* Introduction And Basic Concepts *

Scope and Limitations of Thermodynamics :-

ऊष्मागतिकी भौतिक विज्ञान की वह शाखा है जिसके अंतर्गत ऊष्मीय कार्य एवं इनके पारस्परिक रूपान्तरण का अध्ययन किया जाता है।

The science of thermodynamics deals with energy and its transformation. It tells us about the direction in which changes take place in nature. Thermodynamics applied to a wide variaty of problems covering both physical and biological science.

The field of chemical engineering is commonly divided into two part -

a:- **Unit Operation:-** It involves only physical transformation such as gas absorption, distillation (आसवन) heat transfer and filtration.

b:- **Unit process:-** It consists (बना होना) of the combination of the physical change with chemical process such as oxidation, nitrogen and catalysis.

Scanned by CamScanner

Eg:- In the blast furnaces, iron is produced by reduction of iron oxide by carbon monoxide.

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Thermodyanamic System :-

In thermodyanamic, a subtance or group of substances in which we have special interest is called a system. [ऊष्मागतिकी में, पदार्थ या पदार्थों के समूहों को विशेष तौर के अंतर्गत अध्ययन, प्रणाली कहलाता है।]

Eg:- A reaction vessel, a destillation column, a heat engine.

There are mainly three tipes of system -

(i) Open System :- System can exchange both energy and matter with their environment is called Open system. यदि निकाय द्वारा परिवेश से द्रव्य, ऊर्जा का आदान प्रदान हो तो उसे विवृत्त निकाय कहते हैं।

Ex:- We eat to acquire(प्राप्त करना) energy., Sun Radiation.

Scanned by CamScanner

(ii) Closed System :-

It system can exchange energy with the surroundings but cannot transfer matter across the boundaries is called closed system. (यदि निकाय द्वारा ऊर्जा का आदान - प्रदान हो, परन्तु द्रव्य का स्थानान्तरण न हो, संवृत्त निकाय कहलाता है।

(iii) Isolated System :- It system cannot exchange both Energy and matter with their surrounding / environment is called Isolated System.

(यदि निकाय द्वारा परिवेश से द्रव्य, ऊर्जा का आदान-प्रदान न हो तो उसे Isolated निकाय कहते है।]

Scanned by CamScanner

Adiabatic System:- यदि कोई निकाय अपने परिवेश से किसी भी प्रकार से प्रभावित न हो तो उसे Adiabatic System कहते हैं।

Properties of System :-

i) **Intensive Properties:-**

The intensive properties do not depends on the quality of matter specified in the system but depend on the nature of matter. An intensive is free of the size of the system. वह गुण जो किसी System में उपस्थित Mass की मात्रा तथा परिमाण पर निर्भर नहीं करता परन्तु Nature पर निर्भर करती है, Intensive गुण कहलाती है। यह निकाय की आकार से स्वतंत्र होता है।

Eg:- Pressure, Tempture, Specific Volume, density etc.

ii) **Extensive Properties:-** The extensive properties depend on the quality of matter specified in the system but do not free nature. Mass and Volume are extensive properties. वह गुण जो किसी System में उपस्थित द्रव की मात्रा तथा परिमाण पर निर्भर करती है, Nature पर नहीं। Extensive properties कहलाती है।

Eg:- Heat, Work, Volume etc.

Polytropic Properties:- इस Process में Energy परिवर्तित होती है और Work प्राप्त होता है।

$$PV^n = \text{constant}$$

Scanned by CamScanner

लम्बवत्

Pressure:- किसी पृष्ठ के एकांक क्षे० पर पर लगने वाले Force को Pressure कहते है।

$$P = \frac{F}{A}$$

$1\ bar = 10^5\ Pa = 10^5\ N/m^2$

$1\ atm = 1.01325\ bar = 1.01325 \times 10^5\ N/m^2 = 760\ mm\ Hg$

Energy:- Capacity of doing work is called energy. "Or" Energy is expended in the from of work when a force acts through a distance.

$$dW = F dZ$$

* Phase Rule *

संतुलन में एक प्रणाली की स्वतंत्रता की डीग्री घटकों की संख्या के बराबर होती है।

J. Viliared ने बताया कि यह किसी Matter की Degree of freedom बताता है।

$$F + P = C + 2$$

$$F = C - P + 2$$

where,

P = No. of Phase
F = Degree of freedom
C = No. of componant
2 = constant

Phase:- यदि किसी Material की भौतिक तथा रासायनिक समान हो, Phase कहलाता है। (A quality of Matter homogeneous throughout in chemical composition and Physical Structure is called a phase.)

<u>Homogeneous System</u> :- जब किसी System में Chemical Composition सदैव एक समान रहता है, Homogeneous निकाय कहलाता है। This system is also called a phase.

<u>Ex</u>:- A mixture of Liquid or Solid.

<u>Heterogeneous System</u> :- जब किसी System का Chemical Composition सदैव एक-सा नहीं रहता अर्थात् इसके दो या दो से अधिक Phases रहते हैं, जो अपने-आप में समांग रहता है।

This is a system which consists of two or more distinct phases or homogeneous system.

<u>Ex</u>:- Mixture of water moil.

* Zeroth Law *

Let may if body A is in thermal equilibrium with B and B is in thermal equilibrium with C, then C is also thermal equilibrium with A.
The over all relation is called Zeroth Law.
It has come to be accepted as a law of Nature.

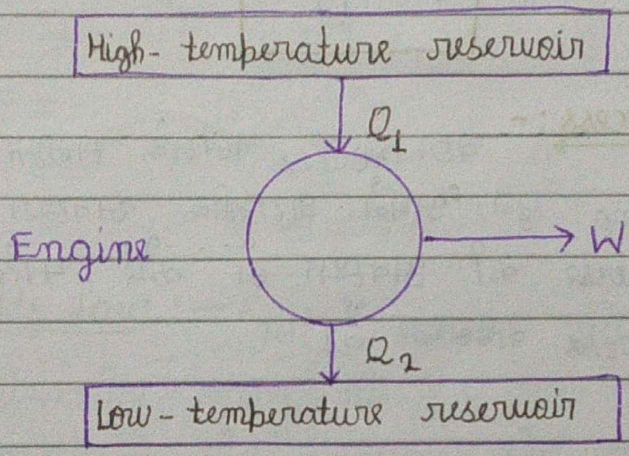
Scanned by CamScanner

Heat Reservoir :-

A thermal reservoir is a sufficiently large system in ~~syst~~ stable equilibrium from which finite amount of Heat can be changed without any change in its templure. [यह अनन्त धारिता की वह प्रावस्था है जो तापमान में परिवर्तन किये बिना अनन्त मात्रा को absorbe कर सकती है।]

Heat Engine :-

A Heat engine is a thermodynamic system operating in a cycle to which heat is transferred and from which work is extracted.



Efficiency :-

The thermal efficiency of a heat engine is defined as the ratio of work output to the heat input.

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

Heat Pump :-

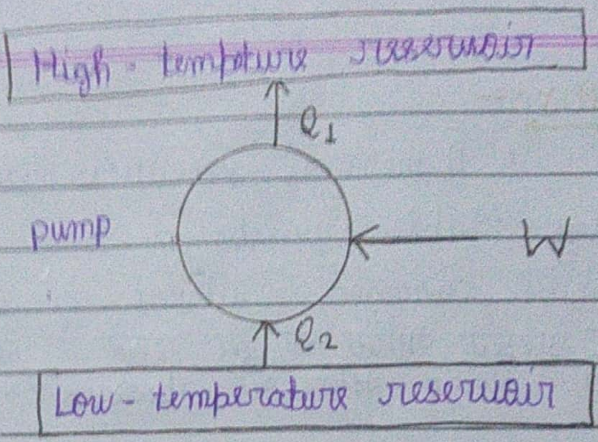
A heat pump is a thermodynamic system in a cycle that remove heat from a low templure body and deliver

Efficiency :-

for Refrigerator,

$$\eta = \frac{Q_2}{W}$$

Scanned by CamScanner



for heat pump :- The ratio of heat rejected (Q_1) to the work input (W).

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

Reversible Process :- वह Process जिसके समाप्त होने पर System and Surrounding पुनः अपने प्रारम्भिक अवस्था में आ जाता है और शेष Universe की अवस्था में कोई परिवर्तन नहीं होता है, Reversible Process कहलाता है।

Irreversible Process :- वह Process जिसके समाप्त होने पर System और Surrounding दोबारा अपनी Initial State में नहीं आ पाते है, Irreversible Process कहलाता है।

Scanned by CamScanner

Vander Waals Equation :- गैस के अवस्था का समी० जिसे वान्डर वाल्स ने 1877 में प्रस्तुत किया। वास्तविक गैसे, आदर्श Gas Eqⁿ का ठीक से पालन नहीं करती, जबकि वान्डर वाल्स का समी० काफी सीमा तक वास्तविक गैसों के व्यवहार का ठीक से वर्णन करता है, जो इस प्रकार है—

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Where,

R = सार्वत्रिक गैस नियतांक

T = गैस का ताप

P = " " दाब

V = " " आयतन

Amagat's Law :— "निरंतर तापमान और दबाव पर Gases के एक गैर-प्रतिक्रियाशील मिश्रण की कुल मात्रा घटक गैसों के व्यक्तिगत आंशिक मात्रा के योग के बराबर होनी चाहिए"

यदि $V_1, V_2, V_3 \ldots \ldots V_n$ गैसीय मिश्रण के घटकों का आंशिक Volumn माना जाता है तब

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots\ldots V_n = \sum_i V_i$$

Dalton's law :- डाल्टन ने यह प्रायोगिक नियम 1801 ई० में दिया था इनके अनुसार, "परस्पर क्रिया न करने वाले गैसों का कुल दाब उन गैसों के आंशिक दाब के योग के बराबर होता है।"

यह law परस्पर क्रिया न करने वाली गैसों के कुल दाब तथा उन गैसों के आंशिक दाब के सम्बन्ध में है। यह नियम आदर्श गैसों पर लागू होता है।

$$P_{total} = \sum_{i=1}^{n} P_i$$

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots + P_n$$

जहाँ $P_1, P_2 \ldots P_n$ प्रत्येक घटक गैस का आंशिक दाब है।

Scanned by CamScanner

CHAPTER – 2

* First Law of Thermodynamics *

Internal Energy:–

The energy stored in the system by virtue of the configuration and motion of the molecules constituing the system is called internal energy.

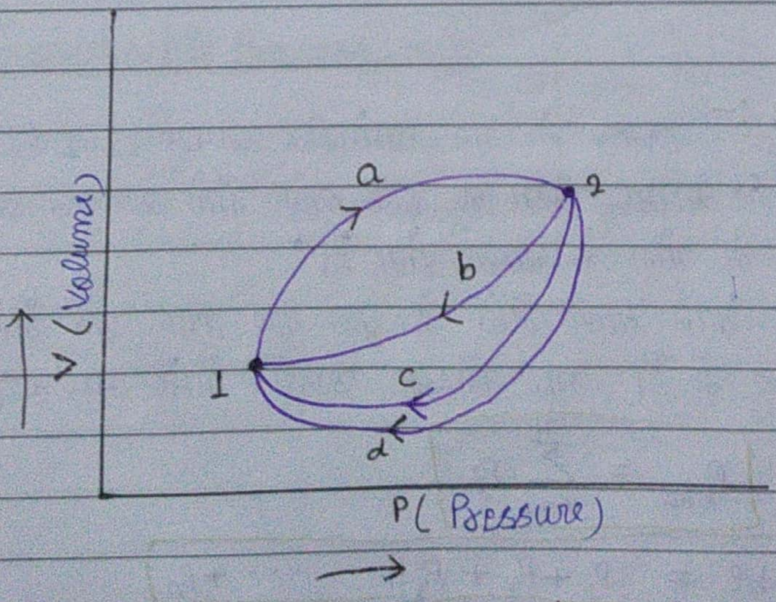
किसी पदार्थ में उसके आन्तरिक कणों की गति या अणुओं के आपस में खिंचाव के कारण जो ऊर्जा उत्पन्न होती है, उसे उस पदार्थ की आन्तरिक ऊर्जा कहते है।

"or"

पदार्थ के अणुओं तथा परमाणुओं की गतिज ऊर्जा तथा स्थितिज ऊर्जा के योग को आन्तरिक ऊर्जा कहते है। आन्तरिक ऊर्जा ताप पर निर्भर करती है।

यदि Process के प्रारम्भ तथा अन्तिम ताप क्रमशः t_1 व t_2 हो तथा Gas के लिए स्थिर आयतन पर Specific heat (C_v) हो तो उसकी आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन

$$dE = mC_v (t_2 - t_1) \text{ Kcal}$$



Internal Energy is a State function.

Heat :- ऊष्मा का वह रूप जो किसी पदार्थ में उसकी आण्विक गति के कारण होती है तथा यह ऊर्जा अन्य रूप में Change की जा सकती है। यह Energy transfer के driving force concept पर आधारित है।

जब temp. Differance नहीं होता है तब Heat transfer नहीं होता है। thermodynamic के from में हम कह सकते है कि Heat को Body में store नहीं किया जा सकता।

Work :- जब किसी Point पर Force लगाया जाता है तो उस बिंदु से विस्थापन होने लगता है।

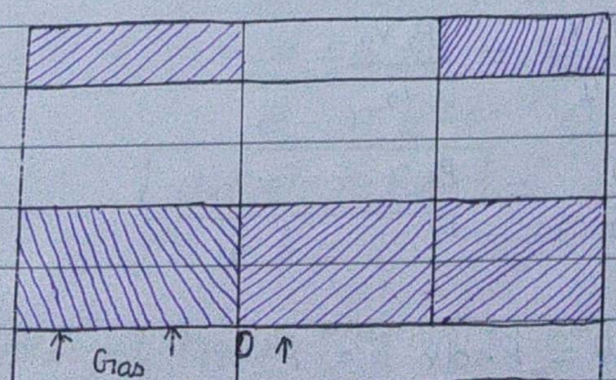
अत: किसी Point पर लगे हुये Force एवं Force लगाने पर हुये विस्थापन के गुणनफल को कार्य कहते हैं।

Work = Force x displacement

$$W = F \cdot d$$

जब Force Varriable हो तो

$$\int_0^w dw = f \int_0 ds \quad \text{——— (1)}$$



माना Cylender में Gas भरी हुई है। इस Gas को एक पिस्टन द्वारा Compression or Expension कहते है, जब पिस्टन पर Gas द्वारा लगाया गया बल पिस्टन के Area तथा Gas के Pressure के Equal होगा और पिस्टन द्वारा चली गयी दूरी गैस के Change Volume को पिस्टन के Area से Divide करके प्राप्त होती है। तब समी० को निम्न प्रकार से define करते है ——

$$dw = F \cdot ds$$

$$dw = F \cdot A \cdot d\left(\frac{V}{A}\right)$$

$\left\{ \because P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P.A \right\}$

$S = \frac{V}{A}$

$$dw = \frac{F \cdot \cancel{A}\, dV}{\cancel{A}}$$

$$\boxed{dw = F.dV}$$

Integrating on both sides,

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

This equition for ΔV, ΔH, Δa, P.W are reduced from first law of thermodynamics for reversible or closed system.

(i) Isochoric Process (सम आयतनिक प्रक्रम) :-

$$V_1 = V_2$$

from Gas equition,

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

work done,

$$W = P \cdot dV = P \times 0$$

$$dw = 0$$

from first law of thermo.

$$dU = dQ - dw$$

$$dU = dQ$$

$$\boxed{dU = mC_V dt}$$

Similarly
$\Delta H = mC_V \Delta t$

(ii) Isobaric Process (समदाबी प्रक्रम) :-

$$P_1 = P_2$$

by Gas equation,

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

from definition of ΔH -

$$dH = dU + P.dV + V.dP \quad \{\because dp = 0\}$$

$$dH = dU + P.dV \quad \text{——— (1)}$$

using first law of thermo. -

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = dQ - P.dV$$

$$dQ = dU + P.dV \quad \text{——— (2)}$$

$$\therefore \quad dH = dQ = mc_p\Delta t$$

Work done,

$$dW = dQ - dU$$

$$= mc_p\Delta t - mc_v\Delta t$$

$$= m(c_p - c_v)\Delta t$$

$$\boxed{dW = mR\Delta t}$$

{from Meyer's formula $c_p - c_v = R$ }

(iii) Isothermal Process (समतापीय प्रक्रम) :-

$$T_1 = T_2$$

by Gas eq^n

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$dU = mc_v\Delta t \Rightarrow 0$$

$$dH = mc_p\Delta t \Rightarrow 0$$

Scanned by CamScanner

Using 1st law of thermo.

$$dQ = dw + du$$
$$dQ = P.dV$$

Work done,

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$
$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV$$
$$= RT \left[\log V \right]_{V_1}^{V_2}$$
$$= RT \left[\log V_2 - \log V_1 \right]$$

$$\boxed{Q = W = RT \log \frac{V_2}{V_1} = RT \log \frac{P_1}{P_2}}$$

$\left\{ P_1V_1 = P_2V_2, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \right.$

(iv) Adiabatic Process (रुद्धोष्म प्रक्रम) :-

Using 1st law of thermo.,

$$dQ = dU + dW$$
$$dU + dW = 0$$
$$dW = -dU$$
$$P.dV = -C_v dt$$
$$\frac{RT}{V} dV = -C_v dt$$
$$-\frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = \frac{dt}{t}$$

Since,
$$C_P - C_V = R$$
$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$
$$\frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$$

Scanned by CamScanner

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dt}{t} = -(\gamma-1)\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$[\log t]_{T_1}^{T_2} = -(\gamma-1)\,[\log V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\log T_2 - \log T_1 = -(\gamma-1)(\log V_2 - \log V_1)$$

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

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

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{——— (1)}$$

by using perfect Gas law,

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

from eq^n (1)

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$$

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

$$\boxed{PV^{\gamma} = \text{Constant}}$$

Work done in Adiabatic Process,

$$W = P.dV$$
$$= -C_v\,dt$$
$$= -C_v(t_2 - t_1)$$

Scanned by CamScanner

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

$$= \frac{RT_1 - RT_2}{\gamma-1}$$

$$= \frac{1}{\gamma-1}\left[RT_1 - RT_2\right]$$

$$= \frac{1}{\gamma-1}\left[P_1V_1 - P_2V_2\right]$$

$$= \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \frac{P_2V_2}{P_1V_1}\right]$$

$$= \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right]$$

$$= \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}\right]$$ since, $\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

$$W = \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]$$

Ques:- Show that $C_p - C_v = R$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = du + d(RT)$$

$$dH = du + RdT \quad \text{———— (1)}$$

But

$du = C_v dt$ at constant volume

$dH = C_p dt$ at constant pressure

Scanned by CamScanner

putting the value of du and dH in eq^n — ①

$$C_p dt = C_v dt + R dt$$

$$C_p = C_v + R$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

the above eqution is called Mayer's formula.

Enthalpy:-

The Heat supplied at constant pressure can be measured as the change in another thermodyanmic property of the system which we call the enthalpy.

[स्थिर दाब पर, ऊष्मा supply की परिवर्तन को ऊष्मागतिकी निकाय द्वारा मापने का गुण एन्थैल्पी कहलाता है।]

यदि एन्थैल्पी H, आन्तरिक ऊर्जा U तथा कृत कार्य W हो तो

$$\boxed{H = U + W = U + P.V}$$

अर्थात्
एन्थैल्पी किसी वस्तु की आन्तरिक ऊर्जा U, दाब की स्थितिज ऊर्जा का योग होती है।

It is a extansive property of a system

$$H = U + PV \quad \text{——— ①}$$

$$dH = dU + VdP$$

$$dH = Tds - PdV + PdV + VdP$$

$$\boxed{dH = Tds + V.dP}$$

{ since, $dU = Q - W = Tds - PdV$ }

Enthalpy Comperision of heat work :-

इसे निम्न गणितीय संजक के रूप में व्यक्त कर सकते है।

$$H = U + P.V$$

Where,

U = Internal Energy

P = Absolute Pressure

V = Volume of System

In differential from,

$$dH = dU + d(P.V)$$

In Intergrating from,

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta PV}$$

Compair of heat and work :-

i) दोनों के कारण System की अवस्था में परिवर्तन होता है।
ii) दोनों सीमाओं को पार करते है।
iii) दोनों ही Path function है।
iv) दोनों ही प्रकृति क्षणिक है।
v) दोनों में से कोई भी System का गुण नहीं है।
vi) जब Heat का flow, System से Surrounding में होता है तो कार्य होना आवश्यक है।

* Joule - Thomson Law *

सन 1852 में Thomson और Joule ने साथ मिलकर निम्न नियम प्रतिपादित किया →

"यदि किसी Gas का प्रसार High Pressure Area से Low Pressure Area में कराया जाता है तो इनके Tempr में Difference आ[illegible] है"

× Joule's Law for Perfect Gas:-

(i) A physical law expressing the relationship between the heat generated and current flowing through a conductor. [किसी चालक की ऊष्मा उत्पन्न तथा धारा प्रवाह के मध्य सम्बन्ध एक भौतिक नियम द्वारा व्यक्त किया जाता है।]

(ii) It states that the internal energy of an Ideal Gas is free of its volume and pressure, depending only on its temperature. [आदर्श गैस की आन्तरिक ऊर्जा आयतन तथा दाब से पूर्णतः स्वतंत्र होती है अपितु केवल ताप पर निर्भर करता है।]

Note:- [Ideal Gas के अणुओं के बीच कोई Force कार्य नहीं करता है।]

गणितीय रूप में इसे निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है —

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_T = 0 \quad \text{and} \quad \left(\frac{du}{dP}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{du}{dt}\right)_V = \left(\frac{du}{dt}\right)_P$$

यह नियम आदर्श या पूर्ण गैस के लिए सत्य है।

× Joule - Thomson Cofficient:-

Constant enthalpy पर गैस के इकाई दाब परिवर्तन के लिए Adiabatic condition में Gas को High Pressure to Low Pressure की ओर flow होने में जो ताप में परिवर्तन होता है, उसे Joule-Thomson Cofficient कहते हैं इसे μ से denote करते हैं।

$$\mu = \left(\frac{dt}{dp}\right)_H$$

Scanned by CamScanner

अत: यह Process Irreversible है अत: Process में हमेशा friction के कारण कुछ Heat की हानि होती है।

* Mayer's Formula *

माना किसी निकाय के दो समतापी वक्र Tempr t और $t+\Delta t$ पर खींचे गये हैं। माना पहले समतापी force पर किसी temp a, Volume क्रमश: P_1, t_1 व V हो जाये तो उसकी Enternal Energy में Change,

$$du = dQ - dw$$
$$= mC_v dt - P.dV \quad \{\because dw = 0\}$$
$$du_1 = mC_v dt \quad \text{——— (1)}$$

अत: State Change करने पर

$$\Delta du = dQ - dw$$
$$= mC_p\Delta t - P\Delta V \quad \text{——— (2)}$$

from eq^n (1) and (2)

$$mC_v\Delta t = mC_p\Delta t - P\Delta V \quad \text{——— (3)}$$

समतापी (t) के लिए

$$PV = mRT \quad \text{——— (4)}$$

समतापी $(t+\Delta t)$ के लिए,

$$P(V+\Delta V) = mR(t+\Delta t)$$
$$PV + P\cdot\Delta V = mRt + mR\Delta t \quad \text{——— (5)}$$

from eq^n (4) and (5)

$$P.\Delta V = mR\Delta t$$

putting this value from eq^n (3)

$$mC_v\Delta t = mC_p\Delta t - mR\Delta t$$
$$mC_v\Delta t = m(C_p - R)$$
$$\boxed{R = C_p - C_v}$$

Scanned by CamScanner

CHAPTER - 3

* Thermodynamics System *

वह System जिसकी अवस्था को ताप (t), Pressure (P) और Volume (V) के पदों में व्यक्त किया जाये, Thermadyanamic System कहलाता है।

1. Isochoric Process :-

(a) (Constant Volume) :- यदि एक System में होने वाले किसी प्रक्रम के दौरान Volume Constant रहे तो इस Process को Isochoric Process कहते हैं।

P-V Diagram ⇒ माना पहली दशा में Pressure व Volume क्रमशः P_1, V_1 तथा दूसरी दशा में Pressure व Volume क्रमशः P_2, V_2 हैं —

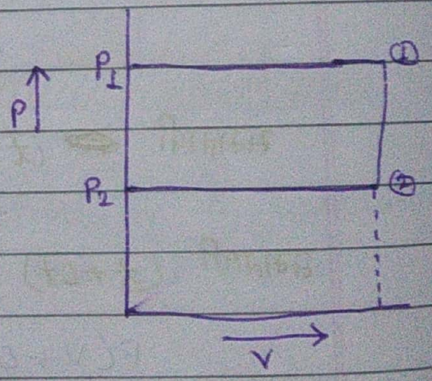
for constant Volume

$$V_1 = V_2$$

(2) Relation B/w P-V-T

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\boxed{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$



(b) Work done in Process :-

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

$$\boxed{W = 0}$$ { ∵ dv = Constant = 0 }

(c) Change in Internal Energy:-

We know that

gain Heat $= mC_v dt$

$$\therefore \quad dQ = dE + dW$$

or $\boxed{dQ = dE}$ $\{\because dW = 0\}$

$$\boxed{dE = mC_v(t_2 - t_1)}$$

यदि dE, (+ve) है तो Internal Energy Increase होगी।

(d) Heat transfer under the Process:-

$$Q = mC_v(t_2 - t_1)$$

2:- Change in Enthalpy:-

We know

$$H = U + PV$$

~~Hence's for~~ 1st condition $\Longrightarrow$

$$H_1 = U_1 + P_1V_1$$

for Second Condition,

$$H_2 = U_2 + P_2V_2$$

Hence change n Ethalpy

$$H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = \Delta E + mRT_2 - mRT_1$$

$$\Delta H = \Delta E + m(T_2 - T_1)R$$

Scanned by CamScanner

$$\Delta H = mC_v(t_2 - t_1) + mR(t_2 - t_1)$$

$$= m(C_v + R)(t_2 - t_1) \quad \{\because \Delta E = mC_v\Delta t\}$$

$$= mC_p(t_2 - t_1) \quad \{\because C_p - C_v = R\}$$

$$\boxed{\Delta H = m(t_2 - t_1)C_p}$$

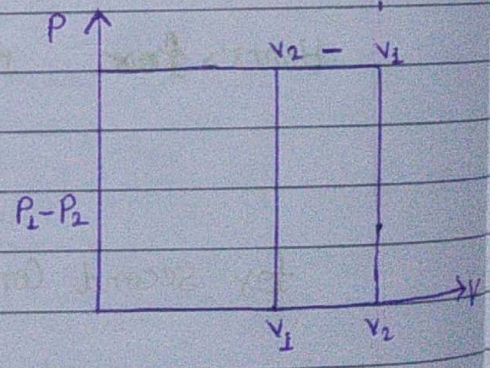
2. * Isobaric Process (स्थिर दाब प्रक्रम) ⇒ इस Process के अंतर्गत Gas के Pressure Constant रहता है और temp. व Volume Change होते है।

Ex:- भाप Engine के Boiler मे जल का गर्म होना, Steam बनना और जल का जमना।

P-V Diagram:- Pressure, Volume Diagram पर यह Process एक Horizantal Line द्वारा व्यक्त किया जाता है।

for constant pressure,

$$P_1 = P_2$$



(2) Relation B/w P, V and t — यदि Condition ① व ② मे Pressure व Volume क्रमशः P_1, V_1 व t_1 and P_2, V_2 व t_2 है तो

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{Constant}}$$

Scanned by CamScanner

(b) Work done In Process :-

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P.dv$$

$$\boxed{W = P(V_2 - V_1)}$$ Work in Unit

$$\boxed{W = \frac{P}{J}(V_2 - V_1)}$$ Heat की Unit में

(C) Change in Internal Energy :-

$$\boxed{dE = mC_V(t_2 - t_1)}$$

Note :- [आन्तरिक ऊर्जा केवल ताप पर निर्भर करती है।]

(d) Heat transfer under the Process :-

$$\boxed{Q = mC_p(t_2 - t_1)}$$

(e) Change in Enthalpy :-

$$\boxed{\Delta H = mC_p(t_2 - t_1)}$$

* Isothermal Process (Const. Temp.) *

यदि System में होने वाले किसी Process के दौरान Temp. Const. रहे तो उस Process को Isothermal Process कहते हैं। इस परिवर्तन में System का Temp. Const. रहता है परन्तु Pressure तथा Volume में Change हो सकता है।

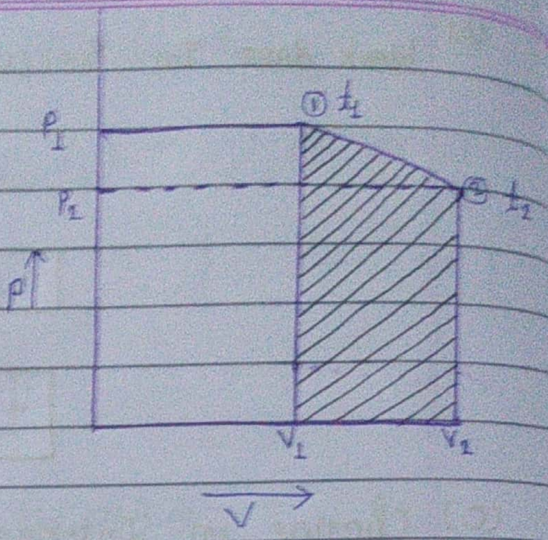
Relation B/w P, V, t :-

$$\frac{P_1V_1}{T} = \frac{P_2V_2}{T}$$

$$\boxed{P_1V_1 = P_2V_2 = PV = \text{Constant}}$$

Scanned by CamScanner

$$\left[P \propto \frac{1}{V}\right]$$



(b) Work done in process ⇒

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

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{c}{V}\,dV \qquad \left\{ \because P = \frac{c}{V} \Rightarrow c = PV \right\}$$

$$= c \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$c = PV$ रखने पर

$$\therefore \quad W = P_1V_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = P_2V_2 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\boxed{W = \frac{P_1V_1}{J} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

(c) Change in Internal Energy:-

$$dE = mC_v\,(t_2 - t_1)$$

$$\boxed{dE = 0} \qquad \{\because t_1 = t_2\}$$

$$dE = \text{Constant}$$

Scanned by CamScanner

(d) Heat transferred ⇒

We know that

दी गयी ऊष्मा (Q) = External Energy + Work done

$$= 0 + \frac{P_1V_1}{t} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\boxed{Q = \frac{P_1V_1}{t} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

(e) Change in enthalpy:-

$$H_2 - H_1 = dE + \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{J}$$

$$\Delta H = 0 + 0 \qquad \left\{ \because P_1V_1 = P_2V_2, \; dE = 0 \right\}$$

$$\boxed{\Delta H = 0}$$

4:-

* Adiabatic Process *

जब किसी System में होने वाले Process के दौरान Heat का आदान-प्रदान न हो अर्थात न तो ऊष्मा बाहर से निकाय को दी जाय और न ही निकाय से बाहर जा सके तो ऐसे Process को Constant Heat Process कहते है।

Ex:- किसी मार्ग पर गाड़ी का अचानक टायर फट जाना एक Adiabatic Process है।

$$\boxed{PV^\gamma = \text{Constant}}$$

By using 1st law of thermodynamics,

$$dQ = dE + dW$$

$$0 = C_v dt + P.dv$$

$$P.dV + C_v dt = 0 \quad \text{——— (1)}$$

Scanned by CamScanner

Gas eqⁿ

$$PV = RT$$

in diffiriential form,

$$Vdp + Pdv = R\,dt$$

$$dt = \frac{P.dV + Vdp}{R}$$

from eqⁿ ①

$$P.dV + C_v\left(\frac{P.dV + V.dp}{R}\right) = 0$$

$$P.dv + \frac{C_v P.dv}{R} + \frac{C_v V.dp}{R} = 0$$

$$\frac{C_v.Vdp}{R} + P.dv\left(1 + \frac{C_v}{R}\right) = 0$$

$$\frac{C_v Vdp}{R} + PdV\left(\frac{C_p}{R} - 1\right) = 0 \quad \left\{\because \frac{C_v}{R} = \frac{C_p}{R} - 1\right.$$

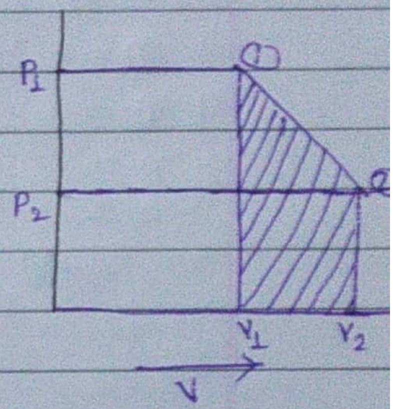
$$\frac{C_v.Vdp}{R} + \frac{PdV.C_p}{R} - PdV = 0$$

(a) Relation b/w P, V and t →

t → Q diagram पर adiabatic Process एक सीधी line होगी।

(i)

$$PV^{\gamma} = \text{constant}$$



$\because$

$$PV = RT$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

$\therefore$

$$\frac{RT}{V} \cdot V^{\gamma} = \text{constant}$$

$$RTV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{constant}}$$

(ii)

$$PV^{\gamma} = \text{constant}$$

$\because$

$$PV = RT$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$\therefore$

$$P\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma} = \text{constant}$$

$$\frac{P}{P^{\gamma}} (RT)^{\gamma} = \text{constant}$$

$$\boxed{\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} = \text{constant}}$$

(b) Workdone in process :-

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

$$\left\{ \because PV^{\gamma} = K, \quad P = \frac{K}{V^{\gamma}} \right\}$$

$$= K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$W = K\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$= K\left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= K\left[\frac{V_2^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} - \frac{V_1^{-\gamma+1}}{-\gamma+1}\right]$$

$$= \frac{1}{1-\gamma}\left[KV_2^{-\gamma+1} - KV_1^{-\gamma+1}\right]$$

Since we know that,

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = K$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma}\left[\frac{P_2V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{P_1V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{-\gamma+1}\left[P_2V_2^{\gamma-\gamma+1} - P_1V_1^{\gamma-\gamma+1}\right]$$

$$= \frac{1}{-\gamma+1}\left[P_2V_2 - P_1V_1\right]$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1}\left[P_1V_1 - P_2V_2\right]$$

यदि प्रसार में पहले और बाद में Gas के tempr क्रमशः t_1 व t_2 हो तो $P_1V_1 = Rt_1$ and $P_2V_2 = Rt_2$

so,

$$W = \frac{1}{\gamma-1}\left[Rt_1 - Rt_2\right]$$

$$= \frac{R}{\gamma-1}(t_1 - t_2)$$

$$= \frac{(C_p - C_v)(t_1 - t_2)}{\gamma-1}$$

Scanned by CamScanner

$$W = \frac{(C_p - C_v)(t_1 - t_2)}{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)}$$

$$W = \frac{(C_p - C_v)(t_1 - t_2)\,C_v}{(C_p - C_v)}$$

$$\boxed{W = C_v(t_1 - t_2)}$$

for Ideal Gas

$$\boxed{W = mC_v(t_1 - t_2)}$$

(c) Change in Internal Energy ⇒

$$dE = dQ - dw$$
$$= 0 - C_v(t_1 - t_2)$$
$$\boxed{dE = mC_v(t_2 - t_1) = -W}$$

(d) Heat transfer ⇒

दी गयी ऊष्मा = Change in Internal Energy

$$dQ = dE + W$$
$$= C_v(t_2 - t_1) + C_v(t_1 - t_2)$$
$$= C_v(t_2 - t_1 + t_1 - t_2)$$
$$\boxed{dQ = 0}$$

$$\boxed{Q = 0}$$

(e) Change in Enthalpy :- m संहति के लिए :-

$$\boxed{\Delta H = mC_p(t_2 - t_1)}$$

Note:- इस Process में एन्ट्रॉपी Constant रहती है।

(5) **Polytropic Process:-**

In a Process, the Relation b/w pressure and volume is assumed to be PV^n = constant, where n is constant.

If $n = 0$ the Process is Isobaric.

If $n = 1$ the Process become Isothermal.

If $n = \infty$ the Process is Isochoric.

$n = \gamma$ the Process is an adiabatic.

यदि प्रारम्भ व अन्तिम स्थिति के Pressure, Volume and temp^{r} क्रमशः P_1, V_1, T_1 व P_2, V_2, T_2 है।

(2) **Work done in Process:-**

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P.dV \qquad \left\{ \because PV^{\gamma} = K, \quad P = \frac{K}{V^{\gamma}} \right\}$$

$$= K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$= K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{K}{1-\gamma} \left[V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right]$$

$$= \frac{1}{1-\gamma} \left[\frac{K}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{K}{V_1^{\gamma-1}} \right]$$

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

$$= \frac{1}{1-\gamma} \left[P_2 V_2 - P_1 V_1 \right]$$

$$\boxed{W = \frac{1}{\gamma-1} \left[P_1 V_1 - P_2 V_2 \right]}$$

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

Scanned by CamScanner

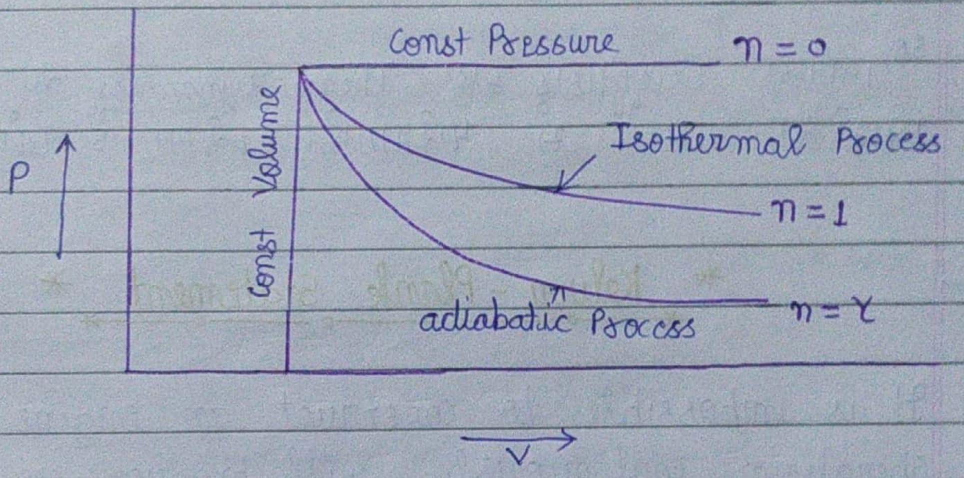
(b) Heat Transfer :-

$$Q = U + dW$$

$$= mC_v(t_2 - t_1) + \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$

$$\because \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$Q = \frac{mR(t_2 - t_1)}{\gamma - 1} + \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma - 1}$$



(c) Change in Internal Energy :-

$$E_2 - E_1 = mC_v(t_2 - t_1)$$

(d) Heat Transfered ⇒

$$Q = U + W$$

(e) Enthalpy ⇒

$$H_2 - H_1 = mC_p(t_2 - t_1)$$

Scanned by CamScanner

CHAPTER - 4

* Second Law of Thermodynamics *

Limitations of the first law of thermodynamics ⇒

It is inability to deal with the direction of the process and change of extent. (प्रथम नियम से हमें ऊष्मा के प्रवाह तथा परिवर्तन किस दिशा में हो रहा है। यह ज्ञात नहीं हो पाया।)

So, विभिन्न Scientists द्वारा Thermodynamics का 2nd Law विभिन्न कथनों से परिभाषित किया है जो इस प्रकार है-

1. * Kelvin - Plank Statement *

It is impossible to construct an engine that, operating continuously will produce no effect other than the transfer of heat from a single thermal reservoir at a uniform tempr and performance of an equal amount of work. ऐसा कोई भी इंजन नहीं है जो किसी चक्रीय प्रक्रम पर कार्य करता हुआ प्राप्त हो। और सम्पूर्ण ऊर्जा को कार्य में बदल सके। यदि किसी इंजन को Q Heat देकर W, Work प्राप्त जाए तो $W \neq Q$

चक्रीय प्रक्रम का तात्पर्य उस प्रक्रम से है जिसके अंतर्गत आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन नहीं होता है।

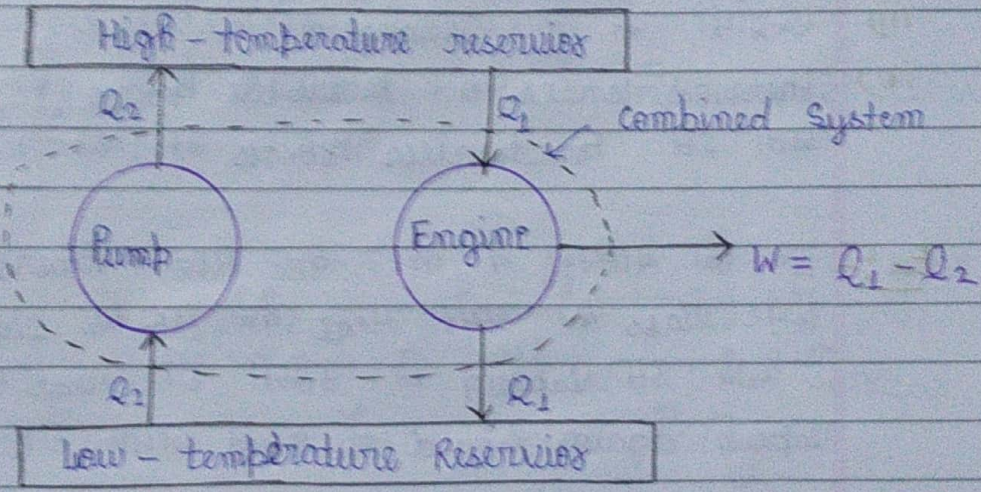
2. * Clausis statement *

It is impossible to construct an Machin that, the transfer of heat from a lower tempr to heigher tempr reserviox without using any external Source.

Scanned by CamScanner

कोई भी मशीन (स्वचालित मशीन) द्वारा यह सम्भव नहीं है कि वह बाह्य स्रोत से ऊर्जा लिए बिना Cold body से Hot body की ओर प्रवाह हो सके।
Heat हमेशा ठण्डी वस्तु से गर्म वस्तु की ओर flow होता है।

Ex:- Refrigeration or heat, Cold body से Hot body की ओर flow नहीं हो सकती जब तक बाह्य ऊर्जा Supply न दी जाये।



A Heat pump that violates the Clausis Statement.

$$[C:O:P]_{Ref} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{t_2}{t_1 - t_2}$$

$$[C:O:P]_{Heat\ Pump} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{t_1}{t_1 - t_2}$$

$$[C:O:P]_{H.P.} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1 + W}{W}$$

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

$$= 1 + \frac{Q_1}{W}$$

$$= 1 + \frac{t_1}{t_1 - t_2}$$

Scanned by CamScanner

Reversible Process :- यह वह Process है जिसके समाप्त होने पर System और Surrounding फिर अपने Initial Stage में आ जाते हैं और शेष Universe में कोई परिवर्तन नहीं होता है, ऐसा Process, Reversible Process कहलाता है।

i) कार्यकारी वस्तु एवं ऊष्मा Surface का Temp, Heat transfer के समय बराबर होना चाहिए।
ii) Heat loss नहीं होना चाहिए।
iii) एन्ट्रॉपी में कोई Change नहीं होता है।
iv) Thermodynamics की Reversible Process एक Ideal Process है अतः इसे Fractionless Process भी कहते हैं।

Ex :- द्रव का वाष्पन व वाष्प का संघनन Reversible Process है क्योंकि स्थिर Mass को स्थिर Heat देने पर वह Vapour में बदल जाता है यदि उस Vapour से उतनी ही Heat ली जाये तो वह Vapour again liquid में बदल जाता है।

Irreversible Process :- जब किसी Process को Reverse किया जाता है तथा Reverse करने के बाद उसे पुनः प्रारम्भिक अवस्था में न लाया जा सके तो इसे Irreversible Process कहते हैं।

Ex:- ईंधन का दहन, गर्म वस्तु से ठण्डी वस्तु में Heat transfer करना।

Working Substance :- वह पदार्थ जो Heat ग्रहण करके Work कर सकता है, Working Substance कहलाता है।

Scanned by CamScanner

Heat Engine :- कोई भी Cycle Device जो Heat को Mechanical Energy के रूप में रूपान्तरण कर सकती है, Heat Engine कहलाती है।

[Any Cycle Device Who Can Change Heat to Mechanical Energy as known Heat Engine.)

There are mainly three parts of Heat Engine —

i) तप्त बिंदु जिसे ऊष्मा स्रोत कहते हैं।
ii) Working Substance (कार्यकारी पदार्थ)
iii) एक ठण्डी वस्तु जिसे कुण्डालित कहते है जिसका Tempr Source से नीचे होता है।

Note ⇒ [कार्यकारी पदार्थ Heat Source से Heat लेता है। इस Heat के कुछ part को उपयोगी कार्य में बदल देता है तथा शेष भाग Sink को दे देता है और वापस अपनी Initial State में आ जाता है, Cycle कहलाता है।]

" माना कि Engine का कार्यकारी पदार्थ Source से एक Cycle में Heat Q_1 लेता है और Sink को Heat, Q_2 देता है।
पदार्थ द्वारा अवशोषित कुल Heat = $Q_1 - Q_2$
यदि W कार्य किया गया हो तो सम्पूर्ण (एक पूर्ण) चक्र के लिए →

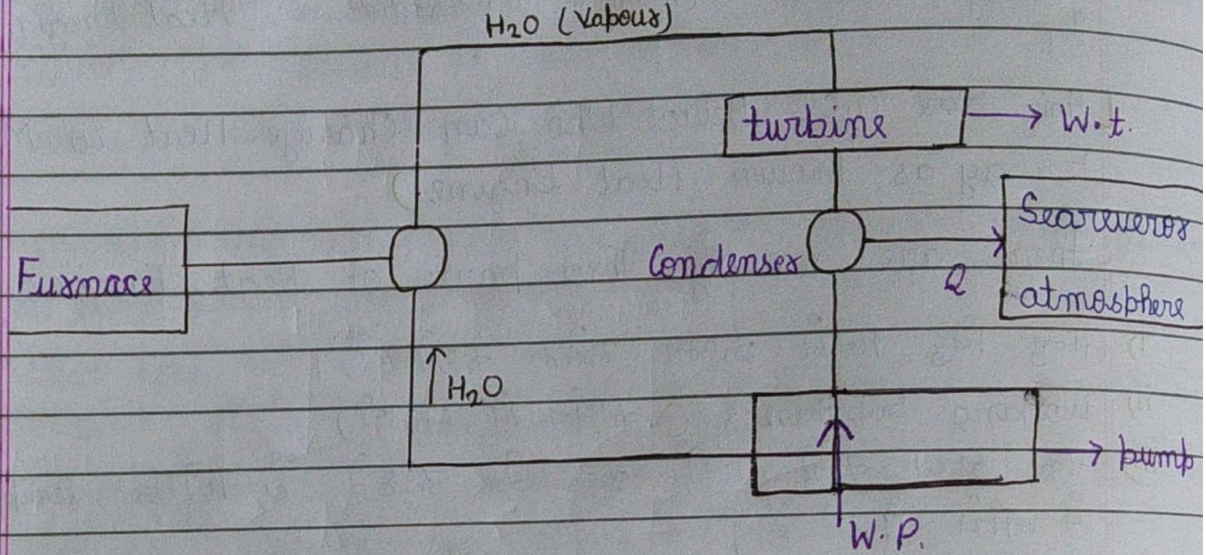
$$W = Q_1 - Q_2$$

Thermal Efficiency :- किसी कार्यकारी पदार्थ द्वारा एक चक्र में किये गये उपयोगी कार्य तथा इससे ली गयी ऊष्मा का अनुपात Engine की ऊष्मीय दक्षता (η) कहते हैं।

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

Scanned by CamScanner

Cycle Heat Engine :-



The net heat transfer in a cycle of the heat Engine

$$Q_{net} = Q_1 - Q_2 \quad \text{--- (1)}$$

The work transfer in a Cycle

$$W_{net} = W_t - W_p \quad \text{--- (2)}$$

By 1st law of thermodynamics,

$$\oint_{Cycle} Q = \oint_{Cycle} W$$

$$Q_{net} = W_{net}$$

$$Q_1 - Q_2 = W_t - W_p \quad \text{--- (3)}$$

efficiency of a heat engine,

$$\eta = \frac{\text{net work / to the cycle}}{\text{total heat input to the cycle}}$$

Scanned by CamScanner

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

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

Source:- जिस Point या Place से हमें Heat प्राप्त होती है, उसे हम Source कहते हैं।

Sink:- That heat tank (reserivior) to which Q_2 is rejected from system during a cycle is called the sink. (कार्यकारी पदार्थ द्वारा Rejected Heat को (चक्रण के दौरान) जो भट्ठी अवशोषित करती है, उसे Sink कहते हैं।)

* Carnot's Principle *

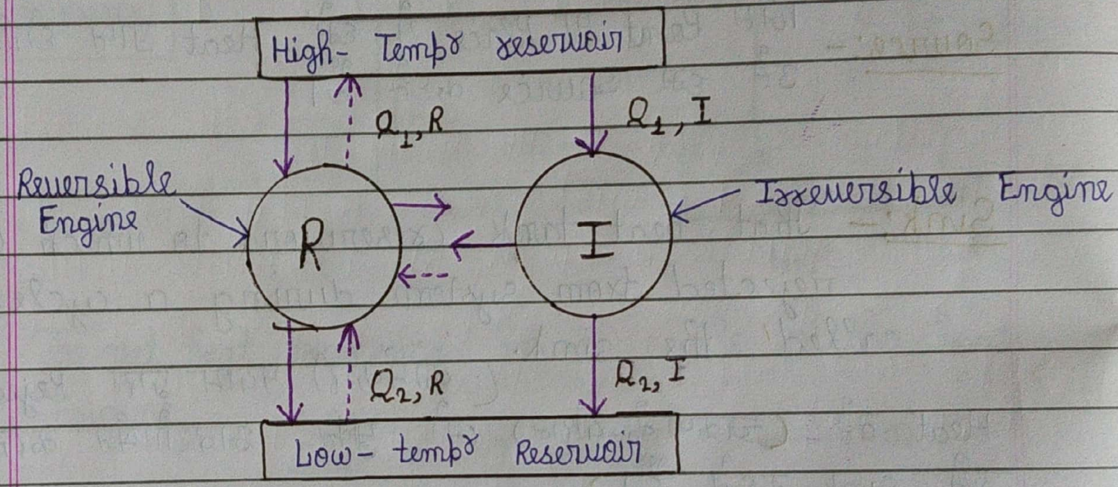
The carnot principle involves the following two proposition

1. No heat engine operating in a cycle between two constant tempr reserviors can be more efficient than a reserible engine working between the same two reserviors. (दो निश्चित तापों के मध्य कार्य करने वाले किसी भी Carnot's engine की दक्षता एक से अधिक नहीं हो सकती)

$$N_T > T_p$$

2. दो निश्चीत तापों पर अर्थात् दो निश्चीत Source या Sink के मध्य कार्य करने वाली सभी Carnot's Engine की दक्षता समान होती है।

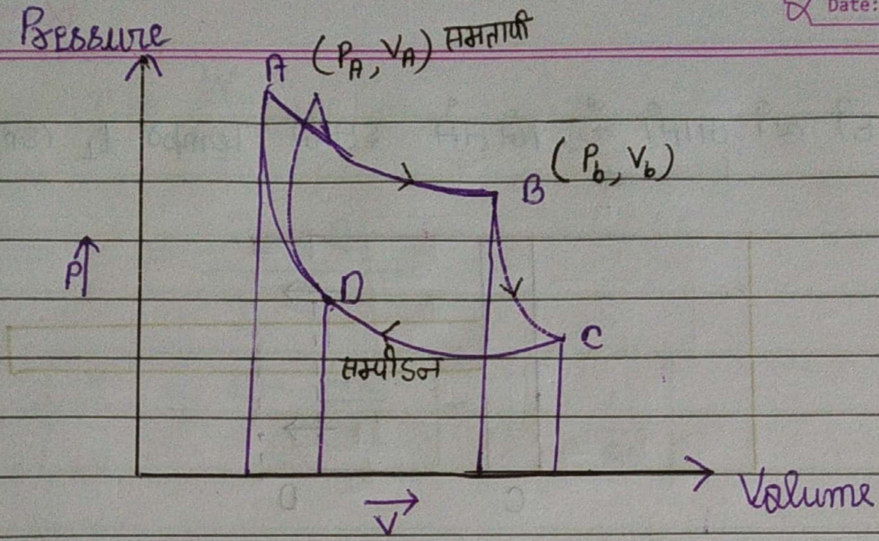
$$N_R = N_{R'}$$



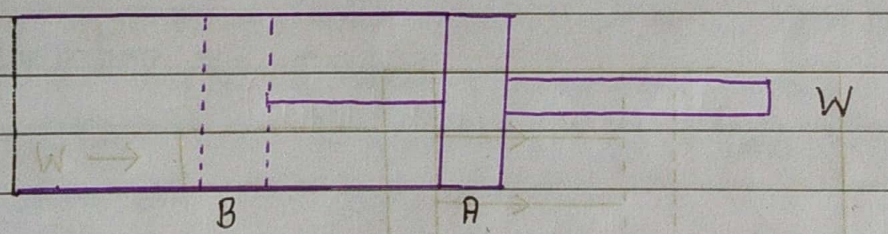
The proof of Carnot's principle

Carnot's Cycle :- यह एक Reversible Cycle है। जिसे Carnot नामक वैज्ञानिक ने सन 1824 ई० में ऐसे Cycle के रूप में ज्ञात किया। जिससे Heat को Mechanical के रूप में अधिक से- अधिक सम्भव रूप में बदली जा सकती है। जब यह Cycle उलट दिया जाये तो Mechanical Energy का Use कार्यकारी साधन द्वारा Heat बाहर निकालने में किया जाता है।
इस Cycle में निम्न Reversible Process रहते हैं।

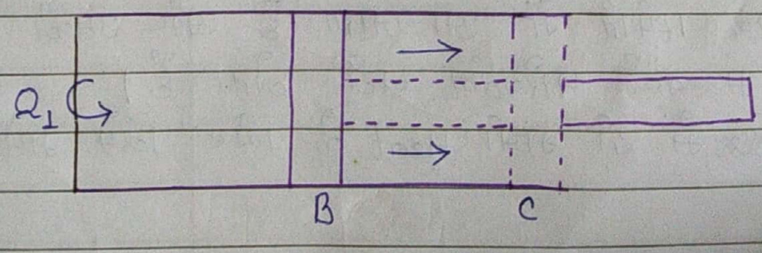
i) Reversible Isothermal Heat observation
(ii) Reversible Adiabatic Expansion
iii) Reversible Isothermal heat rejection
(iv) Reversible Adiabatic Compresion



Process BC ⇛ माना किसी कार्यकारी माध्यम की स्थिति बिंदु B पर है तो उसका प्रारम्भिक ताप t_1, दाब P_1 तथा आयतन V_1 है। अतः इसे बिंदु C तक Compress किया जाता है यह Process, BC Adiabatic होता है।
अतः कार्यकारी माध्यम का ताप t_1 to t_2 तक, Pressure P_1 to P_2 तथा आयतन V_1 से V_2 हो जाता है।



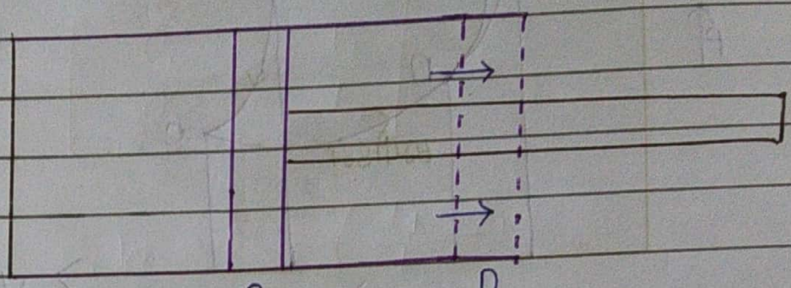
Process AB ⇛ कार्यकारी माध्यम को बिंदु A से B तक Isothermal के अंतर्गत Expansion होता है। इसमें कार्यकारी माध्यम को Q_1 Heat दी जाती है, जिससे इसका Isothermal पर Expansion होता है।



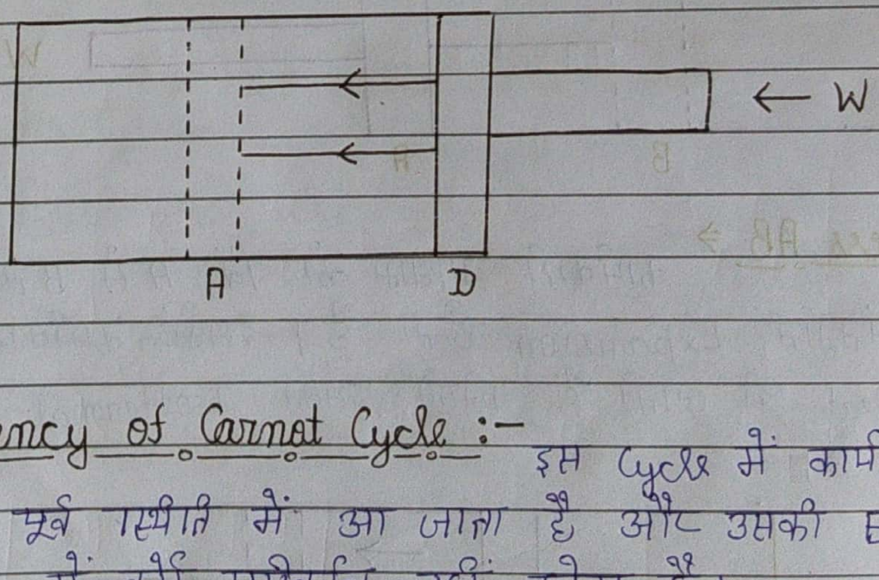
Process DA ⇛ यह Process Adiabatic है, Expansion है, इसमें कार्यकारी माध्यम को न तो बाहर से Heat दी जाती है और—

Scanned by CamScanner

न ही ली जाती है, जिससे इसका Tempr t_1 रहता है।



<u>Process CD</u> ⇒ इस माध्यम का Isothermal Compression होता है और Point D से A तक पहुँच जाता है। इस प्रकार माध्यम अपनी प्रारम्भिक स्थिति A पर पहुँच जाता है और पुनः कार्य करने के लिए प्रयुक्त किया जाता है। इस प्रकार पदार्थ की आन्तरिक Energy में कोई Change नहीं होता है। Cycle ABCDA है जिसकी आकृति कार्यकारी पदार्थ की आकृति पर depend करती है।



<u>Effeciency of Carnot Cycle</u> :- इस Cycle में कार्यकारी माध्यम अपनी पूर्व स्थिति में आ जाता है और उसकी Enternal Energy में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
अतः Cycle में दी गयी Heat, के लिए किये गये कार्य के बराबर होती है।

$$Q_1 - Q = W$$

$$\eta = \frac{\text{किया गया कार्य}}{\text{दी गयी ऊष्मा}}$$

Scanned by CamScanner

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

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

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}} \boxed{= 1 - \frac{t_2}{t_1}}$$

* Application (Carnot's Idea) *

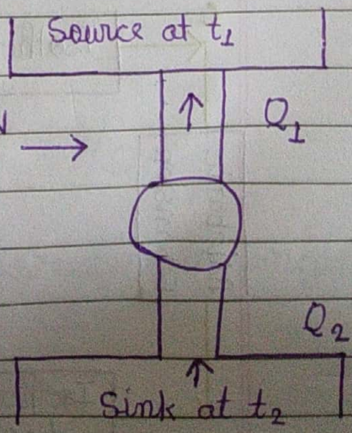
Refrigeration :— किसी भी शीतल स्थान से Heat लेकर एक तप्त Body को Heat देने की प्रक्रिया को Refrigeration कहते हैं।
(Heat can flow from cold body (low tempr) to Heat body (high tempr) as known Refrigeration.)

Refrigeration में कार्यकारी पदार्थ नीचे tempr वाली Body, Sink से होता है तथा इस पर बाह्य Energy Source से Work किया जाता है, जिसके फलस्वरूप Heat की अधिक मात्रा को निम्न ताप वाली Body को देता है।

माना एक Refrigeration (Working Substance) अपने एक चक्र में शीतल वस्तु से Q_2 Heat Tempr T_2 पर लेता है। इस पर बाह्य स्रोत द्वारा W कार्य किया जाता है तथा यह तप्त वस्तु को heat Q_1 tempr t_1 पर देता है।

$$Q_1 = Q_2 + W$$
$$W = Q_1 - Q_2$$

$$Q_2 = \left(\frac{Q_1}{Q_2} - 1\right)$$



यदि आदर्श गैस को कार्यकारी पदार्थ की भाँति प्रयुक्त करेंगे तो

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$W = Q_2 \left(\frac{t_1}{t_2} - 1 \right)$$

$$W = Q_2 \left(\frac{t_1 - t_2}{t_2} \right)$$

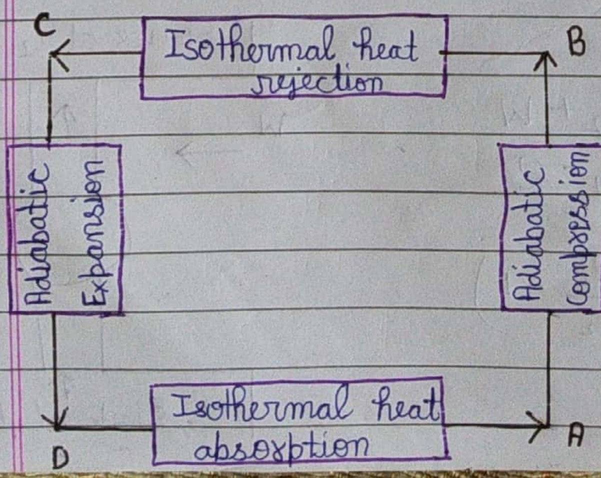
यह Refrigertor को बाह्य Source द्वारा किये गये कार्य का वा
है।

Refrigeration का निस्पादन गुणांक :-

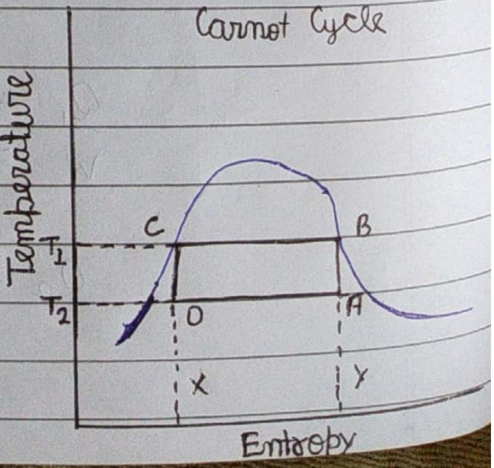
शीतल वस्तु से बाहर निकली हुई ऊष्मा और बाह्य स्रोत द्वारा Refrigrator को चलाने के लिए किये गये कार्य की निस्पत्ति को कार्य गुणांक या निस्पादन गुणांक कहते हैं।

$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{t_2}{t_1 - t_2}$$

Components of a Carnot Cycle ⇒



T-S diagram of the Carnot Cycle



Ques:- सिद्ध करो कि दिये गये तापों के बीच कार्य करने वाला कोई भी Engine किंही दो तापों के बीच कार्य करने वाला उत्क्रमणीय Engine से अधिक दक्ष नहीं हो सकता हैं।

अथवा

सिद्ध कीजिए कि दिये गये temp के बीच कार्य करने वाले सभी उत्क्रमणीय Engine की Effeciency बराबर होती है।
(ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम)

Proof:- माना दो ऊष्मीय कुण्डों के बीच कार्य करने वाले एक अनुत्क्रमणीय इंजन पर विचार कर सकते हैं जिसकी दक्षता उन्हीं कुण्डों के बीच कार्य करने वाली उत्क्रमणीय Engine से अधिक हो।

माना अनुत्क्रमणीय इंजन उच्चतम ताप कुण्ड से t_1 temp पर Q_1 Heat लेता है और Low temp कुण्ड को t_2 temp को Q_2 Heat देता है जिससे अनुत्क्रमणीय इंजन द्वारा किया गया कार्य W_{TE} होगा।

$$W_{TE} = Q_1 - Q_2' \quad \text{——— (1)}$$

इस प्रकार अनुत्क्रमणीय Engine की दक्षता W_{TE}/Q_1 होगी।

इसी प्रकार Heat Source से Q_1 Heat लेकर Sink को Q_2 Heat देने वाले Reversible Engine द्वारा किया गया कार्य

$$W_{RE} = Q_1 - Q_2 \quad \text{——— (2)}$$

$\therefore$ Reversible Engine की Efficiency $= W_{RE}/Q_1$

हमने प्रारम्भ में ही कल्पना की है कि Irreversible Engine की Efficiency अधिक है।

Scanned by CamScanner

Hence,

$$\frac{W_{TE}}{Q_1} > \frac{W_{RE}}{Q_1}$$

or $W_{TE} > W_{RE}$

$$\boxed{Q_1 < Q_2} \quad \text{--- (3)}$$

इन दोनों इंजनों को इस प्रकार संयोजित किया जाता है कि अनुत्क्रमणीय इंजन को विपरीत दिशा में चलाता है अर्थात अब Irreversible Engine Refrigerator की भाँति कार्य करता है।

अब भी उत्क्रमणीय इंजन द्वारा नेट कार्य किया जा सकता है जिसकी मात्रा

$$W_{net} = W_{TE} - W_{RE}$$

$$= Q_1 - Q_2' - Q_1 + Q_2$$

$$\boxed{W_{net} = Q_2 - Q_2'} \quad \text{--- (4)}$$

परन्तु समी (4) से $(Q_2 < Q_2')$ धनात्मक है। यदि हम दोनों इंजनों को उच्चतम कुण्ड को मिलाकर एक मान ले तथा यह निकाय एक cycle में परिचालित हो सके तो System अकेले Source से Heat का आदान-प्रदान करता है और कुछ कार्य भी करता है।

परन्तु यह असम्भव है और ऊष्मागतिकी के नियम का उल्लंघन भी करता है अतः हमारी प्रारम्भिक कल्पना की Irreversible Engine की दक्षता, Reversible Engine की दक्षता से अधिक होती है, असत्य है।

दूसरे शब्दों में कह सकते है कि किसी दूसरे Engine की Efficiency अधिक नहीं सकती जो इन्हीं दो कुण्डों के बीच कार्य कर रहा है।

Scanned by CamScanner

Thermodynamic temperature Scale and Ideal Gas temp^r scale :-

माना T'_H व T'_C temp^r Kelvin temp^r और T_H व T_C temp^r, Ideal Gas temperature है।

Thermodynamic Temp^r Scale को इस प्रकार परिभाषित कर सकते है। —

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T'_H}{T'_C} \quad \text{——— (1)}$$

और Ideal gas temp^r पर इस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं।

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} \quad \text{——— (2)}$$

from (I) & (II)

$$\boxed{\frac{T_H}{T_C} = \frac{T'_H}{T'_C}}$$

यदि Cold Reservoir को पानी के Critical Point पर Existing के लिए निर्धारण किया जा सकता है।

$$T'_C = T_C$$
$$T'_H = T_H$$

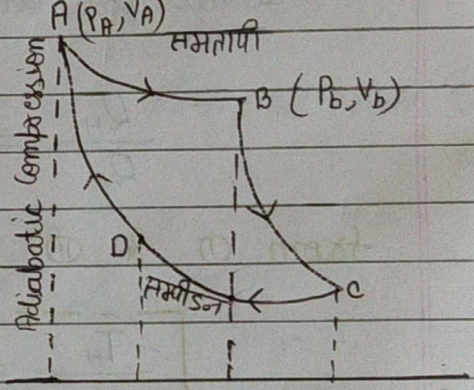
Kelvin Temp^r Final from से Ideal Gas के Temp^r के equal होता है।
अतः Temp^r को परमताप क्रम व Ideal Gas Scale पर ज्ञात किया जाता है।
अतः Temp^r के दोनों मापक्रम एक-दूसरे के तुल्य हैं।

Scanned by CamScanner

Carnot Theorem :- फ्रांस के वैज्ञानिक Sody Carnot ने वास्तविक Engine के सभी दोषों से मुक्त एक आदर्श ऊष्मा इंजन की कल्पना की। इस इंजन की सबसे बड़ी सैद्धांतिक महत्व यह है कि इसको मानक मानकर वास्तविक ऊष्मा इंजन के कार्यों की जाँच की जा सकती है।

⇛ **Two Position regarding effeciency of Carnot Theorem**

माना Carnot Cycle में क्रियाकारी पदार्थ की इकाई संहति प्रयोग की जाती है।



समतापी विस्तार में दी गयी ऊष्मा = ताप T_1 पर किया गया कार्य

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_a}^{V_b} P.dV$$

$$Q_1 = RT_1 \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{Q_1 = RT_1 \log \frac{V_b}{V_a}}$$

Reversibility :- Reversible Process में प्रथम भाग के अंतर्गत निकाय तथा परिणाम की अवस्था में परिवर्तन होता है परन्तु दूसरे भाग में ऐसी प्रतिक्रियाएं उल्टी दिशा में होती है। निकाय तथा परिस्थान अवस्था में आ जाते है। प्रक्रम के इस गुण को Reversibility कहते है।

Condition of Reversibility :- कोई भी प्रक्रम तभी उत्क्रमणीय हो सकता है जब वह निम्न दो शर्तों को पूरी करता है—

Scanned by CamScanner

i) क्षमकारी बल :-
Ex:- घर्षण, श्यानता, अप्रत्यास्थता, विद्युत प्रतिरोध, चुम्बकीय शैथिल्य इत्यादि पूर्णतः अनुपस्थित होने चाहिए।

ii) प्रक्रम के किसी अवस्था में ताप, दाब कभी भी बाह्य वातावरण से अधिक भिन्न नहीं होने चाहिए, अर्थात् प्रक्रम तथा बाह्य वातावरण के बीच यांत्रिक ऊष्मीय तथा रासायनिक साम्य बना रहना चाहिए

Irreversibility :- किसी Process के प्रथम भाग के अंतर्गत निकाय तथा परिस्थान की अवस्था में परिवर्तन होता है परन्तु ऐसी प्रतिक्रियाएँ उल्टी दिशा में होने पर निकाय तथा परिस्थान अपनी प्रारम्भिक अवस्था में न आ पाये, तो प्रक्रम के इस गुण को Irreversibility कहते हैं।

इसी प्रकार समतापी सम्पीडन प्रक्रम में ऊष्मा, जब ताप T_2 है

$$Q_2 = -W_2$$

$$= -\int_{V_c}^{V_d} P\,dV$$

$$= -RT_2 \int_{V_c}^{V_d} \frac{dV}{V}$$

$$= -RT_2 \log \frac{V_d}{V_c}$$

$$\boxed{Q_2 = RT_2 \log \frac{V_c}{V_d}}$$

Effeciency :- किसी इंजन की दक्षता (η) एक चक्र में इंजन द्वारा किये गये कार्य तथा स्त्रोत से ली गयी नेट ऊर्जा का अनुपात होता है।

Scanned by CamScanner

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \text{——— (iii)}$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{——— (iv)}$$

$$= 1 - \frac{RT_2 \log \frac{V_c}{V_d}}{RT_1 \log \frac{V_b}{V_a}}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\log V_c/V_d}{\log V_b/V_a}}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{RT_1 \log V_b/V_a}{RT_2 \log V_c/V_d} \quad \text{——— (A)}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \times \frac{\log V_b/V_a}{\log V_c/V_d} \quad \text{——— (V)}$$

B से C तक रुद्धोष्म प्रक्रम के दौरान गैस द्वारा किया गया कार्य D से A तक रुद्धोष्म सम्पीडन के दौरान Gas पर किये गये कार्य के बराबर होता है। अतः रुद्धोष्म प्रक्रमों के दौरान किया गया नेट कार्य शून्य है।
अतः Poision के नियम से,

$$T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1} \quad \text{——— (VI)}$$

$$T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1} \quad \text{——— (VII)}$$

समी (VI) ÷ समी (VII)

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}}$$

$$\boxed{\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}} \quad \text{——— (VIII)}$$

on put the value of (VIII) in (A)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \times \frac{\log(V_b/V_a)}{\log(V_b/V_a)}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

putting this value in eq^n (iv)

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

* Maxwell Relations *

⇹ Maxwell's Thermodynamic Relation :⇒

* Thermal thermodynamic Equation ⇒

Maxell's के Thermodynamics relation thermodynamic के 1st Law and 2nd Law के नियमों $dQ = du + dw$ and $dQ = T.ds$ की सहायता से स्थापित किये जा सकते हैं।

$$dQ = du + P.dV \quad \text{——— (I)}$$

$$dQ = T.ds \quad \text{——— (II)}$$

from (I) & (II)

$$T.ds = du + P.dV$$

$$du = T.ds - P.dV \quad \text{——— (III)}$$

Scanned by CamScanner

माना x तथा y दो स्वतंत्र चर हैं जो एक दिये हुये पदार्थ की निश्चीत द्रव्यमान की ऊष्मीय अवस्था व्यक्त करते है।
कोई भी Thermodynamic चर x, y दोनों का फलन होगा।

माना u, s तथा v तीनों ही x, y के फलन हैं।

$$u = F(x,y) \quad , \quad s = f(x,y) \quad , \quad v = f(x,y)$$

$$du = \frac{du}{dx}dx + \frac{du}{dy}dy$$

$$ds = \frac{ds}{dx}ds + \frac{ds}{dy}dy$$

du, ds तथा dv के मान समी० (iii) में रखने पर

$$\frac{du}{dx}\cdot dx + \frac{dv}{dy}\cdot dy = T\left(\frac{ds}{dx}\cdot dx + \frac{ds}{dy}\cdot dy\right) - P\left(\frac{dv}{dx}dx + \frac{dv}{dy}\cdot dy\right) \quad \text{——— (iv)}$$

Eqⁿ (iv) के दोनों ओर dx, dy के गुणांकों की तुलना करने पर

$$\frac{du}{dx} = T\cdot\frac{ds}{dx} - P\frac{dv}{dx} \quad \text{——— (v)}$$

and

$$\frac{dv}{dy} = T\frac{ds}{dy} - P\frac{dv}{dy} \quad \text{——— (vi)}$$

समी (v) को y के सापेक्ष तथा (vi) को x के सापेक्ष अवकलन करने पर —

$$\frac{d^2s}{dx^2} = \frac{dT}{dx}\cdot\frac{ds}{dy} + \frac{Td^2s}{dx\,dy} - \frac{dP}{dy}\frac{dv}{dx} - \frac{Pd^2v}{dx\,dy} \quad \text{——— (vii)}$$

Scanned by CamScanner

$$\frac{d^2v}{dy.dx} = \frac{dT}{dx}\cdot\frac{dx}{dy} + \frac{Td^2s}{dx\,dy} - \frac{dP}{dx}\cdot\frac{dv}{dy} - \frac{Pd^2v}{dx.dy} \quad \text{——— (viii)}$$

from ⑦ and ⑧

$$\frac{dT}{dy}\frac{ds}{dx} = \frac{dP}{dy}\cdot\frac{dv}{dx} = \frac{dT}{dx}\frac{ds}{dy} - \frac{dP}{dx}\frac{dv}{dy} \quad \text{——— (ix)}$$

This is the general maxell's equation.

इस Relation को प्राप्त करने के लिए x and y के स्थान पर P, V, T तथा S में कोई भी दो चर प्रयुक्त हो सकते हैं।

Case-1 ⇒ Let

$x = s$ and $y = v$ then

$\frac{ds}{dx} = 1$ and $\frac{dv}{dy} = 1$

$\frac{ds}{dy} = 0$ and $\frac{dv}{dx} = 0$

Hence from eqⁿ (ix)

$$\frac{dT}{dy} = -\frac{dP}{ds}$$

but $dy = dv$, $dx = ds$

$$\frac{dT}{dv} = -\frac{dP}{ds}$$

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_s = -\left(\frac{dP}{ds}\right)_v \quad \text{——— (x)}$$

First / I

Case-II ⇒ Let

$x = T$ and $y = v$

$dx = dt$, $\frac{dv}{dy} = 1$

$\frac{dT}{dy} = 0$, $\frac{dT}{dx} = 0$

Hence from eq^n (ix)

$\frac{ds}{dy} - \frac{dP}{dx} = 0$, $\left[\frac{ds}{dy} = \frac{dP}{dx}\right]$

but

$dy = dv$, $dx = dt$

Third II

$$\left(\frac{ds}{dv}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_v \quad \text{——— (xi)}$$

Case-III ⇒ Let,

$x = S$ and $y = P$

$\frac{ds}{dx} = 1$, $\frac{dP}{dy} = 1$

$\frac{ds}{dy} = 0$, $\frac{ds}{dx} = 0$

from eq^n (ix)

$\frac{dT}{dy} - \frac{dv}{dx} = 0$

$dx = ds$, $dy = dp$

$\frac{dT}{dP} - \frac{dv}{ds} = 0$

Second 2nd

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \left(\frac{dv}{ds}\right)_P \quad \text{——— (xii)}$$

Scanned by CamScanner

Case :- IV ⇒

Let

$$x = T \quad , \quad y = P$$

$$\frac{dT}{dx} = 1 \quad , \quad \frac{dP}{dy} = 1$$

$$\frac{dT}{dy} = 0 \quad , \quad \frac{dP}{dx} = 0$$

from eq^n (ix)

$$-\frac{dv}{dx} = \frac{ds}{dy}$$

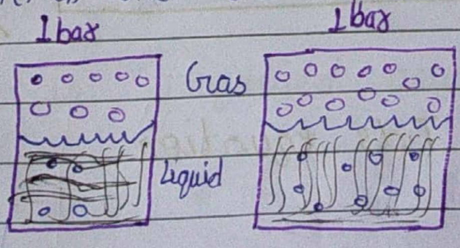
$$-\frac{dv}{dx} = \frac{ds}{dP}$$

$$\boxed{\left(\frac{ds}{dP}\right)_T = -\left(\frac{dv}{dT}\right)_P} \quad \text{——— (xiii)}$$

Eq^n (x), (xi), (xii) and (xiii) को Maxwell की चार thermadynamic eqution कहते है।

* Henery law *

किसी गैस का वाष्प अवस्था में आंशिक दाब (P), विलयन में उपस्थित उस गैस के मोल अंश के समानुपाती होता है।



Note :- अक्रिय गैसो के लिए Henery Constant का मान अधिक होता है अतः अक्रिय गैस कम घुलती है।

Scanned by CamScanner

Ques ⇒ To prove that –

$$T \cdot ds = C_v dt + T \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \cdot dv$$

Solve:– माना Thermodynamics की Entropy, Temp.(T) और Volume (V) का function

$$S = f(T, V)$$

Since ds is exact differential

$$ds = \left(\frac{ds}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{ds}{dV}\right)_T \cdot dV$$

दोनों पक्षों में T से गुणा करने पर

$$T \cdot ds = T\left(\frac{ds}{dT}\right)_V \cdot dT + T\left(\frac{ds}{dV}\right)_T dV \quad \text{--- (1)}$$

किसी भी पदार्थ के लिए नियत आयतन पर विशिष्ट Heat –

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T\left(\frac{ds}{dT}\right)_V \cdot \qquad \{\because dQ = T \cdot ds\}$$

Maxwell 2nd Relation से,

$$\left(\frac{ds}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V$$

दोनों के समी० (1) में रखने पर

$$\boxed{T \cdot ds = C_V dT + T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \cdot dv}$$

Proved

This is first T·ds equation

Scanned by CamScanner

Ques:- To prove that:-

$$T.ds = C_p dt - T\left(\frac{dv}{dT}\right)_P . dP$$

Solution:- माना किसी thermodynamics System की Entropy (S), tempr (T) और Pressure (P) का Function

$$S = f(T, P)$$

$\because$ ds is a exact differential

$$ds = \left(\frac{ds}{dT}\right)_P . dT + \left(\frac{ds}{dP}\right)_T . dP$$

दोनों पक्षों में T से गुणा करने पर

$$T.ds = T\left(\frac{ds}{dT}\right)_P . dT + T\left(\frac{ds}{dP}\right)_T . dp \quad \text{———— (1)}$$

किसी पदार्थ के लिए Constant Pressure पर Specific Heat,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T\left(\frac{ds}{dT}\right)_P$$

Maxwell IV Relation से,

$$\left(\frac{ds}{dP}\right)_T = -\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$$

दोनो मान समी० (1) में रखने पर

$$\boxed{T.ds = C_p.dt - T\left(\frac{dv}{dT}\right)_P . dp}$$ Proved

This is required and Called T.ds Equⁿ (1)

Ques ⇒ To prove that :-

$$dQ = \left[P + \left(\frac{du}{dv}\right)_T\right] dv + C_v dt$$

Solution:- माना किसी thermodynamic System की Internal Energy इसके Volume (V) तथा Tempr (T) का Function है।

$$u = f(V.T)$$

∵ du is exact diffirential

$$du = \left(\frac{du}{dv}\right)_T . dv + \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT$$

thermodynamics के 1st law से ⇒

$$dQ = du + P.dv$$

putting the value of du and eqn ①

$$dQ = \left(\frac{du}{dv}\right)_T . dv + \left(\frac{du}{dT}\right)_V . dT + P.dv$$

$$dQ = \left[P + \left(\frac{du}{dv}\right)_T\right] dv + \left(\frac{du}{dv}\right)_T dv \quad \text{---} ①$$

for Isocoric System

$$dQ = dv$$

$$dQ = \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT = C_v dt$$

from eqn ①

$$\boxed{dQ = \left[P + \left(\frac{du}{dv}\right)_T\right] dv + C_v dt}$$

Proved

Where C_v, Constant Volume पर System की Specific heat है।

Scanned by CamScanner

Ques:- एक समांगी निकाय के लिए Relation स्थापित कीजिए –

$$C_p - C_v = T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

Solution:- Constant Pressure and Volume पर किसी thermodynamic System की आण्विक विशिष्ट ऊष्माओं को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है –

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P \quad \text{and} \quad C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

$\therefore$

$$C_p - C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P - \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \quad \text{——— (I)}$$

from thermodynamics second law,

$$dQ = T \cdot ds$$

putting this value in eq^n (I),

$$C_p - C_v = T\cdot\left(\frac{ds}{dT}\right)_P - T\left(\frac{ds}{dT}\right)_V \quad \text{——— (II)}$$

If entropy S, Temp^r (T) and Volume (V) का Function है तो

$$S = f(T, V)$$

$$ds = \left(\frac{ds}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{ds}{dV}\right)_T dV \quad \text{——— (III)}$$

दोनों तरफ dt से भाग तथा t से गुणा करने पर

$$T\left(\frac{ds}{dT}\right)_P = T\left(\frac{ds}{dT}\right)_V + T\left(\frac{ds}{dV}\right)_T + T\left(\frac{ds}{dV}\right)_T \cdot \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

Scanned by CamScanner

$$T\left(\frac{ds}{dT}\right)_p - T\left(\frac{ds}{dT}\right) = T\left(\frac{ds}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad \text{(iv)}$$

from Eq^n (ii) and (iv)

$$C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{ds}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

but Maxwell के second Relation से,

$$\left(\frac{ds}{dv}\right)_T = \left(\frac{dp}{dT}\right)_V$$

$$\boxed{C_p - C_v = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_V \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p}$$

Proved

Ques:- To prove that :-

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$$

Solution:- माना Pressure P, tempr (T) व Volume (V) का एक Function है। Pressure dp एक exact differential है।

Hence,

$$p = f(T, V)$$

$$\because \quad dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dt + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv \quad \text{(1)}$$

for constant Pressure

$$dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv = 0$$

Scanned by CamScanner

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T dV = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \cdot dT$$

माना Pressure P, Tempr T, व Entropy 'S' का भी Function है।

Hence,

$$P = f(T \cdot S)$$

$$dP = \left(\frac{dP}{dT}\right)_S dT + \left(\frac{dP}{dS}\right)_T dS$$

Or

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_S = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_P$$

$$\boxed{\left(\frac{dP}{dS}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_S}$$

Proved

Ques:- Prove that :-

$$C_P - C_V = T\left(\frac{dV}{dT}\right)_P^2 \cdot \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

Solution:- Constant Pressure तथा Constant Volume पर किसी ऊष्मागतिकी निकाय को आण्विक विशिष्ट ऊष्माओं को निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है।

Scanned by CamScanner

→ Maxwell's Thermodynamics Relations

किसी समांगी ऊष्मागतिकी निकाय के अवस्था के सम्बन्ध में कुछ निश्चित चरों जैसे दाब (P), आयतन (V), ताप (T), आन्तरिक ऊर्जा (U) तथा एन्ट्रापी (S) के द्वारा पूर्ण जानकारी प्राप्त की जा सकती है। इस पाँच ऊष्मागतिकी चरों में से केवल दो चरों के बीच अनेक सम्बन्ध हो सकते हैं जिन्हें Maxwell Thermodynamics कहते हैं।

First Eq^n :- आन्तरिक ऊर्जा विभव की परिभाषा से,

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

$$\Delta U = T\Delta S - P.\Delta V \quad \text{—— (i)}$$

Eq^n (i) के दोनों तरफ S, V के सापेक्ष आंशिक समाकलन करने पर

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad \text{—— (ii)}$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P \quad \text{—— (iii)}$$

चूँकि आन्तरिक ऊर्जा फलन U एक यथार्थ अवकलन को denote करता है।

$$\frac{d^2U}{dS.dV} = \frac{d^2U}{dV.dS} = \frac{d}{dS}\left(\frac{dU}{dV}\right) = \frac{d}{dV}\left(\frac{dU}{dS}\right) \quad \text{—— (iv)}$$

By the Eq^n (ii), (iii) and (iv)

$$\frac{d}{dS}(-P) = \frac{d}{dV}(T)$$

$$\boxed{-\left(\frac{dP}{dS}\right)_V = \left(\frac{dT}{dV}\right)_S}$$

Scanned by CamScanner

CHAPTER - 4

* Third Law of Thermodynamics *

⇒ The absolute entropy is zero for a perfect crystalline substance at absolute zero of tempr.

$$S = \int_0^{T_f} \frac{C_{PS}\,dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{PL}\,dT}{T} + \frac{\Delta H_V}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C_{PG}\,dT}{T}$$

* ENTROPY *

Entropy :– The entropy of a system is increased by the addition of heat through any mechanism or any source. (किसी प्रक्रम के अंतर्गत ऊष्मा के अवशोषण से System की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।)

यदि कोई पदार्थ dQ ऊष्मा T तापमान पर ग्रहण करती है तथा त्यागती है तो Process के अंतर्गत उसकी Entropy में वृद्धि या कमी $\frac{dQ}{dt}$ होती है।
Entropy को dθ से denote करते हैं।

$$\text{Change in entropy } dQ = \frac{dQ}{T}$$

$$\int_1^2 dQ = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$Q_1 - Q_2 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

विशेष :–

i) 0°C पर Entropy शून्य मानी जाती है।
ii) Entropy की Unit Kcal/°C होती है।
iii) वास्तव में Reversible Process सम्भव नहीं है। अतः प्रत्येक Process में जो Irreversible है, Entropy में वृद्धि होती है।

iv) जब System Entropy पर Heat ग्रहण करता है तो Entropy +VE होती है।
जब Entropy बाहर निकलती है तो Entropy (–VE) होती है।

Scanned by CamScanner

Entropy in Inequality of Classius :-

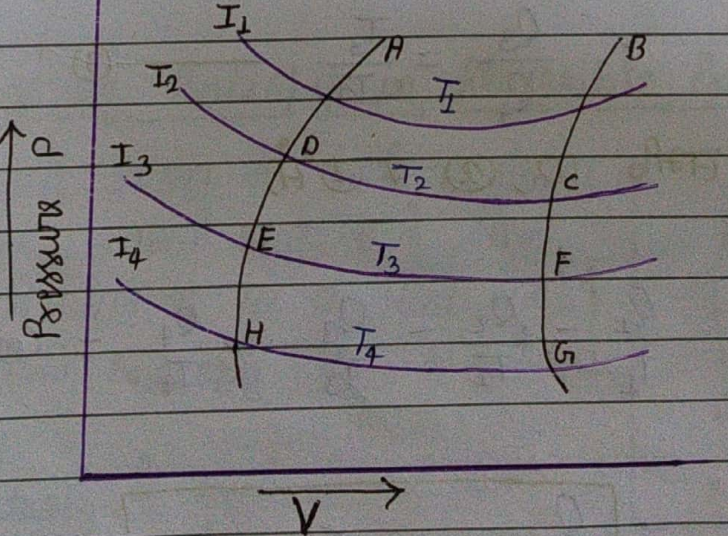
Entropy की अभिधारणा सर्वप्रथम Classius ने दिया था। T.D. के 2nd law का अध्ययन कर रहे थे। Entropy Thermodynamic की एक Important Property है।

जब किसी System को ऊष्मा दी जाती है तो उस System के कणों की disorderness Increase हो जाती है और हम कह सकते हैं कि निकाय की Entropy में वृद्धि होती है। यदि निकाय से ऊष्मा ली जाती है तो निकाय के कणों की Disorderness भी घट जाती है।

अतः Entropy किसी System के Tempr की तरह Thermodynamics की एक गुण है परन्तु इसे Tempr और Volume की तरह नहीं मापा जा सकता है।

Isothermal Process में ताप को स्थिर रखने के लिए ऊष्मा ली अथवा दी जाती है, अतः इस Process में Entropy का मान बदलता है।

Adiabatic Process में ऊष्मा न ली जाती है और न ही दी जाती है। अतः इस Process में Entropy Constant रहती है।



उपर्युक्त चित्र में दो Adiabatic Curve हैं। I_1, I_2, I_3, I_4 क्रमशः T_1, T_2, T_3, T_4 तापमान पर Isothermal Curve हैं।

Scanned by CamScanner

यदि इस diagram में ABCD को Carnot Cycle के रूप में लिखा जाता है तो Curve AB Isothermal Expansion को denote करती है।
T_1 Tempr के Source से Q_1 Heat ली जाती है तथा T_2, Tempr पर Source (Sink) को Q_2 ऊष्मा दी जाती है।

अत: Constant Carnot cycle गुण से,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{—— (1)}$$

similarly, cycle DCEF से,

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3} \quad \text{—— (2)}$$

cycle FEGH से,

$$\frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{—— (3)}$$

अत: समी० (1), (2) व (3) से,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_4}{T_4} = \text{Constant}$$

$$\boxed{\frac{Q}{T} = K \ (\text{Constant})}$$

Scanned by CamScanner

माना कि A की Entropy S_1 तथा B की Entropy S_2 है,
तब
$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \text{Constant}$$

यदि वक्र A से B तक ताप T पर जाने के लिए माना dQ Heat दी जाती है, तब Entropy में परिवर्तन

$$S_2 - S_1 = \frac{dQ}{T} = dS$$

अतः A से B तक आने में Entropy में Change का Integral करने पर

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

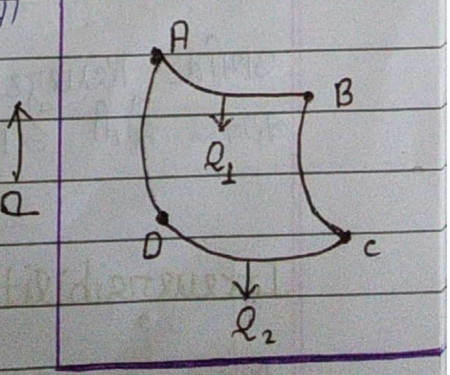
$$S_2 - S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

अत्यन्त सूक्ष्म परिवर्तन के लिए

$$\boxed{\Delta S = \int \frac{\Delta Q}{T}}$$

इसे ही Clausius theorem कहते हैं।

* Change in Entropy in Reversible Process :-



माना कार्यकारी प्रारम्भ में पदार्थ A अवस्था में है। माना समतापी प्रसार AB के दौरान पदार्थ स्रोत से ताप T_1 पर Q_1 Heat लेता है, इससे इसकी Entropy, $\frac{Q_1}{T_1}$ में वृद्धि होती है।
स्रोत के Entropy में इतनी ही कमी आ जाती है। Adiabatic Expansion BC के समय न ऊष्मा ली जाती है न ही दी जाती है। अतः Entropy अपरिवर्तित रहती है।

Scanned by CamScanner

समतापी सम्पीडन CD के दौरान कार्यकारी पदार्थ Sink को स्थिर ताप पर Q_2 ऊष्मा देता है, इससे इसकी Entropy में इतनी ही वृद्धि हो जाती है।
रुद्धोष्म सम्पीडन DA के समय फिर Entropy में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
इस प्रकार पूरे चक्र में कार्यकारी की Entropy में नेट वृद्धि—

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

Source - Sink Process में इतनी entropy में net कमी आ जाती है।
परमताप पैमाने की परिभाषा से,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta S = 0$$

Property of System - Entropy :-

from thermodynamics second law,

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0$$

अर्थात Reversible Cycle के लिए Cycle Integral शून्य के बराबर होती है।

Irreversibility:- किसी System की वह Property जिस पर कोई System Reversible Process से गुजरकर Maximum Work उत्पन्न करता है, जबकि System Surrounding के साथ Equlibrium हो Irreversibility कहलाता है।

Scanned by CamScanner

Principle of Increase of Entropy Efficiency :-

1. एक प्रणाली (System) विभिन्न प्रारंभिक स्थितियों से और अलग-2 रास्तों से एक ही अंतिम स्थिति तक पहुँच सकती है चूंकि Open System अपने स्वंय के संचालन को Control करने के लिए नियामक तंत्र ( ) की ओर बढ़ती है। इसलिए समतुल्यता की मात्रा को कम किया जा सकता है।

Irreversibility :-

अपरिवर्तनीय System में Entropy आमतौर पर बढ़ जाती है। यह कुछ System को इंगित करता है जिसे उल्टा नहीं किया जा सकता है।

उदा०: दूध के साथ कॉफी काढ़ा मिलाकर।
एक बार जब आप दूध के साथ मिलाते है तो आप उन्हें अलग नहीं कर सकते है, और उन्हें अलग-2 बना सकते है, ऐसी प्रक्रियाओं को आमतौर पर Irreversibility System कहा जाता है

Scanned by CamScanner

* Applications of 2nd Law of THERMODYNAMICS *

* CHAPTER-6 *

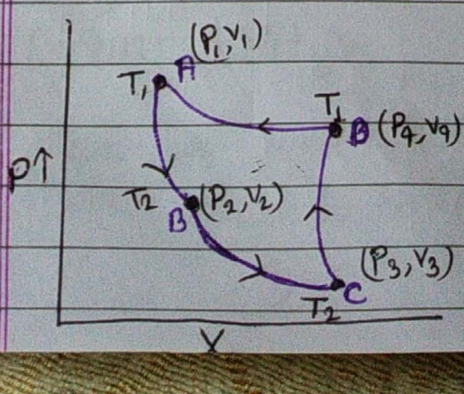
Refrigeration :-

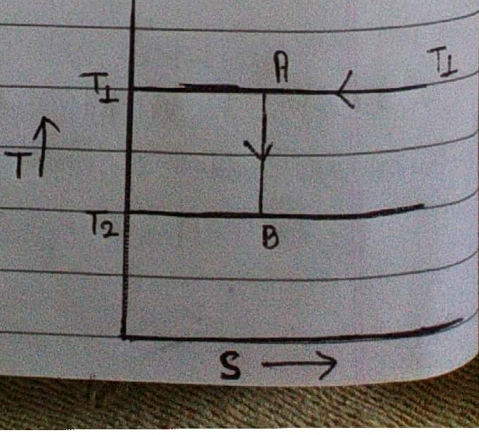
Refrigeration का अर्थ है Surrounding से कम Tempr Maintain करना।
Refrigeration का Use Air Conditioning treatment transportation and Food के Protection के लिए किया जाता है।

Ex:- Ice and dehydration of gases, Petrolium के Lubricant तथा Oil purification low tempr, reactions voltile hydrocarbon के sepration में इसका use किया जाता है।

The Carnot Ideal Refrigeration Cycle :-

यह एक Ideal Refrigeration Method है जिसमें Heat Reject की जाती है। Theoratical रूप से Refrigeration Cycle, heat Engine Cycle का विपरीत रूप है। इसे Heat low level से High level की ओर Transfer होता है जबकि Thermodynamics के Second law से ऐसा होना किसी External Energy के बिना सम्भव नहीं है।
अतः Carnot Refrigeration Cycle जिसमें ऊष्मा Q_2 निम्न ताप T_2 पर absorve की जाती है तथा दो Adiabatic Process जिसमें System को W. Work किया जाता है। से मिलकर बनी होती है।
एक Refrigeration Cycle निम्न चार प्रक्रम में मिलकर बनी होती है तथा एक Refrigeration जो एक विपरीत Carnot Cycle के आधार पर कार्य कर रहा है, का P-S तथा T-S diagram चित्र में denote है।





Process AB :- इस Process में Air का Adiabatic प्रसार होता है। जिसके फलस्वरूप Tempr T_1 से गिरकर T_2 रह जाता है। इस Process में न तो ऊष्मा ग्रहण की जाती है और न ही निकाली जाती है। Process को graph में curve AB द्वारा दिखाया गया है।

Process BC :- इस Process में Air Cold Body से कम Tempr पर Q_2 ऊर्जा (Heat) अवशोषित करती है जिसके फलस्वरूप वायु का Isothermal Expansion होता है। इस Process में Tempr T_2 स्थिर रहता है। इसे graph में curve BC द्वारा denote किया गया है।

Process CD :- इस Process में External Source की सहायता से Adiabatic Compression होता है जिसमें वायु का Tempr T_2 से बढ़कर T_1 हो जाता है। इस Process में curve CD द्वारा denoted है।

Process DA :- इस Process में समतापी सम्पीडन होता है जिसमें ऊष्मा Q_1 उच्च ताप T_1 पर Hot Body को लायी जाती है। इस Process को curve DA द्वारा denote करते है।

By first law of thermodynamics

$$W = Q_1 - Q_2 \quad \text{——— (i)}$$

T-Φ Diagram द्वारा हम जानते है कि

$$Q_1 = T_1 \times \Delta S \quad \text{——— (ii)}$$

$$Q_2 = T_2 \times \Delta S \quad \text{——— (iii)}$$

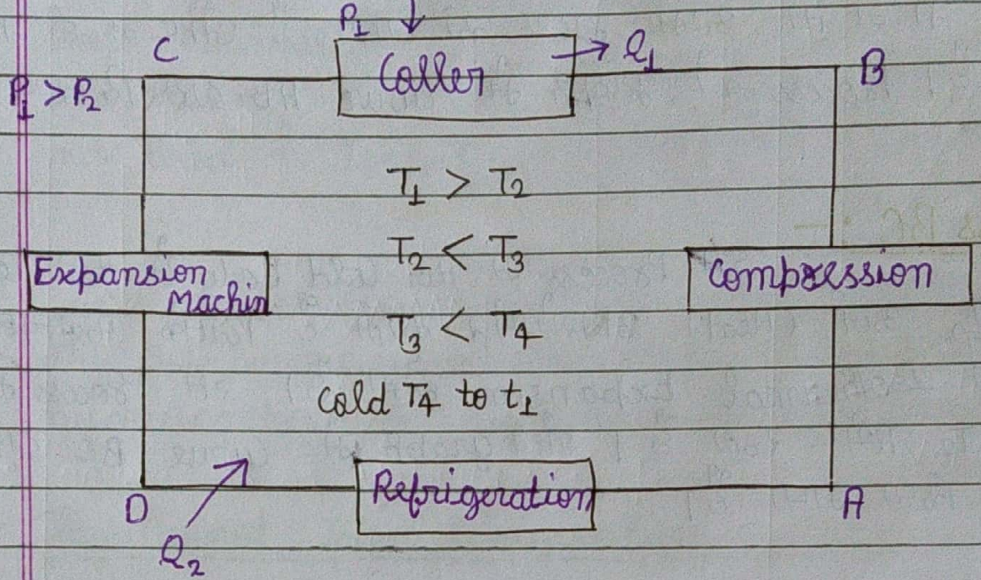
from eqn (ii) and (iii)

$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}} \quad \text{(for Ideal Gas)}$$

Scanned by CamScanner

Air Refrigeration Cycle :-

Air Refrigeration Machine का Figure निम्न प्रकार प्रदर्शित किया गया है।



Vapour Compression Refrigeration Cycle :-

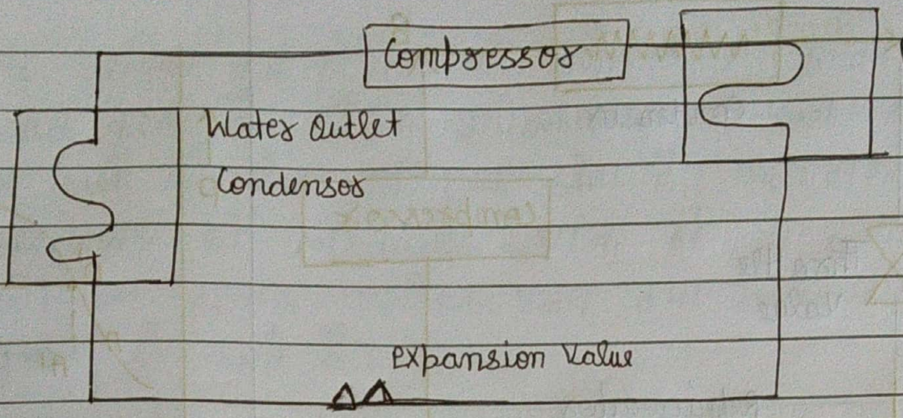
यह निम्न भागों से मिलकर बना होता है —

1. Compressor
2. Condensor
3. Evaporater

इस Refrigeration के Refrigerant के रूप मे द्रव का प्रयोग कि जाता है। जब Refrigerant, evaporatar से गुजरता है तो स्थिर दाब पर गुप्त ऊष्मा लेकर वाष्प के रूप में परिवर्तित हो जाता है। Evaporator से निकलने वाली वाष्प Compressor की सहायता से उच्च दाब तक सम्पीडित किया ज है, इसके बाद इसे Condensor मे भेजकर Cold कर देते है जहाँ latent heat त्याग देता है और पुनः द्रव के रूप आ जाता है।

इस प्रकार इस द्रव को Theoratical Value से गुजारकर इसका दाब वाष्प के दाब के बराबर कर लिया जाता है। इ प्रकार एक पूर्ण Cycle का निर्माण होता है।

Scanned by CamScanner

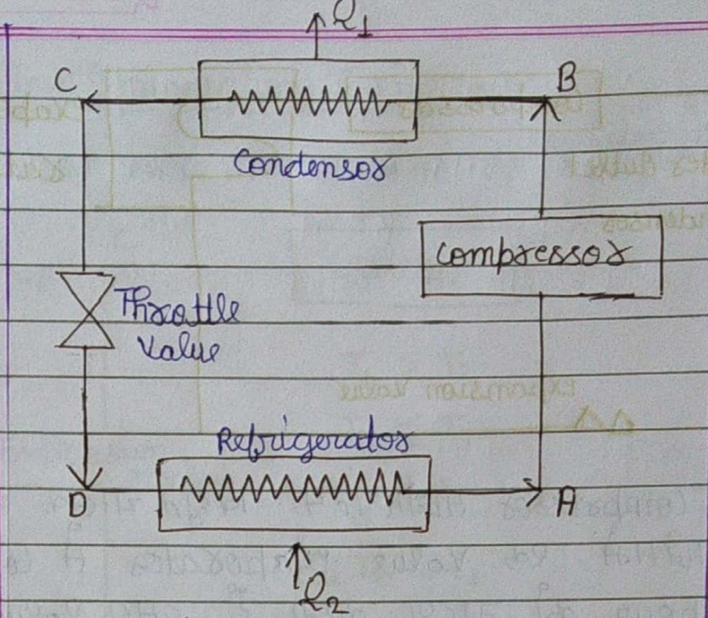


i) **Compressor :-** Compressor साधारणतया विद्युत चालक होते हैं जिसमें एक Value evaporator से low pressure पर Vapour को ग्रहण करता है, दूसरा Value, high Pressure पर Condensor हो जाता है।

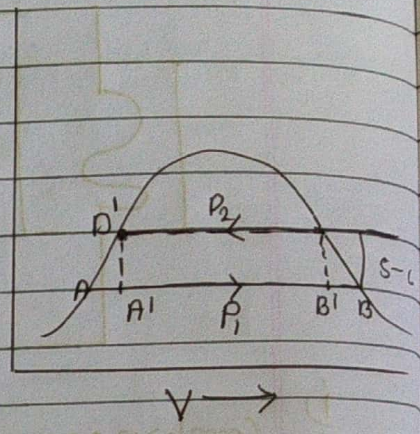
ii) **Condensor :-** Condensor में Copper की बनी हुई Sheet होती है। जो एक Vessel में डूबी रहती है। इस Vessel में कोई भी Constant जैसे- ठण्डा पानी, नमक का जलीय विलयन का प्रयोग करते हैं।

iii) **Evaporater :-** यह वह स्थान है जहाँ Low Tempr Produced होता है। Compression में जब Piston upward action में जाता है तो Cylinder में Evaporater की अपेक्षा दाब कम हो जाता है, जब Piston downward action में जाता है और Vapour द्रवित हो जाता है जिससे liquid का Pressure कम हो जाता है। कम ताप हो जाने से liquid evaporater से latent heat ग्रहण करके Vaporise हो जाती है और यह स्थान निरन्तर Cold हो जाती है। इस प्रकार सम्पूर्ण चक्र Cold रहता है। इस Cycle की P-V, T-S diagram द्वारा निम्न प्रकार समझ सकते हैं।

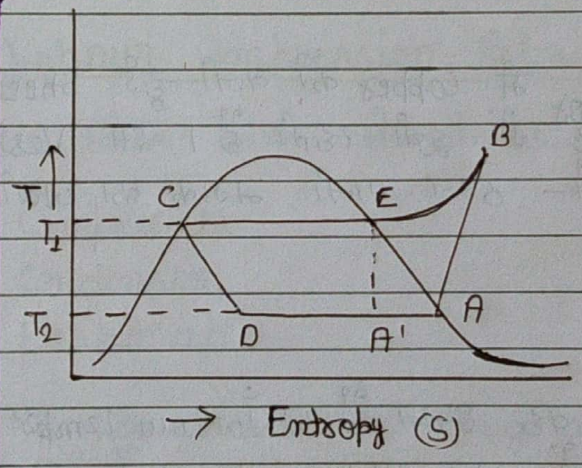
Scanned by CamScanner



: Components of Vapour – Compression Cycle



: P–V diagram of Vapour – compression cycle



• T–S diagram of the vapour – compression cycle

Coffecient of Performance :– ऊष्मीय इंजन का कार्य दी गयी ऊष्मा को कार्य में बदलना होता है। अतः ऊष्मीय इंजन की प्रभावशीलता ऊष्मा को कार्य में परिवर्तित करने के आधार पर मानी जाती है।

$$\text{इंजन की दक्षता} = \frac{\text{किया गया कार्य}}{\text{दी गयी ऊष्मा}}$$

$$= \frac{W}{Q}$$

$$= \frac{\text{दी गयी ऊष्मा} - \text{परित्याग की गयी ऊष्मा}}{\text{दी गयी ऊष्मा}}$$

परन्तु प्रशीतन तंत्र में तंत्र की प्रभावशीलता प्रशीतन प्रभाव पर depend करती है, जितना प्रशीतन प्रभाव उत्पन्न करने के लिए बाह्य ऊर्जा को देना आवश्यक होता है। अतः प्रशीतन तंत्र की प्रभावशीलता को निष्पादन गुणांक से मापा जाता है।
"निष्पादन गुणांक प्रशीतन प्रभाव तथा किये गये कार्य के अनुपात को कहते हैं।"

$$\text{निष्पादन गुणांक} = \frac{\text{अवशोषित ऊष्मा or प्रशीतन तंत्र}}{\text{किया गया कार्य}}$$

$$COP = \frac{Q_2}{W}$$

यदि पूरे चक्र में Q_2 Heat शोषित की जाती है तथा Q_1 Heat त्यागी जाती है तो कुल कार्य

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$C.O.P. = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$= \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \text{———} (I)$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

$$\frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} - 1$$

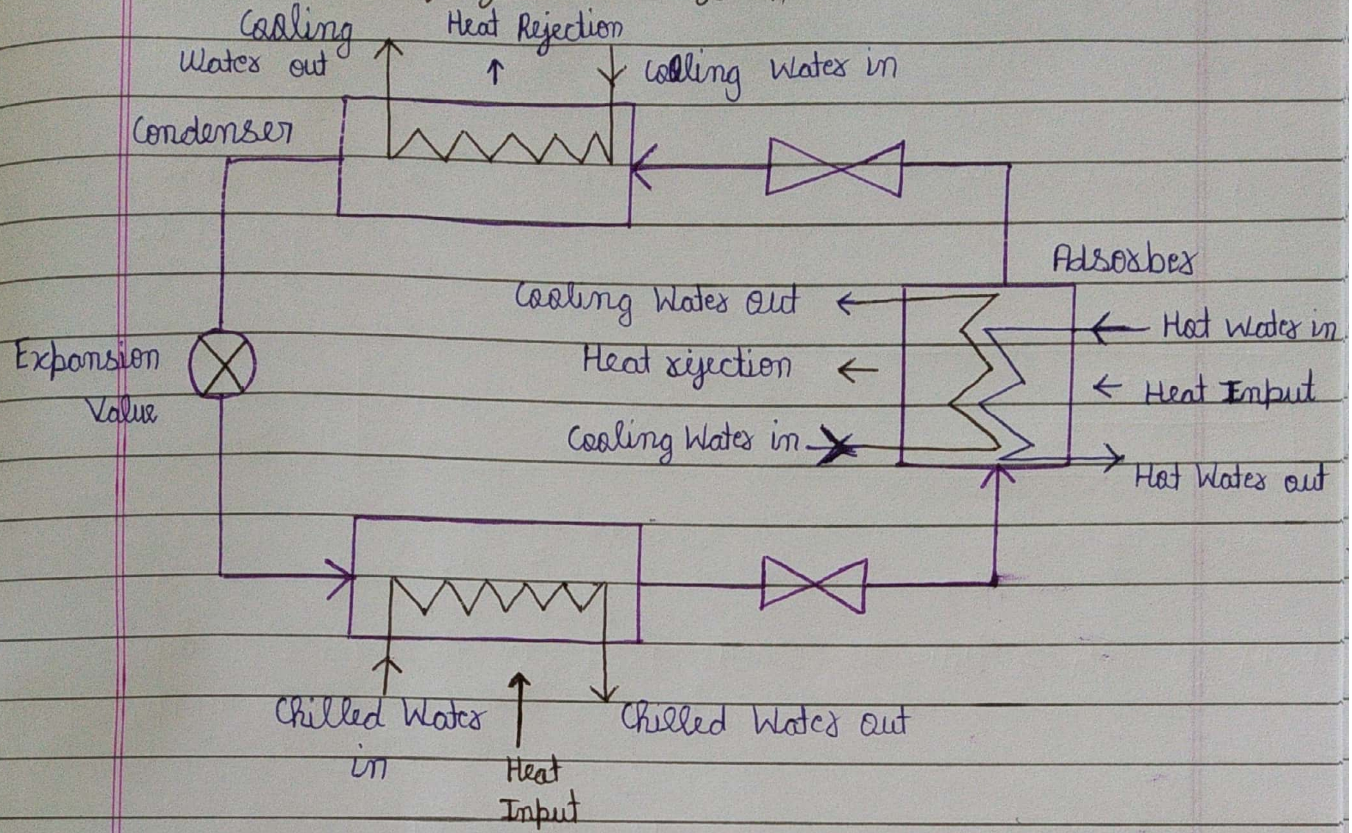
$$\frac{1-\eta}{\eta} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \text{———} (II)$$

by equation (I) and (II)

$$\boxed{C.O.P = \frac{1-\eta}{\eta}}$$

Scanned by CamScanner

Adsorption Refrigeration Cycle:—



Adsorption Refrigeration is very similar to Adsorption refrigeration. The difference is that in adsorption प्रशीतन. The working fluid molecules adsord into the surface of a solid instead of dissolving into a fluid. The step in which heat is added results in working fluid molecules desorbing from the solid. The adsorbate could be gaseous state, ammonia water, methanol etc.

The adsorbent is a solid, such as silicone gel, activated carbon, zeolite, unlike in the adsorption Refrigertor where absorbent is usally liquid. With these differences in mind, most of what is said in the absorption refrigerator article applied to adsorption refrigerators.

It is mainly used to produce chilled water from waste heat.

Scanned by CamScanner