अणुगति सिद्धान्त

→ गैसों का व्यवहार

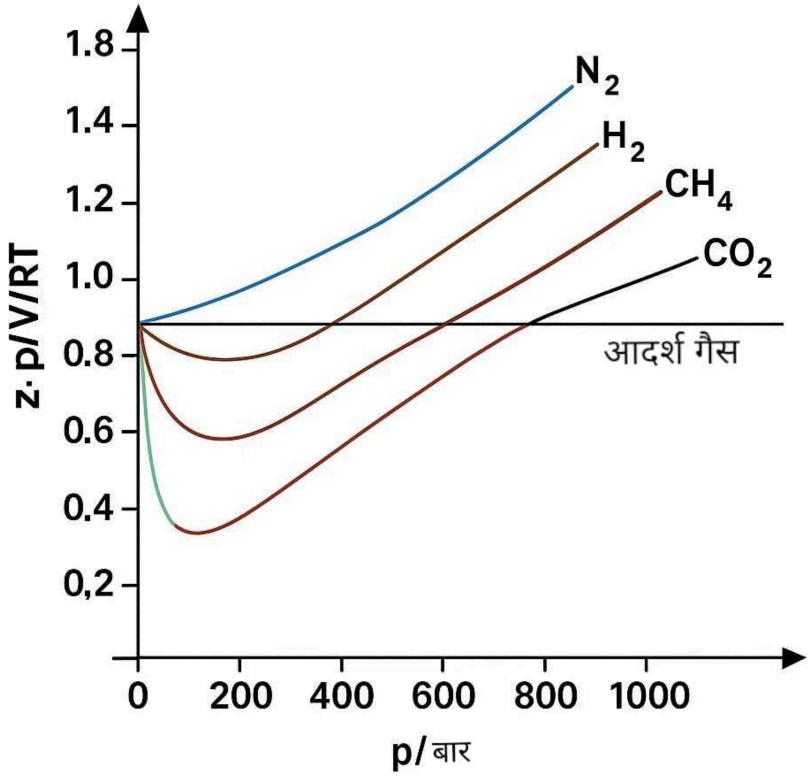
गैसें :- जो गैस नियमों या आदर्श गैस समीकरण ($PV = nRT$) का सभी ताप और दाब पर पालन करती है। आदर्श या पूर्ण गैसें कहलाती है।

गैसों का सैद्धान्तिक मॉडल प्रायोगिक प्रेक्षणों के संगत है। लेकिन तब कठिनाई उत्पन्न होती है जब हम यह ज्ञात करने की कोशिश करते है कि आदर्श गैस समीकरण $PV = nRT$ कब तक गैसों के ताप-दाब - आयतन के मध्य सम्बन्ध बनाए रखता है, इसे ज्ञात करने के लिए हम गैसों के PV तथा P के मध्य ग्राफ खीचते है।

बॉयल के नियमानुसार, स्थिर ताप PV स्थिर रहना चाहिए तथा PV और P के मध्य ग्राफ अक्ष के समानान्तर सीधी रेखा होनी चाहिए।

समान्यत: लगभग सभी गैसे आदर्श गैस व्यवहार से विचलन प्रदर्शित करती हैं। कोई भी गैस आदर्श या पूर्ण नही है। अत: यह गैसे केवल सैद्धान्तिक हैं। ताप जैसे-जैसे बढ़ता जाता है या गैसो के क्वथनांक सें ऊपर या उनके द्रवीकरण अवस्था से गुजरता है और दाब घटता जाता है।
आदर्श गैस व्यवहार को अधिक प्रदर्शित करने लगती है अत: "वास्तीक गैसें" वह गैसें है जो उच्च ताप और निम्न दाब की अवस्था मे गैस नियमों या आदर्श गैस समीकरण का पालन करती है।

P-V समतापीय वक्र खीचनें पर वास्तविक और आदर्श गैसों के मध्य ग्राफ निम्न प्रकार से प्रदर्शित है।



आदर्श गैस व्यवहार से वास्तविक गैसों के विचलन को P-V समतापिय वक्र द्वारा मात्रात्मक रूप से निर्धारित करना बहुत कठीन है।

P-V समतापी वक्र चित्र मे प्रदर्शित किया जा चुका है। सम्पीडयता गुणांक 2 को निम्न समीकरण द्वारा किया जा सकता है। PV=ZnRT या

$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT}$ यह आदर्श गैस व्यवहार से विचलन को मात्रात्मक रूप से समझाने का उचीत तरिका है।

Z के मान मे इकाई से कमी जितनी अधिक होगी, गैस का आदर्श व्यवहार से विचलन उतना ही अधिक होता है। इसलिए, जब z=1 होता है तब गैस सभी ताप और दाब पर आदर्श होती है। N_2 मे z का मान 50°c पर 1 के अति निकट होता है, यह वह तापक्रम है जिस पर वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार को प्रदर्शित करती है। इसे बॉयल तापक्रम या बॉयल पॉइन्ट या बिन्दु

(T_B) कहते है।

→ $Z > 1$ तब गैस आदर्श व्यवहार की तुलना में कम संपीडिय होती है और यह अक्स उच्च दाब पर धनात्मक विचलन प्रदर्शित करती हैं। $PV<RT$

→ $Z < 1$ तब गैस आदर्श व्यवहार की तुलना मे अधिक संपिडित होती है और यह निम्न दाब पर ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करती है। $PV < RT$

→ $Z > 1$ हाइड्रोजन के लिए सभी दाबो पर यह हमेशा धनात्मक विचलन प्रदर्शित करती है।

→ आसानी से द्रवीकृत होने वाली और उच्च घुलनशील गैसे (NH_3, SO_2) आदर्श व्यवहार से अधिक विचलन को प्रदर्शित करती है। इनके लिए $Z << 1$ होता है। गैसें

→ कुछ गैसें जैसें CO_2 धनात्मक और ऋणात्मक दोनों विचलन प्रदर्शित करती है।

आदर्श गैसों का अणुगति सिद्धान्त :- गैसो के गुणों की व्याख्या अणुगति सिद्धान्त के अनुसार की जा सकती है और सिद्धान्त के अनुसार प्रत्येक गैस विभिन्न छोटे-छोटे कणो से मिलकर बनी होती है। इन कणो को अणु कहते है। अगर एक आदर्श गैस की बात करे तो उसके सभी अणु एक दुसरे के समान अर्थात सभी गुण एक जैसे होते है। एवं यह अणु एक दुसरे से बहुत दूर-दूर होते है। अर्थात गैस मे अधिकांश रिक्त स्थान ही होते है। गैस के सभी अणु निरंतर सरल रेखीय गति करते रहते है। अतः गति करते हुए यह अणु पात्र की

दीवार से टकराते रहते है जिस कारण अणुओं की चाल व गति दोनो बदल जाती हैं।

→ **अणुगति सिद्धान्त संबंधित सूत्र**

⇒ **गैस का वर्ग माध्य मूल चाल**

$$V_{rms} \propto \sqrt{T}$$

अतः किसी गैस के अणुओं की वर्ग माध्य मूल चाल उस गैस के परमताप के अनुक्रमानुपाति होती है। इससे स्पष्ट होता है कि गैस के अणुओं की गति जितनी अधिक होगी गैस का ताप उतना ही अधिक होती हैं।

⇒ **वर्ग माध्य मूल चाल तथा अणुभार**

$$\frac{V_{1rms}}{V_{2rms}} \propto \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

जहां M_1 व M_2 दो विभिन्न गैसों के अणुभार है तथा उनकी वर्ग माध्य मूल चाल V_1rms प V_2rms हैं।

$$\text{अणु की गतिज ऊर्जा} = \frac{3}{2}K_B T$$

जहां K_B बोल्टसमान नियतांक तथा T परमताप हैं।

बॉयल का नियम :- इस नियम के अनुसार, नियत ताप पर किसी गैस के निश्चित द्रव्यमान का आयतन उस गैस के दाब के

व्युत्क्रमानुपाती होता है।
अर्थात

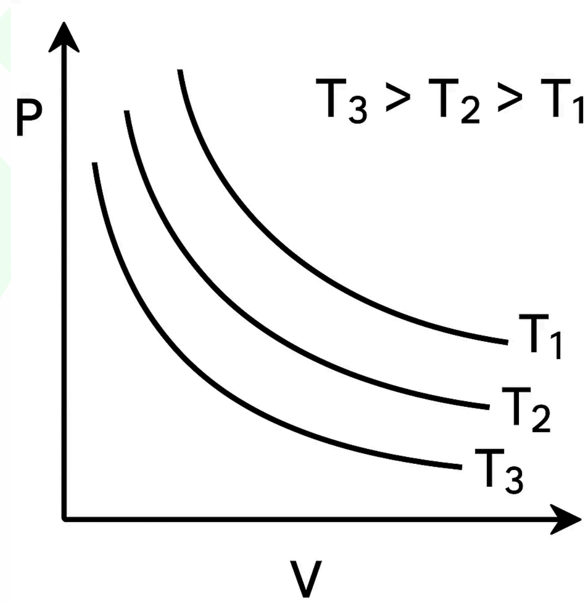
$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$VP = \text{नियतांक}$$

अर्थात इस समीकरण द्वारा स्पष्ट होता है कि यदि हम गैस के ताप को नियत रखते हुए उसके दाब को दोगुना कर दे तो गैस का आयतन आधा रह जाता है। या इसके विपरित आयतन को दोगुना कर दिया जाए तो गैस का दाब आधा हो जाएगा।

बॉयल के नियम का ग्राफिय निरुपण :- माना नियत ताप पर किसी द्रव्यमान की गैस का प्रारंभिक दाब का आयतन P_1 व V_1 हो तथा गैस के अंतिम दाब का आयतन P_2 व V_2 हो तो बॉयल के नियम से

$$P_1V_1 = P_2V_2$$



चित्र में किसी गैस के लिए विभिन्न नियत तापो T_1, T_2, T_3 पर दाब व

आयतन के बीच ग्राफ को दर्शाया गया है।
अतः ताप और दाब की सभी अवस्थाओं पर जैसे बॉयल के नियम का पालन नही करती है , अर्थात गैसे केवल निम्न दाब तथा ऊँचे ताप पर ही "बॉयल का नियम" का पालन करती है।
आदर्श गैस बॉयल के नियम का पालन करती है, वास्तव मे यह एक काल्पनिक गैस है।

अणुगति सिद्धांत के आधार पर बॉयल का नियम :- किसी निश्चित द्रव्यमान की गैस द्वारा आरोपित दाब

$$P = \frac{1}{3}mnv^2$$

सूत्र में mn गैस का द्रव्यमान है जो कि निश्चित है। यदि ताप नियत रहे तो v^2 भी नियत रहेगा। तब

$$P_V = \text{नियतांक}$$

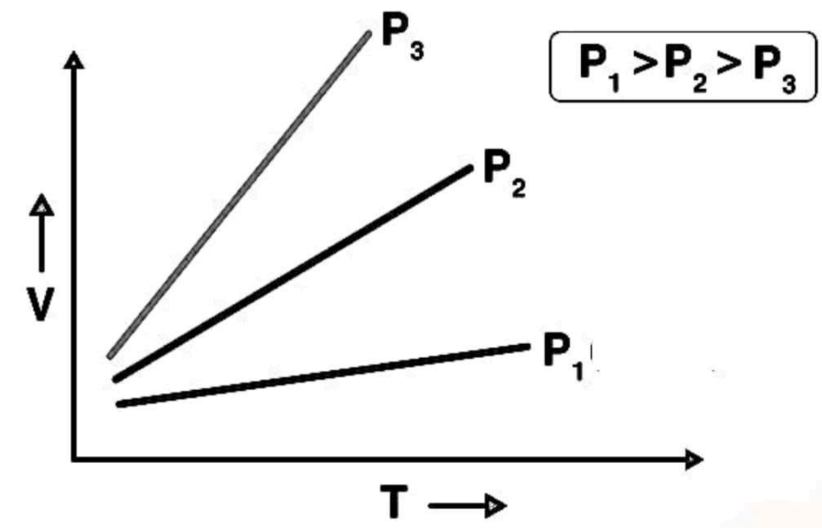
यही बॉयल का नियम है।

चार्ल्स का नियम :- इस नियम के अनुसार, नियत पर किसी गैस के निश्चित द्रव्यमान का आयतन गैस के परमताप के अनुक्रमानुपति होता है।

अर्थात् $V \times T$

अथवा $\frac{V}{T}$ = नियतांक

Boardstudy



अतः इस समीकरण द्वारा स्पष्ट होता है कि यदि हम गैस के दाब को नियत रखते हुए गैस के ताप को दोगुना कर दे तो गैस का आयतन भी दोगुना हो जाएगा।

चार्ल्स के नियम का सूत्र :- माना नियत दाब पर किसी द्रव्यमान की गैस का प्रारंभिक ताप व आयतन T_1 व V_1 हो तथा गैस के अंतिम ताप व आयतन T_2 व V_2 हो तो चार्ल्स के नियम सें

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

चित्र में किसी गैस के विभिन्न दाबों P_1, P_2, P_3, पर ताप व आयतन के बीच ग्राफ को प्रदर्शित किया गया है।
आदर्श गैस दाब की सभी अवस्थाओं मे चार्ल्स के नियम का पालन करता है।

→ अणुगति सिद्धांत के आधार पर चार्ल्स का नियम

अणुगति सिद्धांत से निश्चित द्रव्यमान की गैस का दाब

$$P = \frac{1}{2}\left(\frac{m}{V}\right)v^2$$

जहाँ V- आयतन गैस का m- गैस के प्रत्येक कण का द्रव्यमान, n- गैस के अणुओं की संख्या तथा V - अणुओं का वर्ग माध्य मूल चाल है।

अतः

$$\boxed{Pv = \frac{1}{3} mnv^2}$$

$V = \frac{2}{3} \frac{n}{P} \times \frac{1}{2} mnv^2$ (2 संगुणा-भाग)

चूँकि गैस के एक अणु की गतिज उर्जा $= \frac{1}{2} mv^2$

$= \frac{2}{3} KT$ होता है। तब

$$V = \frac{2}{3} \frac{n}{P} \times \frac{3}{2} KT$$

$$\boxed{V = \frac{nKT}{P}}$$

यदि गैस का दाब नियत हो। तब एक निश्चित द्रव्यमान की गैस के लिए n भी नियत होगा।

एवं K तो नियतांक ही है। तब

$$\boxed{V \propto T}$$

यही चार्ल्स का नियम है।

उर्जा समविभाजन का नियम :- इस नियम का प्रतिपादन सर्वप्रथम मैक्सवेल ने किया था। अतः इस नियम के अनुसार, "किसी ऐसे गतिक

निकाय, जो कि बहुत से कणों से मिलकर बना हो कि समस्त गतिज़ उर्जा निकाय की सभी स्वतंत्र कोटियो में समान रूप से विपरित होती है। तो इस नियम को उर्जा का समविभाजन का नियम कहते है।

आदर्श गैस के एक अणु की औसत स्थानांतरित गतिज ऊर्जा $\frac{3KT}{2}$ होती है। यहाँ K बोल्टेजमैंन नियतांक है। T गैस का परमताप है। चूंकि गैस की स्थानान्तरिय गति के लिए 3 स्वातंत्र्य कोटियाँ होती है। अतः इस प्रकार आदर्श गैस के अणु की प्रत्येक स्वातंत्र्य कोटी के लिए औसत स्थानान्तरीय गतिज उर्जा $\frac{1}{3}\left(\frac{3KT}{2}\right) = \frac{KT}{2}$ होंगी।

बोल्टेजमैंन ने सिद्ध किया कि यह नियम घूर्णन तथा कम्पन की गतिज ऊर्जाओ के लिए भी सत्य है। प्रत्येक घूर्णन तथा कम्पन की स्वतंत्र्य कोटि के लिए

$$\text{गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2} KT$$

ही होती है। इस प्रकार, गैस जिसके प्रत्येक अणु की कुल स्वतंत्र्य कोटियाँ 'f' है। अतः उसके प्रत्येक अणु की कुल

$$\text{औसत गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2} fKT$$

होगी।

ऊर्जा - समविभाजन का नियम कमरे के ताप पर तथा इससे ऊपर प्रयुक्त किया जा सकता है। परन्तु अत्यन्त निम्न तापो पर जहाँ गैस द्रवित होने वाली होती है। यह नियम सत्य नही पाया जाता है।

विशिष्ट उष्मा धारिता

एक परमाणु गैसो के लिए

एक परमाणु गैस के अणुओं की केवल 3 स्थानान्तरीम स्वातंत्र्य कोटियाँ होती हैं। अतः इनके एक अणु की T ताप पर औसत ऊर्जा $\left(\frac{3}{2}\right)K_BT$ होगी। इस प्रकार की गैस के I मोल की कुल आंतरिक ऊर्जा

$$U = \frac{3}{2}K_BT \times NA = \frac{3}{2}\ RT$$

नियत आयतन पर मोलर विशिष्ट उष्मा धारिता C_V का मान हैं।

$$C_V\ (\text{एक परमाणुक गैस के लिए}) = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2}\ R$$

आदर्श गैस के लिए

$$\boxed{C_P - C_V = R}$$

जहाँ, C_P नियत दाब पर मोलर विशिष्ट उष्माधारिता हैं।

अतः

$$\boxed{C_P = \frac{5}{2}\ R}$$

इन दो विशिष्ट उष्मा धारिताओं का अनुपात

$$\boxed{r = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}}$$

द्वि- परमाणुक गैंसो के लिए :- द्वि- परमाणुक गैस के अणुओ की कुल स्वातंत्र्य कोटियाँ 5 है। 3 स्थानांत्रीय एवं 2 घूर्णी उर्जा समविभाजन के नियमानुसार गैस के एक मोल की T ताप पर कुल आंतरिक उर्जा,

$$U = \frac{5}{2}K_BT \times N_A = \frac{5}{2} R^T$$

अतः मोलर विशिष्ट उष्मा धारिताएं

C_V (द्रढ द्विपरमाणुक) $= \frac{5}{2} R$, $C_P = \frac{7}{2} R$

r (दृढ़ द्विपरमाणुक) $= \frac{7}{5}$

यदि द्विपरमाणुक अणु दृढ नही है, वरन इसमें एक अतिरिक्त कंपन रूप भी सम्मिलित है तो

$$U = \left(\frac{5}{2}K_BT + K_BT\right)N_A = \frac{7}{2}RT$$

$C_V = \frac{7}{2} R$, $C_P = \frac{9}{2} R$, $r = \frac{9}{7} R$

बहुपरमाणुक गैंसो के लिए :- त्रि-परमाणुक गैस के अणुओ की कुल स्वातंत्र्य कोटियाँ 6 है। किसी बहुपरमाणुक अणु मे 3 स्थानान्तरिय, 3 घूर्णी स्वातंत्र्य कोटि एवं कुछ निश्चित संख्या (f) के कंपन रूप होते हैं उर्जा समविभाजन के नियमानुसार यह सुगमता से समझा जा सकता है। कि इस प्रकार की गैस के । मोल की फुल आंतरिक उर्जा.

$$U = \left(\frac{3}{2}K_BT + \frac{3}{2}K_BT + fK_BT\right) NA$$

अर्थात $C_V = (3 + f) R$; $C_P = (4 + f)R$

$$r = \frac{(4+f)}{(3+f)}$$

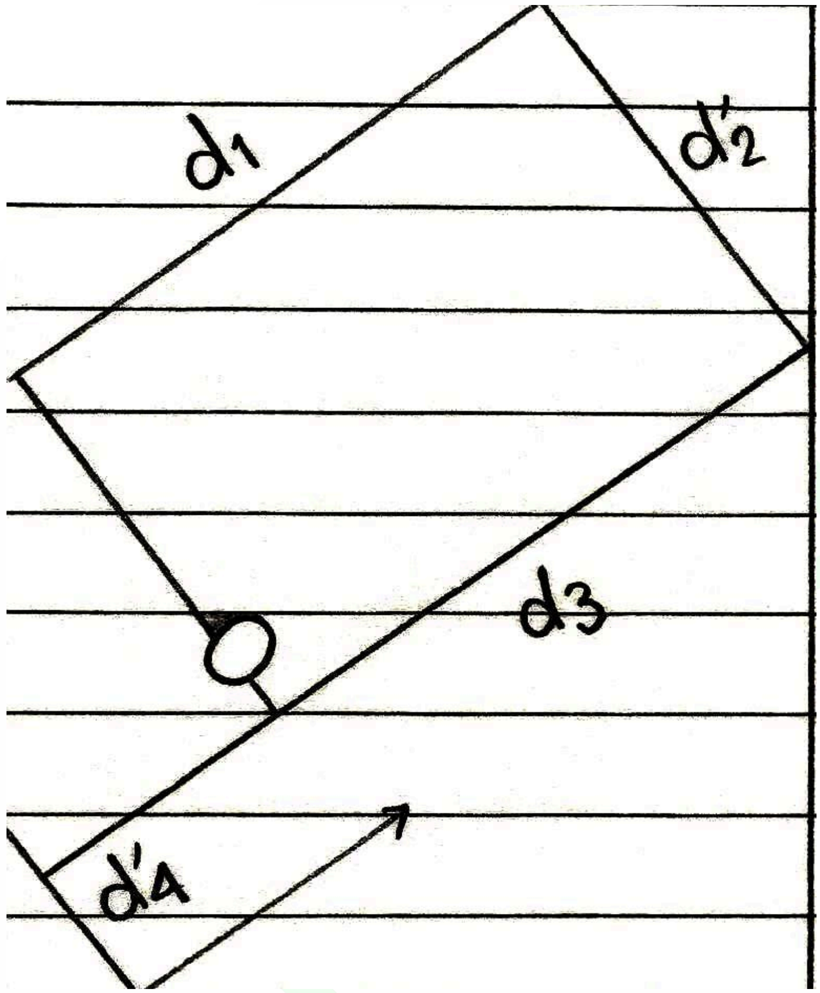
$C_P - C_V = R$ सभी आदर्श गैसों के लिए सत्य है। गैस एकपरमाणुक हो, द्विपरमाणुक हो अथवा बहुपरमाणुक भी क्यों न हो।

माध्य मुक्त पथ :- गैस के अणुओं द्वारा टक्करो के कारण तय की गयी औसत दूरी को माध्य मुक्त पथ या औसत टक्कर दूरी कहते है।

गैस के अणु द्वारा दो क्रमागत टक्करों के मध्य तय की गयी सरल रेखीय दूरी को माध्य पथ कहा जाता है। इसे λ से प्रदर्शित किया जाता है।

$$\lambda = \frac{\text{गैस के अणु द्वारा तप की गयी कुल दूरी}}{\text{कुल टक्करों की संख्या}}$$

उदाहरण :- मान लीजिए किसी बंद बक्से में एक गेंद है। इस गेंद को एक गैस के की अणु तरह मान लिया जाए। अब माना गेंद गति करती है और दीवारों से पाँच बार टकराती है। और टकराने के बाद अपनी दिशा परिवर्तित कर लेती है।



माना गेंद द्वारा पाँच टक्करों मे क्रमशः d_1, d_2, d_3, d_4 दूरी तय करती है तो गेंद (अणु) का मध्य मुक्त पथ अर्थात λ का मान निम्न सूत्र द्वारा दिया जाता है -

$$\lambda = \frac{\text{गैस के अणु द्वारा टक्करों द्वारा तय की गयी कुल दुरी}}{\text{कुल टक्करो की संख्या}}$$

$$\lambda = \frac{d_1+d_2+d_3+d_4}{4}$$

गैस का माध्य मुक्त पथ निम्न राशियों पर निर्भर करता है।

1. गैस का माध्य पथ का मान गैस के घनत्व के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

2. λ का मान गैस का द्रव्यमान के समानुपाती होता है।
3. λ का मान गैस के ताप के समानुपाती होता है।
4. λ का मान गैस के दाब के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

आवोगाद्रो का नियम :- किसी गैस के एक ग्राम मोल मे अणुओ की संख्या को आवोगाद्रो संख्या कहते है। इसे N से प्रदर्शित करते है।

1.मोल कार्बन - 12 मे उपस्थित परमाणुओं की संख्या 6.022×10^{23} होती है। इस संख्या को ही आवोगाद्रो संख्या कहते है। अतः आवोगाद्रों संख्या का मान 6.022×10^{23} अणु होता है।

ग्राहम बेल का विसरण नियम :- निश्चित ताप और दाब पर किन्ही गैसों की विसरण की दर उनके घनत्व के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

माना दों गैसे है जिनके घनत्व P_1 व P_2 है एवं इनकी वर्ग माध्यम मूल चाल क्रमशः V_1rms व V_2rms है तों

$$\frac{V_1 rms}{V_2 rms} = \sqrt{\frac{P_1}{P_2}}$$

यदि गैसों की विसरण दरे क्रमशः R_1 व R_2 हो तों

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{V_1 rms}{V_2 rms}$$

चूंकि वर्ग माध्य मूल चाल का अनुपात गैसों के अणुभार के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

अर्थात

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M2}{M1}}$$

जहां M_1 = पहली गैस का अणुभार

M_2 = दूसरी गैस के लिए अणुभार

R_1 = पहली गैस की विसरण

R_2 = दूसरी गैस की विसरण दर