Sem-V - PHYSICAL CHEMISTRY   Dr. Dipti Dodiya
PAPER-303

UNIT-1 :- "Thermodynamics"
(ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર)

→ Syllabus :-

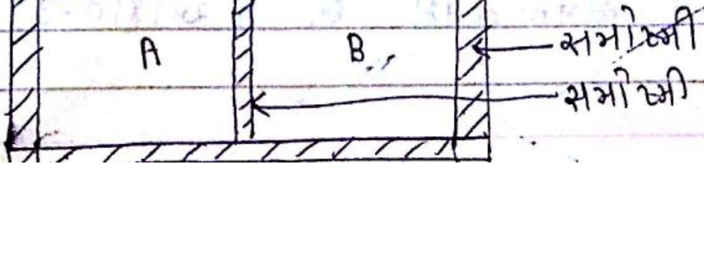
- Zeroth law of Thermodynamics, Clausius- Clapeyron equation, Trouton's rule, Craft's equation, Van't Hoff's isotherm and isochore equations
- થર્મોડાયનેમિક્સનો શૂન્ય નિયમ, ક્લોશિયસ-ક્લેપેરોન સમીકરણ, ટ્રાઉટનનો નિયમ, ક્રાફ્ટનું સમીકરણ, વાન્ટ-હોફના સમતાપી અને સમકદ (આઇસોકોર) સમીકરણો.

Q.1 થર્મોડાયનેમિક્સ (ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર) નો શૂન્ય નિયમ સમજાવો.

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

→ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્ય નિયમ નીચે મુજબ સમજી શકાય.

- ધારો કે A અને B પ્રણાલીને સમોષ્મી પડદા દ્વારા અલગ રાખવામાં આવેલ છે. પરંતુ A અને B અલગ-અલગ રીતે એક ત્રીજી પ્રણાલી C સાથે સંવાહક પડદા દ્વારા ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે અને આ સમગ્ર ગોઠવણી સમોષ્મી દિવાલ વડે ઘેરાયેલી છે. જે આકૃતિમાં દર્શાવેલ છે.

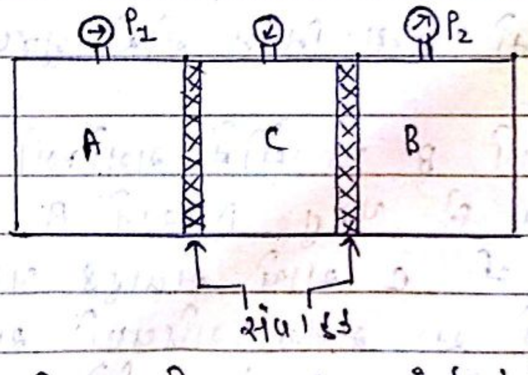


[આકૃતિ-1]

→ ઉપરના પ્રયોગની ગોઠવણીમાં બંને પ્રણાલીઓ A અને B પ્રણાલી C સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં આવે છે (એટલે કે પ્રણાલીઓના ઉષ્ણતામાન સમાન બને છે.)

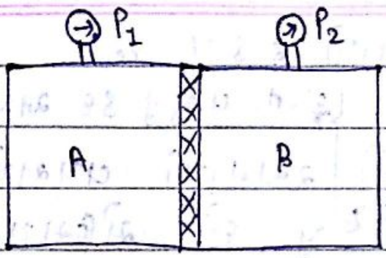
→ ત્યારબાદ જો A અને B પ્રણાલીને અલગ પાડતી સમોષ્મી દિવાલને ખસેડીને તેના સ્થાને સંવાહક દીવાલ મૂકવામાં આવે તો પણ ઉષ્ણતામાનમાં કશો ફેરફાર થતો નથી. આમ, A અને B પણ એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં છે.

⇒ બીજા એક પ્રયોગમાં ત્રણ પ્રણાલીઓ A, B અને C ને નીચેની આકૃતિ-2 પ્રમાણે ગોઠવવામાં આવે છે. જેમાં A અને C એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે તેવી જ રીતે C અને B એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સંપર્કમાં છે. આ પ્રણાલીઓનું થોડા સમય બાદ અવલોકન કરતાં પ્રણાલી A, C ની સાથે અને પ્રણાલી C, B ની સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં આવશે.



[આકૃતિ-2]

→ હવે જો A અને B ને C ના સંપર્કમાંથી દૂર કરીને A તથા B ને એકબીજાના સીધા ઉષ્મીય સંપર્કમાં મૂકવામાં આવે તો પણ તેમની ~~ઉષ્ણતામાનમાં~~ સ્થિતિમાં કોઈપણ ફેરફાર થશે નહિ. તેથી A અને B એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં છે. [આકૃતિ-3]



[આકૃતિ-3]

→ આમ, ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય નિયમ પરથી "ઉષ્ણતામાન"ની વ્યાખ્યા નીચે મુજબ આપી શકાય.

"પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન એ એક એવો ગુણધર્મ છે કે જે આપેલી પ્રણાલી અન્ય પ્રણાલીઓ સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં છે કે નહિ તે નક્કી કરે છે."

આમ,

(1) એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સમતોલનમાં રહેલી પ્રણાલીઓ સરખું ઉષ્ણતામાન ધરાવે છે.

(2) એકબીજા સાથે ઉષ્મીય સમતોલન ન ધરાવતી પ્રણાલીઓનાં ઉષ્ણતામાન જુદાં-જુદાં હોય છે.

Q.2 ઉષ્મામિતિય સમીકરણની ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય નિયમના આધારે તારવણી કરો.

→ શૂન્ય નિયમ કોઈપણ પ્રણાલીના ઉષ્ણતામાનને માપવાની રીત સૂચવે છે કારણ કે ઉષ્મીય સમતોલનના સિદ્ધાંતનો ઉપયોગ કરીને ઉષ્ણતામાન માપવાના સાધન-થર્મોમીટર-ની રચના કરી શકાય.

→ ઉષ્ણતામાપક સાધનને જે પદાર્થ/પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન માપવું હોય તેના સંપર્કમાં મૂકવામાં આવતાં ઉષ્ણતામાપક અને પદાર્થ/પ્રણાલી એકબીજાના ~~સંપર્કમાં~~ ~~આવે~~ ઉષ્મીય સમતોલનમાં આવે છે અને તેવી પદાર્થનું ઉષ્ણતામાન ઉષ્ણતામાપક

(થર્મોમીટર) વડે માપી શકાય છે.

(દા.ત. પાણીનું ઠાર અથવા પાણીની ઉકાળ)

→ ધારો કે થર્મોમીટરની રચનામાં વપરાયેલ પદાર્થનો ઉષ્મામિતિય ગુણધર્મ y છે. સેલ્સિયસ (સેલ્સિયસ) ના સ્કેલ મુજબ બરફના બિંદુએ તે ગુણધર્મની કિંમત y_0 છે અને પાણીના બાષ્પબિંદુએ ગુણધર્મની કિંમત y_{100} છે. જો આ બે બિંદુઓ વચ્ચે 100 અંશ ના કાપા અથવા અંતર હોય તો.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{y_{100} - y_0}{100 - 0}$$

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

સમીકરણની જમણી તરફની રકમ એક અચળાંક છે. બંને તરફની કિંમતોને dt વડે ગુણી સંકલન કરવામાં આવે તો

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

$$y = \frac{y_{100} - y_0}{100} t + c \qquad \text{— (1)}$$

જ્યાં c સંકલન અચળાંક છે.

જો $t = 0$ હોય તો $y = y_0$ થશે.

$$\therefore y_0 = \left[\frac{y_{100} - y_0}{100}\right] \times 0 + c$$

$$\therefore y_0 = c \quad , \quad \therefore c = y_0$$

"Thermodynamics" Dr. Dipti Dodiya

સમી. (1) માં $c = y_0$ મૂકતાં

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

$$\therefore t = \frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \times 100 \quad \text{—— (2)}$$

સમીકરણ (2) એ ઉષ્મામિતીય સમીકરણ છે.

Q-3 ક્લોશિયસ-ક્લેપેયરોન સમીકરણ તારવો.

અથવા

ક્લેપિરોન સમીકરણ તારવો.

→ ધારો કે T તાપમાને અને P દબાણે એક શુદ્ધ પદાર્થની બે ફેઇઝ (અવસ્થા) A અને B એકબીજા સાથે સમતોલનમાં છે. અહીં બે ફેઇઝ A અને B એ ઘન અને પ્રવાહી અથવા પ્રવાહી અને બાષ્પ હોઈ શકે.

$$\text{ફેઇઝ } A \rightleftharpoons \text{ફેઇઝ } B$$

→ આવી પ્રણાલીને થોડી ગરમી આપીને અથવા તેમાંથી ગરમી ધીમે-ધીમે ખેંચી લઈને એક ફેઇઝનું બીજી ફેઇઝમાં પ્રતિવર્તી રૂપાંતર કરી શકાય. આ દરમિયાન પ્રણાલી સમતોલનમાં રહેતી હોય છે. જો A અને B ફેઇઝની પ્રતિમોલ ગીબ્ઝ મુક્ત શક્તિ અનુક્રમે G_A અને G_B હોય તો સમતોલન ઉષ્ણતામાન અને દબાણે,

$$G_A = G_B \quad \text{—— (1)}$$

Scanned by CamScanner

→ જો ઉષ્ણતામાનમાં (dT) જેટલો ફેરફાર કરવામાં આવે ત્યારે પ્રણાલીનું ઉષ્ણતામાન T + dT અને દબાણ P + dP થશે. તથા ફેઝ A ની મુક્ત શક્તિ $G_A + dG_A$ થશે. ફેઝ B ની મુક્ત શક્તિ $G_B + dG_B$ થશે. અહીં નવા ઉષ્ણતામાને અને દબાણે પણ પ્રણાલી સમતોલનમાં હોવાથી,

$$\Delta G = (G_B + dG_B) - (G_A + dG_A) = 0$$

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

સમી. (1) અને (2) પરથી

$$dG_A = dG_B \quad —(3)$$

હવે, કદના ફેરફારના કાર્ય માટે મુક્તશક્તિમાં થતા અતિઅલ્પ ફેરફાર માટે સમીકરણ

$$dG = VdP - SdT$$

આથી ફેઝ A અને B માટે,

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

જ્યાં V_A અને V_B જે તે ફેઝના ગ્રામઅણુંકદ અને S_A તથા S_B મોલર એન્ટ્રોપી છે.

સમી. (3) મુજબ: $dG_A = dG_B$

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

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

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \text{— (4)}$$

જ્યાં $(S_B - S_A)$ એ ફેઝના રૂપાંતર દરમિયાન જોવા મળતાં એન્ટ્રોપીનો ફેરફાર છે. જો ઉષ્ણતામાન વધવાથી ફેઝ A નું ~~ફેઝમાં~~ ફેઝ B માં રૂપાંતર થાય તો બીજા નિયમ મુજબ

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{L}{T} \qquad \text{— (5)}$$

સમી. (5) ની કિંમત સમી. (4) માં મૂકતાં,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_B - V_A)} \qquad \text{— (6)}$$

~~સમી.~~ ~~(5)~~ નિયત દબાણે અને ઉષ્ણતામાને પદાર્થ દ્વારા શોષાતી ગરમી એન્થાલ્પીના ફેરફાર ΔH જેટલી હોવાથી,

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_B - V_A)}} \qquad \text{— (7)}$$

સમી. (6) અને (7) "ક્લેપિરોન (ક્લેપેયરોન) સમી." તરીકે ઓળખાય છે.

→ જો પ્રવાહી અને બાષ્પ એવી બે ફેઝવાળી પ્રણાલીનો અભ્યાસ કરીએ તો બાષ્પ આદર્શ વાયુની જેમ વર્તે છે તેવી ધારણા કરીને ક્લોસિયસે ક્લેપેયરોન સમી. માં નીચે મુજબ સુધારો કર્યો. ક્રાંતિતાપમાનથી નજીકનું તાપમાન ન હોય ત્યારે બાષ્પનો કદની સરખામણીમાં પ્રવાહીનું કદ અવગણી શકાય છે. તેથી ક્લેપેયરોન સમી. નીચે મુજબ થશે.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T \cdot V_g} \qquad \text{— (8)}$$

જ્યાં L_v = બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા

V_g = બાષ્પ ફેઈઝનું મોલર કદ

બાષ્પ આદર્શ વાયુની જેમ વર્તે તો,

$$PV_g = RT$$

$$\therefore V_g = \frac{RT}{P} \qquad \text{— (9)}$$

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

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

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

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

$\frac{dP}{P} = d \ln P$ મૂકતાં,

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_v}{RT^2}} \qquad \text{— (10)}$$

સમી. (10) ને "ક્લેપેયરોન-ક્લોસિયસ સમીકરણ" કહે છે.

સમી. (10) નું P_1 થી P_2 અને T_1 થી T_2 ની મર્યાદામાં સંકલન કરતાં,

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

$$\therefore \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{— (11)}$$

$$\therefore \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right] \quad \text{— (12)}$$

સમીકરણ (11) અને (12) એ ક્લોસિયસ-ક્લેપેરોન સમીકરણનું સંકલિત સ્વરૂપ છે.

Q.4 ટ્રોટન (ટ્રાઉટન) નો નિયમ સમજાવો.

→ ડેસ્પ્રેટ્ઝ અને વાસ્સીએ દર્શાવ્યું કે જુદા-જુદા પદાર્થો માટે સરખા દબાણે તેમના ઉત્કલનબિંદુ જેટલા તાપમાને $\frac{L_v}{V_g - V_l}$ ગુણોત્તર એકસરખો હોય છે. જો V_g ની સરખામણીમાં V_l ની કિંમત અવગણવામાં આવે અને બાષ્પ આદર્શ વાયુ તરીકે વર્તે તો,

$$V_g = \frac{RT_b}{P}$$

$$\therefore \frac{L_v}{V_g} = \frac{L_v}{RT_b/P} \approx \text{અચળાંક}$$

$$\therefore \frac{L_v}{T_b} = \text{અચળાંક} \times \frac{R}{P} \approx \text{અચળાંક}$$

→ ટ્રોટને જણાવ્યું કે ઘણાખરાં પ્રવાહીઓ માટે બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા અને 1 વાતા. દબાણે પ્રવાહીના ઉત્કલનબિંદુનો ગુણોત્તર ચોક્કસ કિંમત 21 [illegible]

છે. આ અચળાંકને ટ્રોટનનો સહગુણાંક કહે છે.

$$\therefore \frac{L_v}{T_b} = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ કેલરી/મોલ/અંશ} \quad \text{— (1)}$$

પરંતુ $\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S_{vap}$

$$\therefore \Delta S_{vap} = 21 \text{ કેલરી/મોલ-અંશ} \quad \text{— (2)}$$

આમ, "સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુએ બધાં જ પ્રવાહીઓ બાષ્પીભવનની સરખી એન્ટ્રોપી ધરાવે છે." સમી. (1) અને (2) ટ્રોટનના નિયમના સમીકરણો તરીકે ઓળખાય છે.

$$\therefore L_v \text{ અથવા } \Delta H_v = 21\ T_b$$

આમ, ટ્રોટનનો નિયમ ઉત્કલનબિંદુ પરથી બાષ્પીભવનની મોલર ગુપ્ત ઉષ્મા શોધવા માટે ઉપયોગી છે.

[નોંધ :- 2 Mark માટે ઉપરના સમી. તારવવા અને નિયમનું વિધાન લખવું]

→ ટ્રોટનનો નિયમ 100 ની આસપાસના અણુભાર ધરાવતા બિનસંયોજન ~~પદાર્થો~~ પ્રવાહીઓ માટે સાચો ઠરે છે.

→ 150° K કરતાં નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવતા પદાર્થો માટે L_v/T_b ગુણોત્તર 21 કરતાં હોય છે.

→ પાણી, આલ્કોહોલ, એમાઇન જેવા સંયોજન પ્રવાહીઓ

માટે L_v/T_b નો ગુણોત્તર 21 કરતાં ઓછો હોય છે કારણ કે આવા પ્રવાહીઓમાં ~~આવ્ય~~ હાઇડ્રોજન બંધ આવેલા હોય છે જે બંધોને તોડવા વધારાની શક્તિ આપવી પડે છે. આમ, સંલગ્ન પ્રવાહીઓની બાષ્પીભવનની મોલર ગુપ્ત ઉષ્મા પ્રમાણમાં વધુ હોય છે.

— — x — —

★ વિધાન :- "ઘણાખરાં સામાન્ય પ્રવાહીઓ માટે બાષ્પીભવનની મોલર એન્ટ્રોપી (ΔS) અચળ હોય છે અને તેની કિંમત 21 કેલરી/મોલ અંશ (88 જૂલ/મોલ અંશ) જેટલી હોય છે" (તેમનાં ઉત્કલનબિંદુ જેટલાં તાપમાને)

અથવા

"સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુઓએ બધાં પ્રવાહીઓ સમાન બાષ્પીભવનની મોલર એન્ટ્રોપી ધરાવે છે."

અથવા

"ઘણાખરાં પ્રવાહીઓ માટે બાષ્પીભવનની ગુપ્ત ઉષ્મા (L_v) અને 1 વાતા. દબાણે ઉત્કલનબિંદુ (T_b) નો ગુણોત્તર ચોક્કસ કિંમત 21 ધરાવે છે."

Q.5 ક્રાફ્ટ્સનું સમીકરણ તારવો.

→ પ્રવાહીઓનાં ઉત્કલનબિંદુઓ સામાન્ય રીતે 1 વાતા. ના દબાણે નોંધાય છે. પરંતુ લેબોરેટરીના પ્રાયોગિક સંજોગોમાં આ દબાણ પ્રાપ્ત થતું નથી.

→ સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુઓને પ્રમાણભૂત દબાણના ઉત્કલનબિંદુમાં ફેરવવા માટે ક્રાફ્ટ્સે નીચે મુજબ સમીકરણ ~~તારવ્યું~~ આપ્યું.

$$\Delta t = c \cdot T_b \cdot \Delta P$$

→ આ સમી. નીચે મુજબ તારવી શકાય.
ક્લોસિયસ - ક્લેપેરોન સમીકરણ મુજબ,

$$\frac{dP}{dt} = \cancel{\frac{L_v \cdot P}{T_b \cdot RT_b^2}} \quad \text{---}\cancel{(1)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v \cdot P}{RT^2} \quad \text{---(1)}$$

હવે જો 760 મિમી દબાણમાંથી દબાણમાં ΔP જેટલો ફેરફાર થતા સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુમાં T_b માં થતો ફેરફાર $\Delta t\ ^\circ C$ હોય તો સમી. (1) નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{L_v \cdot P}{T_b \cdot RT_b}$$

ટ્રોટનના નિયમ મુજબ, $\frac{L_v}{T_b} = 21$ કેલરી/મોલ અંશ

$$\therefore \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{21 \cdot P}{RT_b}$$

હવે જો $R = 2$ કેલરી અને $P = 760$ મિમી લેવામાં આવે તો,

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

or

$$\frac{\Delta t}{\Delta P} = \cancel{\frac{21 \times 760}{2}} \; \frac{2 \times T_b}{21 \times 760}$$

$$\therefore \frac{\Delta t}{\Delta P} = 0.00012 \cdot T_b$$

$$\therefore \Delta t = 0.00012 \cdot T_b \cdot \Delta P \qquad \text{— (2)}$$

$$\therefore \Delta t = c\, T_b \cdot \Delta P \qquad \text{— (3)}$$

સમી. (2) અને (3) એ ટ્રાઉટન ના સમીકરણ છે.

→ ઘણાખરાં પ્રવાહીઓ માટે c નું મૂલ્ય 0.00012 હોય છે. સંયોજન પ્રવાહીઓ માટે C = 0.00010 અને નીચા ઉત્કલનબિંદુ વાળા પ્રવાહીઓ માટે c ની કિંમત 0.00014 જેટલી હોય છે.

Q.6 વાન્ટહોફ સમતાપી (આઇસોથર્મ) સમજાવો.

→ પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા સમતોલનમાં હોય ત્યારે મુક્ત શક્તિનો ફેરફાર ($\Delta G = 0$) હોય છે. પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયામાં થોડો ફેરફાર થાય તો પણ સમતોલન જળવાઇ રહેતું હોવાથી $\Delta G = 0$ હોય છે.

→ પરંતુ જો સમતોલનમાં રહેલી પ્રક્રિયાના કોઇપણ ઘટકના પ્રમાણમાં જો મોટો ફેરફાર કરવામાં આવે તો મુક્ત શક્તિમાં ચોક્કસ ફેરફાર થાય છે.

→ ધારો કે ~~એક~~ વાયુમય ઘટકો માટે એક પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા નીચે મુજબ છે.

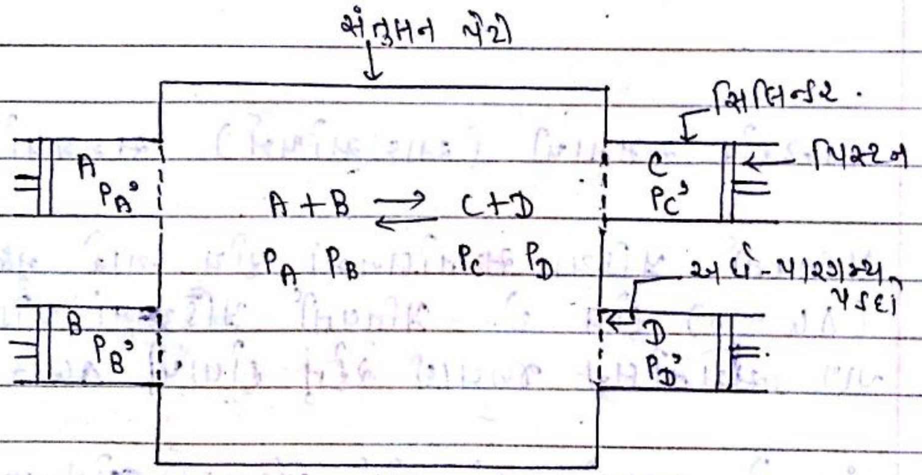
$$A + B \rightleftarrows C + D$$

ધારો કે

→ આ પ્રક્રિયાના સમતોલન મિશ્રણને T તાપમાને એક "સંતુલન પેટી" માં મૂકવામાં આવે છે. જ્યાં આ વાયુઓ સમતોલન સ્થિતિમાં છે.

→ આ સ્થિતિમાં પેટીમાંના વાયુઓના ~~દબાણ~~ A, B, C અને D ના દબાણો અનુક્રમે P_A, P_B, P_C અને P_D છે. આ પેટી સાથે આકૃતિમાં બતાવ્યા મુજબ ચાર અર્ધપારગમ્ય પડદા વડે ચાર વજનરહિત અને ઘર્ષણરહિત પિસ્ટનવાળા સીલીન્ડર જોડેલ છે.

→ આ ચાર સીલીન્ડરમાં ચાર વાયુઓ A, B, C અને D ભરેલ છે અને સીલીન્ડરમાં વાયુઓના દબાણ અનુક્રમે P_A', P_B', P_C' અને P_D' છે.



→ હવે નીચે મુજબના ફેરફાર કરવામાં આવે છે !

(I) પિસ્ટનની મદદથી સમતાપી પ્રતિવર્તી ફેરફાર કરી A અને B ને તેમના મૂળ દબાણ P_A' અને P_B' માંથી અનુક્રમે P_A અને P_B દબાણે લાવવામાં આવે છે.

∴ વાયુ A દ્વારા થતું કાર્ય $W_A = RT \ln \frac{P_A'}{P_A}$ —(1)

Scanned by CamScanner

તે જ રીતે, વાયુ B દ્વારા થતું કાર્ય W_B = $RT \ln \frac{P_B'}{P_B}$ — (2)

(2) હવે 1 ~~ગ્રામ~~ મોલ A અને 1 મોલ B વાયુઓને તેમના અર્ધપારગમ્ય પડદા વડે "સંતુલન પેટી" માં ઉમેરવામાં આવે છે. પેટીમાં પહેલેથી જ પ્રક્રિયકો અને નીપજોનું સંતુલન મિશ્રણ રહેલું હોય છે. હવે, A અને B વાયુઓના પેટીમાંના આંશિક દબાણ તથા ઉમેરવામાં આવેલા 1 મોલ A અને B વાયુઓના દબાણ સરખા હોવાથી કોઈ કાર્ય થશે નહિ.

હવે,

→ A અને B વચ્ચે પ્રક્રિયા થઈને 1 મોલ C અને D નીપજોનું નિર્માણ થશે.

(3) હવે, 1 મોલ C અને 1 મોલ D ને સમતોલન પેટીમાંથી તેમના અર્ધપારગમ્ય પડદા દ્વારા પેટીમાંથી બહાર કાઢી લેવામાં આવે છે. આ ક્રિયામાં કોઈપણ કાર્ય થતું નથી કારણ કે C અને D વાયુઓ સમતોલન દબાણોએ (P_C અને P_D દબાણોએ) બહાર આવે છે.

(4) હવે C અને D ના દબાણોને સમતોલન દબાણો P_C અને P_D માંથી અનુક્રમે P_C' અને P_D' દબાણોએ લાવવામાં આવે છે.

આ માટે,

વાયુ C દ્વારા થતું કાર્ય W_C = $\frac{P_C}{P_C'}$ — (3)

વાયુ D દ્વારા થતું કાર્ય W_D = $\frac{P_D}{P_D'}$ — (4)

હવે, T તાપમાને A અને B ને પ્રક્રિયા દ્વારા C અને D માં ફેરવવાથી થતું ચોખ્ખું કાર્ય એ બધા કાર્યોના સરવાળા બરાબર છે. તથા આ ચોખ્ખું કાર્ય મુક્ત શક્તિના ફેરફાર જેટલું થશે.

$$\therefore W = -\Delta G$$
$$= W_A + W_B + W_C + W_D$$
$$= RT \ln \frac{P_A'}{P_A} + RT \ln \frac{P_B'}{P_B} + RT \ln \frac{P_C}{P_C'} + RT \ln \frac{P_D}{P_D'}$$
$$= RT \ln \frac{P_A' . P_B'}{P_A . P_B} + RT \ln \frac{P_C . P_D}{P_C' . P_D'}$$
$$= RT \ln \frac{P_C P_D}{P_A . P_B} - RT \ln \frac{P_C' . P_D'}{P_A' . P_B'}$$
$$= RT \ln K_P - RT \ln \frac{P_C' . P_D'}{P_A' . P_B'} \quad \text{— (4)}$$

~~જો પ્રક્રિયક ૧ વાતા. દબાણે શરૂ થઇ હોય~~
જો પ્રક્રિયા માટે પ્રક્રિયકો તથા નીપજોનું દબાણ 1 વાતા. હોય તો

$$-\Delta G = RT \ln K_P - RT \ln 1$$
$$\therefore -\Delta G = RT \ln K_P \quad \text{— (5)}$$

જો સામાન્ય પ્રક્રિયા માટેનું સમી. નીચે મુજબ હોય ~~તો~~
~~સમી (4) નીચે~~

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D$$

તો સમી. (4) નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$-\Delta G = RT \ln K_P - RT \ln \frac{(P_C')^{n_3} . (P_D')^{n_4}}{(P_A')^{n_1} . (P_B')^{n_2}} \quad \text{— (6)}$$

$$= RT \ln K_P - RT \Delta \nu \ln P \quad \text{— (7)}$$

→ સમી. (6) અને (7) વાન્ટહોફ પ્રક્રિયા સમતાપી તરીકે ઓળખાય છે.

Q.7 વાન્ટહોફ આઇસોકોર સમી. તારવો.

→ વાન્ટ-હોફ સમીકરણ પ્રમાણે,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad —(1)$$

જ્યાં K = સમતોલન અચળાંક

વાયુઓ આદર્શ વર્તણૂક ધરાવતા હોય તો સમી. (1) નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \qquad —(2)$$

સમી. (2) નું અચળ દબાણે T ને અનુલક્ષીને વિકલન કરતાં,

$$\left[\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right]_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \qquad —(3)$$

સમી. (3) ની પ્રત્યેક રકમને T વડે ગુણવાથી

$$T\left[\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right]_p = -RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

પરંતુ સમી. (2) મુજબ $-RT \ln K_p = \Delta G^\circ$ હોવાથી,

$$T\left[\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right]_p = \Delta G^\circ - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} \qquad —(4)$$

→ પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા બધા પદાર્થો પ્રમાણભૂત અવસ્થામાં હોય તેવી પ્રક્રિયા માટે ગીબ્સ-હેલ્મહોલ્ટ્ઝ સમી. નીચે મુજબ થશે.

$$T\left[\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right]_p = \Delta G^\circ - \Delta H^\circ \qquad —(5)$$

સમી. (4) અને (5) સરખાવતાં,

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\boxed{\therefore \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT}} \quad \text{—(6)}$$

સમી. (6) વાન્ટ હોફ આઇસોકોર સમીકરણ છે.

→ સામાન્ય સ્થિતિમાં ΔH° ના બદલે ΔH મૂકતાં,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT}$$

→ જો T_1° K તાપમાને સંતુલન અચળાંક K_{p_1} અને T_2° K તાપમાને સંતુલન અચળાંક K_{p_2} હોય તો આ મર્યાદામાં ઉપરના સમી. નું સંકલન કરતાં,

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2}\, dT = \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p$$

$$\therefore \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] = \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$$

$$\therefore \log \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{2.303 R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{—(8)}$$

સમી. (8) ને સંકલિત વાન્ટ-હોફ આઇસોકોરનું સમીકરણ કહે છે.