द्रव्यमान स्थिर रहते हैं।

Mathematical Expression of the First Law Let E_A and E_B be the energy of the system in state A and B respectively. Suppose a system while undergoing change from state A to B absorbs heat Q from its surrounding and also performs some work W either mechanical or electrical. On checking the amount of heat supplied and work done, we find that Q is not equal to W . According to first law of thermodynamics, the total energy must remain constant. In order to balance, we say that energy equivalent to $(Q - W)$ is stored in the system. It means that

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय व्यंजक माना किसी तन्त्र की अवस्था A तथा B में ऊर्जाएँ क्रमशः E_A तथा E_B हैं। माना तन्त्र A से B अवस्था में परिवर्तित होते समय वातावरण से Q कैलोरी ऊष्मा अवशोषित करता है तथा कुछ कार्य W करता है। यह कार्य यान्त्रिक अथवा विद्युत भी हो सकता है अर्थात् देखने पर ज्ञात होता है कि Q व W समान नहीं है। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार, तन्त्र की कुल ऊर्जा स्थिर रहती है। अतः इस नियम के अनुसार,

$Q - W =$ Energy of the system in its final state – energy of the system in its initial state

$Q - W =$ अन्तिम अवस्था में तन्त्र की ऊर्जा – प्रारम्भिक अवस्था में तन्त्र की ऊर्जा

$$Q = W + E_B - E_A = W + \Delta E$$

or

$$\Delta E = Q - W$$

...(i)

When small changes are involved, Eq. (i) may be written as

जब सूक्ष्म परिवर्तन हो, तब समी (i) को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है

$$dE = dQ - dW$$

...(ii)

Eq. (i) and (ii) are the mathematical statements of the first law of thermodynamics.

समी (i) व (ii) ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप हैं।

Q 4. What are the limitations of the first law of thermodynamics?

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की क्या सीमाएँ हैं?

Ans. Limitations of first law of thermodynamics are as follows

- (i) This law shows relationship between the heat absorbed and work performed by a system in a given process. Thus, it should be possible to cool ice to a low temperature and use this heat for warming water, but experience shows that transfer of heat from a lower to higher temperature is possible only by expenditure of energy. We know that heat flows from a higher temperature to a lower temperature spontaneously.
- (ii) According to the first law, the energy of an isolated system remains constant, when specified change of state takes place. The law fails to say whether a specified change (or even chemical reaction) can occur spontaneously, i.e. it is at all feasible.
- (iii) The first law states that an equivalent amount of energy can be converted from one form to another form, but it fails to tell that heat energy cannot be completely converted into an equivalent amount of work without producing some changes elsewhere.

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की सीमाएँ निम्न प्रकार हैं

- (i) यह नियम दिए गए प्रक्रम में निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा और उसके द्वारा किए गए कार्य में सम्बन्ध दर्शाता है। इस प्रकार बर्फ को निश्चित ताप तक ठण्डा करना सम्भव है और उस निष्कासित ऊर्जा का प्रयोग, जल को गर्म करने के लिए होता है। परन्तु अनुभव दर्शाता है कि ऊष्मा का निम्न ताप से उच्च ताप में स्थानान्तरण ऊर्जा के व्यय के बिना सम्भव नहीं है। हम जानते हैं कि ऊष्मा का प्रवाह उच्च ताप से निम्न ताप की ओर स्वतः होता है।
- (ii) प्रथम नियम के अनुसार, जब अवस्था का विशिष्ट परिवर्तन होता है, तो एक निकाय के लिए ऊर्जा स्थिर रहती है। यह नियम यह नहीं बताता है, कि कोई विशिष्ट परिवर्तन स्वतः होता है या नहीं अर्थात् यह परिवर्तन सम्भव भी है या नहीं।
- (iii) प्रथम नियम यह बताता है कि ऊर्जा का एक रूप का परिवर्तन दूसरे रूप की तुल्यांक मात्रा में हो जाता है, परन्तु यह नियम यह बताने में सक्षम नहीं है कि ऊष्मा ऊर्जा का परिवर्तन पूर्णरूप से तुल्यांक कार्य में तब तक सम्भव नहीं है, जब तक अन्य कोई परिवर्तन न हो।

Q 5. What is the change in internal energy, when an ideal gas expands isothermally?

जब आदर्श गैस समतापी प्रकार से प्रसारित होती है, तो आन्तरिक ऊर्जा में क्या परिवर्तन होता है?

Ans. If we give q joules of heat to the system, then a part of it is used in increasing the internal energy of the system and a part of it is used in doing work (W), so according to first law of thermodynamics,

यदि हम तन्त्र को Q ऊष्मा देते हैं, तो इसका कुछ भाग आन्तरिक ऊर्जा को बढ़ाने में काम आता है तथा शेष भाग कार्य (W) करने में। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार,

$$Q = \Delta E + W$$

For small changes (सूक्ष्म परिवर्तन के लिए) $dQ = dE + dW$... (i)

where $dE =$ exact differential

So, it is related to changes in temperature dT and volume dV through the total different equation.

इसलिए यह कुल समीकरण के माध्यम में तापमान dT व आयतन dV में परिवर्तन से सम्बन्धित है।

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V dV \quad \dots (ii)$$

According to kinetic molecular theory, the internal energy of a given mass of an ideal gas at constant temperature is independent of volume.

गतिज आण्विक सिद्धान्त के अनुसार, स्थिर तापमान पर एक आदर्श गैस को दिया गया द्रव्यमान की आन्तरिक ऊर्जा की मात्रा से स्वतन्त्र है।

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T = 0$$

In the isothermal expansion, T is constant, then $dT = 0$

समतापीय विस्तार में, T स्थिरांक है, तब $dT = 0$

Put these values in Eq. (ii)

समी (ii) में यह मान रखने पर, $dE = 0$

So, the change in internal energy when an ideal gas is expanded isothermally is zero.

इसलिए आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन, जब एक आदर्श गैस प्रसारित की जाती है, तो समतापीय विस्तार शून्य होता है।

Q7. Discuss Joule-Thomson effect.

[2004]

Or Show that in Joule-Thomson effect the enthalpy of the system remains unchanged.

जूल-थॉमसन प्रभाव पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

अथवा दिखाइए कि, जूल-थॉमसन प्रभाव में तन्त्र की एन्थैल्पी अपरिवर्तित रहती है।

Ans. The experimental method used by Joule-Thomson in mathematically deriving a relation between the lowering of temperature and the fall of pressure of a gas on expansion is shown in Fig. 1.1.

A long tube A and B made of a non-conducting material is fitted with a porous plug G , in the middle of two piston 1 and 2. The tube is completely insulated to ensure adiabatic conditions. Suppose one mole of a gas occupies a volume V_1 enclosed between the piston and porous plug G , at a pressure p_1 . It is allowed to pass slowly through the porous plug by moving the piston 1 inwards. It is allowed to expand to volume V_2 at a lower pressure p_2 by moving the piston 2 outward, as indicated in the Fig. 1.1.

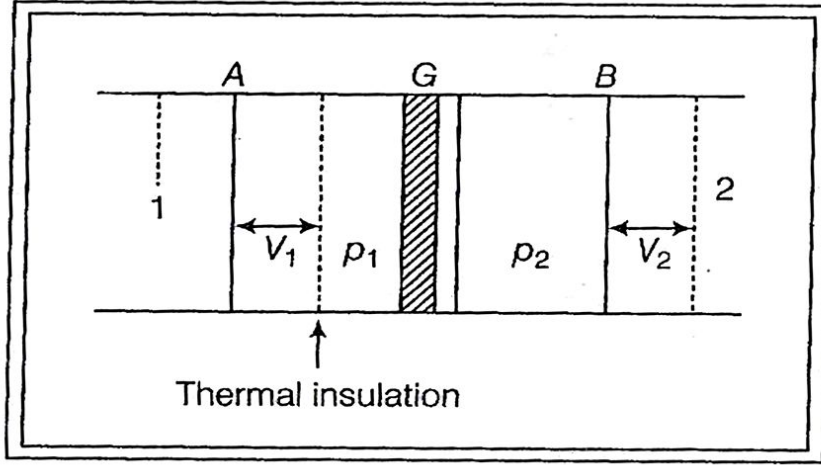


Fig. 1.1

दाब व ताप की कमी में परस्पर गणितीय सम्बन्ध स्थापित करने के लिए जूल तथा थॉमसन ने जिस तकनीक का उपयोग किया, उसे चित्र 1.1 में दर्शाया गया है।

अधातु की एक लम्बी नलिका A और B को लेकर उसके मध्य में एक सछिद्र प्लग G तथा इसके दोनों ओर पिस्टन 1 तथा पिस्टन 2 लगा दिए जाते हैं। नलिका को पूर्णतः असमतापी बना दिया जाता है।

पिस्टन 1 को p_1 दाब लगाकर प्लग G की ओर दबाते हैं, जिससे गैस का V_1 आयतन प्लग में से प्रवाहित होकर प्लग की दूसरी ओर चला जाता है। इसके कारण पिस्टन 2 जिस पर दाब p_2 लगा होता है, वह पीछे हट जाता है तथा प्लग की दूसरी ओर गैस का आयतन V_2 मात्रा में बढ़ जाता है।

External work done on the gas (system) by the piston 1 = $-p_1V_1$

External work done on the gas (system) by the piston 2 = p_2V_2

∴ Net external work done = $-p_1V_1 + p_2V_2 = p_2V_2 - p_1V_1$

As the expansion of the gas has occurred adiabatically, the system is not in a position to absorb heat from the surroundings, the system thus does work at the expense of the internal energy. Therefore, the internal energy of the system falls from say E_1 to E_2

चूँकि गैस का प्रसार असमतापी है, इसलिए तन्त्र परिवेश में से ऊर्जा अवशोषित नहीं कर सकता है। इसके फलस्वरूप तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा कम हो जाती है। माना यह ऊर्जा E_1 से E_2 हो जाती है।

∴ $p_2V_2 - p_1V_1 = E_1 - E_2$, $E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1$

We know that (हम जानते हैं, कि)

$$E + pV = H$$

$$H_2 = H_1$$

$$\Delta H = 0$$

Thus, an adiabatic expansion of a real gas occurs with constant enthalpy instead of with constant energy. So J.T. expansion is an iso-enthalpy process.

अतः वास्तविक गैसों के असमतापी प्रसार में एन्थैल्पी स्थिर रहती है और इस प्रकार के प्रसार अर्थात् जूल-थॉमसन प्रसार को सम-एन्थैल्पी प्रक्रम कहते हैं।

Very Short Answer Type Questions

Q 1/ What is main difference between an open, closed and isolated system? [2013]

खुला, बन्द तथा विलगित तन्त्र के मुख्य अन्तर क्या है?

Ans.

- (i) **Open System** An open system is a system that freely exchange energy and matter with the surroundings. e.g. Compound in a test tube which can exchange heat and matter.
- (ii) **Closed System** It is a system which can exchange only energy with surrounding and not matter with the surrounding. e.g. Compound in a test tube fitted with a cork.
- (iii) **Isolated System** An isolated system does not exchange energy or matter with its surrounding.
 - (i) खुला तन्त्र वह तन्त्र, जिसमें तन्त्र की सीमा से द्रव्य तथा ऊर्जा दोनों का प्रवाह सम्भव है, खुला तन्त्र कहलाता है।
 - (ii) बन्द तन्त्र वह तन्त्र, जिसमें तन्त्र की सीमा से केवल ऊर्जा का प्रवाह सम्भव है और द्रव्य का नहीं, बन्द तन्त्र कहलाता है।
 - (iii) विलगित तन्त्र वह तन्त्र, जिनकी सीमा में न, तो ऊर्जा का प्रवाह हो सकता है और न ही द्रव्य का, विलगित तन्त्र कहलाता है।

Q 2/ Define intensive and extensive properties. Give one example of each. [2016]

विस्तीर्ण तथा गहन गुणों को एक-एक उदाहरण देकर समझाइए।

Ans. Intensive Property It is a property whose value does not depend on the amount of the substance for which it is measured. e.g. Pressure, density, viscosity, surface tension and refractive index.

Extensive Property It is a property which is proportional to the size of the system or to the quantity of matter in the system. e.g. Mass, volume, heat capacity and entropy.

आन्तरिक अथवा विशिष्ट अथवा गहन गुणधर्म वे गुण, जो पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते हैं, मात्रा पर नहीं, आन्तरिक अथवा गहन गुण कहलाते हैं।

उदाहरण ताप, दाब, घनत्व आदि।

बाह्य अथवा मात्रात्मक अथवा विस्तीर्ण गुणधर्म वे गुण, जो पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते हैं, प्रकृति पर नहीं, मात्रात्मक विस्तीर्ण गुण कहलाते हैं।

उदाहरण आयतन, एन्ट्रॉपी, ऊष्माधारिता आदि।

Q 3. The property whose magnitude is independent of amount of the substance is called intensive/extensive colligative. Give correct answer with suitable example. [2010]

वह गुणधर्म, जो किसी पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करता, उसे गहन या विस्तीर्ण या अणुसंख्य गुणधर्म कहते हैं। सही उत्तर उदाहरण सहित दीजिए।

Ans. The property, whose magnitude is independent of amount of the substance is called **intensive property**. e.g. Density, viscosity, temperature, concentration etc. Intensive properties can be used to help indentify a sample, because these characteristics do not depend on the amount of sample, nor do they change according to conditions. So that whatever the value of these properties is for 1 g of a substance that will be also for 10 g, 50 g, 100 g.

वह गुणधर्म, जो किसी पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करता, उसे गहन गुणधर्म कहते हैं। जैसे—घनत्व, श्यानता, ताप, सान्द्रता इत्यादि। गहन गुण के एक नमूना की पहचान में सहायता करता है, क्योंकि इसकी विशेषताएँ नमूने की मात्रा पर निर्भर नहीं करती हैं, और ना ही वे अवस्थाओं के अनुसार बदलती हैं, अतः इन गुणों का जो मान किसी पदार्थ के 1g के लिए होगा, वही मान 10 ग्राम, 50 ग्राम, 100 ग्राम के लिए भी होगा।

Q 4. Define the heat capacity.

ऊष्माधारिता को परिभाषित कीजिए।

Ans. Heat Capacity The quantity of heat required to raise the temperature of the system from a lower to higher temperature divided by the temperature difference is called heat capacity. The heat capacity of a system between two temperatures T_1 and T_2 is given by

ऊष्माधारिता किसी तन्त्र का ताप न्यूनमान से उच्चमान करने में जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है, उसे तापान्तर से भाग देने पर प्राप्त मान को ऊष्माधारिता कहते हैं। दो तापों T_1, T_2 के बीच तन्त्र की ऊष्माधारिता को निम्न प्रकार व्यक्त किया जाता है

$$C(T_2, T_1) = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

where, C = Heat capacity

Q 5. Maximum/minimum work is obtained, when gas expands against. Which one is correct? Justify your answer. [2010]

जब गैस निर्वात में प्रसारित होती है, तो कार्य अधिकतम/न्यूनतम प्राप्त होता है। सही उत्तर दीजिए तथा उत्तर का स्पष्टीकरण भी दीजिए।

Ans. Minimum work is obtained, when gas expands against vacuum. If gas expands into vacuum, then external pressure,

जब गैस निर्वात में प्रसारित होती है, तो कार्य न्यूनतम प्राप्त होता है।

यदि गैस निर्वात में प्रसारित होती है, तो बाह्य दाब,

$$p = 0$$

$$W = pdV = 0 \times dV = 0$$

Q 6. Why is $\Delta E = 0$, for an isothermal expansion of a ideal gas?
 एक आदर्श गैस के समतापी प्रसार के लिए $\Delta E = 0$ क्यों है?

Ans. According to first law of thermodynamics,
 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार,

$$Q = \Delta E + W$$

When (जब) $\Delta E = 0 \therefore Q = W$

It is because, the work done by the gas is exactly equal to heat absorbed.
 क्योंकि, गैस द्वारा किया गया कार्य अवशोषित ऊष्मा के बराबर है।

Numerical Problems

Q 1. Calculate the work done in calories, when 5 g molecules of a perfect gas are compressed reversibly and isothermally from a pressure of 1.5 atm to 15 atm at 27°C.

जब 27°C पर 5 ग्राम मोल आदर्श गैस का उत्क्रमणीय तथा समतापी सम्पीडन 1.5 वायुमण्डल से 15 वायुमण्डल पर किया जाये, तो किये गये कार्य (कैलोरी में) की गणना कीजिए।

Sol. $W = 2.303 nRT \log \frac{p_1}{p_2} = 2.303 \times 5 \times 2 \times 300 \times \frac{1.5}{15}$
 $= 6909.0 \text{ calories (कैलोरी)}$

Q 2. To what pressure must a given volume of nitrogen originally at 100°C and 1 atm pressure be adiabatically compressed in order to raise its temperature to 400°C?
 (C_p / C_v for nitrogen = 1.4)

N_2 के एक दिए आयतन को जो 100°C व 1 वायुमण्डल दाब पर असमतापी प्रक्रम में सम्पीडन द्वारा कितना दाब किया जाये, कि उसका ताप बढ़कर 400°C हो जाये? (N_2 के लिए $\gamma = 1.4$)

Sol. $p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$ or $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^\gamma$

$(1-\gamma) \cdot (\log p_2 - \log p_1) = \gamma (\log T_1 - \log T_2)$

Here, यहाँ $p_1 = 1, T_1 = 373, T_2 = 673, \gamma = 1.4, p_2 = ?$

$(1-1.4) (\log p_2 - \log 1) = 1.4 (\log 373 - \log 673)$

$\log p_2 = \frac{1.4}{0.4} (\log 673 - \log 373) = 3.5 (2.8280 - 2.517) = 0.89705$

$p_2 = \text{antilog } 0.89705 = 7.889 \text{ atm}$

Q 3. 10 litre of neon is kept at 0°C and 10 atm pressure. It is isothermally and reversibly expanded to 1 atm pressure. Calculate the total work done.

10 ली एक परमाणु आदर्श गैस 0°C ताप पर 10 वायुमण्डल दाब पर है। समतापी उत्क्रमणीय प्रसार में इसका दाब 1 वायुमण्डल हो जाता है। अन्तिम आयतन लीटर में और कार्य जूल में परिकलित कीजिए।

Sol. For an isothermal expansion

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= p_2 V_2 \\ \Rightarrow 10 \times 10 &= 1 \times V_2 \\ V_2 &= 100 \text{ L} \end{aligned}$$

At NTP 22.4 litre Ne = 1 mol H_2

$$\text{At NTP 100 litre Ne} = \frac{100}{22.4} \text{ mol H}_2 \quad n = \frac{100}{22.4}$$

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{100}{22.4} \times 8.314 \times 273 \times 2.303 \log \frac{100}{10} \\ &= \frac{100}{22.4} \times 8.314 \times 273 \times 2.303 \times 1 \\ &= 2.33 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

Q 4. Two moles of hydrogen are expanded isothermally and reversibly from a pressure of 3 atm to pressure of 1 atm at 50°C . Calculate the value of ΔE , Q and W for this process.

50°C ताप पर 2 मोल हाइड्रोजन को 3 वायुमण्डल दाब से 1 वायुमण्डल दाब के लिए समतापी और उत्क्रमणीय प्रक्रम द्वारा प्रसारित किया गया। इस प्रक्रम के लिए ΔE , q और W के मान की गणना कीजिए।

Sol. $T_1 = T_2 = 50^\circ\text{C} = 50 + 273 = 323^\circ\text{K}$

$$n = 2 \text{ mol,}$$

$$p_1 = 3 \text{ atm, } p_2 = 1 \text{ atm}$$

For isothermal reversible process,

$$\Delta E = 0$$

$$\begin{aligned} W = Q &\Rightarrow W = 2.303 nRT \log \frac{p_1}{p_2} \\ &= 2.303 \times 2 \times 8.314 \times 323 \log \frac{3}{1} \\ &= 12369.05 \times 0.4771 \\ &= 5901 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Q 5. Calculate the maximum work obtained when 2 moles of nitrogen were expanded isothermally and reversibly from 10 liters to 20 litres at 25°C.

25°C ताप पर 2 मोल नाइट्रोजन के 10 लीटर को 20 लीटर तक समतापीय उत्क्रमणीय प्रसारित करने में अधिकतम कार्य की गणना कीजिए।

Sol. $n = 2$ mol, $V_1 = 10$ litres,
 $V_2 = 20$ litres,
 $T = 25^\circ \text{C} + 273$
 $= 298 \text{ K}$
 $R = 8.314 \text{ J}$

We know, $W = -nRT \log \frac{V_2}{V_1}$

$$W = -2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -2.303 \times 2 \times 8.314 \times 298 \log_{10} \frac{20}{10}$$

$$W = -2.303 \times 2 \times 8.314 \times 298 \log_{10} 2$$

$$W = -2.303 \times 2 \times 8.314 \times 298 \times 0.3010$$

$$W = -3434.92 \text{ J}$$