16 गैसों का अणुगति सिद्धान्त

गैस नियम

(i) बॉयल का नियम

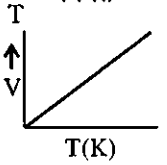
$V \propto \frac{1}{P}$ नियत ताप तथा द्रव्यमान पर

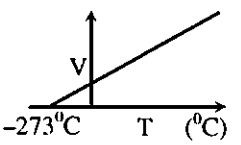
PV = नियत

(ii) चार्ल्स का नियम

$V \propto T$, यदि m एवं P नियत रहे

$\frac{V}{T}$ = नियत

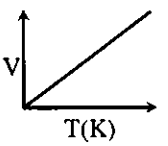


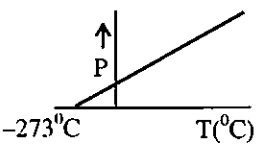


(iii) गैलुसेक का नियम

$P \propto T$, यदि m तथा V नियत है।

$\frac{P}{T}$ = नियत





(iv) आदर्श गैस नियम ⇒

$PV = nRT$ $\quad n \rightarrow$ मोलों की संख्या

$PV = NkT$ $\quad N \rightarrow$ अणुओं की संख्या

$R = N_A k$ $\quad N_A \rightarrow$ आवोगाद्रो संख्या $= 6.02 \times 10^{23}$ प्रतिग्राम/मोल

अणुगति सिद्धान्त की मान्यतायें

1. एक गैस एक बड़ी संख्या में अणु रखती है जो कि एक दी गई गैस के लिए हर तरह से एक दूसरे के एकसमान होते हैं।
2. अणुओं की गति अनियमित (यदृच्छ) होती है। अणु हर दिशा में हर सम्भव वेग से गति कर सकते हैं तथा यह न्यूटन के गति के नियमों का पालन करते हैं।

3. एक गैसीय अणु का आयतन इनके मध्य की दूरियों की तुलना में अति सूक्ष्म होता है। अतः गैस अणुओं द्वारा घेरा गया आयतन, कुल आयतन की तुलना में नगण्य होता है।
4. अणु एक दूसरे पर कोई आकर्षण या प्रतिकर्षण का बल आरोपित नहीं करते, केवल टक्करों को छोड़कर।
5. अणुओं की अणुओं के साथ व पात्र की दीवारों के साथ टक्करें पूर्णतया प्रत्यास्थ होती हैं। इस प्रकार टक्करों के दौरान अणुओं की गतिज ऊर्जा और संवेग संरक्षित रहते हैं।
6. पात्र के अन्दर किसी भी स्थान पर अणुओं की सान्द्रता (अधिक घनत्व) नहीं होता अर्थात् अणु घनत्व पूरे आयतन में एकसमान होता है।
7. दो क्रमागत टक्करों के मध्य अणु सीधी रेखा में गति करते हैं और दो क्रमागत टक्करों के मध्य तय की गई दूरी अणुओं का माध्य मुक्त पथ कहलाती है।
8. टक्करें मुख्यतः तात्क्षणिक होती हैं अर्थात् टक्कर का समय दो टक्करों के मध्य के समयान्तराल, की तुलना में नगण्य होता है।

माध्य वेग

$$\vec{v} = \frac{\vec{v_1} + \vec{v_2} + ... + \vec{v_n}}{n} = 0$$

माध्य चाल

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + ... + v_n}{n} \neq 0$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

M अणुभार है तथा अणु का द्रव्यमान है।

वर्ग माध्य वेग या वर्ग माध्य चाल

$$\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + ... + v_n^2}{n}$$

वर्ग माध्य मूल वेग (V_{rms})

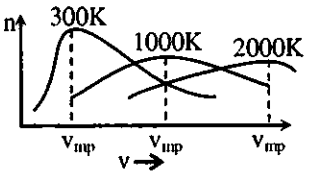
वर्ग माध्य वेग का वर्गमूल

(i) $v_{rms} = (\bar{v}^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

(ii) $v_{rms} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$

(iii) $v_{rms} \propto \sqrt{T}$, $\frac{1}{\sqrt{M}}$ & $\frac{1}{\sqrt{\rho}}$

मैक्सवेल का वेग वितरण नियम



औसत चाल $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}$

वर्ग माध्य मूल $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$

अधिकतम प्रायिक चाल $v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$

$v_{mp} : \bar{v} : v_{rms} = 1.41 : 1.59 : 1.73.$

$v_{mp} < \bar{v} < v_{rms}$

गैस द्वारा आरोपित दाब

अपनी यादृच्छिक गति के दौरान अणु पात्र की दीवार से टकराते हैं और संवेग देते प्रति सैकण्ड प्रति इकाई क्षेत्र को दिया गया संवेग दाब कहलाता है।

(i) $P = \frac{1}{3}\left(\frac{mn}{V}\right)\bar{v}^2 = \frac{1}{3}\rho v_{rms}^2$

(ii) $P = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}\rho\bar{v}^2\right) = \frac{2}{3}E$

E प्रति इकाई आयतन की माध्य गतिज ऊर्जा है।

ताप की अभिधारणा

तापमान द्वारा गैस के अणुओं की माध्य गतिज ऊर्जा ज्ञात करना।

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{1}{2}m\,v_{rms}^2 = \frac{3}{2}kT$$

$$\frac{1}{2}M\bar{v}^2 = \frac{3}{2}RT$$

प्रति मोल की गतिज ऊर्जा $= \frac{3}{2}kT$

प्रति इकाई आयतन की गतिज ऊर्जा $= \frac{3}{2}RT$

प्रति ग्राम की गतिज ऊर्जा $= \frac{3}{2}\frac{R}{M}T$

प्रति इकाई आयतन की गतिज ऊर्जा $= \frac{1}{2}\rho\bar{v}^2 = \frac{3}{2}P$

ग्राहम् का नियम

$$D \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$

या $$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

डॉल्टन का आंशिक दाब का नियम

किसी पात्र में भरी अक्रियाशील गैसों के मिश्रण का कुल दाब प्रत्येक गैस के अलग–अलग आंशिक दाबों के योग के बराबर होगा :

$$P = P_1 + P_2 + ... + P_n$$

वान्डर वाल की गैस समीकरण

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ (एक मोल के लिये)}$$

$\frac{a}{V^2}$ अणुओं में आकर्षण के कारण दाब में संशोधन और b अणुओं की निश्चित आकार के कारण आयतन में संशोधन गैस के n-मोल के लिये

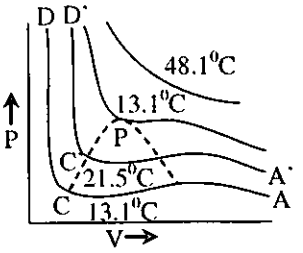
$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right][V - nb] = nRT$$

क्रांतिक नियतांक

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b$$

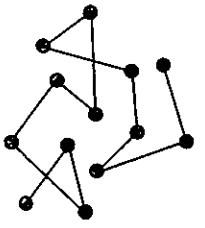
और $$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \text{ (for real gas)}$$



माध्य मुक्त पथ

दो टक्करों के मध्य सरल रेखा में तय किया गया पथ मुक्त पथ कहलाता है। इस पथ का माध्य, माध्य मुक्त पथ कहलाता है $\bar{\lambda}$.



$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

$$= \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

d अणुओं का व्यास है और n प्रति इकाई आयतन में अणुओं की संख्या है।

P → दाब, T → ताप (कैल्विन में)

स्वातंत्र्य कोटियाँ

किसी निकाय की अवस्था का वर्णन करने हेतु जितने स्वतंत्र चरों की आवश्यकता होती है वह उसकी स्वातंत्र्य कोटियाँ कहलाती है। अणुओं के लिये सामान्यता ये स्थानान्तरीय घूर्णी अथवा कम्पनीय होती है। किसी निकाय (अणु) की स्वातंत्र्य की कोटियों का मान $f = 3N - B$.

$N \rightarrow$ अणु में परमाणुओं की संख्या, $B \rightarrow$ बन्धों की संख्या

एक परमाणुक गैस के लिये :

$N = 1, B = 0, f = 3$ (सभी स्थानांतरण की स्वातंत्र्य कोटियाँ)

द्विपरमाणुक गैस के अणु के लिये (डम्बल आकृति के लिये),

$N = 2, B = 1$ अतः $f = 5$ (जिसमें तीन स्थानान्तरण की तथा दो घूर्णन की स्वातंत्र्य कोटियाँ)

त्रिक्परमाणुक गैस के अणु - रेखीय संरचना के अणु के लिये (CO_2),

$N = 3, B = 2$ अतः $f = 7$ (जिसमें तीन स्थानान्तरण की, दो घूर्णन तथा दो कम्पन की स्वातंत्र्य कोटियाँ)

अरेखीय या त्रिभुजाकार संरचना के अणु के लिये (H_2O).

अतः $N = 3, B = 3, f = 6$ (जिसमें तीन स्थानान्तरण तथा तीन घूर्णकी की स्वातंत्र्य कोटियाँ)

मेक्सवेल के ऊर्जा समविभाजन का नियम

निकाय की कुल ऊर्जा उसकी स्वातंत्र्य कोटियों में समान रूप से विभाजित रहती है। किसी अणु के प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटि से सम्बद्ध ऊर्जा = $\frac{1}{2}kT$.

f स्वातंत्र्य कोटि वाले अणु की ऊर्जा = $\frac{1}{2}fkT$.

एक ग्राम मोल गैस के अणुओं की कुल ऊर्जा

$$E = \frac{1}{2} NfkT \quad (Nk = R)$$

$$= \frac{1}{2} fRT$$

n-मोल गैस के अणुओं की कुल ऊर्जा

$$= \frac{1}{2} nfRT$$

गैसों की विशिष्ट ऊष्माएँ

(i) स्थिर आयतन पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा C_v (Molar heat capacity)

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v = \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{2} fRT\right) = \frac{1}{2} fR$$

$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ (एक परमाणुक गैस के लिये)}$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ (द्विपरमाणुक गैस के लिये)}$$

(ii) स्थिर दाब पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा C_p –

$$C_p = C_v + R$$

$$= \left(\frac{1}{2}f + 1\right)R$$

$$C_p - C_v = R \text{ (मेयर सम्बन्ध)}$$

$$C_p = \frac{5}{2}R \text{ (एक परमाणुक गैस के लिये)}$$

$$C_p = \frac{7}{2}R \text{ (द्विपरमाणुक गैस के लिये)}$$

(iii) गैसों की विशिष्ट ऊष्माओं का अनुपात (γ)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = \left(1 + \frac{2}{f}\right) = \frac{f+2}{f}$$

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67 \text{ (एक परमाणुक गैस के लिये)}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40 \text{ (द्विपरमाणुक गैस के लिये)}$$

γ = परमाणुकता बढ़ने पर γ का मान घटता है।

अक्रियाशील गैसों का मिश्रण

(i) मोल अंश $n = n_1 + n_2$

(ii) तुल्य आण्विक भार

$$M = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{n_1 + n_2}$$

(iii) तुल्य विशिष्ट ऊष्मा

$$C_v = \frac{n_1C_{v_1} + n_2C_{v_2}}{n_1 + n_2}$$

$$C_p = \frac{n_1C_{p_1} + n_2C_{p_2}}{n_1 + n_2}$$

(iv) अंतिम ताप

$$T = \frac{N_1T_1 + N_2T_2}{N_1 + N_2} = \frac{n_1T_1 + n_2T_2}{n_1 + n_2}$$

$N_1 = n_1N_A$, $N_2 = n_2N_A$

N_A आवोगाद्रो संख्या है

(v) Eq. $\gamma = \frac{n_1C_{P_1} + n_2C_{P_2}}{n_1C_{v_1} + n_2C_{v_2}}$