उष्णताविज्ञान

(मूलतत्त्वे)

ग्रंथकर्ता

रोबेर्ट् विशार्ट पोल

संमाननिवृत्त पदार्थविज्ञानाचे प्राध्यापक, गोएटिंगेन विद्यापीठ

(“Einführung in die physic-Band I” च्या तिसरा भाग Wärmelehre
१९६२ च्या १५ व्या आवृत्तीवरून

अनुवादक

प्रा. रा.द. गोडबोले

एम्. एस्ससी., एस्. एम्. (एम्. आय्. टी.)

प्राध्यापक, रामनारायण रुइया कॉलेज, मुंबई विद्यापीठ

(निवृत्त १९७३)

महाराष्ट्र राज्य साहित्य संस्कृती मंडळ, मुंबई

अनुक्रमणिका

उष्णताविज्ञान

(मूलतत्त्वे)

ग्रंथकर्ता
रोबेर्ट् विशार्ट पोल
संमाननिवृत्त पदार्थविज्ञानाचे प्राध्यापक, गोएटिंगेन विद्यापीठ
("Einführung in die physic-Band I" च्या तिसरा भाग Wärmelehre१९६२ च्या १५ व्या आवृत्तीवरून

अनुवादक
प्रा. रा.द. गोडबोले
एम्. एस्ससी., एस्. एम्. (एम्. आय्. टी.)
प्राध्यापक, रामनारायण रुइया कॉलेज, मुंबई विद्यापीठ
(निवृत्त १९७३)

महाराष्ट्र राज्य साहित्य संस्कृती मंडळ, मुंबई

अनुक्रमणिका

प्रथमावृत्ती : जानेवारी १९८३

प्रकाशक :
सचिव, महाराष्ट्र राज्य साहित्य संस्कृती
मंडळ मंत्रालय, मुंबई ३२

© प्रकाशकाधीन

मुद्रक :
य. गो. जोशी
आनंद मुद्रणालय, पुणे ४११०३०

मूल्य : सोळा रुपये

अनुक्रमणिका

निवेदन

महाराष्ट्र राज्य साहित्य संस्कृती मंडळाच्या वतीने रोबेर्ट विशार्ट पोल लिखित “Warmelehre” हे पुस्तक प्रा. रा. द. गोडबोले, मुंबई यांनी ‘उष्णताविज्ञान’ या नावाने अनुवादित केले आहे. हे पुस्तक प्रकाशित करण्यास मंडळास आनंद होत आहे.

मंत्रालय, मुंबई – ४०००३२,
नव वर्षदिन
१ जानेवारी, १९८३

सुरेंद्र बारलिंगे,
अध्यक्ष
महाराष्ट्र राज्य साहित्य संस्कृती मंडळ.

अनुक्रमणिका

अनुवादकाचे निवेदन

प्रा. रोबेर्ट विशार्ट पोल यांच्या पदार्थविज्ञानप्रवेश—खंड १ ला या ग्रंथाच्या तिसऱ्या ‘उष्णताविज्ञान’ (Warmelehre)या भागाचे हे भाषांतर आहे. त्याकरता १९६२ ची १५ वी आवृत्ती वापरली आहे. प्रथम खंडाचे भाषांतर आता पुरे झाले आहे. पहिल्या दोन भागांचे भाषांतर “यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे” या नावाने पुणे विद्यापीठाने १९६४ मध्ये प्रसिद्ध केले आहे.

परिभाषेचा एक महत्त्वाचा फरक या पुस्तकात केला आहे. ‘यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र’ यामध्ये Energy या शब्दाकरता शक्ति आणि Power या शब्दाकरता कार्यत्वरा (बल) असे शब्द वापरले होते. येथे Energy करता हल्लीं रूढ होत असलेला “ऊर्जा” हा शब्द वापरला आहे. आणि Power करता “शक्ति” हा शब्द वापरला आहे.

प्रा. पोल यांची वैशिष्ट्ये—स्पष्टपणा, निःसंदिग्धता, विषयाचे मर्मग्राही विवेचन—ही उष्णताविज्ञानासारख्या नित्याच्या विषयातहि दिसून येतात. त्यातहि त्यांनी आपली छाप पाडली आहे आणि या शास्त्राचे मूलग्राही सर्वंकष महत्त्व निदर्शनास आणले आहे. प्रयोग आणि प्रात्यक्षिके यांवर भर आहेच. पुस्तक वाचून नवीन काही कळल्याचा आनंद वाचकांना खास होईल.

वयाच्या ७६ व्या वर्षी देखील प्रा. पोल गऽटिंगेनच्या ५००-६०० च्या व्याख्यानगृहामध्ये सप्रयोग व्याख्याने देत. दुर्दैवाने या ग्रंथाची छपाई पुरी होण्यापूर्वी त्यांचे ५ जून १९७६ ला वयाच्या ९२ वर्षी निधन झाले.

मुंबई ४०० ०१९,
नव वर्षदिन
१ जानेवारी, १९८३

रा. द. गोडबोले

अनुक्रमणिका

रोबेर्ट विशार्ट पोल

गऽटिंगेन विद्यापीठाचे निवृत्त प्राध्यापक आणि प्रायोगिक पदार्थविज्ञानसंस्थेचे संचालक प्रा. डॉ. पोल यांचा जन्म १० ऑगस्ट १८८४ रोजी हाम्बुर्ग (पश्चिम जर्मनी) येथे झाला. त्यांचे शिक्षण हायडेलबेर्ग आणि बेर्लिन या विद्यापीठांत झाले. १९२१ पूर्वीच प्रा. पोल प्रायोगिक पदार्थविज्ञानाचे प्राध्यापक होते; त्या वर्षी प्रा. मॅक्स बोर्न आणि नंतर प्रा. जेम्म फ्रान्क येऊन मिळाले. गऽटिंगेन येथील १९२०—३० हा काल म्हणजे पदार्थविज्ञानवेत्त्यांच्या हालचालींचे सुवर्णयुग होते ! प्रा. पोल यांचा सर्व वेळ शैक्षणिक कार्यात व नवनवीन प्रात्यक्षिक प्रयोग बसविण्यात जाई. तरीसुद्धा त्यांचे पटले आणि स्फटिक यांच्या प्रकाशीय आणि वैद्युत गुणधर्मांवरील (रंगमूल-बिंदू, शोषण, रोध वगैरे) संशोधनकार्य मूलभूत स्वरूपाचे ठरले आहे.

प्रात्यक्षिक प्रयोगांनी परिपूर्ण अशी ६००—७०० प्रेक्षकांसमोर होणारी त्यांची व्याख्याने संस्मरणीय झाली आहेत. त्यावर आधारलेल्या त्यांच्या ग्रंथांच्या १५ ते २० आवृत्त्या निघाल्या आहेत. विवरण, स्पष्टीकरण आणि प्रात्यक्षिके यांत त्यांना प्रतिस्पर्धी नाही. त्यांच्या पद्धतींचे अनुकरण जगभर झाले आहे.

१९५९ मध्ये, ‘अमेरिकन असोसिएशन ऑफ फिझिक्स टीचर्स’ या संस्थेने “पदार्थविज्ञानाच्या अध्यापनात केलेल्या संस्मरणीय कार्यासाठी” चोविसावे ‘ओएरस्टेड पदक’ डॉ. पोल यांना देऊन त्यांचा सन्मान केला आहे.

अनुक्रमणिका

अनुक्रमणिका

निवेदन ४
अनुवादकाचे निवेदन ५
रोबेर्ट विशार्ट पोल ६
मूलभूत कल्पना ८
उष्मगतिकीय [उष्मगतिकीय, thermodynamical.] प्रमुख सिद्धान्त आणि २३
आदर्श वायूचे अवस्थादर्शक समीकरण २३
पार्थिव वायू आणि बाष्पे ५४
तपमान आणि अंतर् ऊर्जेचा गतिकीय अंश ७३
वहनांच्या [वहनांच्या घटना (= वाहतुकीच्या प्रक्रिया), Transport Phenomena.] घटना (वाहतुकीच्या क्रिया), विशेषतः अभिसरण १०१
अवस्था-राशी एन्ट्रॉपी (उष्मीय अप्राप्यता) १२३
अंतर् ऊर्जेचे कार्यामध्ये रूपांतर १४५
सूची १६४
परिशिष्टे १६८

***

उष्णता विज्ञान

प्रकरण १ ले

मूलभूत कल्पना

§ १. प्रास्ताविक विचार. पदार्थ या शब्दाची व्याख्या.

१. रेखागणितामध्ये मूलभूत राशि म्हणून **एका** राशीचे मापन होते, ती म्हणजे **लांबी** होय. केवलगतिकामध्ये दुसऱ्या एका मूलभूत राशीचा, **कालाचा** समावेश होतो, तर गतिकामध्ये **वस्तुमान** या आणखी तिसऱ्या राशीचा अंतर्भाव होतो. उष्णताशास्त्रात **तपमान** या चवथ्या एका मूलभूत राशीची भर पडते. या राशीची व्याख्या मापन पद्धतीच्या द्वारा § ३ मध्ये देण्यात येईल.

२. घन पदार्थाच्या किंवा द्रव आणि वायुरूप पदार्थांच्या मर्यादित राशीकरता समूहवाचक नाम म्हणून "**पदार्थ**" [पदार्थ, stoffmenge (Ger.).] किंवा "द्रव्यराशि" हा शब्द आम्ही वापरू. पदार्थ फक्त घन, द्रव किंवा वायुरूप असेल तर त्याची फक्त एकच अवस्था किंवा **एकच** रूप [रूप, phase.] असेल. एखादा पदार्थ उदा. पाणी, द्रव आणि त्याचप्रमाणे वाफ या रूपात अस्तित्वात असेल तर त्याची दोन रूपे होतील, इत्यादि.

३. सर्व पदार्थांना त्यांचे वस्तुमान M आणि एक आकारमान V यांच्याशिवाय एक तपमान T ही असते आणि त्यांच्यावर एकादा p दाब असतो. उदा. वातावरणाचा दाब. V, p आणि T या तीन राशींना "प्राथमिक अवस्था निदर्शक राशी" म्हणतात.

४. सर्व पदार्थ अणुस्वरूपात विभागलेले असतात. यासाठी, § २ मध्ये एकत्र मांडलेल्या कल्पनांचा आम्ही उपयोग करू.

५. सर्व पदार्थांच्या बाबतीत सुट्या कणांच्या विलक्षण मोठ्या संख्येचा विचार करावयाचा आहे. उदाहरणार्थ, खोलीतील हवेमध्ये संख्येची घनता NU = २·५ X १०२५/मी.३ इतकी असते. म्हणजे खोलीतील हवेच्या प्रत्येक घन मिलिमीटरमध्ये निदान २·५ X १०१६ (यापेक्षा जास्तच पण कमी नाही) इतक्या रेणूंचा अंतर्भाव होतो. **अखेरीस, उष्णताशास्त्राचा संबंध त्यांच्या वर्तनाच्या दृष्टीने सुट्या कणांच्या अवाढव्य संख्येशी असतो. प्रत्येक सुट्या कणांच्या वर्तनाचा आणि त्याच्या भविष्याचा त्यात मुळीच उल्लेख येणार नाही.** कोणत्याही (काल) क्षणी, कोणत्याही सुट्या कणाच्या बाबतीत त्याचे कोणते तरी एक स्थान, किंवा त्याच्या वेगाचे कोणते तरी मान आणि कोणती तरी एक दिशा आम्हास देता येणार नाही. दाब आणि तपमान यांची व्याख्या प्रत्येक सुट्या रेणूकरता कधीच देता येणार नाही. रेणुसमूहविशिष्ट अशा अवस्थानिदर्शक राशींचेच फक्त मापन करता येणे शक्य आहे.

६. भौतिकशास्त्र आणि तंत्रविद्या यांच्या सर्व शाखांमध्ये, उष्णताशास्त्र हे मूलग्राही असे महत्त्वाचे आहे. सर्व नैसर्गिक घटनांमध्ये त्यातील प्रमुख सिद्धान्तांना सर्वंकष महत्त्व प्राप्त झाले आहे. दुर्दैवाने, पदार्थविज्ञानाच्या इतर क्षेत्रांप्रमाणे, साध्या, सरळ, उघड अशा गुणात्मक प्रयोगांच्या आधाराने

उष्णताविज्ञानाची उभारणी झालेली नाही; परंतु, पुष्कळ अंशी कंटाळवाण्या अशा मापनावलींवर मात्र ते आधारलेले आहे. विद्युद्विज्ञानाप्रमाणे उष्णताविज्ञानामध्ये चांगले रोधक [रोधक, insulator.] मिळण्यासारखे नाहीत. त्यामुळे प्रायोगिक रचना बहुधा सहज उघड दिसण्यासारख्या नसतात आणि अनुमानाचे निर्णायक मानविशिष्ट मूल्यमापन करणे त्रासदायक आणि कालक्षेपाचे असते.

७. सुरवातीपासूनच नेहमी उपयोगात असलेला "उष्णताराशी किंवा उष्णतामान किंवा उष्णतासंग्रह" हा शब्द अजिबात वापरण्याचे टाळले आणि "उष्णता" हा शब्दहि अगदी माफक वापरला तर उष्णताविज्ञानाचे आकलन सुगम होईल. या **उपक्रमाची सुरवात** § ४ मध्ये आढळेल.

§ २. रसायनशास्त्रांतील मूलभूत अशा काही कल्पना.

१. रेणू हे मूलद्रव्यांच्या अणूंनी मिळून झालेले असतात. उदाहरणार्थ, हायड्रोजनच्या एका रेणूमध्ये दोन *H*– अणूंचा एकमेकांशी संयोग झालेला असतो. नेहमीचे खोलीचे तपमान असताना हायड्रोजन *H*– रेणूंनी युक्त असतो तर पारदबाष्प *Hg*– अणूंचे बनलेले असते. पारद-रेणू हा 'एकाणुमय' असतो. म्हणजे रेणू ही एक संबंधित सर्वंकष कल्पना आहे. त्यामध्ये 'बह्वाणवीय' रेणूंप्रमाणेच 'एकाणवीय' रेणूंचाही समावेश होतो.

२. रेणवीय भार किंवा रेणुभार (*M*) आणि आणवीय भार किंवा अणुभार (*A*) हे काही **प्रेरक** नाहीत तर शुद्ध अंक आहेत–हा वाक्प्रचार इतर शास्त्रीय परिभाषेपेक्षा वेगळा आहे. व्याख्या म्हणून पुढील समीकरणाचा उपयोग करतात :

* विशेष कारणामुळे (परिच्छिन्नतेच्या दृष्टीने) शक्य तितक्या लौकरच ह्या व्याख्येच्या समीकरणामध्ये छेदस्थानी असणाऱ्या वस्तुमानाऐवजी $C^{१२}$ – अणूच्या १/१२ वस्तुमान हे वापरले जाईल.

$$\text{रेणुभार} = \frac{\text{एका रेणूचे वस्तुमान } m}{\text{१/१६ ऑक्सिजनच्या अणूचे वस्तुमान}} \qquad \text{....(१)}$$

याला सदृश अशा पद्धतीने एका अणूचे वस्तुमान *m* याच्या साहाय्याने अणुभार (*A*) याची व्याख्या करता येते.

३. रसायनशास्त्रीय कारणांसाठी एक वैयक्तिक म्हणजे प्रत्येक द्रव्याकरता निराळे एक निश्चित असे वस्तुमानएकक निर्माण केलेले आहे. ही वैयक्तिक वस्तुमान एकके सर्वांना साधारण असणाऱ्या कोणत्यातरी वस्तुमान एककाच्या *M*– पटीबरोबर असतात. सार्वत्रिक वस्तुमानएकक म्हणून आम्ही कायदेशीर माप किलोग्राम याचा उपयोग करतो; म्हणून वैयक्तिक वस्तुमानएकक *M* कि. ग्रा. हे आम्ही वापरतो : याला किलोग्राम–रेणू किंवा थोडक्यात किलोरेणु [किलोरेणु, Kilomol (Ger).] (किलोमोल) म्हणतात. पुढे दिलेले समीकरण व्याख्या म्हणून लक्षात ठेवावे.

अनुक्रमणिका

१ किलोरेणू = (*M*) किलोग्राम
१ किलोग्राम-अणु = (*A*) किलोग्राम

....(२)

O_2 चा रेणुभार (*M*)=३२, म्हणून O_2 साठी एक किलोरेणू = ३२ किलोग्राम. Na चा अणुभार (*A*) = २३, म्हणून *Na* साठी, १ किलोग्राम-अणु = २३ किलोग्राम. जशी रेणूची कल्पना अणूच्या कल्पनेशी संबंधित आहे, तशी वस्तुमान एकक किलोरेणु ही कल्पनासुद्धा वस्तुमानएकक किलो-अणु याच्याशी संबंधित आहे. बह्वाणवीय रेणूंकरिताच नव्हे तर एकाणवीय रेणूंच्या बाबतीतही किलोरेणूचा उल्लेख होतो. जसे २३ कि. ग्रा. सोडिअमचा उल्लेख बहुधा १ किलोग्राम-अणु असा न करता १ किलोग्राम सोडिअम असा करतात.

४. कोणत्याही एका वायुरूप, द्रवरूप किंवा घनरूप पदार्थाची *M* वस्तुमानाची कोणती तरी एक राशि किंवा कोणता तरी एक तुकडा घेऊ आणि

$$\frac{\text{वस्तुमान } M}{\text{रेणूंची संख्या } n} = \text{एका रेणूचे वस्तुमान } m \qquad ....(३)$$

असे मांडू आणि

$$\frac{\text{रेणूंची.संख्या.} \boldsymbol{n}}{\text{वस्तुमान } M} = \text{विशिष्ट रेणुसंख्या } N \qquad ....(४)$$

अशी व्याख्या करू

(३) आणि (४) यांची तुलना केल्यास पुढील महत्त्वाचे सूत्र मिळते :

$$\boxed{m = १/N} \qquad ....(५)$$

एका रेणूचे वस्तुमान विशिष्ट रेणुसंख्या *N* याच्या व्यस्तांकाबरोबर असते.

N या अंकाचे मूल्य एका ठराविक वस्तुमानएककाच्या पसंतीप्रमाणे निश्चित होते. सार्वत्रिक वस्तुमानएकक उदा० किलोग्राम हे घेतले तर निरनिराळ्या द्रव्यांकरता अंकांची निरनिराळी मूल्ये मिळतात. उदाहरणार्थ,

H_2	करता	(*M*) = २·०१६,	$N = २·९८ \times १०^{२६}$ / कि. ग्रा.
NaCl	करता	(*M*) = ५८·०३,	$N = १·०३ \times १०^{२५}$ / कि. ग्रा.
Ag	करता	(*M*) = १०८,	$N = ५·५८ \times १०^{२४}$ / कि. ग्रा.

इत्यादि. याच्या उलट वैयक्तिक वस्तुमानएकक उदा० किलोरेणु घेतले तर सर्व द्रव्यांसाठी सारखीच एकच संख्या मिळते; सर्व द्रव्यांकरता प्रयोगिकरीत्या

$$\text{विशिष्ट रेणुसंख्या } N = \frac{६\cdot०२ \times १०^{२६}}{\text{किलोरेणु}} \quad \ldots.(६)$$

असे मिळते. याविषयीच्या मापनपद्धतींचे स्पष्ट विवरण विद्युच्छास्त्र खंडाच्या §§ १४० आणि १६९ मध्ये (Elektrizitiit band §§ 140, 169) आणि प्रस्तुत विभागाच्या § २१ मध्ये आढळेल.

समीकरण (६) शब्दामध्ये असे मांडता येईल : **रासायनिक संयोगावस्थेच्या निरपेक्ष, १ किलोरेणु वस्तुमान असणाऱ्या प्रत्येक पदार्थामध्ये किंवा द्रव्य राशीमध्ये ६·०२ X १०^{२६} इतके रेणू असतात. रसायनशास्त्रज्ञांनी सुचविलेल्या वैयक्तिक वस्तुमान एककांचे महत्त्वपूर्ण सौकर्य या वस्तुस्थितीशी निगडीत आहे. पदार्थ किंवा द्रव्यराशी यांवरील मापनांचे निष्कर्ष त्यांमध्ये असणाऱ्या रेणूंच्या समान संख्येशी संबंधित असतात.**

५. *A* आणि *B* या दोन द्रव्यांच्या संयुगामध्ये असणाऱ्या *A* च्या अंशाची व्याख्या निरनिराळ्या समीकरणांनी करता येते. सर्वात महत्त्वाची येणेप्रमाणे :—

$$\text{वस्तुमानाची शेकडा टक्केवारी} = १०० \times \frac{A \text{ द्रव्याचे वस्तुमान}}{A \text{ आणि } B \text{ या द्रव्यांचे वस्तुमान}} \quad \ldots (७)$$

(कोणतीहि वाटेल ती पण सारखीच वस्तुमानएकके उदा. ग्राम, कि. ग्रा. इत्यादि अंश व छेद याकरता वापरल्यास हे खरे आहे.)

$$\text{रेणूंची टक्केवारी} = \text{रेणुशतांश}$$
$$= १०० \times \frac{A \text{ पदार्थामधील रेणुसंख्या}}{A \text{ आणि } B \text{ पदार्थांमधील रेणुसंख्या}} \quad \ldots. (८)$$

[काही विशिष्ट उदाहरणांमध्येच फक्त रेणूंची संख्या मोजून निश्चित करता येते, उदा० किरणोत्सर्गी रेणू. म्हणून सर्वसाधारणपणे रेणुशतांश समीकरण (७) च्या उजव्या बाजूच्या उपयोगाने निश्चित करतात; त्यामध्ये पदार्थ *A* आणि *B* यांच्या वस्तुमानाऐवजी वैयक्तिक वस्तुमान — एकके जसे किलोरेणु किंवा रेणु-भार यांचा उपयोग करतात.]

६. शेवटी आणखी एक परिभाषाविषयक सूचना : वस्तुमान, घनफळ किंवा आकारमान, रेणूंची संख्या, ऊर्जा या संज्ञा नेहमीच पदार्थांच्या बाबतीत म्हणजे घन, द्रव किंवा वायुरूप समर्याद द्रव्या [द्रव्य, substance, stoff (Ger.).] करता लागू आहेत. पण द्रव्यांकरता उदा. लोह, जल, हवा यांकरता बहुधा वस्तुमान संबंधित अशी फक्त “विशिष्ट” माने देता येतात, उदा. घनता (= वस्तुमान घनता) ९, विशिष्ट घनफळ *Vs*, संख्या घनता *Nv* वगैरे. तरीसुद्धा पुष्कळ वेळा पदार्थ (द्रव्यराशि), वायुराशि, द्रवराशि वगैरे यांच्याऐवजी संक्षेपासाठी द्रव्य, वायु, द्रव हे शब्द, जेव्हा हा अर्थ संदर्भावरून स्पष्ट होतो तेव्हा वापरतात.

अनुक्रमणिका

उदाहरणार्थ, बाष्पराशीचे घनफळ याच्याऐवजी बाष्पाचे घनफळ आणि एकाद्या द्रवराशीचे वस्तुमान याच्याऐवजी द्रवाचे वस्तुमान असेहि म्हणतात. यामुळे फारसा गैरसमज होण्याचा संभव नाही. मात्र अनुभव असा आहे की पुष्कळ वेळा अगदी काटेकोरपणे संपूर्ण छपाई वापरल्याने वाचकाचा वेळ जातो तो बराचसा वाचतो. अर्थात् पुष्कळदा शेजारी शेजारी वापरलेल्या चुकीच्या समानार्थी शब्दांविषयी, राशि (रास) = वस्तुमान आणि राशि = संख्या याविषयी सावधगिरीची सूचना पूर्वीच दिलेली आहे. (पहा § ६ अ, प्रकरण ३ : पोलकृत "यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे" पृष्ठ ६२).

§३. तपमानाची व्याख्या आणि त्याचे मापन

आपल्या **शरीराच्या पृष्ठभागी** त्वचेमध्ये आणि काही श्लेष्मस्तरांमध्ये दाब आणि दुःखकारक वेदना यांच्या संवेदकांशिवाय आणखी दोन प्रकारची संवेदक—इंद्रिये आहेत. एका प्रकारामुळे बाह्य चेतनेने "उष्ण" किंवा "गरम" अशी संवेदना उत्पन्न होते, तर दुसऱ्यामुळे फक्त "शीत" किंवा "थंड" अशी संवेदना मिळते. या दोन ज्ञानेंद्रियांच्या साहाय्याने, उष्ण किंवा थंड अशी चेतना उत्पन्न करण्याच्या क्षमतेप्रमाणे पदार्थांची मालिका तयार करता येते. या चेतनाक्षमतेच्या "कारणा" ला "**तपमान**" [तपमान, temperature.] असे नाव दिले आहे. अशा रीतीने गुणात्मक व्याख्या केलेले तपमान हे, आपल्या संवेदनांवर अवलंबून नसणाऱ्या अनेक घटनांच्या विवरणासाठीसुद्धा "कारण" म्हणून परीक्षेस उतरते, "कारण" म्हणून सिद्ध झाले आहे. तपमानाच्या बदलामुळे पुढील बदल घडून येतात :—

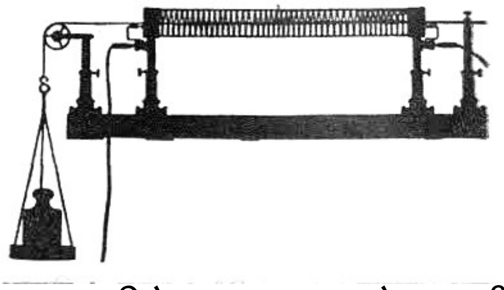
१. पदार्थांचे आयाम [आयाम, dimension, Abmessung (Ger.)] बदलतात. वाढत्या तपमानामुळे धातूंच्या तारांची लांबी वाढते, ताणलेले रबरी तंतू आखडतात (आकृति १), दोन धातूंच्या पट्ट्या वाकड्या होतात (आकृति २) आणि वायु प्रसरण पावतात.

२. प्रकाशाचे शोषण होते. हे पुढे स्पष्ट होईल उदा. H_gI_2 ने रंग काढलेला लोखंडी पत्रा नीच तपमान असता पिवळसर दिसतो. उच्च तपमान असता ताम्रवर्णी होतो.

३. धातूंचा विद्युद्रोध बदलतो (विद्युत् खंड § २०४);

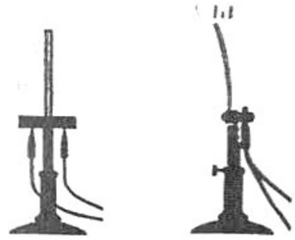
४. एकमेकांशी संलग्न असणाऱ्या धातूंमधील विद्युद्दाब बदलतो (आकृति ३, तपयुग्म [तपयुग्म, thermoclement, thermocouple.]).

ही यादी वाटेल तेवढी वाढविता येईल : भौतिक आणि रासायनिक घटनांपैकी बहुतेक सर्वांचा तपमानाशी संबंध असतो. प्रत्येक घटनेला अनुलक्षून मूलभूत अशी



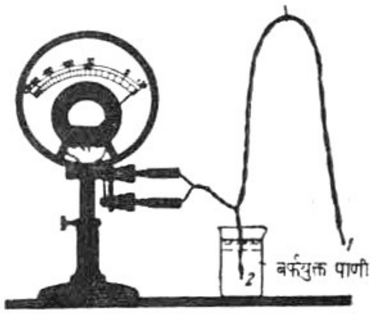
आकृति १. सुमारे ९०°C ने तपमान वाढविले असता एका ताणलेल्या रबरी तंतूचे जवळजवळ ३ सें. मी. आकुंचन होते. प्रारंभीची लांबी पुनः प्रस्थापित करावयाची असेल तर वजन २ किलोग्रॅम ते २•२ किलोग्राम वाढवावे लागेल.

तपमान मापन पद्धतीची व्यख्या करता येईल आणि ज्याला **तपमापक** [तपमापक, thermometer.] म्हणता येईल असे मापनाचे उपकरण तयार करता येईल.



आकृति २. विजेने तापविलेल्या द्विधातुपट्टीचा वक्राकार. या पट्टीमध्ये दोन निकेल-लोहाचे पत्रे एकमेकांवर ठोकून एकजीव केलेले आहेत.-त्यांपैकी एक वजनाने ६ टक्के मॅन्‌गॅनीज असलेल्या मिश्र धातूचा आहे.

डावीकडचे संमुख दृश्य; उजवीकडे, बाजूचे दृश्य



आकृति ३. निदर्शन-प्रयोगासाठी उपयुक्त विद्युत् तपमापक. यामध्ये १ आणि २ या ठिकाणी डांकाने एकत्र जोडलेल्या रुपे आणि कान्स्टटन यांचा तारा आणि एक विद्युद्दाबनिदर्शक (व्होल्टमीटर) यांचा समावेश होतो. १ हा सांधा असलेले टोक ज्याचे तपमापक करावयाचे त्या पदार्थाला स्पर्श करते, २ हे टोक ०°C तपमानाच्या बर्फयुक्त पाण्यात ठेवलेले आहे.

दैनंदिन जीवनात, विज्ञान आणि तंत्रविद्या यांमध्ये **द्रवराशीच्या** आकारमानात होणार बदल यासाठी वापरतात. पारद-तपमापक आणि बर्फाच्या विलयाचे तपमान व पाण्याच्या उत्क्वथनाचे तपमान यांमध्ये १०० विभाग असलेली अंशमापिका आता प्रत्येक विद्यार्थ्यांच्या परिचयाची आहे. पारद-तपमापक +

अनुक्रमणिका

८००°*C* आणि -३९°*C* यांच्यामध्ये उपयोगी आहे. [° हे चिन्ह अंश याकरता वापरलेले संक्षिप्त रूप आहे. एककात मांडलेल्या राशि किंवा माने यामध्ये त्याचा लोप होतो.] नीचतर तपमानांसाठी -२००°*C* पर्यंत **पेन्टेनने** भरलेला तपमापक वापरतात.

३००° पर्यंत पारद-तपमापक रिक्त असतात. त्यापेक्षा अधिक तपमानांकरता, १०० वातावरणाइतका दाब असलेला नत्र (नायट्रोजन) वायु भरून पारद बाष्पीभवनला प्रतिबंध करता येतो. – थालिअमच्या मिश्रणाने पारा -५९° *C* पर्यंत द्रवरूप रहातो, आणि तेथपर्यंत तपमान-मापनासाठी उपयोगी पडतो.

द्रवपूरित तपमापकांशिवाय, विशेषतः त्यांच्या मर्यादेच्या बाहेर, आकृती ३ मध्ये दाखविल्याप्रमाणे तपयुग्म [तपयुग्म, thermocouple, thermoclement.] किंवा विदुद्रोध तपमापक [विद्युद्रोध तपमापक, resistence thermometer.] ही (विद्युत्खंड § २१४) वापरतात. उच्च तपमानांकरता "प्रारणतपमापकातील " [प्रारण-तपमापक, rediation thermometer.] प्रकाशीय तपमान–मापनाची भूमिका महत्त्वाची आहे. प्रकाशखंड §२२३ मध्ये तद्विषयक मूलभूत तत्त्वांचे तपशीलवार विवेचन आले आहे.

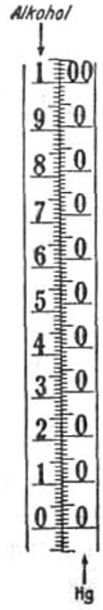
हल्ली कायदेशीर ठरलेल्या पद्धतीने सर्व तपमापक निश्चित केले जातात आणि विश्वसनीयरीत्या पुनः प्रस्थापित करता येतील अशी तपमाने "स्थिरबिंदू" [स्थिरबिंदू, fixed points.] म्हणून वापरून त्यांचे अंकन [अंकन,] करतात. अतिशय कंटाळवाण्या कष्टमय प्रयत्नांती झालेल्या प्रगतीमुळे हे "स्थिर बिंदू" प्राप्त झाले आहेत. ह्यातून पुढील मुद्दे उपस्थित होतात :

व्यवहारात त्यांची खूप उपयुक्तता असली तरीसुद्धा पारद–किंवा सर्वसाधारण द्रवतपमापकाच्या साहाय्याने तपमापनाची सर्वस्वी समाधानकारक अशी एक मानविशिष्ट व्याख्या करता येत नाही. आकृती ४ मध्ये उघड अशी एक सर्वांत साधी तुलना दाखविली आहे. उजवीकडे सर्वसाधारण रचनेच्या तांत्रिक पारद-तपमापकाची मापिका आणि जवळच डाव्या बाजूस त्याच्या साहाय्याने ॲल्कहॉल (मद्यार्क) तपमापकाची मापिका आहे : त्यात निदर्शित केलेल्या प्रदेशात पारद-तपमापकाचे विभाग मात्र सम दिसत आहेत आणि मद्यार्क-तपमापकाचे विभाग असमान दिसत आहेत.

म्हणून द्रवाच्या आकारमानांतील बदलाप्रमाणे व्याख्या केलेले तपमान उष्मीय [उष्मीय, thermal.] प्रमाण द्रवाच्या स्वच्छंद अशा पसंतीवर अवलंबून असते (आणि म्हणून उदा० पारा आणि काचेचा प्रकार यांवर अवलंबून असते). या कारणाने मापनपद्धतीत प्रगति होत गेली त्याप्रमाणे द्रवरूप पारदाऐवजी विरल वायूची योजना झाली आणि वायूने भरलेल्या तपमापकाचा विकास झाला (आकृति ५)

वायूची घनता पुरेशा प्रमाणात लहान असेल तर, वायुतपमापकाने व्याख्या केलेले तपमान व्यवहारदृष्ट्या वापरलेल्या वायूच्या जातिस्वभावाच्या निरपेक्ष असेल. कल्पनेच्या दृष्टीने (वैचारिक दृष्टया) समाधानकारक असणारी तपमानाची व्याख्या व्यावहारिक असली पाहिजे एव्हढेच नव्हे तर तत्त्वतः तपमापकाच्या द्रव्यावर अवलंबून असता कामा नये. हा उद्देश उष्मगतिकीय तपमानमापिकेने[उष्मगतिकीय तपमानमापिका, thermodynamical temperature scale.] वैचारिक दृष्ट्या [वैचारिक दृष्टया, in thought, gedanklich (Ger.).] तरी साध्य झाला आहे

अनुक्रमणिका



आकृती ४. उजवीकडे पारद-तपमापकाची ०° ते १००° यामध्ये सारखे विभाग असलेली मापिका असून डावीकडे पारद-तपमापकाच्या साहाय्याने अंकन केलेल्या मद्यार्क-तपमापकाचे विभाग आहेत.

आकृती ५. एका वायु तपमापकाची रचना. Hg ची भरपाई करून वायूचे घनफळ (आकारमान) स्थिर राखता येते आणि पारदस्तंभाची उंची वाचता येते. त्यावरून वायूचा दाब कळतो आणि § ११ प्रमाणे तपमानाचे गणित करता येते.

हल्ली वापरात असलेली सामान्य पद्धत § ४८ (प्रकरण ६) मध्ये स्पष्ट होईल. हल्ली वापरात असलेल्या उष्मगतिकीय मापिकेमध्ये एका अंशाचा जो अर्थ आहे तोच अर्थ सर्व तपमान क्षेत्रामध्ये कायम राहील अशा रीतीने कोष्टक १ मध्ये एकत्र केलेल्य स्थिर बिंदू'च्या साहाय्याने तपमापकाचे अंकन करता येते.

अनुक्रमणिका

कोष्टक १

प्रमाण वातावरण इतका दाब असता (= ७६० मि. मी. पारदस्तंभ) कायदेशीररीत्या अंकनाकरता निश्चित केलेल्या १९२७ स्थिरबिंदूंपैकी काही महत्त्वाचे स्थिरबिंदू. गो. = गोठण बिंदू [गोठण बिंदू, freezing point, solidification point.], सं० = संप्लवन बिंदू [संप्लवन बिंदू, sublimation point.], वि० – विलय बिंदू, उ० = उत्क्वथन बिंदू [उत्क्वथन बिंदू, boiling point.].

हायड्रोजन	उ० – २५२·८°C	नॅप्थलीन	उ० २१८°
नायट्रोजन (नत्र)	उ०- १९५·८°	कॅडमिअम	गो० ३२१°
ऑक्सिजन	उ० – १८३°	गंधक	उ० ४४४·६°
(CS_2)	गो० – १९२°	ॲन्टिमनी	गो० ६३१°
(OC_2)	सं० - ७८·५°	रुपे (रजत)	गो० ९६१°
पारा (पारद)	गो० – ३८·५°	सोने (सुवर्ण)	वि० १७७०°
बर्फ (हिम)	वि० ०·००	प्लॅटिनम	वि० १७७०°
पाणी (जल)	उ० + १००°	टंगस्टन (वोल्फ्राम)	वि० ३४००°
मापन परिच्छिन्नतेच्या मर्यादा :–		+ ५००°*C* पर्यंत ०·०५°, + १०००° *C* पर्यंत ०·५°, + २०००° *C* पर्यंत ४°, + ३०००° *C* पर्यंत २०°	

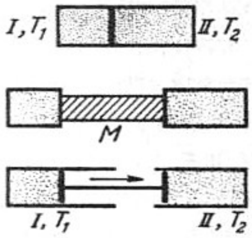
खिशातील घड्याळे आणि ॲंपेर मीटर यांच्या इतके लहान नसतील पण सोइस्कर आणि विश्वसनीय अशा रचनेचे तपमापक विज्ञान आणि तंत्रविद्या यांनी पुरविले आहेत. तरीसुद्धा, मापनपद्धतीचे आणि उपकरणाच्या अंकनाचे तात्त्विक प्रश्न अनुल्लेखनीय आहेत असे नाही. एरवी, मापनतंत्राच्या विकासात समाविष्ट झालेल्या पुष्कळशा कार्याची सहज उपेक्षा करता येईल.

§४. "उष्णता" शब्दाची व्याख्या

उष्णता हा शब्द दुर्दैवाने अजूनसुद्धा एकमेकांविरुद्ध दोन निरनिराळ्या अर्थांनी वापरतात. ज्याप्रमाणे स्थितिजन्य, गतिजन्य, विद्युत् आणि कर्षुकीय ऊर्जा हे शब्द ऊर्जेचे विशिष्ट रूप दाखवितात त्याप्रमाणे बहुधा तो शब्द ऊर्जेचे एक विशिष्ट रूप दर्शवीत नाही. बहुधा उष्णता शब्द फक्त एक विशेष प्रकारची पद्धत दर्शवितो; त्यात ऊर्जा एका पदार्थातून दुसऱ्यामध्ये संक्रमण करते : कोणत्याहि इतर साहाय्यक उपकरणांशिवाय फक्त तपमानातील फरकामुळे घडणारे असे ते एक संक्रमण आहे. अशा प्रकारच्या संक्रमणाला आम्ही "उष्मीय" [उष्मीय, thermal.] हे नाव देऊ; याप्रमाणे हे संक्रमण [संक्रमण, passage, transfer.] दर्शविण्याकरता उष्णता किंवा उष्मा शब्द वापरण्याचे टाळू. विशिष्ट बाबतीत 'उष्णता' अंतर ऊर्जेचा गतिकीय भाग दर्शविते (§ २७). आम्ही तो शब्द फक्त याच अर्थाने वापरू.

उष्मीय संक्रमण दोन प्रकारांनी होऊ शकते : जेव्हा दोन्ही पदार्थ किंवा त्यांची पात्रे संलग्न असतात तेव्हा "वहना"ने किंवा जेव्हा ते एकमेकांपासून पोकळीने (व्यवहारात हवेने) वेगळे असतात तेव्हा "प्रारणा"ने. ठळक शब्दात छापलेल्या "कोणत्याहि इतर साहाय्यक उपकरणांशिवाय" या शब्दांचे स्पष्टीकरण दोन एकमेकांविरुद्ध असलेल्या उदाहरणांनी होईल. – आकृति ६ मध्ये एक उष्ण वायुपात्र /

दुसऱ्या थंड पात्र *II* शी प्रत्यक्षात संलग्न आहे. प्रत्यक्ष स्पर्शाऐवजी पात्रांच्या कडा धातुकांड (“एक सुवाहक”) *M* ने जोडता येतील (आकृति ७), दोन्ही प्रकारांत तपमान T_1 लहान आणि तपमान T_2 मोठे असेल. आतल्या जिनसांसकट पात्र *I* उष्मीय ऊर्जा घेईल (ओढून घेईल), पात्र *II* उष्मीय ऊर्जा देईल (पात्र *II* कडून उष्मीय ऊर्जा पुरविली जाईल.)



आ. ६

आ. ७

आ. ८

आकृति ६. एका उष्ण वायुपात्रापासून एका थंड वायुपात्रामध्ये प्रत्यक्ष स्पर्शाने ऊर्जेचे उष्मीय संक्रमण. आकृति ७. तेच एका धातुकाण्डाच्या M च्या जोडाने. आकृति ८. एका अधिक दाब असलेल्या वायुराशीमधून एका कमी दाब असलेल्या वायुराशीमधून गतिकीय (यांत्रिक) कार्य करण्याने ऊर्जेचे संक्रमण होते. सुरुवातीस $T1 = T2$ होते ते नंतर $T2>T1$ होईल.

आकृति ८ मधील दोन्ही पात्रांत प्रत्येकामध्ये दट्ट्या रूपाने सरकणारी कडा (भिंत) आहे; दोन्ही दट्ट्ये एका काचेच्या दांड्याने (एक निरोधक) एकमेकांस घट्ट जोडले आहेत. पात्र *I* मधील वायूचा दाब पात्र *II* मधील पेक्षा अधिक आहे. कोणत्या तरी प्रकारच्या कळीच्या (दाखविलेली नाही) सुटकेने दट्ट्ये उजवीकडे गतिमान होतात. त्यामुळे T_1 कमी होते. T_2 वाढते. जेव्हा **वायु** कार्य करील तेव्हा डावीकडचे पात्र उष्णता ओढून घेईल; उजवीकडचे पात्र जेव्हा त्याचा गतिमान दट्ट्या कार्य करील तेव्हा ऊर्जा देईल (पुरवील). म्हणून येथे ऊर्जेचे संक्रमण होते : डावीकडील पात्रापासून उजवीकडील पात्राकडे, उष्मीय नव्हे तर कार्य केल्यामुळे. जेव्हा पदार्थ घर्षणाने तापतो तेव्हासुद्धा उष्मीय ऊर्जेचे संक्रमण होत नाही, तर गतिकीय कार्य घडल्याने त्याचे रूपांतर होते. [किंवा जेव्हा विद्युत् प्रवाह एकाद्या वाहकातून वहातो आणि त्याला तापवितो तेव्हा विद्युत् कार्याच्या द्वारा ते रूपांतर होत असते.]

व्यावहारिक दृष्ट्या प्रयोगशाळेप्रमाणेच स्वयंपाकघरातसुद्धा वहनाने होणाऱ्या ऊर्जासंक्रमणाची एक सर्वस्वी मोठी भूमिका आहे; उदाहरणार्थ, पाण्यात बुडणाऱ्या विद्युत तापकाचा विचार करावा. पात्र “**उष्मीय निरोधित** [उष्मीय निरोधित, thermally insulated.]” असावे **म्हणजे तपमानांतील फरकामुळे उत्पन्न झालेल्या ऊर्जेचे काहीही संक्रमण होता कामा नये.** चांगल्या उष्मीय निरोधित पात्रासाठी द्विभित्ती [द्विभित्ती, double wall.] वापरतात. **वहनाने** होणाऱ्या ऊर्जासंक्रमणाला मधल्या रिक्त अवकाशाचा अडथळा होतो; भिंतीच्या परावर्तक पुटा[पुट, coating.] मुळे (बहुधा रजत किंवा ताम्र) **प्रारणाने** होणाऱ्या ऊर्जासंक्रमणाला पुष्कळच अडथळा उत्पन्न होतो. हल्ली कोणत्याही घरी असणारी, असली दोन तट असलेली पात्रे (थर्मासफ्लास्क = उष्मधानी) आम्ही वारंवार वापरू. {उष्णताशास्त्रात त्याच्या पूर्वगामी पात्राला उष्णतामापन पात्र (=कॅलरी मीटर पात्र) म्हणत. पहा आकृती ४२, ४३, ८१.}

विद्युत्कार्याच्या बाबतीत (पहा Elekrtikband § १२),

W= स्थितिवर्चस् [स्थितिवर्चस् = वर्चस्, potential.] X प्रवाह X काल .... (९)

अनुक्रमणिका

हे खरे आहेबहुधा व्होल्ट .–ॲंपेरसेकंद- = वॉटसेकंद हे एकक वापरतात ,पुष्कळ वापरात असलेले ,पूर्वी . ,वॉटसेकंदाची काही पट म्हणजे

१ किलो कॅलरी = ४१८६ वॉटसेकंद = १.१६ X १०$^{-३}$ किलोवाट तास

हे एकक आधुनिक वाङ्मयातून, विशेषतः सारणी व कोष्टके यांच्या ग्रंथातून नाहीसे झाले आहे.

§ ५. विशिष्ट उष्णता [विशिष्ट उष्णता, specific heat.] ***C_p*, एन्थाल्पी काही प्रकार आणि अंतर्ऊर्जा** [अंतर्ऊर्जा, internal energy.] ***U.***

§ ४ मध्ये निर्देशिलेले साहाय्यक उपकरण उपलब्ध असू दे. चांगले उष्मीय निरोधन असणाऱ्या पात्रामध्ये एकादा पदार्थ असू दे; एका विद्युत्तपन उपकरणाने उष्णतावाहनाने पदार्थाला उष्णता मिळते. हे साहाय्यक उपकरण आणि एक तपमापकही, मापनक्रियेने काही महत्त्वाच्या व्युत्पन्न राशीच्या व्याख्या करण्यासाठी पुरेशी आहेत. याबाबतीत मापनतंत्राचा तपशील येथे विचाराधीन नाही.

१. *Cp* दाब कायम असताना विशिष्ट उष्णता. एकादे विद्युत् तपनाचे उपकरण समीकरण (९) प्रमाणे ऊर्जा *W* उत्पन्न करते. या ऊर्जेचे पदार्थामध्ये उष्मीय स्वरूपाचे संक्रमण होते. या प्रकारचे संक्रमण दर्शविण्याकरता ऊर्जेला *W* न म्हणता Q म्हणतात. Δ *Q* पदार्थाच्या तपमानामध्ये Δ *T* ने वाढ करते; *M* हे पदार्थाचे वस्तुमान असू दे. तर,

$$Cp = \frac{\Delta Q}{\Delta T \times M} \qquad \text{.... (१०)}$$

अशी तिची व्याख्या करतात.

Δ*Q* ऐवजी Δ*W* लिहिले तर (अर्थात् विशेष महत्त्वाच्या उष्मीय ऊर्जापुरविणाच्या बाबतीपुरताच अशा मापनाकरता) या व्याख्यासमीकरणाचा संकोच होत नाही. तर, गतिकीय कार्यद्वारा (घर्षणाने) पुरविलेल्या ऊर्जेकरता किंवा एकाद्या पदार्थामधून विद्युत् प्रवाह वहात असता पुरविलेल्या विद्युत्ऊर्जेकरताहि (१०) हे समीकरण लागू आहे.

ह्या C_p राशीला “स्थिर-दाब-विशिष्ट उष्णता [स्थिर–दाब–विशिष्ट उष्णता, specific heat at constant pressure.]” हे नाव मिळाले आहे. (येथे हवेचा प्रमाण दाब घ्यावा.) कोष्टक २ मध्ये काही मूल्ये दिली आहेत. ती नेहमी फक्त एका मर्यादित तपमानक्षेत्रात खरी असतात.

कोष्टक २

द्रव्य	रेणवीय भार (M)	२०°C आसमंतात विशिष्ट उष्णता		c_p / R	विशिष्ट विलय - एन्थाल्पी	
		c_p १०³ वॉटसेकंद	१०³ वॉटसेकंद		१०⁵ वॉट-सेकंद /	१०⁶ वॉट-सेकंद /
		कि. ग्रा. X अंश मध्ये	**किलोमोल** X अंश मध्ये		कि. ग्रा. मध्ये	कि.मोल मध्ये
अल्युमिनिअम	२६·९८	०·८९७	२४·२	२·९१	४·०३७	०·८९
ताम्र	६३·५४	०·३८५	२४·५	२·९५	२·०४७	३·००
शिसे	२०७·२	०·१२८	२६·५	३·१८	०·२४७	५·१२
NaCl	५८·४५	०·८५०	४९·७	५·९६	५·१७	३०·२
बेंझॉल	७८·११	१·७००	१३२	१५·९	१·२६	९·८४
पाणी	१८·०२	४·१६०	७५	९·०	३·३५	६·०३

राशी R = ८·३१ X १०³ $\frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोमोल X अंश}}$ प्रथम § ११ मध्ये येईल, तेथून पुढे तिचा पुष्कळ वापर होईल.

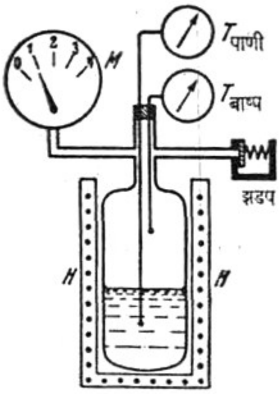
१ किलोमोल = (*M*) किलोग्राम

२. **बाष्पीभवनाची आणि द्रवीभवनाची विशिष्ट एन्थाल्पी.** आकृति ९ मध्ये एका पात्राचा काही भाग पाण्याने भरला आहे आणि नंतर पंपाने सर्व हवा काढून घेतलेली आहे. त्या पात्राला एक दाबमापक *M* आणि संयोजनशील स्प्रिंगची झडप जोडलेली आहे. शिवाय पात्राला एक विद्युत् तपन-उपकरण पुरविलेले आहे.

प्रवाह सुरू केला की पाणी तापते आणि वाढत्या तपमानाबरोबर बाष्पदाब वाढत जातो. बाष्प कायमचे पाण्याशी संलग्न असते आणि त्यांचा "समतोल" असतो अशा बाष्पाच्या दाबाला **संपृक्ततेचा** [संपृक्ततेचा दाब, saturation pressure] दाब म्हणतात. आकृति १७ मध्ये त्यांचे मूल्य दिसेल. एका ठराविक दाबाला (p) द्वार उघडले तर बाष्प सतत बाहेर निसटेल. या क्षणापासून पाण्याचे त्याचप्रमाणे वाफेचे (बाष्पाचे) तपमान स्थिर राहाते, दोन्ही तपमाने पूर्वीइतकीच आहेत, निष्कर्ष : निसटणाऱ्या वाफेबदली सतत नवीन पुरवठा झाला पाहिजे, पाण्याचे सतत वाफेत रूपांतर झाले पाहिजे. पुरविलेली उष्मीय ऊर्जा Q बाष्पीभवनाच्या क्रियेमध्ये वापरलेली असली पाहिजेत. त्याच्या वस्तुमान M वरून मोजलेली बाष्पीभूत पाण्याची राशी पुरविलेल्या ऊर्जा Q च्या प्रमाणात असते. म्हणून

$$\gamma = \frac{\text{पुरविलेली (दिलेली) उष्णीय ऊर्जा } Q}{\text{बाष्पीभूत द्रवराशीचे वस्तुमान } M} \quad \ldots. (११)$$

अनुक्रमणिका



आकृति ९. बाष्पीभवनाची एन्थाल्पी मोजण्याकरता जर सूक्ष्म दाब-मापकाची जोडावयाची नळी मोकळी म्हणजे खोलीतील हवेशी जोडलेली असेल तर मापक १ वातावरणाचा दाब दाखवितो. म्हणून तो प्रमाण वायुभाराच्या वरचा अधिक दाब दाखवीत नाही तर बाष्पाचा सर्व दाबच मोजतो. H = विद्युद् भट्टी. O_2 — बाँब करता जो नेहमीचा प्रकार असतो तो स्प्रिंगची झडप म्हणून उपयुक्त होतो.

हे गुणोत्तर तयार करता येते आणि त्याला "बाष्पीभवनाची विशिष्ट एन्थाल्पी" हे नाव देतात. § ८ मधील आकृति १७ मध्ये पाण्याच्या बाष्पीभवनाच्या बाबतीत तपमान ०°*C* ते ३७४°*C* असतांची निरीक्षणे (मापने) दिली आहेत; § ९ मध्ये "बाष्पीभवनाची एन्थाल्पी" या नावाचे सरळ कारण दिलेले आढळेल.

बाष्पीभवन होत असलेला प्रत्येक द्रव आपल्या परिसरामधून उष्मीय ऊर्जा घेतो. यावर अनेक प्रकारची शीतलीकरण यंत्रे आधारलेली आहेत. आकृति १० मध्ये काढलेले शीतलीकरण पात्र पुष्कळदा प्रयोगशाळेत वापरतात. ते काचेचे असून त्यात क्लोरएथिल द्रव असते (उत्कलन तपमान = १३·१°*C*, बाष्पदाब १८°*C* तपमानाला १·२८ किलो/मी²). त्यांच्या बाष्पदाबामुळे एका लहानशा तरफयुक्त द्वारा तून त्याचा फवारा बाहेर उडविता येतो. फवाऱ्याने भिजलेल्या पात्राने बाष्पीभवनास लागणारी एन्थाल्पी दिली पाहिजे, आणि त्यामुळे ते स्वतः थंड झाले पाहिजे. अशा रीतीने प्रयोगशाळेत सोइस्करपणे ०°*C* च्या खाली तपमान उत्पन्न करता येते. गारठण्याने वेदनांपासून स्थानिक निःसंवेदनशीलता उत्पन्न करण्यासाठी हे उपकरण वैद्यकात वापरतात. (प्रात्यक्षिक : काळ्या कागदावर फवारा उडवा, त्यावर श्वास (पाण्याची वाफ) सोडा आणि बर्फ झालेला पहा.)

आकृति १०. इथाइलक्लोराइड द्रवासहित एक शीतक-बाटली.

३. विलयाची [विलय, melting.] आणि स्फटिकीरणाची विशिष्ट एन्थाल्पी

अनुक्रमणिका

तत्त्वतः बाष्पीभवनाच्या एन्थाल्पीप्रमाणेच विलयाची एन्थाल्पी काढतात. ज्याला उष्मीय ऊर्जा Q मिळालेली आहे ते वितळलेल्या (द्रव्य राशीचे) पदार्थाचे वस्तुमान मोजावे. तर, विशिष्ट **विलय**–उष्णता या राशीची व्याख्या पुढीलप्रमाणे होते

$$X = \frac{\text{पुरविलेली उष्णीय ऊर्जा}}{\text{वितळलेल्या पदार्थाचे वस्तुमान}} \quad \text{.... (१७)}$$

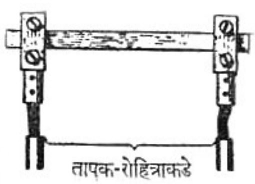
कोष्टक २ मध्ये उदाहरणे दिली आहेत, ती अर्थात् प्रमाण वातावरणीय दाब असतानाची आहेत. स्फटिकीकरणाची (रवकीकरणाची) एन्थाल्पी आणि विलय–एन्थाल्पी चिन्ह वगळता एकरूपच आहेत.

वितळण्याच्या क्रियेत द्रवामध्ये साठलेली ऊर्जा द्रवाच्या घनीकरणामध्ये पुन्हा परत मिळवता येते. प्रात्यक्षिकाच्या दर्शनासाठी फोटोग्राफीकरता बंधक [बंधक, fixer.] म्हणून वापरलेले सोडिअम थायोसल्फेट ($Na_2 S_2 O_3 . 5 H_2O$) हा क्षार उपयुक्त आहे.

या क्षाराचा विलयबिंदू +४८.२° C आहे. त्याचा वितळलला द्रव "अतिशीत" [अतिशीत, supercooled.] करता येतो. खोलीच्या तपमानाला तो दिवसभर रहातो. त्यामध्ये लहानशा रवकाच्या अंतःप्रवेशाने स्फटिकीकरण सुरू होते आणि तपमानामध्ये म्हणण्यासारखी बरीचशी वाढ होते. या क्रियेने ईथरचे बाष्पीभवन करता येते आणि हे बाष्पीभवन ईथरच्या ज्वालेने दूरवर दृश्य करता येते. तांत्रिक दृष्टया तपन–उशा किंवा बैठकांच्या उत्पादनात याचा उपयोग होतो. एका रबरी फुग्यात क्षार भरावा आणि उकळत्या पाण्यात तो वितळवावा. थंड होताना पुष्कळ वेळपर्यंत +४८°C (स्तंभनबिंदू) पर्यंत तपमान रहाते.

४. रूपांतराची [रूपांतर, transformation.] एन्थाल्पी

आकृति ११ मधील कार्बनयुक्त लोखंडी पट्टी (वजनाने ०·९% C) पिवळी धगधगीत होईपर्यंत (झकाकी येईपर्यंत) विद्युत्प्रवाहाने तापवावी. प्रवाह बंद केल्यानंतर ती झटकन थंड होते आणि त्यामुळे ती काळी पडेल. तपमान खाली येत असता ७२०°C च्या सुमारास ती पुन्हा एकदा झकाकते : त्याचे अर्थात अतिशीतलीकरणाने विलंबित असे रूपांतर होते : लोहाच्या γ–लोह नावाच्या प्रकाराचे कर्बमुक्त γ–लोह आणि $Fe_3 C$ यांच्या ऊर्जापकर्षित मिश्रणामध्ये (सिमेंट) रूपांतर होते. त्यामुळे संचित ऊर्जा मुक्त होते.



आकृति ११. रूपांतराच्या एन्थाल्पीचे प्रात्यक्षिक निदर्शन.

अतिशीतलीकरणाविना तपमान ऱ्हास फक्त काही वेळ थांबेल : "स्तंभनबिंदू" "रूपसंक्रमण" दर्शवितो.

सारांश : ऊर्जेचा पुरवठा पदार्थाचे तपमान वाढवू शकतो एवढेच नव्हे तर तपमान स्थिर राहिले असताना त्याच्या अंतर्गभात कोणतीतरी रूपांतरे घडवितो. दोन्ही बाबतींत पदार्थाच्या अंतर्गभात ऊर्जा

संचित होईल. अंतर्गर्भात कोणत्याहि रूपात संचित झालेल्या सर्व ऊर्जेला “अंतर ऊर्जा” [अंतर् ऊर्जा, internal energy.] U म्हणतात. त्या अर्थाने, पदार्थाची सर्व एकत्रित मिळून जी स्थितिजन्य आणि गतिजन्य ऊर्जा असते त्यापेक्षा ही वेगळी दर्शविली जाते. तपशील § ८ मध्ये.

**

अनुक्रमणिका

प्रकरण २ रे

उष्मगतिकीय [उष्मगतिकीय, thermodynamical.] प्रमुख सिद्धान्त आणि आदर्श वायूचे अवस्थादर्शक समीकरण

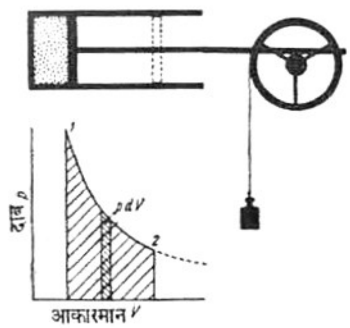
§ ६. प्रसरणामुळे [प्रसरण (=विस्रंसन), expansion (=relaxation).] **घडणारे कार्य आणि उपयुक्त** [उपयुक्त, useful.] **कार्य.** [कार्य, work.]

आमचे यापुढचे काम म्हणजे ऊर्जेच्या अक्षय्यतेचा सिद्धान्त आणि म्हणून उष्णगतिकीय पहिला नियम यांचे मानविशिष्ट प्रतिपादन हे आहे. ह्या कलमामध्ये आणि त्या पुढच्यामध्ये त्याची पूर्वतयारी होत आहे.

दृढ पदार्थांच्या यामिकामध्ये घडलेले कार्य [कार्य, work.] W म्हणजे "पथाच्या दिशेने असणारा प्रेरक गुणिले पथाची लांबी" अशी आम्ही त्याची व्याख्या करतो, जसे $W=\int F\,ds$. द्रव व वायु यांच्या बाबतीत प्रेरक F याच्या ऐवजी "दाब p गुणिले पृष्ठक्षेत्र A" हा गुणाकार घालता येतो. म्हणून, कार्य $W=\int p\,A\,ds$ किंवा, Ads = घनफळवृद्धि dV असल्यामुळे

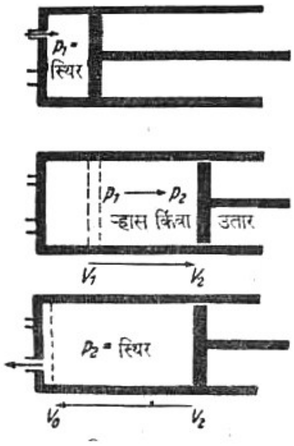
$$W=\int p\,Dv \qquad \text{.... (१८)}$$

असे मिळते.



आकृति १२. प्रसरण-कार्य ∫ Pdv याच्या व्याख्येसाठी pV —आलेख : विस्तार-वक्राखालील रेषांकित क्षेत्र. या उदाहरणात, कार्यकारी द्रव्य उचलण्यामुळे आणि गतिजन्य अशी कार्ये करते.

अनुक्रमणिका

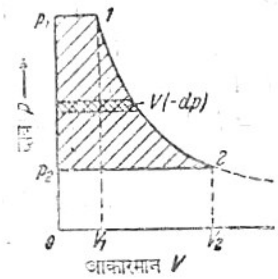


कार्यकारी द्रव्य स्थिर दाब असता आत शिरते.

कार्यकारी द्रव्य दाब कमी होत असता प्रसरण पावते.

स्थिर दाब असताना कार्यकारी द्रव्याचे निष्कासन.

आकृति १३.,१४,१५.



आकृति १६.

आकृति १३ ते १६. उपयुक्त कार्य W उपयुक्त $= -\int V\,dp$ याच्या व्याख्येकरता Pv – आलेख : विस्तार-वक्राच्या (डाव्या) बाजूचे रेषांकित क्षेत्र. अधिक स्थिर दाब p_1 असता एका पात्रामधून (उदाहरणार्थ वाफेच्या बंबामधून) बाहेर पडून एका इंजिनामधून (यंत्र M मधून) वहाणारे कार्यकारी द्रव्य कमी स्थिर दाब P_2 असलेल्या पात्रामध्ये उदा. एका शीत पात्रात किंवा मोकळ्या वातावरणामध्ये वहाते.

तरीसुद्धा आधी, एका आलेखाने कार्य घडण्याची क्रिया आम्ही स्पष्ट करू. हे आकृति १२ मध्ये दाखविले आहे. एका सिलिंडरमध्ये बंदिस्त केलेले एक कार्यकारी [कार्यकारी द्रव्य, working substance.] द्रव्य (वायु) दट्ट्यावर दाब देत आहे; ते दट्ट्याला उजवीकडे ढकलते, त्यामुळे त्याचे आकारमान (घनफळ) वाढते व कार्य घडते. ही गति इतकी सावकाश होऊ द्यावी की कार्यकारी द्रव्याच्या अंतर्भागात दाब, घनता आणि तपमान यांच्या मूल्यात स्थानिक फरक पडणार नाहीत. मात्र दट्ट्या गतिमान असताना दाब स्थिर असत नाही, तो १......२ या वक्र रेषेने दर्शविल्याप्रमाणे बदलत असतो. प्रसरणामुळे घडलेले कार्य $\int_1^2 p\,dV$ हे विस्तारदर्शक वक्राखालील रेषायुक्त क्षेत्राबरोबर आहे.

व्यवहारात सर्व यंत्रे पर्यायी क्रमाने काम करतात. त्यांमधून **वहाणाऱ्या** कार्यकारी द्रव्याच्या साहाय्यानेच ती आपले काम करू शकतात. या बाबीसाठी **उपयुक्त कार्य** [उपयुक्त कार्य, useful work, technische Arbeit (Ger.)] $W_{\text{उप.}}$ ही कल्पना तयार केलेली आहे. आकृति १३ ते १६ यांच्या साहाय्याने ही कल्पना स्पष्ट होईल. वरच्या आकृतीत एका यंत्राचा सिलिंडर, अंतःप्रवेशाची व बहिर्द्वाराची झडप आणि एक दट्ट्या दिसत आहे.

अनुक्रमणिका

आवृत्तिकालाच्या पहिल्या कालखंडात कार्यकारी द्रव्य–राशीचा स्थिर दाबाने सिलिंडरमध्ये प्रवेश होतो. दट्ट्याच्या स्थानांतरामुळे द्रव्य, स्थान १ पर्यंतच्या अवस्थेला पोचते. त्यामुळे दट्ट्या $p_१ V_१$ इतके स्थानांतरामुळे कार्य घडते. दुसऱ्या कालखंडात अंतःप्रवेशाची झडप बंद होते, कार्यकारी द्रव्याचे प्रसरण होते आणि स्थान २ पर्यंत दट्ट्याला ते ढकलते; त्याचा दाब $p_१$ पासून $p_२$ पर्यंत खाली येतो. त्यामुळे ते दट्ट्यावर $W = +\int_{१}^{२} pdV$ इतके प्रसरणामुळे कार्य करते. तिसऱ्या कालखंडात बहिर्द्वाराची झडप उघडते, दट्ट्यामुळे $p_२$ या स्थिर दाबाने कार्यकारी द्रव्य बाहेर ढकलले जाईल. त्यामुळे दट्ट्यापासून त्याला स्थानांतराचे घडलेले कार्य $p_२ V_२$ परत मिळेल.

याप्रमाणे कार्यकारी द्रव्य दट्ट्याला, दोन कार्यांचा (कार्यराशींचा) पुरवठा करते; ती म्हणजे, $P_1 V_1$ आणि $\int_{१}^{२} pdV$. बाहेर वाहून जाणाऱ्या कार्याकारी द्रव्याला P_2V_2 कार्याकारी विस्तृत अशा मार्गावर मिळते. म्हणजे दट्ट्याला **व्यावहारिक दृष्टया उपयोगी** किंवा थोडक्यात **उपयुक्त कार्य** मिळते ते असे :

$$W_{उप.} = P_1 V_1 + \int_{१}^{२} pdV - P_2 V_2 = -\int_{१}^{२} Vdp \qquad (१९)$$

आकृति १६ मध्ये निदर्शिलेले }	$op_1 1V_1$ या उभ्या आयताचे क्षेत्र	विस्तार वक्रा-खालील क्षेत्र V_1 १२ V_2	op_2 २ V_2 या आडव्या आयताचे क्षेत्र	विस्तारवक्राच्या (डाव्या) कडेला असलेले रेषायुक्त p_1 १२ p_2 हे क्षेत्र

सिलिंडर आणि दट्ट्याच्या या विशिष्ट उदाहरणासंबंधी हे झाले. एतद्सदृश दोन सार्वत्रिक बाबींमध्ये फरक करावा लागतो :

१. एखादे बंदिस्त द्रव्य प्रसरण पावते आणि त्यामुळे बाह्य कार्य करते ते :
विस्तार–कार्य = **प्रसरण कार्य** $W = +\int_{१}^{२} pdV$ ....(२०)

२.एखाद्या यंत्रामधून कार्यकारी द्रव्यराशि वाहून जाताना आकारमानाची V_1 पासून V_2 पर्यंत वृद्धि होते आणि त्यामुळे स्वतःच्या दाबाचा p_1 पासून p_2 पर्यंत ऱ्हास होतो. त्यामुळे द्रव्य बाह्य कार्य करते ते असे:
उपयुक्त कार्य $W_{उप.} = -\int_{१}^{२} Vdp$ ....(२१)

दोन्ही कार्यांचा संबंध समीकरण (२०) वरून कळून येतो तो असा :
$W_{उप.} = W + p_1 V1 - p_2 V_2$ .... (२२)

§ ७. उष्मीय अवस्थानिदर्शक [अवस्था-निदर्शक (=अवस्थाविशिष्ट), state-quantity, (characteristic of the state).] (अवस्था विशिष्ट) राशी.

पहिल्या प्रकरणाच्या सुरवातीलाच “द्रव्यराशि” = “पदार्थ” या शब्दाचा अर्थ निश्चित केलेला आहे. प्रत्येक पदार्थासंबंधी त्याचे आकारमान किंवा घनफळ V, दाब p आणि तपमान T सांगता येते. या सहज मोजता येणाऱ्या राशींना पहिल्या प्रकरणाच्या पहिल्या कलमात आधीच उल्लेख केल्याप्रमाणे “**प्राथमिक अवस्थानिदर्शक राशी**” (अवस्थाविशिष्ट राशी) म्हणून संज्ञा दिलेली आहे.

आधी घडलेल्या अवस्थांचा क्रम किंवा 'मार्ग' यांवर अवलंबून नसणे हे अवस्थाविशिष्ट राशीचे लक्षण आहे. दुसऱ्या काही महत्त्वाच्या राशींच्या बाबतीत हे निरावलंबित्व नसते. उदा. घडलेले कार्य $W=\int pdV$. एका उदाहरणाचा उल्लेख करू : आकृति १ मध्ये घडलेले कार्य रेषायुक्त क्षेत्राने दर्शविले आहे. हे क्षेत्र "मार्गा" वर अवलंबून आहे म्हणजे या उदाहरणात स्थिती १ पासून स्थिती २ पर्यंतच्या वक्रमार्गाच्या प्रकारावर ते अवलंबून असते. जर एकच अवस्था किंवा रूप असेल तर अवस्थाविशिष्ट राशीमध्ये एक स्पष्ट संबंध असतो, त्याला **उष्मीय अवस्थासमीकरण** [उष्मीय अवस्थासमीकरण, thermal equation of state.] म्हणतात. आदर्श वायूच्या बाबतीत हे समीकरण फारच साधे असे आहे. उष्मीय अवस्थासमीकरणामुळे कोणत्याहि दोन अवस्थाविशिष्ट राशींच्या द्वारा तिसरी निश्चित होते, आणि मधल्या काळात होणाऱ्या कोणत्याहि अवस्थाबदलाशी ती संबंधित नसते. मात्र ज्यामुळे द्रव्याच्या गुणधर्मामध्ये बदल होईल असा रासायनिक किंवा इतर (उदा. सूक्ष्म स्फटिकमय रचना [सूक्ष्म स्फटिकमय रचना, microcrystalline structure.] यामध्ये) कोणताहि स्थितिबदल झालेला नाही हे गृहीत धरले आहे.

उष्मीय अवस्थाविशिष्ट म्हणून संबोधिलेल्या राशीशिवाय आणखी एक मान व राशी आहे. त्याच्या द्वारे अंतर ऊर्जा U याशिवाय एन्थाल्पी J, उष्मीय अप्राप्यता S (एन्ट्रॉपी) आणि निर्बद्ध किंवा मुक्त ऊर्जा F यांचे ज्ञान होईल. उष्णता शास्त्रातील मेय व निरीक्षीय राशींमधील सर्व मानविशिष्ट संबंधामुळे नेहमी काही अवस्थाविशिष्ट राशींचे आकलन पुरेसे असते.

§ ८. अंतर ऊर्जा U आणि उष्मगतिकीय पहिला नियम

एकादा समर्याद पदार्थ म्हणजे परिसराशी होणाऱ्या ऊर्जा—विनिमयापासून अलिप्त असणाऱ्या कोणत्याहि एखाद्या मिश्र व्यूहाचे [मिश्र व्यूह, complex system.] एक विशिष्ट उदाहरण होय. [वैज्ञानिक (पार्थिव) प्रातिनिधिक वर्णनात ज्यांना चर्चेमध्ये अंतर्भाव झाला आहे असे पदार्थ आणि वस्तू यांना "व्यूह" ही संज्ञा दिलेली आहे.] सर्वसाधारण रूढीला **अनुसरून एखाद्या** व्यूहाला दिलेल्या (पुरविलेल्या) **उष्मीय** ऊर्जेला आम्ही $+Q$ अशी संज्ञा देऊ.

या ऊर्जेचा काही भाग बाह्य कार्य $+W$ करतो म्हणजे परिसरात नष्ट होतो. बाष्पयंत्र (एंजिन), पृष्ठाची वाढ (पहा § १० पृष्ठकार्य पान २८१ पोलकृत यं. आणि ध्व.) किंवा उदाहरणार्थ तपयुग्मामधून [तपयुग्म, thermo-element.] होणारी विद्युत् ऊर्जेची मुक्तता याचा विचार करता येईल. दिलेल्या उष्मीय ऊर्जेचा बाकीचा भाग व्यूहाच्या अंतर्भागामध्ये अंतर ऊर्जा U म्हणून साठेल आणि ती ΔU या मानाने वाढेल. समीकरणाच्या भाषेत

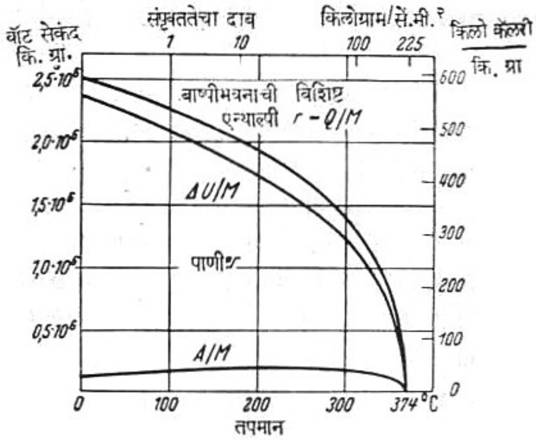
सर्वसाधारणपणे		$Q=W$	$+$	ΔU	....(२३)
प्रसरण कार्याच्या विशिष्ट उदाहरणाच्या बाबतीत		$Q=\int pdV$	$+$	ΔU	....(२४)
दिलेली उष्मीय ऊर्जा (ही अवस्था-राशी **नाही.**)	} =	बाह्य कार्याच्या रूपाने नष्ट झालेली ऊर्जा (अवस्था-राशी **नाही.**)	$+$	अंतर ऊर्जेमध्ये झालेली वाढ (अवस्था-राशी)	

रूढ पद्धतीप्रमाणे उष्मीय ऊर्जेचा ऱ्हास, ·अंतर्ऊर्जेचा ऱ्हास, पण बाह्य कार्याचा पुरवठा (वाढ) (उदा॰ पदार्थाच्या आकुंचनामुळे) ही उणे चिन्हाने दर्शवितात. समीकरण (२३) याला "पहिला मूलभूत

सिद्धान्त” किंवा “उष्मीय गतिकाचा पहिला नियम [उष्मगतिकाचा पहिला नियम, first law of thermodynamics.]” असे अभिधान प्राप्त झाले आहे.

जोपर्यंत संबंधित पदार्थांच्या क्रिया तपमानामध्ये कोणताही बदल न होता घडतात तोपर्यंत यामिकीय दृष्टीने स्थितिजन्य आणि गतिजन्य ऊर्जेची बेरीज स्थिर रहाते. हीच गोष्ट विद्युतशास्त्रामध्ये विद्युत् व कर्षुकीय ऊर्जेसंबंधी खरी आहे आणि तेच या चार निर्दिष्ट ऊर्जांच्या एकीकरणासाठीही खरे आहे. या ऊर्जांच्या बाबतीत “अक्षय्यतेचा सिद्धान्त” प्रायोगिकरीत्या सुप्रतिष्ठित आहे.

आता पहिल्या मूलभूत सिद्धान्ताप्रमाणे ही बेरीज करताना त्यामध्ये पदार्थाला परिसरामधून मिळालेली किंवा त्याची परिसरामध्ये नष्ट झालेली उष्मीय ऊर्जा हिचा अंतर्भाव होतो, आणि त्यामुळे अंतर ऊर्जा U सर्वच्या सर्व किंवा तिचा काही भाग, ΔU इतक्याने बदलते. आतापर्यंत §५ मध्ये अंतर ऊर्जेची फक्त गुणविशिष्ट ओळख झालेली आहे. पहिल्या नियमामुळे त्यामधील बदलाची मानविशिष्ट व्याख्या करता येते. (यंत्रशास्त्रामध्ये—गतिकामध्ये—या बदलाशी सदृश स्थितिजन्य ऊर्जा होय.) अंतर् ऊर्जा ही एक अवस्था—राशी आहे या विधानाचाही पहिल्या नियमामध्ये अंतर्भाव होतो. याचा अर्थ असा :



आकृति १७. निरनिराळ्या तपमानांचा पाण्याच्या बाष्पीभवनाची एन्थाल्पी आणि तिचे दोन भागांत पृथक्करण : एक अंतरउर्जेमधील वाढ ΔU आणि दोन, स्थानांतरामध्ये घडणारे कार्य W. सगळ्या तिन्ही उत्पन्न होणाऱ्या बाष्पाच्या वस्तुमान M ने भागून रूप दिलेल्या आहेत. म्हणून बाष्पीभवन-एन्थाल्पी y, ΔU आणि W यांच्या ऐवजी M ने भागून आलेल्या विशिष्ट राशी आहेत. [पहा पोलकृत यं. आणि ध्व. प्र. ३§६ ब पान ६३-६४]

समजा p_1, T_1 ...... यांनी निर्दिष्ट असा एका स्थिती १ मध्ये असलेला एक ‘व्यूह [व्यूह, System]’ दिलेला आहे. दिलेल्या (पुरविलेल्या) किंवा काढून घेतलेल्या (नष्ट) उष्णीय ऊर्जा Q मुळे आणि (कोणत्याहि प्रकारच्या) घडलेल्या बाह्य कार्य W मुळे त्या व्यूहाचे एकामागून एक अशा प्रकारे स्थिती २, ३.... मध्ये संक्रमण होते आणि अखेरीस तो सुरवातीच्या पूर्वस्थिति १ प्रत पोचतो. तर, सर्व पुरविलेल्या आणि काढून घेतलेल्या ऊर्जांची बेरीज ही त्याने केलेले कार्य आणि त्यावर घडलेले कार्य या सर्वांच्या बरोबर असते असे प्रयोगाने निरपवादरीत्या आढळते. व्यूहाच्या सर्व प्रकारच्या अवस्थाबदलाच्या बाबतीत ऊर्जेचा ऱ्हास किंवा वृद्धि काहीहि होत नाही. अखेरीस स्थिती १ मधील अंतर् ऊर्जा सुरवातीच्या इतकीच अगदी बरोबर असते. ती फक्त अवस्थाराशींनी (p, T,....) निश्चित होते.

रासायनिकदृष्ट्या फक्त एकजिनसी पदार्थ असलेल्या व्यूहासाठी प्रथम आम्ही समीकरण (२४) चा उपयोग करू. त्यासाठी, बाष्पीभवनाची एन्थाल्पी म्हणून व्याख्या केलेली राशी आपणास ज्ञात आहे. स्थिर दाब असताना आणि अर्थात त्याच्या संपृक्ततेचा दाब असताना, द्रवराशीचे बाष्पीभवन (आकृति ९) होत आहे. मोजलेल्या बाष्पीभवन-एन्थाल्पीच्या सहाय्याने समीकरण (२४) ची फोड पुढील प्रकारे दोन पदांमध्ये करता येते.

$$\left.\begin{array}{l}\text{पुरविलेली}\\ \text{उष्णीय ऊर्जा } Q\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{द्रवाचे बाष्पात रूपांतर झाल्यामुळे}\\ \text{अंतर् ऊर्जेमध्ये झालेली वृद्धि } \Delta U\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{संसंगाविरुद्ध केलेले निःसृतीचे}\\ \text{प्रसरण–कार्य } W = \\ p(V_{\text{बाष्प}} - V_{\text{द्रव}})\end{array}\right.$$

अंतर ऊर्जेची वृद्धि $\Delta U = U_{\text{बाष्प}} - U_{\text{द्रव}}$ इतकी आहे. मुख्यतः आकर्षिणाऱ्या रेणूंविरुद्ध घडलेल्या स्थितिजन्य ऊर्जेमधील वृध्दीमुळे ती उपस्थित होते. निःसारणाचे कार्य W बाष्प संपृक्ततेच्या दाबाविरुद्ध नवीन होणाऱ्या वाफेकरता जागा निर्माण करण्यात घडलेले असले पाहिजे. ० ते ३७४·२°C या तपमान क्षेत्रातील पाण्याच्या बाष्पीभवनासाठी ही फोड आकृति १७ मध्ये दाखविली आहे. या क्षेत्रात बाष्पसंपृक्ततेचा दाब २२५ वातावरणापर्यंत (म्हणजे व्यावहारिक वातावरणे : १ व्या. वातावरण = १ किलोग्राम वजन /से. मी.[२]) वाढतो. ३७४·२°C हे पाण्याचे द्रव–वायुरूपविशिष्ट क्रान्ति सीमा – तपमान [क्रान्ति सीमातपमान, Critical temperature.] आहे; या तपमानाला बाष्प व द्रव एकरूप होतात.

§९. अवस्थानिदर्शक राशी एन्थाल्पी *J*.

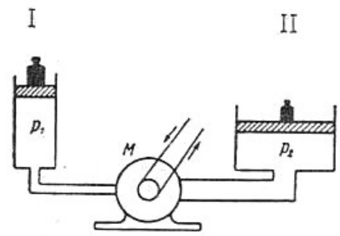
उष्णता शास्त्राच्या पुष्कळ उपयोजनांमध्ये पूर्वी उल्लेखिल्याप्रमाणे प्रवाही कार्यद्रव्याच्या कार्याचा वापर करतात. या प्रकारच्या सर्व बाबतींत आकृति १८ मध्ये रेखाटलेल्या योजनेचे स्वरूप त्यांना देता येते : एका (*I*) पात्रांतून बाहेर पडून दुसऱ्या एका (*II*) पात्रात एका *M* या यंत्राच्या किंवा उपकरणाच्या साहाय्याने एखादे कार्यद्रव्य **वहाते.** वजन ठेवलेले दोन दट्टये **स्थिर** दाब राखण्याचे निदर्शक आहेत.

उदाहरणार्थ *M* हे कोणत्याही प्रकारचे बाष्पयंत्र किंवा उच्च दाबाची हवा वापरणारे उपकरण असू शकेल. दोन्ही बाबतीत बाहेर उपयुक्त कार्य $W_{\text{उप.}}$ दिले जाते. *M* एकादा 'दाबक' असू शकेल आणि कार्यद्रव्य $W_{\text{उपयुक्त}}$ इतके उपयुक्त कार्य पुरवील. *M* एखादे घुसळण यंत्र असेल आणि तपमान वाढेल. त्यामुळे कार्यरूपाने ऊर्जेचा पुरवठा होईल. *M* एखादे तापक किंवा शीतक उपकरण सुद्धा असू शकेल आणि उष्णीय ऊर्जेचे निःसारण किंवा तिचा ग्रास होईल. शेवटी, निरनिराळ्या संभाव्य क्रियांचा एकमेकींबरोबर संयोग करता येईल. उदाहरणार्थ शीतकसहित दाबक यंत्र.

प्रवाही कार्य द्रव्याचा विषय हाताळण्यासाठी **उपयुक्त** कार्य या कल्पनेचा उदय झालेला आहे . हे होय (२१) त्याच्या व्याख्येचे समीकरण; त्यावरून मिळते. हे मूल्य त्याचप्रमाणे $Q = U_2 - U_1 + A$आम्ही समीकरण (२३) मध्ये घातल्यावर

$$W = W_{\text{उपयुक्त}} - p_1 V_1 + p_2 V_2 \qquad \text{.... (२२)}$$

अनुक्रमणिका



आकृति १८. एका प्रवाही कार्यकारी द्रव्याने केलेल्या कार्याच्या स्पष्टीकरणार्थ. M चे महत्त्व बारिक छापलेल्या मजकुरात स्पष्ट केलेले आहे. आत शिरणाऱ्या कार्यकारी द्रव्याचे प्रवेशद्वारापूर्वी आकारमान V_1 आहे, त्याचा दाब p_1; बहिर्द्वारानंतर M च्या बाहेर त्याचे आकारमान V_2 आणि दाब p_2.

$$Q = U_२ - U_१ + W_{\text{उपयुक्त}} - p_१ V_१ + p_२ V_२ \qquad \text{.... (२७)}$$

असे मिळते किंवा

$$Q = (U_२ + p_२ V_२) - (U + p_१ V_१) + W_{\text{उपयुक्त}} \qquad \text{....(२८)}$$

U, p आणि *V* या अवस्थानिदर्शक राशी आहेत. आपाततः, कसांमध्ये असणाऱ्या राशीविषयी तेच म्हणता येईल. या संयोगांना एन्थाल्पी *J* हे नाव दिलेले आहे, म्हणून

$$J = U + pV \qquad \text{....(२९)}$$

एन्थाल्पी = अंतर् ऊर्जा + निःसारण– कार्य

एन्थाल्पी ही एक नवी, फार उपयुक्त, ऊर्जास्वरूपाची अशी अवस्था – राशी आहे. जेथे बंदिस्त अंतर् ऊर्जा *U* चा उपयोग करावयाचा असतो तेथे **प्रवाही** कार्यद्रव्यासाठी या राशीचा उपयोग होतो. एन्थाल्पी *J* आणि उपयुक्त कार्य Wउपयुक्त $= -\int_1^2 V dp$ यांच्या उपयोगाने (२८) या समीकरणाला पुढील रूप मिळते :

$$Q = \Delta J - \int V\,dp \qquad \text{.... (३०)}$$

पुरविलेली उष्णीय ऊर्जा = { एन्थाल्पीची वृद्धि } + बाह्य परिसरावर घडलेले उपयुक्त कार्य

उपयोगाचे उदाहरण : जेव्हा बाष्प संपृक्ततेचा दाब उत्पन्न करते तेव्हा *p* स्थिर असते (आकृति १०९). स्थिर दाब *p* असता $\int V dp = 0$. म्हणून समीकरण (३०) प्रमाणे ए $^{Q} = \Delta J$; शब्दांत :– बाष्पीभवनाकरता पुरविलेली ऊर्जा द्रव्यराशीच्या (पदार्थाच्या) एन्थाल्पीमध्ये बाष्पीभवनामुळे झालेली वृद्धि होय. यासाठी, एन्थाल्पीमध्ये बाष्पीभवनाने वाढलेल्या भागाला बाष्पीभवनाची एन्थाल्पी असे नाव दिलेले आहे.

§ १०. दोन विशिष्ट उष्णता C_p आणि C_v

अंतर्ऊर्जा *U* आणि एन्थाल्पी *J* यांच्या व्याप्तीमध्ये विशिष्ट उष्णतेची कल्पना भौतिकरीत्या आक्षेपरहित स्वरूपात आता आम्हाला आणता येईल आतापर्यंत पदार्थाच्या विशिष्ट उष्णतेची . व्याख्या या समीकरणाने केलेली आहे.

$$C = \frac{\text{पुरविलेली उष्णीय ऊर्जा } Q}{\text{वस्तुमान } M \times \text{ तपमान वृद्धि } \Delta T} \qquad \text{.... (११)}$$

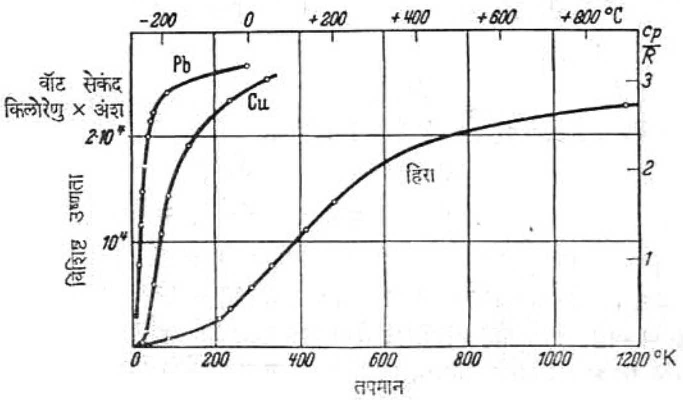
अनुक्रमणिका

उदा० विद्युत् तपनाने पुरविलेली उष्णीय ऊर्जा हिचा उपयोग (वापर) आकारमान स्थिर असता किंवा दाब स्थिर असता अगदी निरनिराळ्या प्रकारे होत असतो. पुरेशा भक्कम पात्रतटांमुळे आकारमान स्थिर राखले असताना, तपमान वाढेल आणि त्यामुळे पदार्थाची अंतर् ऊर्जाच फक्त वाढेल. पण दाब स्थिर असता तपमान वाढत असताना पदार्थाचे प्रसरणही होईल. अंतर् ऊर्जेच्या वृद्धीमध्ये निःसारणकार्याचीहि मिळवणी होईल. दुसऱ्या भाषेत सांगावयाचे म्हणजे : दाब स्थिर असताना अंतर्उर्जा U हिच्या ठिकाणी एन्थाल्पी $J = U + p\,V$ येते.

म्हणून, दोन प्रकारच्या विशिष्ट उष्णतांची व्याख्या करणे भाग आहे. पहिली, आकारमान कायम राखले असताना विशिष्ट उष्णता C म्हणजे

$$C_v = \left(\frac{\text{अंतर् उर्जेची वृद्धि } \Delta U}{\text{वस्तुमान } M \times \text{ तपमान वृद्धि } \Delta T} \right)_{v = \text{स्थिर}} \qquad \dots (३१)$$

$$\text{किंवा } C_v = \frac{१}{M} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v = \text{स्थिर}}$$



***आकृति १९. विशिष्ट उष्णता CP चे तपमानावर असलेले अवलंबन. §१२ मध्ये ऋणमूल्यविरहित 'केवल' संज्ञा असलेले तपमान T केवल याची केल्व्हिन तपमानश्रेणीबरोबर ओळख होईल. त्यानंतर, Al; Cu; Pb, हिरा यांसारख्या "मूल" द्रव्यांच्या बाबतीत, T केवल /θ याला द्रव्याचे तद्विशिष्ट (तदंगभूत) तपमान म्हणतात. दुसऱ्या द्रव्यांच्या बाबतीत उदा० ग्राफाइट आणि $Pb\,Cl_2$, (T केवल /θ)^n चे एकच फल वापरतात.*दुसरी, दाब कायम ठेवला असताना विशिष्ट उष्णता Cp म्हणजे**

$$Cp = \left(\frac{\text{एन्थाल्पीची वृद्धि } \Delta J}{\text{वस्तुमान } M \times \text{ तपमानवृद्धि } \Delta T} \right)_{p = \text{स्थिर}} \qquad \dots. (३२)$$

$$\text{किंवा } Cp = \frac{१}{M} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{p = Const}$$

या दोन विशिष्ट उष्णतांमधील फरक

$$Cp - Cv = \frac{१}{M} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T = \text{स्थिर}} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p = \text{स्थिर}} \qquad .. (३३)$$

असा आहे.

सिद्धता : व्याख्येप्रमाणे एन्थाल्पी $J = U + pV$. म्हणून समीकरण ३२ च्या ऐवजी

$$Cp = \frac{१}{M} \left[\frac{\partial U}{\partial T} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \right]_{p = \text{स्थिर}} \quad \text{..... (३४)}$$

लिहिता येते.

सर्वसाधारणपणे पदार्थाची किंवा द्रव्यराशीची अंतर् ऊर्जा U, T प्रमाणेच V वरहि अवलंबून असते. म्हणून

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V = \text{स्थिर}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T = \text{स्थिर}} \quad \text{.... (३५)}$$

असे मिळते आणि त्यापासून

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p = \text{स्थिर}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V = \text{स्थिर}} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T = \text{स्थिर}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p = \text{स्थिर}} \quad \text{.... (३६)}$$

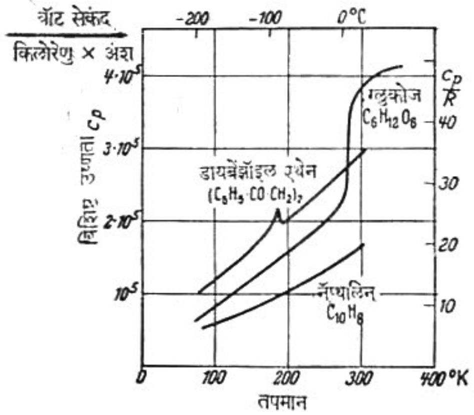
(३१), (३४) आणि (३६) यांच्या एकत्रीकरणाने (३३) मिळते.

आक्षेपरहित व्याख्यासंबधी सध्या इतके पुरे. निरनिराळ्या द्रव्यांच्या विशिष्ट उष्णतांच्या सार्थ तुलनेसाठी **तद्विशिष्ट वैयक्तिक** वस्तुमान एकके वापरली पाहिजेत, उदा० किलोमोल. म्हणजे, निरनिराळ्या द्रव्यांच्या एकच रेणुसंख्या असलेल्या राशी वापरल्या जातील आणि म्हणून किलोमोलच्या उपयोगाने प्रत्येकी $६{\cdot}०२ \times १०^{२६}$ रेणू असलेली राशी वापरली जाईल. रूपांतरासाठी पुढील संबंधाचा उपयोग होतो :

$$१ \text{ किलोग्राम} = \frac{१}{(M)} \text{ किलोमोल} \quad \text{....(२) पान ३}$$

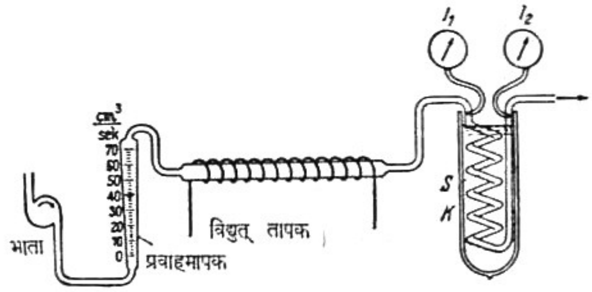
विशिष्ट उष्णतेच्या व्याख्येसाठी मूलभूत प्रयोग खोलीतील तपमानक्षेत्रात केलेला असतो. विद्युत ऊर्जेच्या पुरवठ्याने एतत्सदृश प्रयोग इतर तपमान क्षेत्रांत सहज करता येतो. त्यावरून असे दिसते की विशिष्ट उष्णता स्थूलमानानेसुद्धा स्थिर असत नाही. आकृति १९ आणि २० यामध्ये लाक्षणिक उदाहरणे दाखविली आहेत. विशिष्ट उष्णता C_p सुरवातीस हळूहळू, नंतर भराभर तपमान कमीकमी होत जाईल त्याप्रमाणे कमी होत जाते. दोन्ही आकृतींमध्ये प्रथम भुजक्षाकरता फक्त डाव्या बाजूचा व कोट्यक्षाकरता फक्त वरच्या बाजूचा भाग पाहावा. दुसरे भाग नंतर पुढे येणाऱ्या संबंधाकरता उपयोगी पडतील.

अनुक्रमणिका



आकृति २०. कार्बनी द्रव्याच्या विशिष्ट उष्णतेवर, Cp वर तपमानाचा परिणाम.

वायूच्या C_p आणि C_v या दोन विशिष्ट उष्णतांची महत्त्वाची भूमिका आहे. दुर्दैवाने, यापैकी फक्त एकच, स्थिर दाब असतानाची विशिष्ट उष्णता C_p, हीच खरोखर निश्चितपणे मोजता येते. मापन पद्धतीचे तत्त्व आकृति २१ वरून स्पष्ट होईल. उष्णतामापनपात्रातील एका वलयाकृति नलिका S मधून एक संथ वायुप्रवाह वहातो, उष्णतामापनपात्रांत (K) शिरण्यापूर्वी व नंतरचे तपमान, त्याचप्रमाणे त्यामधून वाहणाऱ्या वायूचे वस्तुमान M यांचे मापन केले जाते. तर, उष्णता मापनपात्राला दिलेली आणि तपमान वृद्धीने मोजलेली उष्णीय ऊर्जा $= C_p\, M(T_1 - T_2)$. या प्रकारची मापने प्रायोगिक कृतीच्या दृष्टीने साध्य असली तरी प्रात्यक्षिकाच्या दृष्टीने कंटाळवाणी होतात. कोष्टक 3 मध्ये अशा मोजलेल्या काही विशिष्ट उष्णता दिल्या आहेत.



आकृति २१. स्थिर दाब असताना वायूंच्या विशिष्ट उष्णता मोजण्याकरता योजना. प्रवाहमापक [वायुमापक] "रोटॅक्स" तत्त्वावर चालतो. एका पातळ शंक्वाकृति रुंद होत गेलेल्या नलिकेमध्ये एक आखूड प्रचालकासारखे पाते असलेला तराव असतो. प्रतिसेकंदास त्याच्यावरून वाहणाऱ्या वायूचे आकारमान जितके मोठे तितका तराव वर चढतो.

आकारमान स्थिर असता विशिष्ट उष्णता C_v याची मापने ही काहीशी अनिश्चित गोष्ट आहे.

वायुपात्राच्या कडांना मिळालेली उष्णीय ऊर्जा त्याच्या आत बंदिस्त असलेल्या वायूला मिळालेल्या उष्णतेपेक्षा अधिक असेल. सर्वसाधारणपणे मोजावयाच्या राशीपेक्षा दुरुस्तीचे मान त्यामुळे अधिक होईल. जर मापनकालावधीचा अगदी सूक्ष्म ($१०^{-२}$ सेकंदापेक्षा लहान) इतका संकोच केला तर हे टाळता येते. म्हणून C_v चे मापन करण्यासाठी बहुधा अप्रत्यक्ष मार्गाचे अवलंबन करतात. $y = C_p/C_v$ या गुणोत्तराचे

अनुक्रमणिका

मापन करून त्याच्या सहाय्याने C_p वरून C_v चे गणित करतात. अशा प्रकारे सुद्धा मिळालेली मूल्ये कोष्टक 3 मध्ये दिली आहेत.

y C_p/C_v याच्या मापनाच्या काही चांगल्या पद्धती उपलब्ध आहेत. त्याचा विचार पुढेच करणे युक्त होईल.

§ ११. आदर्श वायूचे उष्मीय अवस्था – समीकरण. केवल तपमान.

वायु-संशोधनाने झालेल्या एका महत्त्वाच्या स्पष्टीकरणाने उष्णताशास्त्राचा उलगडा झाला आहे, आणि अर्थात् त्याचा संबंध आदर्श वायूच्या उष्णीय अवस्था समीकरणाशी आहे. आतापर्यंत स्थिर तपमानाच्या विशिष्ट उदाहरणामध्ये मात्र आम्हास “आदर्श वायूच्या नियमाचा” परिचय झाला आहे. त्याचे विधान असे : आदर्श वायूकरता तपमान स्थिर असता गुणोत्तर दाब / वस्तुमानघनता किंवा दाब गुणिले **विशिष्ट** आकारमान हा गुणाकार स्थिर असतो. किंवा समीकरण रूपात,

$$\frac{P}{\varrho} = P V_{वि} = \frac{P V}{M} = स्थिरांक$$

(p = दाब, M = V आकारमानाच्या बंदिस्त वायूचे वस्तुमान, $\varrho = M/V$ = वायूची वस्तुमानघनता आणि , $V_{वि} = \frac{१}{\varrho} = V/M$ = वायूचे विशिष्ट आकारमान.)

0°C तपमान असता हवेच्या बाबतीत प्रयोगाने गुणोत्तर दाब / वस्तुमानघनता असे आढळते :

कोष्टक ३

वायु		वस्तुमान घनता : तपमान $0°C$ आणि दाब १ वाता. असता (कि. ग्रा./मी³)	रेणवीय वजन (M)	२०°C असता विशिष्ट उष्णता				२०°C तपमान असता		
				C_p	C_v	C_p	C_v	$\frac{C_p}{R}$	$\frac{C_v}{R}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
				$\frac{१०^3 \text{ वॅट सेकंद}}{\text{कि. ग्रा.}\times\text{अंश}}$		$\frac{१०^3 \text{ वॅट सेकंद}}{\text{कि. मोल}\times\text{अंश}}$				
He	एक-आणवीय	०·१७९	४·००३	५·२३	३·२१	२०·९४	१२·८५	२·५१ ≃ 5/2	१·५४ ≃ 3/2	१·६३ ≃ 5/3
Ar		१·७८४	३९·९४	०·५२३	०·३१७	२०·९४	१२·६९	२·५२ ≃ 5/2	१·५३ ≃ 3/2	१·६५ ≃ 5/3
H_2	द्वि-आणवीय	०·०८९१	२·०१६	१४·३	१०·१	२८·८३	२०·४५	३·४७ ≃ 7/2	२·४६ ≃ 5/2	१·४१ ≃ 7/5
O_2		१·४२९	३२·०	०·९१८	०·६५५	२९·३७	२०·९८	३·५३ ≃ 7/2	२·५२ ≃ 5/2	१·४० ≃ 7/5
हवा		१·२९३	२९	१·००५	०·७१७	२९·१४	२०·७८	३·५० ≃ 7/2	२·५० ≃ 5/2	१·४० ≃ 7/5
CH_4	बहु-आणवीय	०·७१६८	१६·०४	२·२२	१·६९७	३६·५१	२७·२१	४·२८ ≃ 8/2	३·२७ ≃ 6/2	१·३०८ ≃ 8/6
NH_3		०·७७१	१७·०३	२·१६	१·६५५	३६·७८	२८·१८	४·४२ ≃ 8/2	३·४२ ≃ 6/2	१·३०५ ≃ 8/6
CO_2		१·९७७	४४·०१	०·८३७	०·६४७	३६·८३	२८·४८	४·४२ ≃ 8/2	३·४२ ≃ 6/2	१·२९३ ≃ 8/6

$R = ८·३१५ + १०^3 \frac{\text{वॅटसेकंद}}{\text{किलोमोल}\times\text{अंश}}$ ही राशी प्रथम § ११ मध्ये येईल; तेथेच तिचा वारंवार उपयोग केला आहे.

१ किलोमोल = (M) कि. ग्रा.

अनुक्रमणिका

$$\left(\frac{PV}{M}\right)_{0\,°C} = ७\cdot७४ \times १०^{-२}\ \frac{\text{मी}^{३} \times \text{वाता.}}{\text{कि. गा.}} = २२\cdot४\ \frac{\text{मी}^{३} \times \text{वाता.}}{\text{किलोमोल}}$$

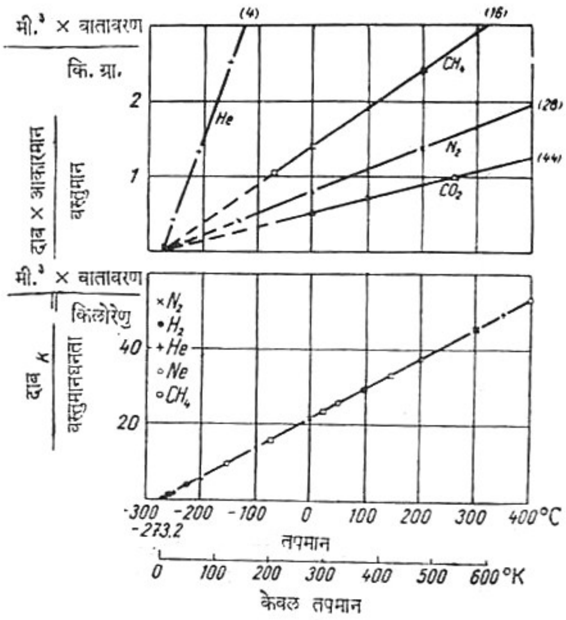
$$= २\cdot२७ \times १०^{६}\ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोमोल}} = २२\cdot४\ \frac{\text{लिटर} \times \text{वाता.}}{\text{मोल}}$$

दाब / वस्तुमानघनता हे गुणोत्तर व्यापक तपमान क्षेत्रामध्ये मोजलेले आहे आणि हवेकरता एवढेच नव्हे तर इतर अनेक आदर्श वायूंकरताही ते मोजलेले आहे. काही निरीक्षणे आकृति २२ मध्ये दाखविली आहेत. आकृतीच्या वरच्या भागात किलोग्राम हे वस्तुमान एकक वापरले आहे : सर्व आदर्श वायूंच्या बाबतीत सरळ रेषा मिळते असे आढळते. या रेषेचा चढ किंवा उतार एका वायूपासून दुसऱ्या वायूकरता निरनिराळा आढळतो, पण सर्व रेषा वाढविल्या असता समतल अक्षाला एकाच बिंदूमध्ये छेदतात, तो म्हणजे –२७३·२ *C*.

आकृतीच्या खालच्या भागात विशिष्ट वस्तुमानएकक, अर्थात् किलोमोल वापरले आहे. त्यामुळे एक अर्थपूर्ण सारल्य दिसून येते : आता सर्व आदर्श वायूंच्या सरळ रेषांचा चढ किंवा उतार सारखाच आहे; निरनिराळ्या वायूंच्या बाबतीत निरीक्षण बिंदूमधून जाईल अशी आता फक्त एकच एक रेषा काढता येते. तिचा अक्षाशी होणारा छेदनबिंदू –२७३·२°C हाच राहातो. त्यावरून –२७३·२°C हे एक विशेष लाक्षणिक असे तपमान निश्चित होते. आकृति ११ मध्ये अंतर्भूत असलेल्या शोधामुळे **ऋणमूल्यरहित आणि द्रव्यगुणधर्मनिरपेक्ष ज्याला "केवल"** तपमानक्रमी [तपमान क्रमी, temperature scale] म्हणता येईल अशा तपमानक्रमीची व्याख्या करण्याची शक्यता निर्माण होते. त्याकरता पुष्कळ यथेच्छ प्रयोगसाध्य योजना शक्य आहेत. पदार्थविज्ञानात बहुशः वापरात असलेली पद्धति लॉर्ड केल्व्हिन यांनी निवडलेली होय. वितळणाऱ्या बर्फाने वेढलेला असताना दाब/वस्तुमानघनता या मोजलेल्या गुणोत्तराकरता आकृति २२ मधील सरळरेषेवरील असलेल्या बिंदूसाठी समतल अक्षावरील मूल्य २७३·२° K इतके येईल अशी त्याची स्थापना केलेली आहे. दुसरे कोणतेही मूल्य तितकेच ग्राह्य ठरेल. परंतु लॉर्ड केल्व्हिन यांनी पसंत केलेल्या मूल्यामध्ये एक मोठी सोय आहे : केल्व्हिनतपमानक्रमीवरील अंश हा शतांशक्रमीच्या [लेखनात ° *K* आणि ° *C* च्या ऐवजी अंश *K* आणि अंश *C* असे लिहिल्यास सारखीच एकके वापरली आहेत आणि *C* आणि *K* हे पुरस्थ फक्त वापरलेला शून्यांश दर्शवितात हे ओळखणे अधिक सोपे होते.] अंशाबरोबर आहे. या दोन क्रमींवर मोजलेल्या तपमानांमध्ये सरळ संबंध आहे :

$$T_{\text{केल्व्हिन}} = T_C - २७३\cdot२°$$

अनुक्रमणिका



आकृति २२. आदर्श वायूचे अवस्था समीकरण आणि केवल तपमानाची व्याख्या यांच्या स्पष्टीकरणार्थ. आकृतीच्या वरच्या भागाच्या कडेवरील कंसामधील लहान अंक वायूचा रेणुभार दाखवितात. म्हणजे उदाहरणार्थ N_2 करता १ किलोरेणु = २८ कि. ग्रा. (वातावरण = पार्थिव वातावरण).

आकृति २२ मध्ये केल्व्हिन तपमानक्रमीसुद्धा नोंदलेली आहे. त्याप्रमाणे मोजलेल्या तपमानाप्रमाणे आदर्शवायूच्या अवस्था समीकरणाचे रूप

$$pV/M = RT_{\text{केवल}}$$

किंवा

$$pV = M\,RT_{\text{केवल}} \quad \text{.... (३७)}$$

(M = आकारमान V असलेल्या बंदिस्त वायूचे वस्तुमान)

असे होते.

पुढील रूपेसुद्धा वापरात असलेली व नेहमी उपयुक्त अशी आहेत :

$$pV_{\text{वि}} = RT_{\text{केवल}} \quad \text{....(३८)}$$

आणि

$$p = \varrho RT_{\text{केवल}} \quad \text{....(३९)}$$

($V_{\text{वि}} = V/M$ = विशिष्ट आकारमान आणि $\varrho = M/V$ = वायूची वस्तुमान–घनता).

प्रमाणदर्शक गुणक R याला वायुस्थिरांक म्हणतात. आकृती २२ मधील सरळ रेषेच्या चढावरून त्याचे प्रायोगिक मूल्य मिळते.

कोणते वस्तुमानएकक M च्या मापनासाठी, ϱ घनतेसाठी किंवा विशिष्ट आकारमान $V_{\text{वि}}$ साठी वापरले आहे त्यावर R चे संख्यात्मक मूल्य अवलंबून असते.

अनुक्रमणिका

सर्व वायूंकरता **साधारण** असे उदाहरणार्थ किलोग्राम वस्तुमानएकक वापरल्यास निरनिराळी **मूल्ये** मिळतील . याउलट **विशिष्ट वैयक्तिक** वस्तुमानएकक, उदाहरणार्थ, किलोमोल, वापरल्यास सर्व आदर्श वायूकरता तेच **मूल्य** मिळेल. प्रायोगिक रीत्या

$$R = ०\cdot०८२१ \frac{\text{मी}^3 \times \text{वातावरण}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} = ८\cdot३१ \times १०^3 \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} \quad \ldots (४०)$$

वातावरण = भौतिक वातावरण
असे मिळते.

समीकरण (३७)करता संख्यात्मक उदाहरण

ऑक्सिजनचा रेणवीय भार (M) = ३२; म्हणून O_2 करता १ किलोमोल = ३२ कि. ग्रा. वस्तुमान M असलेली O_2 – राशी = ६४ कि. ग्रा. = २ किलोमोल. २७°C हे तपमान म्हणजेच $T_{\text{केवल}}$ = ३०० असता याचे आकारमान V = ३०० लीटर = ०·३ मी^{3} असेल. तर O^2 चा दाब किती असेल ?

उत्तर : किलोमोल वस्तुमानएकक घेता आणि $R = ०\cdot०८२१ \frac{\text{मी}^3 \times \text{वाता.}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}}$

$$P = \frac{M R T_{\text{केवल}}}{V} = \frac{२ \text{ किलोमोल} \times ०\cdot०८२१ \text{ मी}^3 \times \text{वाता.} \times ३०० \text{ अंश}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश} \times ०\cdot३ \text{ मी.}^3}$$

$$= १६४ \text{ वातावरणे}$$

किंवा किलोग्राम वस्तुमानएकक घेऊन आणि $R = \frac{०\cdot०८२१ \text{ मी}^3 \times \text{वाता.}}{३२ \text{ कि. ग्रा.} \times \text{अंश}}$

$$p = \frac{M R T_{\text{केवल}}}{V} = \frac{६४ \text{ कि. ग्रा} \times ०\cdot०८२१ \text{ मी}^3 \times \text{वाता.} \times ३०० \text{ अंश}}{३२\text{कि. ग्रा.} \times \text{अंश} \times ०\cdot३ \text{ मी.}^3}$$

= १६४ वातावरणे असे मिळते

समीकरण (३७) या आदर्श वायूच्या अवस्था समीकरणामध्ये आकारमान V मध्ये बंदिस्त रेणूंचे वस्तुमान M याचा अंतर्भाव झाला आहे. जर m एका सुट्या रेणूचे वस्तुमान असेल, n त्यांची आकारमान V मधील संख्या असेल, तर $M = n\, m$. हे मूल्य आम्ही समी. (३७) मध्ये घालू आणि तसेच थोडक्यांत $m\, k = K$ असे लिहू.

म्हणजे आम्हाला आदर्श वायूच्या अवस्थासमीकरणासाठी एक चौथे स्वरूप मिळते, ते असे

$$P\, V = nk\, T_{\text{केवल}} \quad \ldots\ldots(४१)$$

(n = V आकारमानात बंदिस्त असलेल्या रेणूंची संख्या).

अनुक्रमणिका

येथे अंतर्भूत झालेला नवा स्थिरांक k, म्हणजे गुणाकार ***R m*** याचे मान (R आणि m यांच्या उलट) सर्व वायूंकरता सारखे एकच असते : रेणूचे वस्तुमान $m = M / n$ हे **विशिष्ट रेणुसंख्या** N = n /M = ६·०२ X १०२६ / किलोमोल (§२) याचा व्यस्तांक आहे.
म्हणून,

$$k = R\,m = ८{\cdot}३१ \times १०^{३} \; \frac{\text{वॉट सेकंद}}{\text{किलोमोल X अंश}} \cdot \frac{\text{१ किलोमोल}}{६{\cdot}०२ \times १०^{२६}}$$

किंवा $k = R\,m = R\,/\,N = १{\cdot}३८ \times १०^{-२३}$ वॉटसेकंद /अंश .... (४२)

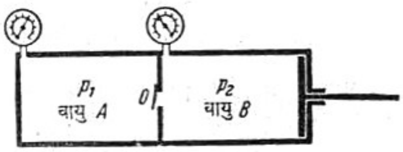
(N = n/M = विशिष्ट रेणुसंख्या = ६·०२ X $१०^{२६}$/किलोमोल; $m = M/n$ = एका रेणूचे वस्तुमान = $N^{-१}$ = १ किलोमोल / ६·०२ X $१०^{२६}$).

ह्या सार्वत्रिक स्थिरांक k ला बहुधा बोल्ट्समन–स्थिरांक म्हणतात. (हेतुचे स्पष्टीकरण § ४७ मध्ये).

§ १२. दाबांशांची [दाबांश, partial pressure.] बेरीज

समीकरण ४१ प्रमाणे दिलेल्या तपमानाला दाब p आकारमान V मध्ये असलेल्या रेणूंच्या प्रकारावर अवलंबून नसतो तर फक्त त्यांच्या संख्येवरून (n) निश्चित होतो. त्यावरून डाल्टनच्या दाबांश बेरजेच्या नियमाची उपपत्ती लावता येते. आकृति १२ च्या सहाय्याने त्याचे स्पष्टीकरण करू.

एकमेकांवर रासायनिक विक्रिया न करणाऱ्या दोन निरनिराळ्या वायुराशी दोन सारख्याच आकाराच्या पात्रामध्ये p1 आणि p2 दाबाखाली बंदिस्त आहेत. एका पात्रांतील वायू दुसऱ्या पात्रामध्ये O या द्वारामधून एका दट्ट्याच्या साहाय्याने ढकलावा आणि शिवाय तपमान कायम राखावे. परिणाम : दुसऱ्या पात्रात आता दाब p= p1 + p2 राहील. दोन्ही “दाबांश” म्हणून असणाऱ्या दाब p1 आणि p2 यांची बेरीज एकत्रित दाब p अशी होते.



आकृति २३ दाबांशांच्या संयोगाकरता उपयोजना.

डाल्टनच्या नियमांचे उदाहरण : मानवी शरीराचे तपमान म्हणजे + ३७°C असताना मनुष्याच्या फुफ्फुसातील हवेचा दाब p पृथ्वीच्या पृष्ठभागी पुढील दाबांशांचा एकत्रित झालेला असतो [बाहेरील हवेपेक्षा फुफ्फुसातील हवा CO_2 ने बरीच परिप्लुतदेखील असते. CO_2 चे O_2 शी गुणोत्तर जवळजवळ ०·४ इतके होते. फार उंचीवर मनुष्य भराभर आणि खोल श्वास घेतो. तरीसुद्धा हे गुणोत्तर वाढत्या उंचीबरोबर अधिक वाढत जाते, कारण शरीर प्रत्येक कालएककाला पृथ्वीच्या पृष्ठभागावर जितका CO_2 उत्पन्न करते तितकाच फार उंचीवरसुद्धा उत्पन्न करीत असते. म्हणून निरनिराळ्या उंचीवरसुद्धा करीत असते. म्हणून निरनिराळ्या उंचीवर फुफ्फुसातील हवेच्या मिश्रणातील घटकांचे, निव्वळ भौतिकदृष्ट्या, गणित करता येत नाही.] :

अनुक्रमणिका

वायु	नायट्रोजन	ऑक्सिजन	कार्बन डायॉक्साइड	पाण्याची वाफ
दाबांश ≅	५६·८	१०·५	४·०	४·७ सें. मी. पारदस्तंभ

२२ किलोमीटर उंचीवर हवेचा दाब फक्त ४.७ सें. मी. पारदस्तंभ असतो. पण तितक्याच मानाचा दाब शरीर तपमान [शरीर – तपमान, body temperature.] असताना पाण्याच्या वाफेचा बाष्प दाब असतो. परिणामतः अवशिष्ट वायूचा दाबांश फुफ्फुसामध्ये शून्य होईल. तेव्हा मनुष्याचे फुफ्फुस फक्त पाण्याच्या वाफेने भरलेले राहील आणि यामुळे श्वासोच्छ्वास करणे शक्य होणार नाही. याहून कमी दाब झाल्यास मनुष्याचे शरीर उकडू लागेल म्हणजे पाण्याच्या वाफेचा दाब हवेच्या दाबापेक्षा अधिक होईल.

उत्क्वथनाचा अर्थ द्रवाच्या अंतर्भागात बाष्पाचे बुडबुडे तयार होणे होय. द्रवावर बाहेरून भार देणाऱ्या दाबाइतका बाष्पदाब झाला की हे होते. म्हणजे उदाहरणार्थ वातावरणाच्या दाबाइतका. डाल्टनच्या नियमाला पूरक दोन आश्चर्यकारक विलक्षण प्रात्यक्षिके करता येतात.

१. हवेचा नेहमीचा प्रमाण दाब असताना पाणी १००°C ला, कार्बनटेट्राक्लोराइड (CCl_4) ७६·७°C या तपमानाला उकळते. या दोन द्रवांचे एकावर एक असे थर ठेवावे आणि एका पाण्याच्या भांड्यात ते तापवावे; म्हणजे त्यांच्या सीमास्तराच्या ठिकाणी आधीच ६५·५°C ला उकळणे सुरू होते ! कारण : या तपमानाला पाण्याचा बाष्प-दाब ≅ १९२ मि.मि. पारदस्तंभ तर CCl_4 चा बाष्प दाब ५६८ मि. मि.पारद-स्तंभ असतो. डाल्टनच्या दाबांश नियमाप्रमाणे या दोहोंच्या बेरजेइतका एकत्रित दाब ≅ ७६० मि. मि. पारद-स्तंभ होतो आणि म्हणून बुडबुडे तयार होऊ शकतात आणि उत्क्वथनास सुरुवात होते.

२. एक हवेने भरलेली परीक्षा-नलिका तोंड खाली करून एका उथळ पात्रातील ईथरमध्ये बुडवावी. ताबडतोब हवेचे बुडबुडे तोंडातून बाहेर पडतात; ईथरच्या दाबांशामुळे ते बाहेर निःसृत होतात.

§ १३. बाष्प घनतेवरून (ϱ) रेणवीय भार काढण्याची रीत

आदर्श वायूच्या अवस्था समीकरणाच्या अनेक उपयोगांपैकी रसायन आणि पदार्थविज्ञान यात विशेष महत्त्वाचा असा एक आम्ही देतो, तो म्हणजे बाष्पघनतेवरून रेणवीय भार असे म्हणतात त्या अंकाचे मापन. पुरेसे उच्च तपमान असताना प्रत्येक बाष्परूप पदार्थाच्या बाबतीत आदर्शवायु-अवस्थासमीकरण लागू पडते:

$$pV = M\,R\,T_{\text{केवल}} \quad \text{किंवा} \quad p = \varrho R\, T_{\text{केवल}} \qquad \text{.... (३९) पा. ३१}$$

(M = आकारमान V मध्ये बंदिस्त बाष्प राशीचे वस्तुमान, $\varrho = M/V$ = बाष्पघनता दाब p, तपमान $T_{\text{केवल}}$ असताची).

वायुस्थिरांकाकरता मोजलेले मूल्य $R = ०·०८२ \dfrac{\text{लीटर X वा ता}_\circ}{\text{मोल X अंश}}$ ..... (४०) पा. ३३

अनुक्रमणिका

आम्ही घेऊ. यामध्ये विशिष्ट वैयक्तिक वस्तुमान एककाकरता व्याख्या—समीकरण वापरले आहे

$$१ \text{ मोल} = (M) \qquad \ldots. (२) \text{ पा. } ३$$

आणि म्हणून रेणवीय भाराकरता (§२)

$$(M) = ०\cdot०८२ \; \frac{\boxed{\text{लीटर} \times \text{वाता}}.}{\text{ग्राम} \times \text{अंश}} \times \frac{\varrho \, T_{\text{केवल}}}{p} \qquad \ldots.. (४३)$$

असे मिळते.

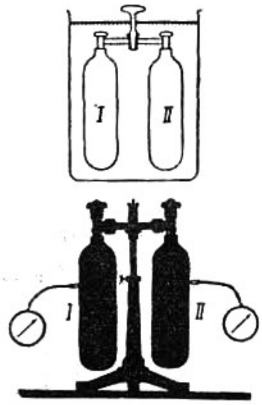
म्हणून एखाद्या बाष्परूपी पदार्थाचा रेणवीय भार (M) काढण्याकरता ज्ञात दाब p आणि ज्ञात तपमान $T_{\text{केवल}}$ असता फक्त त्याची घनता ϱ मोजण्याची कोणतीहि इष्ट ती पद्धती वापरता येते. (उदा॰ आ॰ ३५, यंत्रशास्त्र व ध्वनिशास्त्र पा. २९१

संख्यात्मक उदाहरण. (CCl_4 करता) p ≅ ७० से. मी. पारदस्तंभ आणि T केवल = ३५०° असता मोजलेली घनता ϱ = ४·९५ ग्राम / लीटर. आणि १ वातावरण ≅ ७६ सें.मी. पारदस्तंभ. हे मूल्य समीकरण (४३) मध्ये घालून

$$(M) = ०\cdot०८२ \; \frac{\text{लीटर} \times ७६ \text{ सें. मी. पारदस्तंभ}}{\text{ग्राम} \times \text{अंश}} \times \frac{४\cdot९५ \text{ ग्राम} \times ३५० \text{ अंश}}{\text{लीटर} \times ७० \text{ सें. मी. पारदस्तंभ}} = १५५$$ असे मिळते.

§ १४. उष्मीय (कॅलरीय) आदर्शवायु-अवस्था समीकरण. गे-लुसाकचा घुसडण [घुसडण = घसमटणे = गळचेपी, throttling.] किंवा घुसमट्याचा प्रयोग.

p, V आणि T या साध्या उष्णीय अवस्था राशींशिवाय वापरात असलेल्या दुसऱ्या अवस्था-राशी उदा० अंतर् ऊर्जा U आणि एन्थाल्पी J, p, V आणि T यांवर अवलंबून असतात. या अवलंबन — संबंधाचें उष्णीय वा कॅलरीय अवस्थासमीकरणाने विवरण होते. यासाठी नेहमी तीन साध्या अवस्थाराशींपैकी एकाच्या बदली दुसऱ्या दोन अवस्थाराशी घालता येतात. म्हणून सर्वसाधारणपणे कॅलरीय अवस्था-समीकरणामध्ये दोन साध्या अवस्थाराशींचा अंतर्भाव झालेला असतो.



आकृति २४. एल्. जे. गे—लुसाकचा (१८०७) घुसडण प्रयोग : तपमान स्थिर असता एकाद्या आदर्श वायुराशीची अंतरऊर्जा दाब आणि घनता यांवर अवलंबून नसते. वर आराखडा, खाली निदर्शन प्रयोग. प्रत्येक पात्राचे आकारमान = २ लिटर,
M = ४·५२ कि. ग्रा.; उष्मधारणा = २०९३ वॉटसेकंद / अंश

उदाहरणार्थ, अंतर्ऊर्जेच्या तपमानाशी असलेल्या संबंधाच्या विवरणासाठी समीकरण (२६) वापरता येते. त्यामध्ये दिलेल्या तपमानाला पदार्थाच्या अंतर्ऊर्जेचा त्याच्या आकारमानाशी असलेला संबंध अंतर्भूत आहे. क्रिया चालू असता सुरवातीपासून शेवटपर्यंत तपमान सारखेच असते. (क्रिया चालू असताना कोणत्याहि बदलांमुळे त्याला धक्का पोचत नाही.)

कोणत्याहि बदलांमुळे त्याला धक्का पोचत नाही(.म्हणून $\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_{T=\text{स्थिर}}$ याचे सीमामूल्य

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T=\text{स्थिर}}$ वापरता येते. प्रत्येक पदार्थाकरता ही राशी प्रयोगाने काढली पाहिजे. ΔU च्या मापनासाठी पुढील समीकरण उपयोगी पडते :

$$\Delta U = Q - W \qquad \ldots (२३)$$

त्यामुळे वायूकरता आकृती २४ मध्ये रेषाकृतीने दाखविलेली रचना वापरता येते : एका पाणी असलेल्या उष्णतामापनपात्रामध्ये दोन पोलादी पात्रे *I* आणि *II* ठेवली आहेत. (तपमापक, उष्णतानिरोधक आणि घुसळणारा दाखविलेले नाहीत). *I* मध्ये उच्च दाब असलेली (उदा. १५० वाता.) हवा आहे व दुसरे *II* रिक्त आहे. जोडणारी तोटी उघडल्यास बाह्य परिसरावर कार्य *W* केल्याशिवाय (थोडक्यात बाह्यकार्यविरहित) हवेचा दाब आणि घनता कमी होते. अशा प्रकारच्या दाब सैल होण्याच्या क्रियेला घुसमटणे किंवा घुसडण म्हणतात. $W = 0$ घेतल्यास समीकरण (२३) चा $\Delta U = Q$ असा संकोच होतो. शब्दांत : घुसडण क्रियेमध्ये तपमान स्थिर राखण्यासाठी दिलेली (पुरविलेली) किंवा घेतलेली उष्णीय ऊर्जा *Q* दाब सैल होत असताना घडणारा अंतर ऊर्जा *U* मधील फरक दर्शविते.

अनुक्रमणिका

प्रयोगामध्ये उष्णतामापनपात्राचे तपमान दाब सैल होत असताना कायम राहते आणि म्हणून एकंदरीने दाब सैल होत असताना हवा उष्णतापात्राला उष्णता देत नाही किंवा त्यापासून उष्णता घेत नाही असे मानावे लागते. म्हणून $Q = 0$ असे आढळते आणि त्यामुळे $\Delta U = 0$, म्हणजे दाब सैल होत असता हवेच्या राशीची अंतर ऊर्जा बदलली नाही. **स्थिर तपमान असता आदर्शवायूची अंतर ऊर्जा आकारमान, दाब आणि घनता यावर अवलंबून असत नाही.** किंवा सूत्राच्या भाषेत

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = \text{स्थिर} \quad = 0 \qquad \text{.... (४४)}$$

प्रात्यक्षिक प्रयोगाकरता ही क्रिया एकापेक्षा अधिक वेळा चालू ठेवणे काहीसे बरे असते. पात्राचाच उष्णतामापक म्हणून उपयोग करतात, प्रत्येकाला एक विद्युत तपमापक जोडलेला असतो. जोडणारा मार्ग खुला केला म्हणजे *I* मधील हवा पसरते : ती एक झोत उत्पन्न करते आणि त्यामुळे गतिजन्य कार्य करते. तत्सदृश ऊर्जा *Q* पात्र *I* च्या कडांपासून ती घेते, *I* चे तपमान ΔT_I ने उतरते. झोताच्या गतिजन्य ऊर्जेचे रूपांतर पात्र *II* मध्ये घुसळण आणि अंतरघर्षणाने उष्णीय अंतर् ऊर्जेमध्ये होते; *II* चे तपमान त्यामुळे ΔT_{II} ने वाढते. प्रयोगाने $\Delta T_I = \Delta T_{II}$ असे आढळते, दिलेल्या उदाहरणात $\approx$ ७ अंश. निष्कर्ष : *I* मध्ये हवेने ग्रासलेली उष्णीय ऊर्जा ही *II* मध्ये परत दिलेल्या ऊर्जेइतकीच बरोबर असते. म्हणून या प्रात्यक्षिकामध्ये एकंदरीत हवेने काहीच ऊर्जा *Q* घेतलेली नाही.

गे–लुसाकच्या घुसडण प्रयोगावरून दोन निष्कर्ष निघतात :

(१) आदर्शवायूंच्या बाबतीत अंतर् ऊर्जा U मध्ये रेणूंमधील अंतरावर अवलंबून असणाऱ्या स्थितिजन्य ऊर्जेचा अंतर्भाव होत नाही. म्हणून आदर्शवायूंच्या बाबतीत रेणूंमधील प्रेरक नष्टप्राय इतके लहान म्हणून उपेक्षणीय मानता येतात.

२. आदर्शवायूंच्या बाबतीत अंतर् ऊर्जा U फक्त **तपमानावर** अवलंबून असते, म्हणून ती दोन नव्हे तर **एकाच** साध्या अवस्थाराशीवर अवलंबून असते. आपाततः समीकरण (३१) मधील V = स्थिर ही अट काढून टाकू आणि त्याचप्रमाणे p= स्थिर ही समीकरण (३२) मधील, कारण p V फक्त T वर अवलंबून आहे. तेव्हा,

$$M\,Cv = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{किंवा } U = MC_v T + U_o \qquad \text{.... .... (४५)}$$

$$\text{आणि } MC_p = \frac{\partial J}{\partial T} \quad \text{किंवा } J = M\,C_p T + J_o \qquad \text{.... .... (४६)}$$

असे आम्हास मिळते.

कोणत्याही ऊर्जेची गणना कोणत्याही यथेच्छया गृहीत शून्यमूल्यापासून करता येते; उचललेल्या दगडाच्या स्थिति-ऊर्जेचा विचार करावा. म्हणून U_o आणि J_o, आदर्शवायू राशीची अंतर् ऊर्जा आणि त्याची

एन्थाल्पी केवल शून्य तपमानाला शून्य मूल्याची आम्हास गृहीत धरता येईल. [स्थिरांक U_o म्हणजे केवल शून्य तपमानाच्या पदार्थाच्या अंतर् ऊर्जेचे मूल्य आता चांगले ज्ञात झाले आहे. ते वस्तुमान गुणिले प्रकाशवेगाचा वर्ग याच्या बरोबर आहे (पहा. **Elektrizität** – Band § १७२). म्हणून U_o फार मोठी आहे. १ किलोमोल = २ क्रि. ग्रा. हायड्रोजनकरता १·८ X १०^{१७} वॉटसेकंद = ५ X १०^{१०} किलोवॅट तास इतके ते मूल्य होते.] तेव्हा आदर्श वायूकरता आम्हास दोन साधी कॅलरीय अवस्था समीकरणे मिळतात.

अंतर् ऊर्जा $U = M\, C_v\, T_{\text{केवल}}$ .... (४७) ....

एन्थाल्पी $J = M\, C_p\, T_{\text{केवल}}$ .... (४८).....

महत्त्वाच्या गृहीतकाकडे दुर्लक्ष करू नये : (४५) आणि (४६) या सुरवातीच्या समीकरणांच्या संकलनामध्ये C_p आणि C_v स्थिरांक म्हणून गृहीत धरले आहेत.

एन्थाल्पी J आणि अंतर् ऊर्जा U यामध्ये p V या राशीचा फरक आहे. आदर्शवायूकरता वस्तुमानाच्या राशीकरता pV = MRTकेवल म्हणून

M(Cp- Cv) Tकेवल = M R Tकेवल

किंवा $C_p - C_v = R$
असे आम्हास मिळते.

शब्दामध्ये : प्रत्येक आदर्श वायूच्या बाबतीत त्याच्या दोन विशिष्ट उष्णतांमधील फरक वायुस्थिरांका [वायुस्थिरांक, gas constant.] बरोबर असतो.

संख्यात्मक उदाहरण : नायट्रोजन करता, रेणुभार (M) = २८, म्हणून २८ कि. ग्रा. = १ किलोमोल.

किलोग्राम वस्तुमान एकक घेतल्यास,

$C_p - C_v$ =

$$१·०४ \times १०^3 \frac{\text{वॉट सेकंद}}{\text{कि.ग्रा} \times \text{अंश}} - ०·७०४ \times १०^3 \frac{\text{वॉट सेकंद}}{\text{कि.ग्रा.} \times \text{अंश}}$$

$$= ०·२९८ \times १०^3 \frac{\text{वॉट सेकंद}}{\text{कि.ग्रा} \times \text{अंश}}$$

$$= ८·३५ \times १०^3 \frac{\text{वॉट सेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} = R$$

किंवा **किलोमोल** वस्तुमान एकक घेऊन,

$C_p - C_v$ =

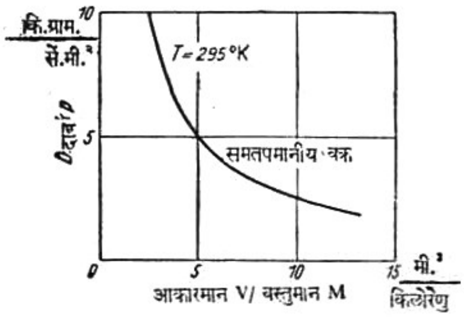
अनुक्रमणिका

$$२९\cdot१४ \times १०^3 \frac{\text{वॅट सेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} - २०\cdot७९ \times १०^3 \frac{\text{वॅट सेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}}$$

$$= ८\cdot३५ \times १०^3 \frac{\text{वॅट सेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} = R$$

§ १५. आदर्शवायूचे अवस्था – चलन

आदर्शवायूच्या उष्मीय आणि कॅलरीय समीकरणांखेरीज तिसरी अवस्थाचलनाची समीकरणे काढली पाहिजेत. साधारणपणे ही चलने (बदल) *PV*/M – आलेखाने दर्शवितात, आणि अवस्थाचलनाची समीकरणे दोन साध्या अवस्थाराशींमधील संबंध दर्शवितात. त्या नेहमी विचाराधीन वायुराशीमध्ये एकसारख्या सुसम बदलत असतात; तपमान, दाब आणि घनता यांमध्ये वेग फार मोठा असता होतात, तसले स्थानिक बदल होता कामा नयेत. दुर्दैवाने ही समीकरणे आदर्श वायूच्या मर्यादेतच पुरेशी सुश्लिष्ट असतात. याकरता साधारणपणे पाच निरनिराळ्या अवस्थाचलनांमध्ये फरक करतात.



आकृति २५. + २२° C तपमान असता समतपमानीय वक्र.

***I*. समतपमान अवस्थाचलन.** [अवस्थाचलन, Change of State.] **तपमान स्थिर असताना** हा बदल होतो. त्याचे समीकरण पूर्वीच आदर्शवायूचा नियम म्हणून माहीत झाले आहे.

$$p\,V/M = \text{स्थिरांक} \qquad \ldots.(a)$$

त्यापासून

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \qquad \ldots (५०)$$

आणि स्थिर –तपमान – संकोचांक

$$-\frac{dV}{V} \cdot \frac{1}{dp} = \frac{1}{P} \qquad \ldots.(५० a)$$

अनुक्रमणिका

मिळतो. इतस्ततः होणाऱ्या उष्णीय गतीमुळे दाबाचा उद्‌भव होतो हे सुद्धा आम्हांस परिचित आहे. समीकरण (a) चा आलेख काढला असता तो अपास्त (हायप्र बोला) स्वरूपाचा येतो. असे एक समतपमानीय वक्र आकृती २५ मध्ये दाखविले आहे. स्थिती १ पासून स्थिती २ पर्यंतच्या संक्रमणामध्ये आणि म्हणून समतपमान प्रसरणामध्ये **बाह्यकार्य** *W* होते. **त्यामुळे, वायुराशीची अंतर् ऊर्जा** *U* **(स्थिर रहाते)** बदलत नाही. म्हणून, बाह्य परिसरामध्ये नष्ट झालेल्या कार्य *W* च्या बदली उष्णीय ऊर्जेचा पुरवठा झाला पाहिजे. जितके प्रसरणकार्याकरता तितकेच उपयुक्त कार्यासाठी पुढील मानविशिष्ट सूत्र खरे आहे :

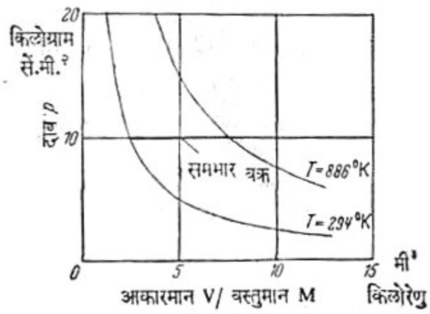
$$W = W_{\text{उपयुक्त}} = Q = M\,R\,T_{\text{केवल}} \log \frac{V_2}{V_1} = MRT_{\text{केवल}} \log \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{.... (५१)}$$

उपपत्ती :

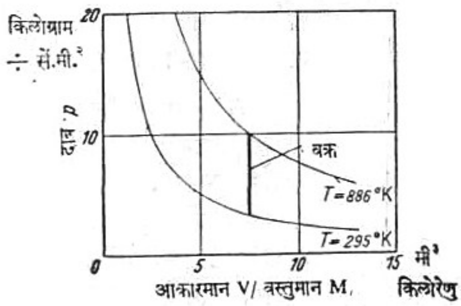
$$W = \int_1^2 p\,dV \,;\; p = M\frac{RT_{\text{केवल}}}{V} \,;$$

$$W = MRT_{\text{केवल}} \int_1^2 \frac{dV}{V} = MRT_{\text{केवल}} \log \frac{V_2}{V_1}$$

म्हणून *M* वस्तुमानाच्या वायुराशीला पुरविलेल्या सर्व ऊर्जेचे (*Q*) बाह्यकार्यामध्ये रूपांतर होईल.



आकृति २६. दोन बारिक रेषांनी दाखविलेल्या समतपमानीय वक्रांमध्ये एक समभार वक्र.



आकृति २७. दोन बारिक रेषांनी दाखविलेल्या समतपमानीय वक्रामध्ये एक समआकारमानीय वक्र.

***II*. समभार अवस्थाचलन** : दाब स्थिर असताना हे होते. त्याचे समीकरण असे :

अनुक्रमणिका

$$\frac{T_{\text{केवल}}}{V_{\text{विशिष्ट}}} = \text{स्थिरांक} \qquad \text{.... (५३)}$$

म्हणजे विशिष्ट आकारमान $V_{\text{वि}}$ तपमानाच्या प्रमाणात वाढते (आकृति २५).

स्थिती १ पासून स्थिती २ पर्यंतच्या संक्रमणाचे निदर्शन **समतल अक्षाला** समांतर असणाऱ्या सरळ रेषेने करता येते. समतपमानीय प्रसरणामध्ये M वस्तुमानाची वायुराशी कार्य करते ते

$$A = p\,(V_2 - V_1) = MR\,(T_2 - T_1) \qquad \text{... (५४)}$$

प्रसरणाने वायुराशीची एन्थाल्पी $\Delta J = MCp\,(T_2 - T_1)$ या मानाने वाढते आणि वायूराशीला ह्या वाढीचा उष्णतारूपात पुरवठा झाला पाहिजे. केलेले कार्य आणि मिळालेली उष्णता यांचे गुणोत्तर

$$\frac{W}{Q} = \frac{MR\,(T_2 - T_1)}{MCp\,(T_2 - T_1)} = \frac{R}{Cp} = \frac{Cp - Cv}{Cp} \qquad \text{.... (५५)}$$

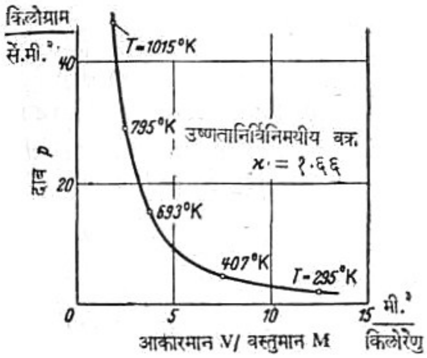
असे आहे, किंवा $\gamma = Cp/Cv$ घेऊन, $\dfrac{W}{Q} = \dfrac{\gamma - 1}{\gamma}$ ..... (५६)

समभारीय आकारमानसंकोच शीतलीकरणामध्ये नष्ट झालेल्या उष्मीय उर्जेला सदृश असला पाहिजे.

***III.* सम-आकारमान अवस्थाचलन :** आकारमान स्थिर राखले असता हा बदल होतो. त्याचे समीकरण $T_{\text{केवल}} / p = \text{स्थिरांक}$ ....(५७)

दाब आणि तपमान सम–आकारमानाच्या अवस्थाचलनामध्ये एकमेकांच्या प्रमाणात असतात. स्थिती १ ते स्थिती २ या संक्रमणाचे निदर्शन उदग्राक्षाला समांतर सरळ रेषेने करता येते (आकृति २७). उष्णीय ऊर्जेचा पुरवठा झाला पाहिजे. सर्वस्वी अंतर् ऊर्जेच्या वाढीमध्ये त्याचे पर्यवसान होते. वृद्धीचे मान

$$\Delta U = M\,Cv\,(T2 - T1) \qquad \text{..... ..... (५८)}$$



आकृति २८. γ = १·६६ असलेल्या एकाणवीय वायूचे उष्णतानिर्विनियमीय वक्र.

अनुक्रमणिका

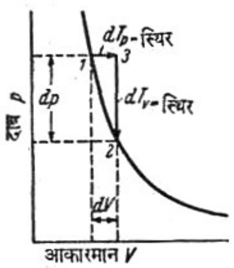
कार्य घडत नाही (दिले जात नाही), कारण आकारमान स्थिर राहाते.

IV उष्णता – निर्विनिमय [उष्णतानिर्विनिमयीय (= अचलोष्म), adiabatic.] **अवस्थाचलन** : संक्रमणामध्ये उष्णीय ऊर्जेच्या विनिमयाशिवाय हा बदल होत असतो, म्हणून Q = शून्य. पदार्थविज्ञान आणि तंत्रविद्या यांमध्ये या संक्रमणाची अर्थपूर्ण महत्त्वाची भूमिका आहे. प्रसरणामध्ये आकारमान वाढत असल्याकारणाने एवढेच नव्हे तर त्याच वेळी तदनुसारी शीतलीकरणामुळे दाब कमी होतो. म्हणून, ज्याला उष्णतानिर्विनिमयीय म्हणतात (आकृति २८) ते वक्र अपास्त रूपाचे अधिक उताराचे उभे असते, त्याचे समीकरण असे [V आकारमानाऐवजी विशिष्ट आकारमान $V_{वि}$ = V/M वापरता येईल, मात्र स्थिरांकावरून बंदिस्त वस्तुमान M काढावे लागेल.]

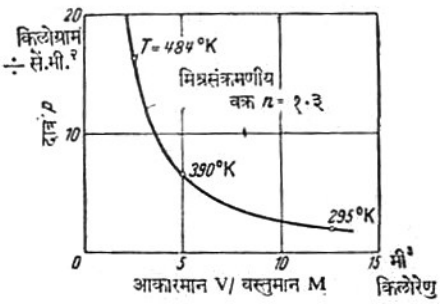
pV^{γ} = स्थिरांक .....(५९)
(प्वासाँचा नियम)

उपपत्तीसासाठी आकृति २९ चा उपयोग होतो. उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरणाऐवजी स्थिरदाब असता (समभारीय) १→३ असे एक प्रकरण आणि आकारमान स्थिर असता (सम-आकारमानीय) दाबपतन ३ → २ असे दुसरे मिळून एकूण संक्रमण होते. १→३ या मार्गावर समभारीयावर आकारवृद्धी होत असता वायूला ऊर्जा $Q_{१ \to ३} = MC_p\, dT_{p\ =\ स्थिर}$ इतकी मिळाली पाहिजे. ३→२ या मार्गावर सम आकारमानीयावर दाबाचा ऱ्हास होत असता वायूपासून ऊर्जा $_{३\to२} = MC_v dT$= स्थिर काढली गेली पाहिजे. या दोन्ही ऊर्जांची बेरीज शून्य झाली पाहिजे, एकंदरित उष्णतानिर्विनिमयीय अवस्थाचलनामध्ये अर्थात उष्णीय ऊर्जेचा काहीही पुरवठा होता कामा नये. म्हणून आम्हास

Cp (dt) p = स्थिर = - Cv (dT) v= स्थिर .... (६०)
असे मिळते.



आकृति २९. उष्णतानिर्विनिमयीय घातांकाच्या उपपत्तीसाठी.



आकृति ३०. बहूवाणवीय वायूचे एक मिश्रसंक्रमणीय वक्र

आदर्शवायूच्या उष्णीय अवस्था समीकरणावरून दोन्ही तपमानातील बदल मिळतात, म्हणून $Pv = MRT_{केवल}$ यापासून. आपाततः

$$(dT)_p = स्थिर = \frac{pdV}{MR} \quad आणि \quad (dT)_v = स्थिर = \frac{Vdp}{MR} \qquad ...\ (६१)$$

अनुक्रमणिका

किंवा $\frac{(dT)_v = \text{स्थिर}}{(dT)_p = \text{स्थिर}} = \frac{Vdp}{pdV}$ .... (६२)

आणि समीकरण (६०) वरून

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{Cp}{C}\ \frac{p}{V} = -\gamma \frac{p}{V}$$ ... (६३)

असे मिळते. शब्दांमध्ये : उष्णतानिर्विनिमयीय वक्रावर दाबाचे आकारमानसापेक्ष चलन समतपमानीयावरील वक्रावरच्या γ पटीने मोठे असते [समीकरण ५०].

(६३) समीकरणावरून संकलनक्रियेने

$log\ p + \gamma\ log\ V = log$ स्थिरांक किंवा $pV =$ स्थिरांक .... (६४)

असे येते.

उष्णतानिर्विनिमयीय अवस्थाचलनाविषयीची महत्त्वाची आणखी समीकरणे आता पुढील परिच्छेद V मध्ये येत आहेत.

V. मिश्रस्वरूपसंक्रमणीय [मिश्रस्वरूप संक्रमणीय (मिश्रस्वरूप), polytropic.] **अवस्थाचलन. उष्णतानिर्विनिमयीय अवस्थाचलनांच्या बाबतीत पुरेसा उष्णतानिरोधक नसला** की मिश्रस्वरूपाची अवस्थाचलने होतात. प्रसरण होत असताना आकारमानातील वाढीमुळे आणि तत्संबंधित शीतली करणामुळे दाब उतरतो. अपुऱ्या उष्णतानिरोधनामुळे हे शीतलीकरण उष्णनिर्विनिमयीय प्रसरणानुबंधी शीतलीकरणापेक्षा कमी असते. परिणामी मिश्रस्वरूपसंकमणीय म्हणतात ते वक्र (आकृती ३०) उष्णतानिर्विनिमयीयपेक्षा कमी चढाचे (उताराचे) असते. त्याचे समीकरण

$$pV^n = \text{स्थिरांक}$$ ....(६४)

कच्च्या उष्णीय निरोधनामुळे, घातांक $n = \gamma$ असे मांडता येत नाही, तर त्यापेक्षा लहान असे मूल्य वापरले पाहिजे. हेच उदा. समीकरण (६३) करता खरे आहे : मिश्रस्वरूप संक्रमणामध्ये दाबचलनांक समतपमानीयापेक्षा n पटीने मोठा असतो.

आणि $p_1V_1 = MRT_{\text{केवल}\ (१)}$
$p_2V_2 = MRT_{\text{केवल}\ (२)}$ ..... (३७) पा० ३१

या समीकरणांच्या साहाय्याने (६४) समीकरणावरून तांत्रिक प्रयुक्तीय उपयोगाच्या संबंधाची सूत्रे मिळतात.

$$\left(\frac{T}{T_1}\right)_{\text{केवल}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} = \left(\frac{p}{p_2}\right)^{n-1\ u}$$ ....(६५)

अनुक्रमणिका

आणि प्रसरणामध्ये दिलेले (नष्ट झालेले) बाह्य कार्य असे :

$$\left.\begin{aligned} W &= \frac{p_1V_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right] = M\frac{R}{n-1}(T_1-T_2), \\ W &= \frac{p_1V_1-p_2V_2}{n-1} \end{aligned}\right\} \quad (६६)$$

या बाबतीत उपयुक्त कार्य $W_{उपयुक्त}$ n पटीने मोठे असते, म्हणून उदाहरणार्थ

$$W_{उपयुक्त} = \frac{n}{n-1}\, p_1V_1 \left[\, १ - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \quad \text{.... (६७)}$$

या सर्व समीकरणांमध्ये उष्णतानिर्विनिमयीय अवस्था-चलनांच्या बाबतीत $n = \gamma = c_p/c_v$ असे घातले पाहिजे. म्हणून उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरणाच्या बाबतीत परिसराला दिलेले (बाहेर नष्ट झालेले) कार्य

$$W = Mc_v\,(T_1 - T_2) \quad \text{.... (६८)}$$

(६६) आणि (६७) ची उपपत्ती :

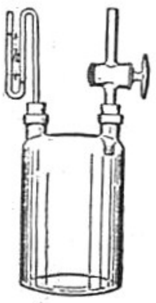
$$W = \int_१^२ p\,dV = \int_१^२ \text{स्थिरांक}\; V^{-n}dV = \text{स्थिरांक}\,\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \quad (६९)$$

आणखी समीकरण (६४) प्रमाणे स्थिरांक $= p_1 V_1{}^n = p_2 V_2{}^n$ आणि समीकरण (३७) प्रमाणे $pV = MRT_{केवल}$ घालून सरळरूप द्यावे.

(६६) पासून व्याख्यासमीकरण (२२) च्या साहाय्याने (६७) काढावे.

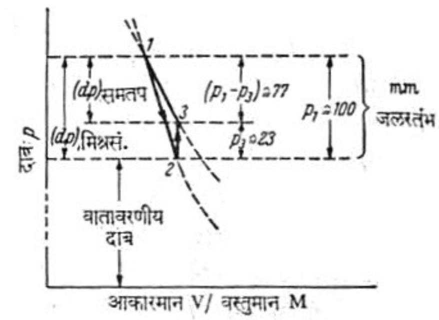
§ १६. मिश्रसंक्रमणीय आणि उष्णतानिर्विनिमयीय अवस्थाचलनांच्या तांत्रिक प्रयोजनाचे उदाहरण.
$\gamma = C_p / C_v$ चे मापन.

§ १० मध्ये वर्णन केलेल्या अवस्थाचलनांची पुष्कळ उपयोजनांमध्ये एक भूमिका आहे. आम्ही काही उदाहरणांपुरती स्वतःला मर्यादा घालू.



आकृति ३१. मिश्रसंक्रणीयाच्या घातांक n च्या मापनासाठी

I. मिश्रसंक्रमणीय घातांक n चे मापन. आकृति ३१ मध्ये एका काचेच्या पात्रात (V= काही लिटर) थोडेसे दाबाधिक्य P_1 (≅ १०मि. मी. जलस्तंभ) असलेली बंदिस्त हवा आहे. तोटी घडून लगेच दाबाधिक्य नाहीसे झाल्याबरोबर बंद केली जाते. प्रसरण मिश्रस्वरूपाचे असते (वक्र १ ते २ आकृति ३२), काचपात्राचे उष्णीय निरोधन पक्के नसते. उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरण असताना म्हणजे उष्णतानिरोधक पक्का असताना जसे हवेचे जोरदार शीतलीकरण होते तसे होत नाही. तरीसुद्धा हवेचा लहानसा भाग **समतपमानीय** प्रसरणाने निसटतो. म्हणून जेव्हा हवेचे तपमान पुन्हा हळूहळू खोलीतील तपमानाप्रत पोचते तेव्हा दाब वाढतो (समतपमानीय वक्र १ ते ३). पुन्हा दाबाधिक्य p_3 पर्यंत पोचते, उदाहरणामध्ये p_3 ≅ २३ मि.मी. जलस्तंभ. सावकाश होणाऱ्या समतपमानीय प्रसरणामध्ये मिळणाऱ्या स्थितिबिंदूइतकाच बरोबर बिंदू ३ मिळतो. तेव्हा मात्र जलद मिश्र प्रसरणामध्ये जितकी बाहेर पडते फक्त तितकीच बरोबर हवेची राशी बाहेर पडली पाहिजे.



आकृति ३२. आकृति ३१ मधील मिश्रसंमणीय घातांकाचे गणित.

संपूर्ण हवेच्या दाबाच्या तुलनेने दाबातील फरक लहान असतात. म्हणून मिश्र संक्रमणीयाप्रमाणेच समतपमानीयदेखील आकृति ३२ मध्ये लहान सरळ रेषेने आम्ही काढतो. ह्या आकृतीवरून आम्ही निष्कर्ष काढतो.

मिश्र संक्रमणीय दाबातील ऱ्हास (dp) मिश्र स्वरूप = p_1,
समतपमानीय दाबातील ऱ्हास (dp)समतप。 = $p_1 - p_3$

समीकरण (६३) प्रमाणे वरील दोहोंचे गुणोत्तर म्हणजे इष्ट मिश्रसंक्रमणीय घातांक n होय, म्हणून

अनुक्रमणिका

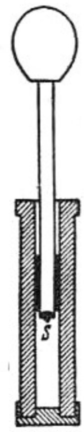
$$\frac{(dp)\text{ मिश्रसंक्रमणीय}}{(dp)\text{ समतपमानीय}} = n.$$

उदाहरणामध्ये $n = \frac{१००}{१०० - २३}$ = १·३. म्हणून आकृति २० मधील हवेचे मिश्रसंक्रमणीय घातांक n = १·३ प्रमाणे प्रसरण झाले होते.

II. उष्णतानिर्विनिमयीय घातांक $\gamma = C_p/C_v$ चे ध्वनिवेगावरून मापन. आक्षेपरहित उष्मीय विरोधन असेल तर आकृति ३२ मधील प्रसरण निर्विनिमयीय होईल. कारण तेव्हा मोजलेला घातांक n निर्विनिमयीय घातांक $\gamma_{\text{हवा}}$ = १·४० याच्या बरोबर असला पाहिजे. प्रत्यक्षात या प्रकारे γ मोजण्याचा नेहमी प्रयत्न असतो. पण प्रत्येक वेळी अशा खंडित उष्णीय ऊर्जा-पुरवठ्यावर ताबा ठेवणे सोपे नाही. फार जलद घडणाऱ्या प्रसरण क्रियांच्या बाबतीत हे सहज साध्य होते. पुरःसर [पुरःसरतरंग आणि स्थिर तरंग, progressive & standing waves.] तरंग त्याचप्रमाणे स्थिर [पुरःसरतरंग आणि स्थिर तरंग, progressive & standing waves.] ध्वनितरंगामध्ये या आढळतात. ध्वनिवेगावरून γ अधिक परिच्छिन्नतेने निश्चित करणे शक्य होते. यासाठी सर्वसाधारणपणे

$c_{\text{ध्वनि}} = \frac{11}{\sqrt{\varrho}}$ हे खरे आहेϱ . ही पदार्थाच्या घनता α त्याचा ताणस्वाग्रहांक व्याख्या (:

x



आकृति ३३. मलायी उखळबाराची (अग्निपंपाची) एक काचेची प्रतिकृति. पेटणाऱ्या S या गुलाऐवजी थोडा कार्बन डायसल्फाइड किंवा डीझेल तेल याने ओला केलेला कापसाचा बोळा दट्ट्याच्या तळाशी चिकटवावा. तेव्हा संकोचामुळे उत्पन्न झालेल्या उष्णतेने हवा आणि बाष्प यांचे मिश्रण पेट घेते.

$$\alpha = \frac{dl}{l} \quad \frac{1}{dp}, \text{ तत्सदृश वायूकरता } \alpha = \frac{dV}{V} \quad \frac{1}{dp} \qquad \text{..... (७०)}$$

उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरणाकरता ($n = \gamma$) पान ४३ वरून

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{Cp}{C} \quad \frac{p}{V} = -\gamma \frac{p}{V} \qquad \text{... (६३)}$$

अनुक्रमणिका

म्हणून $\alpha = \dfrac{1}{\gamma p}$ .... (७१)

वरील c च्या सूत्रामध्ये (७१) घालून

$$c = \sqrt{\gamma \frac{p}{\varrho}} = \sqrt{\gamma RT_{केवल}} \quad .... \quad (७२)$$

असे मिळते.

संख्यात्मक उदाहरण. १८°C तपमान आणि दाब p= १ भौतिक वाता. १·०१३ X १०^{५} न्यूटन /मी^{२} असताना हवेची घनता = १·२९५ कि. ग्रा. / मी^{३}. निरीक्षित ध्वनिवेग c= ३४२ मी./सेकंद; म्हणून γ = १·४०. स्थिरतरंगाच्या साहाय्याने ज्ञात क्षिप्रतेला ध्वनिवेग सहज सुखाने मोजता येतो. (कुण्डच्या धूलिचित्राकृति)

कमी होत जाणाऱ्या तपमानाप्रमाणे ध्वनिवेग cउतरत जातो (समी० ७२)

याकरता लष्करी कारणासाठी द्रवरूप नायट्रोजनने क्षेपणनलिका इतकी थंड करतात की c = १७० मी./सेकंद होते. या नळीमध्ये u = १२६० मी./सेकंद वेग असलेल्या, म्हणजे ध्वनिवेगाच्या सातपट वेग असलेल्या गोळ्यांचा अभ्यास केलेला आहे.

III. मिश्रसंक्रमणीय संकोचाने उच्च तपमानाची उत्पत्ती. युरोपीय आगकाड्यांच्या आगमनापूर्वी मलाया, आर्किपेलागोमधील, विशेषतः बोर्निओमधील, ज्याला पुष्कळ वेळा हवेची आगपेटी म्हणत ती आगनळी वापरीत (आकृति ३३) : एका लाकडी नळीत एक दृष्ट्या आत घुसतो; त्यामुळे हवा तापते आणि दट्टयाच्या तळाला चिकटविलेला गुल्चा तुकडा पेटतो. हीच पद्धत सद्यःकाली डिझेल यंत्रांमध्ये आत उडविलेले जळण पेटविण्याकरता वापरतात.

अशा मिश्रणाच्या सुरवातीच्या आकारमानाच्या कोणत्या अंशाने दाबाने संकोच व्हावा की ५०० °C पर्यंत तपमान वाढेल ? उष्णीय निरोधन अपुरे कच्चे असल्याकारणाने मिश्रसंक्रमणीय घातांक n= १·३६ घेऊन गणित करावे लागेल.

समीकरण (६५) पा. ४४ वापरावे.

(V_1 = आरंभीचे आकारमान, V_2 = शेवटचे आकारमान, T_1 = खोलीचे नेहमीचे तपमान = २९१°K, $T2$ = ७७३°K.)

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{केवल} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{०·३६} \; ; \; \frac{७७३}{२९१} = २.६६;$$

$$\log २·६६ = ०·३६ \text{ लॉग } \frac{V_1}{\quad} \; ;$$

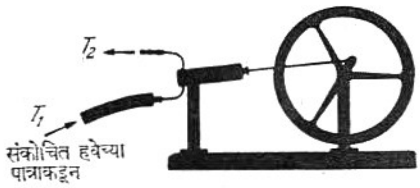
$$\overline{}$$
$$V_2$$

$$\frac{०·४२५}{०·३६} = १·१८ = \log \frac{V_1}{V_2} \; ; \; \frac{V_1}{V_2} = १५·१.$$

म्हणून आकारमान सुमारे १/१५ अंशाने कमी झाले पाहिजे.

§ १७. दाबलेल्या हवेवर चालणारी चक्की आणि वायु-संकोचक.

ही यंत्रे तांत्रिकदृष्टया महत्त्वाची आहेत (उदा. उच्च दाबाचा हातोडा आणि हवेचे पंप) एवढेच नव्हे तर (पदार्थविज्ञानशास्त्रदृष्ट्या) वास्तविकदृष्ट्याही फार उद्‌बोधक आहेत. काहीसे घड्याळाच्या ताणलेल्या स्प्रिंगप्रमाणेच दाबलेल्या हवेचे पात्र म्हणजे ऊर्जेचा साठा होय अशी सामान्य माणसाची समजूत असते. ही कल्पना खोटी आहे हे पुढील कारणावरून दिसून येईल :



आकृति ३४. दाबलेल्या हवेवर चालणारे चलित्र. समतपमानीय व्यापाराकरता सिलिंडर, विद्युत् तापकउपकरणाने वेढलेला असतो.

दाबलेल्या हवेवर चालणारे यंत्र तपमान स्थिर असता (समतपमानीय) कार्य करू शकते. हवा ही जवळजवळ आदर्श वायू आहे आणि म्हणून तपमान कायम असता हवेच्या राशीची अंतर् ऊर्जा दाब आणि घनता यांवर अवलंबून नसते. यावरून दिसते की जर तपमान कायम असता दमित हवेला दाब सैल होत असता कार्य करता आले तर अंतर् ऊर्जेमधून तद्विशिष्ट राशी मिळणार नाही, ती त्या ऊर्जेबदली दुसऱ्या एखाद्या उगमापासून काढली गेली पाहिजे : हवेवर चालणारी चक्की (हे पुढे लगेच दाखविले जाईल) उष्मीय रूपाने पुरविलेल्या ऊर्जेचे ("उष्णतेचे") कार्यामध्ये रूपांतर करणारे एक यंत्र आहे.

समतपमानीय काम चालू असता एका लहान यंत्राच्या एका विद्युत तपन उपकरणाने वेढलेल्या सिलिंडरची कल्पना करावी आणि त्यामधील प्रवाह असा नियंत्रित करावा की बाहेर वाहणाऱ्या आणि आत शिरणाऱ्या हवेचे तपमान सारखेच असेल, म्हणजे $T_2 - T_1$. म्हणून, हवेचे प्रसरण समतपमानीय असले पाहिजे, उपयुक्त कार्यासाठी समीकरण (५१) लागू आहे.

$$W \text{ उपयुक्त} = Q$$

[समीकरण (३०) वरून गणित न करता हे येते, कारण समी. ४८ प्रमाणे $\Delta T = 0$ असता ΔJ ही शून्य होईल]

शब्दांमध्ये : समतपमानीय काम चालू असता पुरविलेल्या उष्णीय ऊर्जा Q चे काही शिल्लक न उरता पूर्णपणे कार्यात रूपांतर होईल; हे यंत्र आदर्श अंतिम रूपात १००% कार्यक्षमतेने कार्य करते !

आकृती २३ मधील तपन-उपकरण वगळले तर यंत्राचे काम मिश्रस्वरूप संक्रमणाचे होईल आणि अंतिम बाबतीत चांगले उष्णीय निरोधन असता उष्णतानिर्विनिमयीय होईल म्हणजे उष्णीय ऊर्जेचा पुरवठा न होता ह्या अंतिम बाबतीत उपयुक्त कार्य

$$W_{\text{उपयुक्त}} = -\Delta J$$

[समीकरण (३०) वरून गणित करता येते, कारण $Q = 0$].

शब्दांमध्ये : उष्णतानिर्विनिमयीय संक्रमणांमध्ये दमित हवेची चक्की दमित हवेच्या एन्थाल्पीच्या ऱ्हासाइतके उपयुक्त कार्य करते. हवा यंत्रामधून थंड होऊन बाहेर पडेल, म्हणून $T_1 < T_2$; तरी तिचा हा एन्थाल्पी ऱ्हास सर्वस्वी उष्णीय ऊर्जेच्या पुरवठ्याच्या बदली वातावरणामध्ये मिळेल, म्हणून T_1; परत प्रस्थापित होईल. उष्णतानिर्विनिमयीय काम चालू असता दमित हवेने ऊर्जा फक्त तात्पुरती घ्यावयाची आहे.

उष्णता निरोधित चक्कीमध्ये होणारा एन्थाल्पीच्या ऱ्हासाचा उपयोग वायूच्या शीतलीकरणाकरता करता येतो. उदा. हेलीअमच्या द्रवीकरणाकरता. अशा वेळी त्याला बाह्य कार्याने होणारे द्रवीभवन असे म्हणतात. (**G. Claude** पहा § १६३)

वायु संकोचाकरता चक्कीच्या बरोबर उलट लागू पडते. अपुरे शीतलीकरण असता कार्ययंत्राने दाबलेल्या हवेची एन्थाल्पी वाढली पाहिजे आणि त्यामुळे झालेली खर्चातील वाढ (साठा-) टाकीतील दमित हवा थंड करण्यामध्ये उगाच फुकट जाते.

**

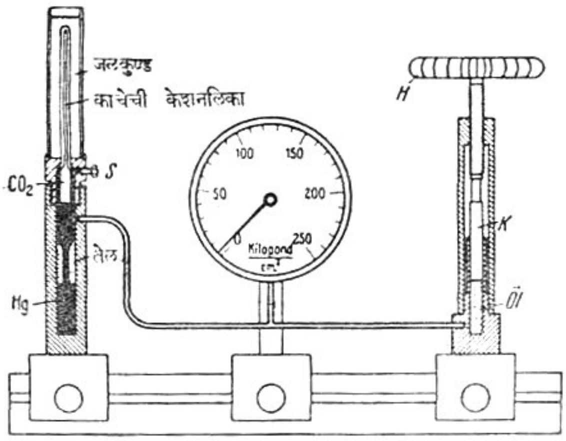
अनुक्रमणिका

प्रकरण ३ रे

पार्थिव वायू आणि बाष्पे

§ १८. पार्थिव [पार्थिव वायू, real gases,] वायू व बाष्पे यांचे अवस्थाचलन

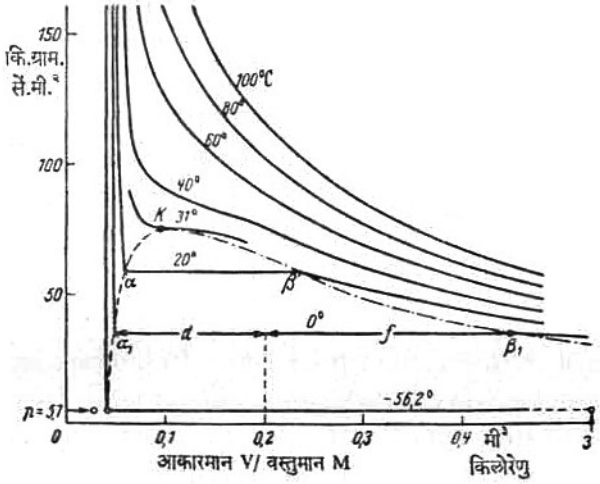
आदर्श वायूंचे अवस्थासमीकरण अवगत आहे आणि निरनिराळ्या प्रकारच्या अवस्थाचलनांच्या (समतपमानीय, उष्णता निर्विनिमयीय वगैरे) समीकरणासाठी नवीन प्रयोग केल्याशिवाय ते पुरेसे आहे. पण खरे वायू आणि बाष्पे यांच्यासाठी सार्वत्रिक स्वरूपाचे समीकरण म्हणून ते लागू पडत नाही आणि म्हणून पूर्वोल्लेखित अवस्थाचलनाकरता नव्या निरीक्षणांची मदत घ्यावी लागते. खरे वायू आणि बाष्पे यांच्या बाबतीत प्रयोगांनी संशोधिलेली समतपमानीय वक्रे सर्वांत महत्त्वाची आहेत. सर्व उदाहरणामध्ये गुणविशिष्ट दृष्ट्या समतपमानीयांचा क्रम सारखाच दिसतो. CO_2 च्या बाबतीत अल्प खर्चात प्रात्यक्षिक प्रयोगसुद्धा करता येतो. आकृति ३५ मध्ये प्रायोगिक रचना दिसत आहे आणि आकृति ३६ मध्ये निरीक्षणे सप्रमाण pV/M च्या आलेखरूपाने दिसत आहेत.



आकृति ३५. अवस्थाचलनाचे संशोधन. (अर्थ योजनास्वरूपात्मक) उपकरण भरलेले असा S चा उपयोग करतात.

पण ८० °C तपमानाच्या वरतीच समतपमानीय वक्रे अपास्ताकार आहेत. त्यांचे निदर्शन pV/M = स्थिरांक या समीकरणाने करता येते. +४०°C च्या सुमारास आधीच वक्र बरेचसे विकृत झाले आहे. +३१°C अंशाला समतपमानीयावर समतल स्पर्शिकेचा स्थित्यंतर बिंदू उपस्थित झाला आहे : या "**क्रान्ती सीमाबिंदू** [क्रान्ति सीमाबिंदू, critical point]" च्या आसमंतात बंदिस्त वायूचा दाब आकारमानावर अवलंबून नसतो. या बिंदूशी संबंधित अवस्थाराशींना "क्रान्ति सीमा-राशी [क्रान्ति सीमाराशी, critical values]" म्हणतात. CO_2 साठी क्रान्ति सीमा-तपमान [क्रान्ति सीमातपमान, सीमादाब, सीमा आकारमान, critical temperature, pressure, volume] $T_{\text{सीमा}}$ = ३१°C आहे आणि क्रान्ति सीमा-दाब p सीमा = ७५ किलोग्राम-वजन / सें.मी.^{2}, विशिष्ट क्रान्ति सीमा आकारमान (V/M) = ०·०९६ मी^{3}/किलोमोल. आणखी इतर द्रव्यांची उदाहरणे कोष्टक ४ (पा. ५८) मध्ये मिळतील.

अनुक्रमणिका



आकृती ३६ ,बेलफास्ट मधील रसायनज्ञ ,टॉमस ॲंड्रज) कार्बनडाय् ऑक्साइडचा प्रमाणीशी आलेख . ० .(१८८५-१८१३° C तपमानाला द्रवाचे विशिष्ट आकारमान)V/M)= ०.मी ०४८. ³/ किलोरेणु — α_1 चा भुज f, आणि बाष्पाचे विशिष्ट आकारमान)V/M)= ००४.६ मी. ³/ किलोरेणु — β_1 चा भुज.

क्रान्ति सीमातपमानाच्या खाली तळापासून वर दिसणारे स्वरूप बदलत जाते. २०°C चे समतपमानीय आपण पाहू या आणि अर्थात मोठ्या विशिष्ट आकारमानापासून म्हणून उजवीकडे खाली सुरुवात करू : आरंभी बिंदू β पर्यंत ५९·२ किलोग्राम वजन/सेंमी.² या मूल्यापर्यंत दाब चढतो. पुढे आणखी आकारमानाचा संकोच झाला असता —वक्रखंड β α—दाब स्थिर रहातो. या वक्रखंडाच्या मार्गावर कार्बनडाय् ऑक्साइडची अवस्था (गुणधर्म) बदलत जाते : वायूचा वाढत जाणारा अंश पृष्ठ निर्माण होऊन राहिलेल्या भागापासून वेगळा होईतो म्हणजे "द्रवीभूत" होतो. α या स्थानी सर्व द्रव होतो आणि पृष्ठ असे राहात नाही. यापुढे आकारमान कमी होईल त्याप्रमाणे आकस्मिकपणे दाब चढत जातो. द्रवीभूत कार्बनडायऑक्साइड वायुरूपापेक्षा कितीतरी कमी संकोचनशील असतो.

क्रान्ति सीमा बिंदू K च्या खाली इतर सर्व समतपमानीय यासारखाच क्रम दाखवितात. समतल सरळ भागाची टोके डावीकडे तुटक रेषेने व उजवीकडे टिंबयुक्त तुटक रेषेने दाखविलेल्या **सीमा वक्राने** जोडलेली आहेत. दोन्ही विशिष्ट सीमा-बिंदू K मध्ये मिळतात. द्रवरूप आणि वायुरूप अवस्था एकत्र एकमेकांजवळ ज्या प्रदेशात राहातात त्या प्रदेशाच्या ती दोन्ही वक्रे मर्यादा दर्शवितात, **तुटक** सीमारेषेच्या डाव्या बाजूस फक्त द्रव अस्तित्वात असते, टिंबयुक्त तुटक सीमारेषेच्या उजवीकडे फक्त बाष्प असते. सीमा बिंदू K च्या वरती बाष्प आणि द्रव या अर्थाने असणारा भेद नाहीसा होतो. समतपमानीयाच्या सरळ रेषात्मक खंडाच्या टोकांची भुजस्थाने उदा. α आणि β यांवरून द्रवरूपी आणि बाष्परूपी भागाचे विशिष्ट [विशिष्ट आकारमान, specific volume.] आकारमान V वि मिळते. (उदाहरण आकृती ३६ च्या खाली दिले आहे.

पात्राच्या प्रत्येक भरण्याकरता आणि तपमानाकरता (आलेखित उदाहरणात ०·२ मी³/किलोमोल आणि ०°*C* याकरता) लांबी *f* /लांबी *d* हे गुणोत्तर, द्रवराशीचे वस्तुमान/बाष्पराशीचे वस्तुमान हे गुणोत्तर देते. विशिष्ट सीमा भरण्याच्या बाबतीत *V*/*M* =०·०९५ मी.³/किलोमोल, आणि ०°*C* तपमान असता

८९%वस्तुमान ≅ ४५%द्रवीभूत वायुराशीचे आकारमान
११% वस्तुमान ≅ ५५% बाष्पीभूत वायुराशीचे आकारमान } पहा आकृती ३८,

असतात.

डाव्या बाजूस तुटक सीमारेषेचा शेवट म्हणजे दाब ५·१ कि.ग्रा. वजन/सें.मी.२ असता लहानशा वर्तुळाने दाखविलेल्या बिंदूत होतो. हा दाब असता कार्बन डाय्-ऑक्साइड घनरूप होतो. त्याच दाबाकरता आणखी डावीकडे आणि एक वर्तुळ काढले आहे आणि तिसरे उजवीकडे प्रदेशाच्या बाहेर दूर – ५६·२ °C या समतपमानीयावर काढले आहे ते पाहावे. त्रि–अवस्था–बिंदूच्या विवरणाच्या वेळी या वर्तुळबिंदूंचा आम्ही पुन्हा उल्लेख करू.

सध्या नेहमीचे सर्वात महत्त्वाचे कार्यद्रव्य जे पाणी त्याच्या बाबतीत काही विशेष संज्ञा वापरात आहेत. सीमा वक्राच्या **बाहेर** असणाऱ्या अवस्थेतील पाण्याच्या वाफेला **अतितप्त** [अतितप्त, Superheated] बाष्प म्हणतात, सीमावक्रावर **शुष्क संपृक्त** [शुष्क संपृक्त, dry saturated.] बाष्प आणि सीमावक्राच्या **आत आर्द्रबाष्प** [आर्द्र बाष्प, wet vapour] म्हणतात.

आर्द्रबाष्प हे पाण्याची वाफ आणि सूक्ष्म जलबिंदू यांचे मिश्रण असते. डोळ्यांना शुभ्र धुके किंवा पांढऱ्या ढगाच्या रूपाने ते दिसते. अतितप्त आणि तशीच संपृक्त पाण्याची वाफ खोलीतील हवेप्रमाणेच अदृश्य असते. यांच्या बाबतीत प्रकाश विकीर्ण करणारे सूक्ष्म जलबिंदू उपस्थित नसतात (Oplikband kap XII). अनभिज्ञ जवळजवळ नेहमीच फक्त या दृश्य आर्द्रबाष्पाचा (धुक्याचा) वाफ म्हणून विचार करतात.

तंत्रज्ञ आर्द्रबाष्पाच्या **विशिष्ट आर्द्रतेचा** उल्लेख करतात. ही संज्ञा पुढील गुणोत्तराला दिली आहे :

$$x = \frac{\text{शुष्क संपृक्त बाष्पाचे वस्तुमान}}{\text{बाष्पाचे आणि त्यामध्ये तरंगणाऱ्या जलबिंदूके वस्तुमान}} = \left(\frac{d}{d+f} \right)$$

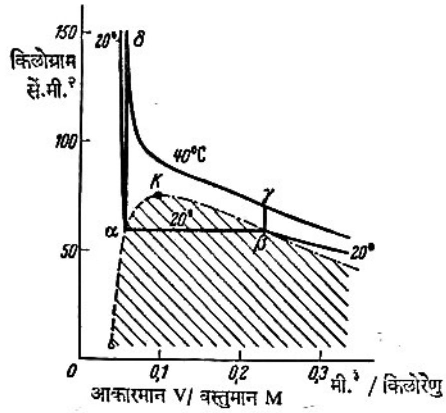
(आकृति ३६ मधील) ... (७३)

सीमारेषेच्या डावीकडे $x = 0$ आणि उजवीकडे $x = १$ आहे.

§१९. वायु आणि द्रव यांमधील भेद.

कार्बानिक आम्लाच्या (कार्बनडायॉक्झाइडच्या) समतपमानीयांवरून [समतपमानीय, isotherm.] (आकृती ३६) काही महत्त्वाचे निष्कर्ष निघतात. आकृती ३७ मध्ये फक्त दोन म्हणजे T = २०°C करिता आणि ४०°C करिता समतपमानीय दाखविले आहेत. शिवाय दोन्ही सीमावक्रे दाखविली आहेत आणि त्यांनी मर्यादित केलेला प्रदेश रेषात्मक दाखविला आहे. या प्रदेशात द्रव आणि वायू एकत्र राहू शकतात. आपण α या अवस्थेपासून सुरुवात करू आणि बंदिस्त कार्बानिक आम्ल राशीचे आकारमान वाढवीत जाऊ. त्यामुळे दाब स्थिर असताना अधिकाधिक अंश राहिलेल्या भागापासून एका पृष्ठभागाने मर्यादित होईल म्हणजे बाष्पीभूत होईल. β या अवस्थास्थानी सर्व कार्बानिक आम्ल बाष्परूप असेल आणि काहीच पृष्ठभाग असणार नाही. नंतर आकारमान स्थिर ठेवून ($V_{\text{व}}$ = ०·२२७ मी^{3}/किलोमोल) तपमान + ४०°C पर्यंत वाढवू आणि नंतर बहिर्द्वार आकारमान (V व = ०·०५७ मी^{3}/किलोमोल) पर्यंत समतपमानीयावर वायूचा संकोच करू. त्यामुळे सुमारे १५० कि.ग्रा. (वजन) / सें.मी^{3} पर्यंत दाब वाढतो. यापुढे आपण आकारमान स्थिर ठेवू, +२०°C तपमान खाली येईपर्यंत थंड करू आणि पुन्हा सुरुवातीच्या अवस्थास्थानाप्रत (α) पोचू. परिणाम :– आपणास केव्हाच पृष्ठभाग तयार होताना दिसला नाही, आणि काहीच धुकेही दिसले नाही म्हणजे सूक्ष्म तरंगणाऱ्या बिंदूच्या रूपात काहीसुद्धा कार्बानिक आम्लाचे द्रव वेगळे झालेले दिसले नाही, तरीसुद्धा आता

पुन्हा सर्व कार्बानिक आम्लराशी द्रव झाली आहे. यावरून प्रत्येक द्रवाचा एक विशिष्ट गुणधर्म दिसतो : काही शतके कि.ग्रा. (वजन) / सें. मी.^{२} दाब वाढविला तरी म्हणण्यासारखा त्याचा संकोच होत नाही.

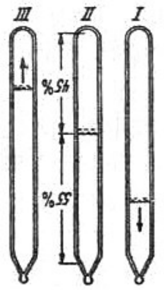


आकृति ३७. वायू आणि द्रव्य यांमधील वेगळेपणा दाखविण्यासाठी. कार्बनडायॉक्साइडच्या दोन समतपमानीयांमधील सीमा क्रांतिबिंदु K याला युक्त अशी आवर्तन प्रक्रिया. सीमावक्र डाव्या बाजूस तुटक रेषांनी व उजवीकडे रेषा आणि बिंदूंनी दाखविले आहे.

एका अखंड संपूर्ण मार्गाने उलट दिशेनेही म्हणजे α, δ, γ, β, α या क्रमावलीने मार्गक्रमण करता येते. तेव्हा, कोणताच पृष्ठभाग नाहीसा झालेला दिसत नाही आणि तरीसुद्धा β या बिंदूपाशी एक नवीन पृष्ठभाग उत्पन्न होण्यास सुरुवात होते.

निष्कर्ष : सर्वसाधारणपणे रूपांतराबरोबर उदा० घनरूप↔द्रवरूप भौतिक गुणधर्मामध्ये **अस्थिर** स्वरूपाचे बदल होतात : दोन्ही रूपे त्यांच्या उपस्थितीच्या सर्व प्रदेशात सीमा-वक्राने विभक्त झालेली असतात (आकृती ४५, ४६). उलट, विशिष्ट सीमातपमानाच्या वर द्रव ↔ वायू हे रूपांतर **स्थिर** स्वरूपाचे असते. आकृति ४५, ४६ मध्ये तुटक रेषायुक्त वक्राचा शेवट सीमाबिंदू *K* शी होतो.

एखादा द्रव निवळ स्वतः एकटा म्हणजे एरवी रिक्त असलेल्या अवकाशात अस्तित्वात असू शकत नाही.[विश्वाच्या अवकाशात फार मोठ्या वस्तुमानाच्या द्रवांचा अन्योन्य आकर्षणामुळे (संकृष्टीमुळे) एकत्रीकरणाने संयोग होतो. पण तेव्हा ते स्वतःच्या बाष्पीय वातावरणाने वेढलेले असतात.] **त्याच्याकरता, पृष्ठभाग हे काही संसग** [संसंग, cohesion.] **संरक्षक असे आवरण असत नाही.** एकाच द्रव्याच्या दोन रूपांमधील सीमा म्हणूनच फक्त पृष्ठ निर्माण होते. त्याच्या बाहेरच्या बाजूस, शुद्ध स्वरूपात किंवा खोलीतील हवा म्हणा किंवा इतर वायूबरोबर मिश्रित स्वरूपात तेच द्रव्य संपृक्त बाष्प म्हणून असले पाहिजे. तेव्हाच फक्त समतोल राहील. तेव्हा मात्र प्रत्येक काल एककात दोन्ही दिशांनी तितक्याच रेणूंची इकडून तिकडे एकातून दुसऱ्या रूपामध्ये अदलाबदल होईल. खोलीतील तपमान असताना, पाण्याच्या बाबतीत प्रत्येक चौरस सेंटीमीटरमागे प्रति सेकंदास सुमारे $१०^{२२}$ रेणु असतात. या सांख्यिकीय समतोलामुळे दुसऱ्याच्या बदल्यात एका रूपाच्या होणाऱ्या वाढीला अडथळा येतो.



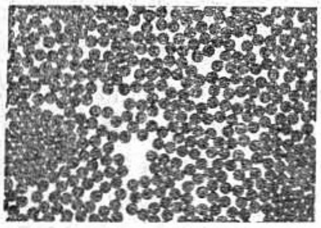
आकृति ३८. वाढत्या तपमानाबरोबर CO_2 च्या रूपातील बदलाचे निदर्शन. I मध्ये सर्व द्रवरूप. (तेव्हा स्फोटाचे भय आहे !) III मध्ये सगळे बाष्परूप. पण II मध्ये सीमा क्रान्ति-तपमान असताना अखंड रूपांतर चालू क्रान्तिविशिष्ट भराव दाखविते, पहा § १८.

§१४ प्र. २० "यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे" या कलमामध्ये दोन रासायनिकदृष्ट्या भिन्न असलेल्या वायूंमधील **अभिसरण सीमा** (सीमा पृष्ठ) म्हणजे एक प्रकारचा पृष्ठभागच हे आपणास माहीत झाले आहे. आता, द्रवाचा पृष्ठभाग म्हणजे **अभिसरण सीमा** असा निर्देश करणे तितकेच बरोबर आहे. रासायनिकदृष्ट्या एकाच द्रव्याच्या भौतिकदृष्ट्या दोन निरनिराळ्या रूपांनी पृष्ठभाग विभक्त करतो.

तीन सारख्याच आकाराच्या पण निरनिराळ्या CO_2 – राशीने भरलेल्या काचेच्या नळ्यांनी ही गोष्ट उत्तम दाखविता येते (आकृती ३८). तपमान वाढण्याने नलिका *I* मध्ये पृष्ठभाग वर चढतो, नलिका *III* मध्ये तो खाली बसतो, सीमाक्रांती तपमान [सीमा क्रांतितपमान, critical temperature.] असता नलिका *II* मध्ये नळीच्या मध्याशी पोचतो आणि तेथे तो नाहीसा होतो; म्हणजे सीम-क्रांती तपमानाच्या बाबतीत विशिष्ट आकारमाने वायुरूपाची आणि द्रवरूपाची सारखीच होतात, दोन्ही रूपे एकमेकांपासून निराळी करताच येत नाहीत.

शीतलीकरणामध्ये पुन्हा नलिकेच्या मध्याशी पृष्ठभाग तयार होतो.[तेथेच फक्त पृथ्वीच्या गुरुत्वाकर्षण क्षेत्रात विशिष्ट आकारमानाचे अगदी बरोबर सीमामूल्य असते, मध्याच्यावर जास्ती आणि मध्याच्या खाली कमी.] त्याची घटना एका हलत्या धुकट स्तराने प्रतीत होते. उष्मीय गतीच्या सांख्यिकीय वर्तनाप्रमाणे एकदा येथे तर एकदा तेथे असे रूपातील बदल लगेच होतो; [सीमा क्रांतीतपमानाला $dp/d\,Vs = 0$, किंवा $dV/dp = \infty$. म्हणजे विशिष्ट आकारमानामध्ये किंवा त्याच्या व्युत्क्रमी मूल्यामध्ये–घनतेमध्ये, विशेष बदल घडण्याकरता दाबाचे कमी स्थानिक बदल पुरसे होतात.] प्रथम लहान आणि अस्थिर थेंब तयार होतात. नंतर थेंबांची संख्या घनता Nv मोठी झाल्यावर त्यांचे पृष्ठभाग रूपाने एकत्र येण्यात पर्यवसान होते. सीमा क्रान्ती तपमानाच्या जवळ असताना द्रवाचे वायूमध्ये नेहमी निःसंशय रूपांतर होत असते. पण लहान तपमान असता घन पदार्थाचे म्हणजे रवकाचे द्रव पुष्कळसे वायूरूपाच्या जवळ असतात. जवळजवळ अगदी बारीक, अति सूक्ष्म रवकस्वरूप पूड म्हणून द्रवाचा विचार करता येतो :त्याच्या सूक्ष्म रवकांचे आयुर्मान फार थोडे असते; भंगणाऱ्या सूक्ष्म रवकांचे तुकडे, सततच्या सांख्यिकीय आलटापालटीत नवीन सूक्ष्म रवकस्वरूपात एकत्र येतात. या समान मांडणीचे पुढील विधान करता येते : द्रव म्हणजे एक फार लहान पण तरी रवकीय क्षुब्धविभागांसहित असा क्षुब्धावस्थेत असलेला रवकच होय. "उच्च श्रेणीच्या व्यक्तींप्रमाणे" हे सततच्या अदलाबदलीत सरासरीने पुढे सरणाऱ्या हालचाली आणि परिवलने करतात. द्विमात्रास्वरूपात एका सपाट ताटावर पोलादी गोळ्यांच्या स्वरूपातील रेणूंच्या साहाय्याने याची चांगली नक्कल करता येते. हलविले आणि ढवळले असता अष्टकोनी गोळ्यांच्या रचनांचे मोठे आणि पालटणारे "रवकरूपी" प्रदेश सतत दिसून येतात.

अनुक्रमणिका



आकृति ३९. द्रवरूप रचनेची द्विमात्रेय प्रतिकृति (द्विमात्रा-नमुना).

§२०. व्हान डेर वाल्सचे पार्थिव वायूंचे अवस्थासमीकरण

आकृती ३० मध्ये दाखविलेल्या दोन्ही सीमा वक्रांच्या आतमधील सरळ रेषाकृती खंड वगळून, सर्व समतपमान वक्रावरून व्हान डेर वाल्सचे अवस्थासमीकरण एका तृतीय घात समीकरणाने दाखविता येते.

$$\left(p + \frac{a}{V_2} \right) \qquad (V_s - b) = RT_{\text{केवल}} \qquad \text{.... ....} (७४)$$

(Vs = V/M = वायूचे विशिष्ट आकारमान)

संबंधित रेणु-स्थितीकरता a आणि b हे दोन तद्विशिष्ट स्थिरांक आहेत. प्रत्येक आदर्शवायूकरता R हा एकच व्यक्तिगत स्थिरांक पुरेसा आहे; प्रत्येक पार्थिव वायूकरता कमीत कमीत तीन स्थिरांक लागतात. a आणि b यांची काही मूल्ये कोष्टक ४ मध्ये दिली आहेत.

सीमान्त क्रान्ति-तपमान [सीमान्त क्रान्तितपमान (= क्रान्ति सीमातपमान), critical tempereture] असताना, p Vs — आलेखामध्ये समतपमानीय के भुजाक्षाला समांतर असतात आणि शिवाय तेथे त्यांचा वलन बिंदू असतो. म्हणून पुढील संबंधसूत्रे खरी आहेत :

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V_s} \right] = 0 \text{ ....७५ आणि } \left[\frac{\partial^2 p}{\partial Vs^2} \right] = \text{ ०.... (७६)}$$

या दोन्ही समीकरणांवरून

a = ३[Vs२p] ... (७७) आणि b = १/३ [Vs], ..(७८) .
असे मिळते.

निरीक्षित समतपमानीये शक्य तितक्या व्यापक प्रांतात व्हान डेर वाल्स समीकरणाशी (७४) जुळती राहतील अशा तऱ्हेने कोष्टक ४ मध्ये एकत्र मांडलेली *a* आणि *b* ची मूल्ये निवडलेली आहेत. अशा तऱ्हेने त्यांच्या साहाय्याने निश्चित केलेल्या *a* आणि *b* च्या मूल्यांनी समीकरण (७७) खरे ठरेल, पण समीकरण (७८) माफक परिच्छिन्नतेनेच स्थूल रूपाने बरोबर येईल. उदाहरणार्थ CO_2 करता निरीक्षित [V_s] = ०·०९६ मी^{3} / किलोरेणु आहे, उलट कोष्टक ४ प्रमाणे ३ *b* = ०·१२९ मी^{3} / किलोरेणु येतो. व्हान डेर वाल्सचे

अवस्था समीकरण फक्त स्थूलमानानेच बरोबर आहे असे म्हणता येईल. स्पष्ट सांगायचे तर, प्रत्येक वायूसाठी त्याच्या रेणूंच्या व्यक्तिगत गुणधर्मांनुसार तद्‌विशिष्ट अवस्थासमीकरणाची जरूरी आहे. पुष्कळशा व्यक्तिगत गुणधर्माची उपेक्षा करणाऱ्या एखाद्या अवस्थासमीकरणाच्या बाबतीत तसे पाहिले तर फारशा अपेक्षा करता येणार नाहीत !

कोष्टक ४

पदार्थ किंवा द्रव्य	रेणुभार (*M*)	क्रांतिसीमा आत्त [आत्त, data, (= आत्त अंक, मूल्ये,....)] मूल्ये			व्हान डेर्‌ वाल्सचा	
		तपमान T °C (क्रांती)	दाब क्रांती किलोग्राम / से.मी²	विशिष्ट आकारमान [Vs] क्रांती मी³/किलोरेणु	स्थिरांक a कि.ग्रा मी⁶ से.मी² कि.रेणु²	स्थिरांक b मी³ कि. रेणु
H_2	२·०२	−२४०	१३·२	०·०६५	०·१९४	०·०२२
He	४	−२६८	२·३४	०·०५८	०·०३५	०·०२४
H_2O	१८	+३७४·२	२२५	०·०५५	५·६५	०·०३१
N_2	२८	−१४७	३४·८	०·०९०	१·३९	०·०३९
O_2	३२	−११९	५१·४	०·०७५	१·४०	०·०३२
CO_2	४४	+३१	७५	०·०९६	३·७२	०·०४३
SO_2	६४	+१५७	८०	०·०९६	६·९७	०·०५६
Hg	२००	≅+१४·५०	≅११००	≅०·०४०	०·८४	०·०१७

व्हान डेर वाल्सचे अवस्थासमीकरण आदर्श वायूच्या साध्या समीकरणापेक्षा a/V_s^2 आणि b या जादा पदांमुळे निराळे झाले आहे. त्याच्या वैज्ञानिक अर्थपूर्ण अभिप्रायाकडे सहज दृष्टिक्षेप टाकू. ज्याला **अंतर्गत दाब** म्हणतात त्या a/V_s^2 या पदापासून आपण सुरुवात करू. विरुद्ध दिशेने रेणू ओढले गेल्यामुळे एरवी सारख्याच असणाऱ्या परिस्थितीत दाब कमी मोजला जाईल. म्हणून जर विशिष्ट आकारमान V_s अल्प असेल आणि जर सरासरीने रेणू एकमेकांपासून फार अंतरावर नसतील तर पार्थिव वायूच्या अवस्थासमीकरणात मोजलेल्या p या दाबामध्ये एक दुरुस्तीचे पद मिळविले पाहिजे. ज्याप्रमाणे बाहेरून एखादा दट्ट्या कार्यकारी असावा त्याप्रमाणे त्या दिशेने, अंतर्गत दाब विशिष्ट (a/V_s^2) प्रेरक असतो (आकृती ३६ पान २९३ पोलकृत यं. आणि ध्व. मधील *B* पहा).

आता b या पदाचा विचार करू. pV_s = स्थिरांक हे समीकरण वायूच्या नमुन्याकरता (प्रतीकरूप वायूकरता) सिद्ध करता येईल. त्यामध्ये रेणूंच्या उष्मीय भ्रमंती [उष्मीय भ्रमंती (संचार), thermal turbulance (Getümmel Ger.)] करता आकारमान म्हणून पात्राचे सर्व आकारमान घेतले जाते. वायूचे विशिष्ट आकारमान अल्प असेल तर ज्याप्रमाणे आदर्श वायूच्या बाबतीत करतात त्याप्रमाणे रेणूचे स्वतःचे विशिष्ट आकारमान Vs, m [त्याची व्याख्या $V_s, m = \frac{\text{एकट्या रेणूचे आकारमान}}{\text{एकट्या रेणूचे वस्तुमान}}$ या भागाकाराने करतात.] याची क्षुल्लक म्हणून उपेक्षा करता. येणार नाही वायूच्या एका रेणूच्या विशिष्ट आकारमानाच्या प्रमाणात असणाऱ्या राशीने वायूचे विशिष्ट आकारमान कमी केले पाहिजे. म्हणून V_s च्या ऐवजी V_s−स्थिरांक X V_s, m असे लिहिले पाहिजे. थोडक्यात स्थिरांक X $V_s, m = b$. (स्थिरांक ≃ ४).

अनुक्रमणिका

§२१. जाउल-टॉम्सन यांचा घुसडण [घुसडण = घुसमटणे (किंवा गळचेपी), throttling (Drosselung Ger.)] प्रयोग

व्हान डेर वाल्सच्या अवस्थासमीकरणाच्या गुणधर्माच्या संदर्भात आम्ही गे लुसाकच्या घुसमटणे (घुसडण) प्रयोगाचा उल्लेख करतो (§ १४).

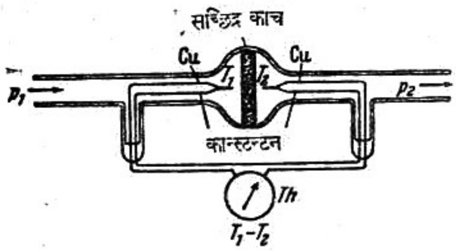
या मूलभूत प्रयोगाचा निष्कर्ष : अंतर ऊर्जा बदलल्याशिवाय एखाद्या वायुराशीचे प्रसरण करता येते. या बाबतीत समीकरण (२३) याला अनुसरून

$$\Delta U = Q - W = 0$$

हे खरे असले पाहिजे. जर ऊर्जा संक्रमण परिसराशी काहीहि विनिमय न होता होईल (उष्णतानिर्विनिमयीय किंवा अचलोष्म प्रक्रिया $Q = 0$) आणि शिवाय बाह्य कार्य घडणार नसेल (घुसडण प्रक्रियेने प्रसरण, $W =$ ०) तर हे घडणे शक्य आहे. [दुसरी शक्यता म्हणजे Q = W याचे विवरण § १७ मध्ये केले आहे. (समतपमानीय पद्धतीने कार्य करणारे दाबलेल्या हवेवर चालणारे चलित्र [चलित्र, motor.]).] अशा प्रसरणाच्या बाबतीत वायूराशीचे तपमान जेव्हा वायूचे वर्तन आदर्श वायूसारखे असेल तेव्हा ते अचल रहाते.

पण याच्या उलट पार्थिव वायूंच्या बाबतीत त्याच परिस्थितीत तपमान-बदल ΔT होतात. तत्त्वतः आकृती ६ मध्ये रेखाटलेल्या मांडणीप्रमाणे हे दाखविता येईल, पण त्यात दोन उणीवा आहेत : एक संवेदनशीलता अल्प आहे आणि दुसरे, अनावश्यक आहे. प्रथम म्हणजे गतिजन्य ऊर्जा असलेली एक वायुधारा उत्पन्न होऊ द्यावी लागते आणि नंतर पुढे आणखी, घर्षणाने तिचे अंतरऊर्जेमध्ये रूपांतर झाले पाहिजे. हे दोन्ही तोटे टाळण्यासाठी जे. पी. जाउल आणि विल्यम टॉम्सन (पुढे लॉर्ड केल्व्हिन) यांनी अंतरऊर्जा स्थिर ठेवून एका बंदिस्त वायुराशीच्या घुसडण्याऐवजी स्थिर एन्थाल्पी J राखलेला वायूचा प्रवाह वापरला.

आकृती ४० मधील त्यांची प्रायोगिक रचना आकृती १८ मधील सर्वसाधारण योजनेमध्येच पडते. जाउल आणि टॉम्सन यांच्या रचनेमध्ये M म्हणजे घुसडण [घुसडणस्थान, place of throttling.] स्थान,

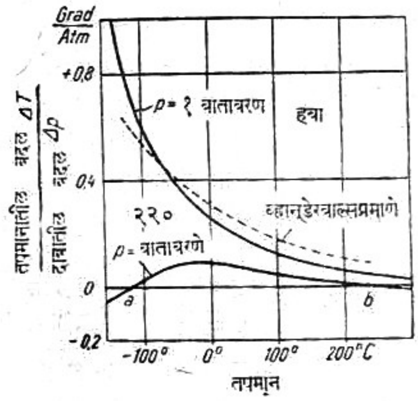


आकृति ४०. जाऊल-टॉम्सन (१८३३) चा घुसडण (गळेचेपी) प्रयोग. सच्छिद्र सीमा भिंत (गुडदी) विकीर्ण काचेच्या भुकटीची आहे. वितळवून चिकटविलेल्या काचांच्यामध्ये ती घट्ट भरलेली आहे. दोन तपयुग्मे एकमेकांना जोडलेली आहेत, म्हणून तापमापक उपकरण Th हे दोन्ही तपमानांतील फरक दर्शविते.

तेथे आवळतोंडाचे द्वार किंवा अरुंद नलिकायुक्त सच्छिद्र पदार्थ असतो; तो वायूची शलाका किंवा धारा उत्पन्न होऊ देत नाही. उष्मीय दृष्ट्या ही सच्छिद्र गुडदी चांगली नरोधित असते. परिणामी, परिसरामधून

काहीही उष्मीय ऊर्जा वायूला मिळत नाही; म्हणून समीकरण (३०) $Q = \Delta J + W$ उपयुक्त मध्ये $Q = O$ आहे. आणि घुसडण प्रक्रियेत W उपयुक्त $= 0$, म्हणून $\Delta J = 0$ आणि

$J = U + pV =$ स्थिरांक (७९) ....



आकृति ४१. निरनिराळ्या तपमानांना आणि प्रारंभीचा दाब P_1 असता जाउल-टॉम्सन-परिमाणाचे मापन.

ह्या एन्थाल्पीच्या अक्षय्यतेला अनुसरून, अंतर ऊर्जा U आणि त्याचबरोबर तपमान T फक्त pV या राशीतील बदलाने घुसडण प्रक्रियेला लहान किंवा मोठी करता येतात. आलेखरूपाने काही मापनांचे निष्कर्ष आकृती ४१ मध्ये दाखविले आहेत. बहुधा प्रसरणामुळे ($\Delta p < 0$, म्हणून ऋण) शीतलीकरण होते ($\Delta T < 0$). पण काही ठराविक तपमान प्रदेशांत तपन सुद्धा उत्पन्न होते, उदा. २२० वातावरणाचा दाब असलेल्या हवेत, ‘पर्यसन [पर्यसन तपमान, inversion temperature] तपमान’ सुमारे २३० °C च्या वर तपमान असताना (आकृती ४१ मधील B हा बिंदू). या विशिष्ट उदाहरणात निरीक्षित जाउलॉम्सन परिणाम $\Delta T/\Delta p$ या कारणाने दोन भागांच्या मीलनाचा योगप्रक्रियेचा [योगप्रक्रियेचा, additive] असला पाहिजे, एक शीतलीकरणाचा आणि एक तापनाचा. बहुतेक वेळी शीतलीकरण प्रभावी असते पण काही वेळा तापन.

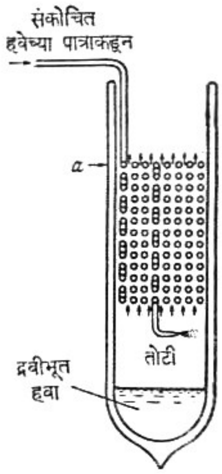
दोन्ही भागांचे विवरण करण्यासाठी, आदर्श वायूच्या प्रवाहापासून आम्ही सुरुवात करतो. M वस्तुमानाची वायूराशी (यापुढे थोडक्यात वायू म्हणू) घुसडण ठिकाणामधून (गुडदीमधून) जाऊ दे. p_1 दाब असता त्याचे आकारमान V_1 असू दे. त्याच्या प्रसरणाने कोणतेही अंतर्कार्य घडणार नाही, रेणूंमध्ये आकर्षण असते या गृहीतकाच्या बाबतीत येथे अपेक्षाभंग होतो. दाबपंपाने डावीकडून ढकलण्यामध्ये वायूला पुरविलेले स्थानांतर कार्य $p_2 V_2$ हे उजवीकडे वायूमधून शोषलेल्या स्थानांतर कार्य $p_2 V_2$ बरोबर असते. परिणामी समीकरण (७९) प्रमाणे $U_1 = U_2$ आणि म्हणून $T_1 = T_2$: **आदर्श वायूच्या समीकरणाप्रमाणे घुसडण प्रक्रियेमध्ये तपमानात काहीही फरक उत्पन्न होत नाही. घुसडण प्रक्रियेत होणारे खऱ्या पार्थिव** वायूचे शीतलीकरण आणि तापन यांचा संबंध, म्हणून, वान डेर वाल्स यांच्या समीकरणामध्ये उपस्थित असणाऱ्या दुरुस्ती करणाऱ्या पदांशी असला पाहिजे.

घुसडण प्रक्रियेमध्ये हे शीतलीकरण तापनाने अति-पूरित होण्याची शक्यता आहे. हे शुद्धि-पद b मुळे उपस्थित होते. ह्या b पदाचा परिणाम म्हणजे रेणूंची संख्याघनता सारखीच असता खऱ्या पार्थिव वायूचा दाब आदर्श वायूच्या दाबापेक्षा जास्त असतो. आदर्श वायूंच्या बाबतीत $p = १/३\ u^2/V_s$ पण पार्थिव वायूंच्या बाबतीत $p = १/३\ u^2/(V_s - b)$. म्हणून दाबपंपाने **घनतावर्धित** पार्थिव वायूंना पुरविलेले संकोचकार्य p_1V_1 **प्रसरण** पावणाऱ्या वायूनी बरोबर नेलेल्या प्रसरण कार्य p_2V_2 पेक्षा जास्त असते. परिणामी, समीकरण (७९) प्रमाणे $U_1 < U_2$ आणि $T_2 > T_1$. सच्छिद्र गुडदीमधून तापून वायू बाहेर पडतो.

या प्रतिपादनाचे मानविशिष्ट केलेल्या गणिताचे निष्कर्ष फारसे समाधानकारक येत नाहीत. सर्वात आधी म्हणजे परिणामाचे दाबावर अवलंबून असणे त्यावरून निघत नाही. हे अनुभवाच्या साफ विरुद्ध आहे (आकृति ४१). आधीच स्पष्ट सांगितल्याप्रमाणे वान डेर वाल्सचे अवस्थासमीकरण हे एक स्थूल अंदाजाच्या स्वरूपाचे आहे; त्याच्या उपयोगाने फारशा अपेक्षा करता येणार नाहीत.

§२२. नीच तपमानाचे उत्पादन आणि वायूंचे प्रयोगशाळेत द्रवीकरण.

जाउल-टॉम्सन परिणामाने होणाऱ्या शीतलीकरणावर **वायूंचे द्रवीकरण करण्याच्या प्रक्रिया,** विशेषतः हवा, हायड्रोजन आणि हेलियम यांच्या, आधारित आहेत. आकृती ४२ हवेच्या द्रवीकरणाचा निदर्शन प्रयोग दाखविते. चांगली कोरडी केलेली सुमारे १५० वातावरणाचा दाब असेली हवा पारदर्शक निर्वात पात्रांतील घट्ट गुंडाळलेल्या, पुष्कळ वेटोळी असलेल्या ताम्र सर्पिलेमधून वाहते. खालच्या टोकाला एक सूक्ष्म द्वार आहे, ते घुसडणस्थान किंवा गुडदी. प्रसरण पावलेला आणि थंड झालेला वायू वरच्या बाजूने निर्वात उष्मधानीतून जाऊ शकतो. तेथे वाटेमध्ये ताम्रसर्पिलेच्या वेटोळ्यांमध्ये सगळीकडे बाहेरून तो (वायू) फिरतो आणि त्यामुळे स्वतः तापून पाठीमागून (सर्पिलेमधून) येणाऱ्या वायूचे शीतलीकरण करतो. (झीमेनची विरुद्ध प्रवाह पद्धती किंवा प्रक्रिया). थोड्या मिनिटांत घुसडण्याने पसरलेला वायू स्वतःच्या क्वथन बिंदूप्रत पोचतो. यापुढे तपमान कायम राहून त्याच्या द्रवीकरणास सुरुवात होते; प्रथम धुक्याच्या रूपांत, नंतर द्रवाची अखंड धार दिसू लागते; निर्वात उष्मधानीचा खालचा भाग भराभर भरू लागतो. त्यामुळे पण आत येणाऱ्या वायूराशीचा काही अल्पांश x द्रवीभूत होईल. (x ≃ ०·०१). राहिलेला अंश (१–x) ≃ ०·९ पुन्हा बाहेर वाहू लागेल. कारण तयार होणाऱ्या द्रवाची संद्रवण-एन्थाल्पी पुरवावी लागेल.



आकृति ४२. लिंडेच्या पद्धतीने हवेच्या द्रवीकरणाचा निदर्शन प्रयोग. शीतलीभूत पण द्रवरूप नसलेला हवेचा भाग तांब्याच्या सर्पिल नलिकेच्या वेटोळ्यांमधून वरच्या दिशेने वहातो आणि मुक्त होतो. त्यामुळे आत येणारी हवा आधीच अधिक थंड होते (“प्रतिप्रवाहक” किंवा विरुद्ध प्रवाहाचे तत्त्व). ताम्र नलिका बाहेर २ मि.मी., आत १ मि. मी. रुंद आहे. तोटी ठोकून चपट्या केलेल्या तोंडाची आहे.

लिंडचे संपूर्ण उपकरण, म्हणजे घुसडणगुडदी [घुसडण गुडदी, throttle valve, porus plug] आणि प्रतिप्रवाहक, [प्रतिप्रवाहक, Counter Current apparatus] समतपमानीय रीत्या कार्य करणारे घुसडण-साधन म्हणून समजायला हरकत नाही. आत वाहणारा आणि बाहेर वाहणारा वायू यांचे सारखेच T हे तपमान असते. p_1 दाब असलेली आत वाहणारी M वायुराशी J_T, p_1 इतकी एन्थाल्पी गोळा करते, p_2 दाब असलेली बाहेर

वाहणारी वायुराशी (१− x) M, (− x) J_T, p^2 एन्थाल्पी घेऊन जाते. द्रवीभूत x M वस्तुमानाच्या वायुराशीबरोबर एन्थाल्पी x $J_{द्रव}$ इतकी रहाते. म्हणून एन्थाल्पी समा मिळते ती अशी :

JT p1 = (१-x) JT, p2 + x J द्रव आणि त्यातून द्रवीभूत अंशांक मिळतो.

$$x = \frac{J_T, p_2 - J_T, p_1}{J_T, p_2 - J\ द्रव}$$

हवेच्या द्रवीकरणाकरता संख्यात्मक उदाहरण :

$$\left(\frac{J}{M}\right)_{\substack{२०°c \\ २०० वाता॰}} = ४{\cdot}६३४ \times १०^५ \ \frac{वॉटसेकंद;}{कि.ग्रा.} \ ;$$

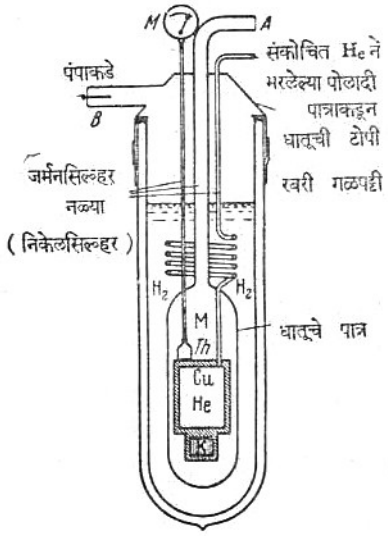
$$\left(\frac{J}{M}\right)_{\substack{२०°c \\ १ वाता॰}} = ५{\cdot}०२८ \times १०^५ \ \frac{वॉटसेकंद}{कि.ग्रा.}$$

$$\left(\frac{J_{द्रव}}{M}\right)_{\substack{-१९३° c \\ १ वाता॰}} = ०{\cdot}९२२ \times १०^५ \ \frac{वॉटसेकंद}{कि.ग्रा.} \ ;$$

यावरून x = ०·०९६ ≃ ०·१

शिवाय अलीकडे हवेकरता आणि हायड्रोजनकरता सुद्धा व्यावहारिक चांगली द्रवीकरण यंत्रे उपलब्ध आहेत. आधुनिक प्रयोगशाळामध्ये वापरात असलेली पुष्कळदा दर तासाला काही लीटर देतात.

फक्त काही घनसेंटीमीटर हेलियम द्रवाची गरज असेल तर आकृती ४३ मध्ये रेखाटलेले उपकरण वापरावे. एका ताम्रपात्रामध्ये (*Cu*) वायू सुमारे १०० वातावरणाखाली संकोचित केलेला असतो. नंतर तो प्रथम द्रवीभूत आणि नंतर हायड्रोजनच्या साहाय्याने सुमारे १०°*K* पर्यंत थंड केला जातो. (तपशील वर्णनाच्या मजकुरात आहे.)शेवटी हेलियम उष्णतानिर्विनिमयीय पद्धतीने १ वातावरण दाबापर्यंत प्रसरण पावतो. त्यामुळे सुमारे हेलियमचा २/३ भाग द्रवीभूत होतो. कारण तांब्याची १०°K च्या खाली विशिष्ट उष्णता ही अत्यल्प असते आणि म्हणून पात्राच्या भिंती अगदी थोडीच उष्मीय ऊर्जा घेतात. याप्रमाणे ४·३°K तपमानाला पोचता येते. हेलियम पंपाने वाहून नेऊन सुमारे १·३°*K* पर्यंत खाली जाता येते. तपमान मोजण्याकरता एक लहानसा हेलियम वायूने भरलेला तपमापक उपयोगी पडतो. त्याचा फुगा ताम्रपात्राला एकजीव करून जोडलेला असतो. एका सूक्ष्म नलिकेने तो एका कमानीच्या दाबमापकाला जोडलेला असतो. आणि दाबमापकाची मोजपट्टी हेलियमच्या बाष्पदाब-वक्राने अंशामध्ये अंकित [अंकित, calibrated] केलेली असते. प्रयोग करण्याचा पदार्थ उदा॰ एकादा रवक *K* हेलियमपात्राच्या तळाशी तांब्याच्या जबड्यात धरलेला असतो. निरीक्षणाची खिडकी वगैरे तपशील दाखविलेला नाही.

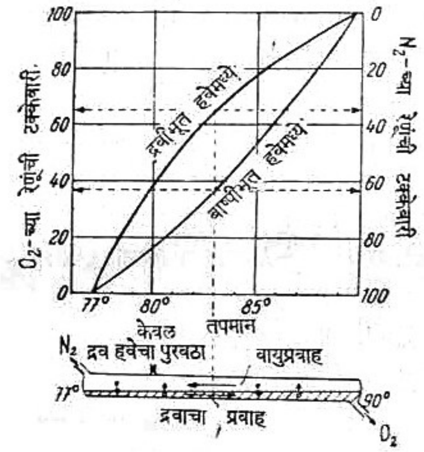


आकृति ४३. केलेटेट-सायमनच्या प्रक्रियेनुसार हेलियमचे द्रवीकरण. उच्च दाबाच्या पात्रातील (Cu) हेलियमच्या पूर्व-शीतलीकरणासाठी द्रवीभूत हायड्रोजन वापरला आहे. आवश्यक उष्णतावहन मिळण्यासाठी सभोवतालच्या M पात्रात थोडासा हेलियम भरलेला आहे. अशा तऱ्हेने प्रथम वायुरूप हेलियमचे शीतलीकरण २०°K पर्यंत पोचत. नंतर, B द्वारामधून हायड्रोजन पंपाने ओढला जातो. त्यामुळे हायड्रोजन-द्रवाचे जोरदार बाष्पीभवन होते आणि म्हणून त्याचे तपमान गोठणबिंदूपर्यंत म्हणजे १०°K पर्यंत खाली उतरते. अखेरीस M पात्रामधून He पंपाने काढून टाकला जातो, आणि त्यामुळे Cu आणि M मधील उष्णतावहन थांबते. आता हळूहळू उष्णतानिर्विनिमनीय निर्कर्षुकीकरण सुरू करता येते आणि हेलियमचे द्रवीकरण करता येते.

§२३. वायूंचे औद्योगिक [औद्योगिक द्रवीकरण, industrial liquifation] द्रवीकरण आणि पृथवकरण.

वायूंच्या द्रवीकरणाला, विशेषतः हवेच्या द्रवीकरणाला एक मोठे आर्थिक औद्योगिक महत्त्व आहे. मुख्यतः शीतलीकरणाच्या प्रकारामुळे निरनिराळ्या प्रक्रियांच्या पद्धतीत फरक पडतो. पुष्कळदा दट्ट्याच्या इंजिनाने किंवा चक्कीने उष्णता निर्विनिमयीय प्रसरणामुळे होणारे शीतलीकरण वापरतात : तेव्हा वायूपासून मिळणारे कार्य फायदेशीरपणे उपयोगात आणता येते. द्रवीकरणापर्यंतचे अखेरचे शीतलीकरण बहुधा जाउलटॉम्सन परिणामाने करतात, म्हणजे आकृती ४१ च्या योजनेप्रमाणे. द्रव हवेची प्राप्ती सर्व पद्धतींमध्ये जवळजवळ सारखीच असते; ती सुमारे १.३३ लीटर/किलोवॉट-तास इतकी होते (आदर्श कमाल शक्यतेच्या ५.३ लीटर / किलोवॉटतास या प्राप्तीऐवजी).

अनुक्रमणिका



o N2 चे "अभिमत" बाष्पीभवन

• O2 चे "अभिमत" द्रवीभवन

आकृती ४४. विशोधनाने हवेच्या पृथक्करणाचे स्पष्टीकरण. § २ मध्ये रेणूंच्या टक्केवारीची व्याख्या दिली आहे. वरील योजनेमध्ये नलिकेच्या अल्पशा उतारामुळे स्वतःच्या वजनाने द्रवप्रवाह चालू राहील असे सूचित होते. औद्योगिक विशोधनस्तंभ उभे असतात आणि शुद्ध ऑक्सिजन खालच्या बाजूस द्रवरूपाने गळतो.

औद्योगिक वायूद्रवीकरण, वायूंच्या **पृथक्करणा** [पृथक्करण, separation, analysis] **करता** सर्वस्व प्रभावी साधन म्हणून वापरतात, विशेषतः ऑक्सिजन आणि नायट्रोजन यांमध्ये हवेच्या पृथक्करणासाठी. नायट्रोजन मुख्यतः अमोनिआच्या संश्लेषणाकरता वापरतात (कृत्रिम खत, स्फोटक द्रव्ये!), ऑक्सिजन विशेषतः धातू वितळून जोडकामासाठी, अलीकडे क्वचित् झोतभट्टीसाठी सुद्धा.— हवेच्या पृथक्करणाकरिता आवश्यक कार्याची गरज आदर्श उदाहरणात फार अल्प म्हणजे ०·०१४ किलोवॉट तास / मी^{3} इतकी आहे. दोन्ही वायूंचे त्यांच्या दाबांशापासून वातावरणीय दाबापर्यंत घनीकरण करण्यासाठी फक्त त्याची जरूरी आहे.

रेणूंच्या उष्मीय गतीमुळे प्रत्येक वायुपृथक्करण कठीण होते. म्हणून तात्पुरती हवा द्रवीकरणापर्यंत थंड करतात आणि मिश्रणाचे पृथक्करण नीच तपमानाला होते. तत्त्वतः जर प्रतिप्रवाहक तपमान विनिमयासाठी वापरला तर तात्पुरते शीतलीकरण ऊर्जाव्ययाशिवाय घडू शकते (§४२).

वास्तविक पृथक्करण प्रक्रिया **विशोधन** [विशोधन, rectification] या नावाने ओळखतात. आकृती ४४ मध्ये दाखविलेली वस्तुस्थिति त्याच्यावर आधारित आहे : (दोन निरनिराळ्या द्रव्यांच्या अनेक इतर मिश्रणांप्रमाणे) एकाच तपमानाला द्रवरूपांत आणि वायुरूपांत हवेची घटना (घटकांचे प्रमाण) निरनिराळी असते. उदा. ८३°*K* तपमान असता हवेतील टक्केवारी अशी असते :

द्रवरूपांत	६५ % O_2 आणि ३५ % N_2
वायुरूपांत	३७ % O_2 आणि ६३ % N_2

विशोधनाचे आवश्यक ते साधन आकृति ४४ मध्ये दाखविले आहे : एकमेकाला निकट स्पर्श करणारे एक द्रवरूपाचा प्रवाह आणि एक वायुरूपाचा प्रवाह एकमेकांच्या विरुद्ध दिशेने एका नलिकेमधून वहात

अनुक्रमणिका

असतात; त्याच्या अन्वायाम (लांबीच्या) तपमानाचा ऱ्हास राखलेला असतो. द्रव तपमानाच्या चढाच्या दिशेने वहात असते. द्रवप्रवाहामधून आधीच ७७°K ला उकळणाऱ्या नायट्रोजनला मुक्त होण्यास अनुकूलता असते. प्रवाह पुरेसा मंद केला असता नलिकेच्या प्रत्येक जागी आपआपल्या तपमानाला सदृश दोन्हींचा समतोल उत्पन्न होतो. उदाहरणार्थ ८३°K तपमान असलेल्या नलिकाखंडामध्ये वर आधीच सांगितलेले द्रव व वायुरूपाचे आकृतिमध्ये रेषा आणि बाण यांनी दाखविलेले मिश्रण असते.

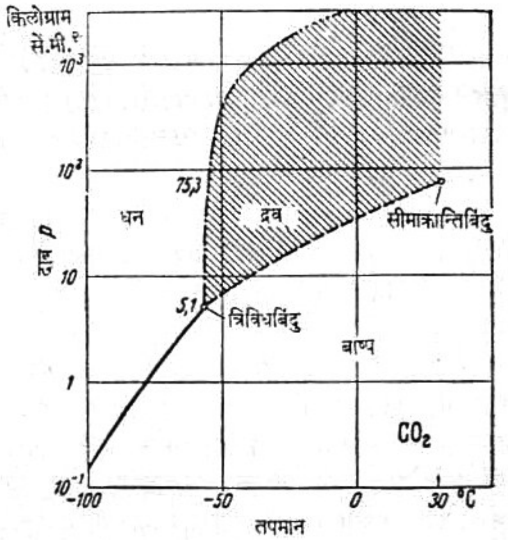
विशोधन योजनांच्या व्यावहारिक पद्धतीमध्ये सर्वप्रथम दोन्ही एकमेकांविरुद्ध वहाणाऱ्या प्रवाहांच्या निकट स्पर्शाची आणि आळीपाळीने एकमेकात मिसळण्याची काळजी घेतली जाते. शुद्ध ऑक्सिजनची प्राप्ती चांगल्या योजनांमध्ये सुमारे २ मी³ / किलोवाटतास होते (आदर्श बाबतीतील शक्य ती प्राप्ती १४ मी³ / किलोवॉटतास).

§२४. बाष्पदाब आणि तपमान. त्रिविध बिंदू.

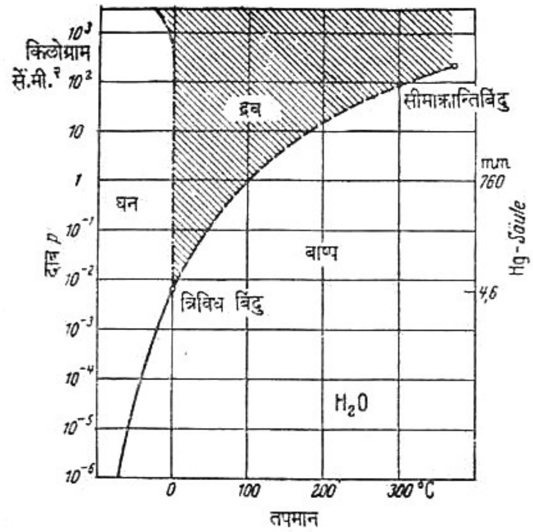
एकाद्या द्रव्याच्या *pV* / *M* –आलेखावरून (उदा. आकृती ३६ मधील CO_2 चा) एका महत्त्वाच्या संबंधाचे म्हणजे बाष्पदाब आणि तपमान यांच्या संबंधाचे आकलन अपुरेच होते. हा संबंध *pT* –आलेखामध्ये अधिक चांगला दाखविता येतो. आकृती ४५ मध्ये CO_2 करता आणि आकृती ४६ मध्ये पाण्याकरता तो दिसत आहे. दोन्ही आकृतींमध्ये कोट्यक्ष दशमघाताने वाढणारे असे विभागले आहेत.

या आलेखांमध्ये प्रत्येकी तीन वक्रे आहेत. वक्रावरील प्रत्येक बिंदू अन्योन्यसंबंधित दाब आणि तपमान यांच्या मूल्यांचे युग्म निश्चित करतो. सर्वसाधारणपणे हे मूल्ययुग्म असताना द्रव्याची दोन रूपे [रूप, Phase.] एकमेकांच्या सान्निध्यात सुस्थिर म्हणून एकमेकांशी समतोल अवस्थेत असतात.

तुटक रेषांनी दाखविलेले वक्र बाष्पाचे द्रवीकरण होण्याला लागणारा दाब दर्शविते;



आकृति ४५. Co_2 ची बाष्प-दाब-वक्र. येथे वापरलेल्या लॉगरिथमीय विभाजनाऐवजी कोट्यक्षाचे रेखीय विभाजन केल्यास वक्रे वरच्या दिशेने अगदी उभी चढतील. (कोट्यक्षावरील एकक किलोग्राम / सें.मी.² असें समजावें.)



आकृति ४६. पाण्याची बाष्प-दाब-वक्रे. येथेसुद्धा त्रिविध बिंदूमध्ये निरनिराळ्या चढाची तीन्ही वक्रे छेदतात. आकृति ४७ ची तुलना करावी. (कोट्यक्षावरील एकक किलोग्राम / सें.मी.² असें समजावें.)

तो द्रवाचा संपृक्ततेचा दाब होय अखंड रेषेने दाखविलेले वक्र बाष्पाचे घनीभवन होण्यास म्हणजे थिजून . बर्फ होण्यास लागणारा दाब देते; तो बर्फाचा संपृक्ततेचा दाब होयशेवटी रेषा व टिंबे यांनी दाखविलेले . तिसरे वक्र वितळण्यालालागणारा दाब देते.

दोन्ही आकृति ९०° कोनामधून फिरवूनहि विचार करता येईल म्हणजे भुजाक्षावर दाब येईल. तेव्हा तुटकरेषाकृति वक्रावर प्रत्येक दाबाकरता द्रवाचा उत्क्वथन बिंदू मिळेल, अखंड वक्रावर बर्फाचा संप्लवनबिंदू मिळेल आणि रेषा-टिंबावर वक्रावर बर्फाचा विलय बिंदू मिळेल. ५०० वातावरणाच्या दाबापेक्षा कमी दाब असता हा बिंदू दाबावर फक्त थोडासाच अवलंबून असतो. वाढत्या दाबाप्रमाणे (विलयबिंदू) काहीसा CO_2 च्या बाबतीत चढतो आणि पाण्याच्या बाबतीत उतरतो.

या तिन्ही वक्रांना साधारण असा एक बिंदू आहे, त्याला **त्रिविध बिंदू** म्हणतात. त्रिविध बिंदूकरता दत्त मूल्ये अशी :

CO2 च्या बाबतीत T = – ५६·२°C; p ≅ ५·१ किलोग्राम / सें. मी.२
H2O च्या बाबतीता = ०·००७४°C; p ≅ ४·६ मि. मी. पारदस्तंभ

त्रिविध बिंदूच्या ठिकाणी – आणि त्रिविध बिंदूच्या ठिकाणीच मात्र-तिन्ही रूपे घन, द्रव आणि बाष्प एकमेकांच्या सान्निध्यात सुस्थिर राहातात. तिन्ही समतोल असतात,तिन्हीपैकी कोणतेंच रूप दुसऱ्या दोहोंच्या बदल्यात वाढत नाही. आकृति ३६ मध्ये वर्तुळाने दर्शविलेल्या तीन बिंदूं'चे स्पष्टीकरण राहिले आहे. आता त्याचा अर्थ स्पष्ट होईल. ते त्रिविध बिंदूशीं संबंधित आहेत. तपमान -५६·२°C असताना आणि दाब ५·२ कि.ग्रा/सें.मी.² असताना ते विशिष्ट आकारमान देतात :–

घन CO2 चे विशिष्ट आकारमान			= ०·०३४ मी3 / किलोरेणु,
द्रव CO2 चे.	"	"	= ०·०४१ मी³ / किलोरेणु,

अनुक्रमणिका

बाष्पीभूत CO_2 चे " " = ३·२२ मी^{3} / किलोरेणु.

त्रिविध बिंदूच्या बाहेर, आधीच उल्लेख केल्याप्रमाणे, जास्तीत जास्त दोन रूपे एकमेकांच्या सान्निध्यात राहू शकतात; म्हणून अखंड रेषेवर फक्त घन द्रव्य आणि त्याचे संपृक्त बाष्प. ४.६ मि. मी. पारद स्तंभ यापेक्षा कमी दाब असता, बर्फ वितळू शकणार नाही, तरी सुद्धा त्याचे विप्लवन [विप्लवन, Sublination.] मात्र होईल (बाष्पीभवन). त्याचप्रमाणे प्रमाण हवेचा दाब असता काही सुद्धा CO_2 द्रव उत्पन्न होणार नाही; पण CO_2 बर्फ ज्याला कोरडे बर्फ म्हणतात ते मात्र -७९·२°C तपमानाला उत्पन्न होईल.

कोरडे बर्फ तयार करण्याची कृति फार सोपी आहे. बाजारातील CO_2 पात्र कारखान्यामध्ये खोलीतच्या तपमानाला सुमारे ५० वातावरणाच्या दाबाखाली भरलेले असते, आकृति ४५ प्रमाणे. म्हणून त्यामध्ये द्रव व बाष्परूप कार्बनडायऑक्साइडचे मिश्रण असते. अशा पात्रातील भरवण एका जाड कापडाच्या पिशवीत सोडावे आणि काही भाग त्याच्या छिद्रांमधून निसटून जाऊं द्यावा. तोटीच्या तोंडातून बाहेर पडताना CO_2 वायूची धार तयार होते आणि त्यामुळे बाह्य कार्यस्वरूपांत प्रवेग मिळण्यात कार्य करतो. शिवाय, जाउल-टॉम्सन-परिणामाने आंतरकार्यही होईल म्हणजे रेणूंमधील आकर्षणांविरुद्ध केलेले कार्य. दोन्ही कारणांनी कार्बनडाय्ऑक्साइडचे १ वातावरण बाष्पदाब असतांना तपमान - ७९ °C पोचेपर्यंत शीतलीकरण होते.

आकृति ४५/४६ यांचा आशय हा "एक द्रव्य व्यूहाकरता" रूपांतराच्या गिब्सच्या नियमाचा पाया आहे : हाताशी असलेल्या मोकळ्या अवस्थाराशींची संख्या ३ च्या बरोबर आहे; समतोल असणाऱ्या रूपांच्या संख्येने ती कमी होते. एखाद्या द्रव्याच्या सर्व तीन्ही रूपांचा समतोल असताना, त्याच्या अवस्थाराशीपैकी कोणतीच मुक्त नसते, प्रत्येक त्रिविध बिंदूच्या मूल्याशी बांधलेली असते. द्रव्याच्या २ रूपांचा समतोल असताना दोन अवस्थाराशी p किंवा T पैकी फक्त **एक** मोकळी राहू शकते; दुसरी pT–आलेखाच्या वक्रावरून काढली पाहिजे. –द्रव्याचे एकच रूप अस्तित्वात असेल तर दोन्ही अवस्थाराशी p आणि T हव्या तशा निवडता येतात; p आणि T हव्या तशा निवडता येतात; p आणि T चे प्रत्येक युग्म स्वीकार्य आहे, वक्रावर असणाऱ्या बिंदूच्या मूल्याशी आता ते निगडित असत नाही.

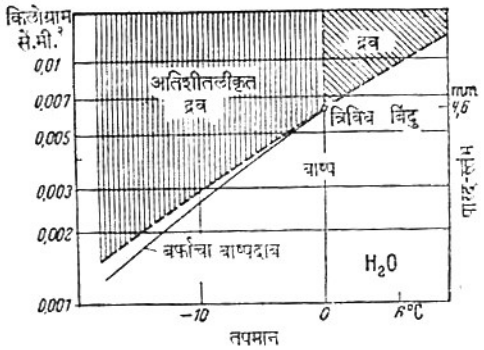
§ २५. द्रव→घन रूपांतराला अडथळा. अतिशीतलीकृत द्रव.

काच नाही अशा प्रत्येक द्रव्याचा (पोलकृत यं. आणि ध्व. प्र. ९ §९ पा. २) दिलेल्या दाबाच्या बाबतीत एक तद्रव्य विशिष्ट विशेष असा आणि स्पष्ट निश्चित असा विलयबिंदू असतो. पदार्थ वितळल्याशिवाय म्हणजे कधी कधी त्याच्या पृष्ठभागी असणारे थर द्रवीभूत झाल्याशिवाय विलयबिंदूच्या पलीकडे जाता येत नाही. पण उलट्या दिशेने द्रव →घन रूपांतर झाल्याशिवाय विलयबिंदूच्या खाली बरेच जाता येते. द्रव पदार्थ खूप "**अतिशीत**" करता येतात.

एक धूलिविरहित पाणी असलेले क्वथनपात्र एका –२०°C तपमान असलेल्या द्रवपूर्ण पात्रात बुडवावे – हलविणे, ढवळणे तसेच तुषार किंवा धार पडण्याचे टाळावे. अशा तऱ्हेने –१०°C तपमानाचे पाणी सहज तयार करता येते. घनीभवनाची निरनिराळी तपमाने निरनिराळ्या परकी पदार्थाच्या 'केंद्रे' म्हणून काम करणाऱ्या अतिसूक्ष्म [अतिसूक्ष्म, Submicroscopic] कणांमुळे निश्चित होतात. या केंद्रांनी सुरू केलेले स्वकीकरण नेहमी षट्कोणाकृती हिम तयार होण्याचे कारण असते.

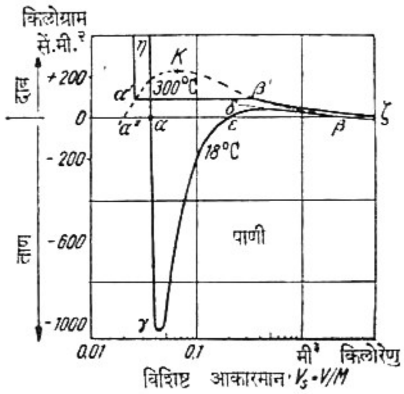
खरोखर, सूक्ष्म जलबिंदू –७२°C पर्यंत अतिशीत करता येतात; पुष्कळ वेळा रवकीकरण करून आणि वितळवून, परकी पदार्थाचे रवकीकरण केंद्र म्हणून काम करणारे कण आधी काढून संपविले पाहिजेत. तेव्हाच घनाच्या स्वरूपात रवकीभूत होणारे बर्फ उत्पन्न होते. रवकीकरण केंद्राच्या कार्यपद्धतीचे संशोधन अद्यापि राहिले आहे.

अतिशीत द्रवाचे बाष्पदाबवक्र स्वाभाविक द्रववक्राचे सातत्य त्रुटि- विरहित पुढे अखंडित चालू ठेवते (पहा आकृति ४७, आकृति ४६ च्या खंडाचा एक वाढविलेला भाग).



आकृति. ४७. अतिशीतलीकृत पाण्याचे बाष्पदाबवक्र (तुटक रेषा). तुलनेसाठी बर्फाचे बाष्प दाब-वक्र बारिक काढलेल्या रेषेच्या रूपांत अधिक घातले आहे. (कोट्यक्षावरील एकक किलोग्राम / सें.मी.²)

§ २६. द्रव– बाष्परूप या रूपांतराला अडथळा. द्रवाचे ताणसामर्थ्य.



आकृति ४८. व्हान डेट् वाल्सच्या समीकरणाच्या साहाय्याने "केंद्र विरहित" पाण्याच्या ताणसामर्थ्याचे गणित. मूळ मजकुराला पूरक पुढील तपशील : केंद्रसहित पाण्यामध्ये १८° समतपमानी याचा सरळ रेषात्मक भाग $\alpha\beta$ जवळजवळ भुताक्षासी जुळता असेल; पाण्याचा संपृक्ततेचा दाब १८° तपमानाला फक्त १६ मि.मी. पारद स्तंभाच्या इतका असतो. जागेच्या काटकसरीसाठी भुजाक्ष लॉगरिथमीय विभागलेला आहे. म्हणून $\varepsilon\delta\beta$ या वक्रखंडाखालील क्षेत्र आणि $\alpha\gamma\varepsilon$ या वक्रखंडावरील क्षेत्र सारखी नाहीत. वक्रखंड $\gamma\delta$ शी कोणत्याहि स्थिर अवस्था जुळत्या करता येत नाहीत; त्यामध्ये विशिष्ट आकारमानाच्या वृद्धीचे पर्यवसान ताणाच्या ऱ्हासात होते. (कोट्यक्षावरील एकक किलोग्राम / सें.मी² आणि भुजाक्षावरील एकक मी.³ / किलोरेणु आहे.)

याचप्रमाणे बाष्प – द्रव रूपांतराला “केंद्रे” काढून टाकून अडथळा आणता येतो. संपृक्त बाष्प पुष्कळ अतिशीत करता येते; सर्वात सोपी रीत उष्णता निर्विनिमयीय प्रसरणाची. येथे सुद्धा, रवकीकरणाच्या उदाहरणाप्रमाणे, केंद्रांच्या उपस्थितीमुळे अधिक रूपांतर सुरू करता येते. इतर अनेकांच्या सान्निध्यात, कसेही उद्भूत झालेले आयन अशी केंद्रे म्हणून योग्य आहेत. अशा केंद्रावरील “**अतिसंपृक्त**” बाष्प पृष्ठापासून वाढणारे धुक्याचे बिंदू निर्माण होतात (पहा Elektrik § १८७, आयनकारक प्रारणाचे बाष्पपेटीने संशोधन).

पुन्हा आणखी, केंद्रे काढून टाकल्यामुळे द्रव → बाष्प रूपांतराला सुद्धा अडथळा आणता येतो. निदर्शन प्रयोगाकरता क्रोमोसल्फ्युरिक ॲसिडने चांगले विसळलेले व स्वच्छ केलेले प्रक्रियाकाचपात्र घ्यावे, ते द्विऊर्ध्वपातित जलाने भरावे आणि ते मंदपणे एका तैलपात्रात तापवावे. याप्रमाणे, सुमारे १४०°C पाण्याचे तपमान उकळण्याशिवाय वाढू शकते. स्थिर, पृष्ठीय बाष्पीकरण चालू राहाते. पण तेव्हा पाण्याच्या अंतर्भागात बाष्पात होणाऱ्या स्फोटक रूपांतराला सुरुवात होते. पात्रातील भरवण स्फोटकरीतीने तुटून फुटून सगळीकडे पसरेल. म्हणून हे पाण्याचे क्वथन ही एक फार धोक्याची गोष्ट आहे. त्याकरता शक्य तितका व्यवहारात “**क्वथनातील उशीराला**” अडथळा आणला पाहिजे. सगळ्यात सोपे संरक्षण म्हणजे पात्राची पूर्ण स्वच्छता. काही धारदार लहान पदार्थ उदा॰ पोरसेलिन तुकडे घालणे हे संशयातीत आहे. खड्ड्यांमुळे त्यांच्या पृष्ठाच्या आधाराने वायूचे लहान लहान बुडबुडे स्थिर रहातात (आणि म्हणून सुटत नाहीत) आणि केंद्रे म्हणून उपयोगी पडतात. द्रवामध्ये अशा पृष्ठांची उपस्थिती ही नेहमीच तपमानाच्या वाढीकरता मुळीच उपयोगी नसते. द्रव सुद्धा तोडता, फोडता येते. याकरता सुमारे १०० किलोग्राम / सें.मी.^{२} या मानाचा ताण वापरावा लागतो (पोलकृत यं. आणि ध्व. प्र. १० § १० पा. २८१). प्रश्न असा आहें की साठा झालेली केंद्रे पूर्णपणे काढूनटाकून तरी हे मूल्य वाढवता येते का ? वान डेर वाल्सच्या समीकरणाची याला संमती आहे. (याला होय असे उत्तर आहे).

आकृति ४८ च्या pV / M आलेखामध्ये प्रथम आपणास ३००°C करता पाण्याचे समतपमानीय वक्र दिसत आहे. दोन्ही α'' K आणि $K\beta$ या सीमावक्राप्रमाणेसुद्धा ते प्रयोगसिद्ध आहे. समतपमानीय $\eta\alpha'\beta'\eta$ स्वाभाविक वर्तन दर्शविते, म्हणून पृष्ठभाग तयार होण्याच्या $\alpha'\beta'$ या सरळ रेषाकृती वक्रखंडाला अनुसरून आहे. म्हणून तेथे दोन रूपे असतात आणि परिणामी वान डेर वाल्सचे समीकरण लागू पडत नाही.

कदाचित केंद्रे [केंद्रे, nuclei] पूर्णपणे काढून टाकण्याची शक्यता आहे आणि त्यामुळे समतपमानीयाची सरळ रेषाकृति खाली आणणे शक्य आहे. फक्त एकच रूप पुढे राहणे शक्य आहे आणि म्हणून सीमावक्रांच्या **मधल्या** भागात सुद्धा वान डेर वाल्स समीकरणाचा उपयोग करता येईल. हे $\alpha\,\gamma\,\varepsilon\,\delta\,\beta$ या वक्रांत झाले आहे. ते १८°C करता गणित करून काढलेले संपूर्ण वक्र आहे. वान डेर वाल्सच्या समीकरणाच्या प्रत्येक उपयोगाप्रमाणे ते एक स्थूल स्वरूप दाखविते. α हा बिंदू उदाहरणार्थ α'' जवळ सीमा वक्राच्या डाव्या बाजूस असायला पाहिजे. – तरी सुद्धा एक निष्कर्ष निश्चित निर्धोक आहे : विशिष्ट आकारमानाच्या ठराविक मूल्याकरता समतपमानीय **ऋण** दाबाकडे जाते म्हणजे

$$१०^{३}\ \frac{\text{किलोग्राम}}{\text{सें. मी.}^{२}} = १०\ \text{किलोग्राम / मि. मी.}^{२}$$ च्या वर असणाऱ्या ताणाप्रत जाते. म्हणून १८ °C

तपमानाच्या केंद्रविरहित पाण्याचे ताणसामर्थ्य या मानाचे असले पाहिजे.

अनुक्रमणिका

तपमान वाढेल त्याप्रमाणे सर्व द्रवांचे ताणसामर्थ्य कमी होत जाते; एका उच्च सीमामूल्याकरता ते नाहीसे होते. या प्रायोगिक वस्तुस्थितीचे सुद्धा वान डेर वाल्स-समीकरणाने गणित होते :

$T = \frac{२७}{३२}\ T_{\text{सीमाक्रान्ति तपमान}}$ असताना समतपमानीयाचा γ हा बिंदू Vs — अक्षावर आहे म्हणून तेथे ताणसामर्थ्य शून्य.

**

अनुक्रमणिका

प्रकरण ४ थे

तपमान आणि अंतर् ऊर्जेचा गतिकीय अंश

§२७. तपमान आणि आदर्श वायूतील इतस्ततः होणारी गति (उष्मीय गति)

"इतस्ततः" होणारी गति, थोडक्यात "उष्मीय गति" या कल्पनेचे स्पष्टीकरण नमुन्यावरील प्रयोगाने चांगले करता येते. सर्वात साध्या बाबतीत, यामध्ये रेणूंच्या ऐवजी स्वाग्रही पोलादी गोळ्या वापरतात (पहा § १२ प्र. १० पा. २९३ यं. व ध्व. शास्त्राची मूलतत्त्वे). अशा प्रकारच्या नमुन्यावरील प्रयोगाशी संबंधित असे आदर्शवायूच्या दाबाकरता समीकरण मिळते ते असे.

$$p = 1/3\ \varrho\ u2$$ ... (समी. १८ प्र. १०,)

(ϱ= वायूची घनता) (यं. व. ध्व ... पान २९५)

प्रयोगाने आढळलेल्या आदर्श वायूच्या अवस्था समीकरणाचे आम्हास माहिती झालेले रूप

असे आहे; आणि

$$p = \varrho\ RT_{केवल}$$ .... (३९

$$R\ m = k$$ .... (४२)

(m = रेणूचे वस्तुमान; k = बोल्ट्स्मन स्थिरांक)

समीकरण (समी. १८), (३९) आणि (४२) यांच्या संकलनाचा मथितार्थ मिळतो तो असा

$$mu^2 = ३\ kT_{केवल}$$ .... (८०)

u^2 वेगांच्या वर्गांची सरासरी आहे, म्हणजे डावी बाजू एका रेणूची (सरासरी) गतिजन्य ऊर्जेच्या ($W_{ग}$) दुप्पट आहे. म्हणून याबाबतीत

$$W_{गतिजन्य} = {}^{३}/_{२}\ kT_{केवल}$$ (८१).....

हे खरे आहे. या समीकरणाचा अर्थ असा : **आदर्श वायूच्या प्रत्येक रेणूची सरासरी गति ऊर्जा त्याच्या केवल** [केवल तपमान, absolule temperature.] **तपमानाच्या प्रमाणात असते आणि त्याचा रासायनिक स्वभाव (प्रकार), वस्तुमान *m* किंवा रेणुभार (*M*) यांच्यावर ती अवलंबून नसते.** किंवा याच्या उलट : **एखाद्या वायूचे तपमान त्याच्या रेणूच्या (सरासरी) गति - ऊर्जेने निश्चित होते.** (८०) व (४२) या दोन्ही समीकरणांवरून वायूच्या रेणूचा सरासरी वेग [ध्वनीच्या वेगाकरता c = √ x RT खरे आहे, म्हणून, वायुरेणूचा वेग u = c √ ३ / x = c √ २ मिळतो.] मिळतो तो असा

अनुक्रमणिका

$$u = \sqrt{\frac{२\, k\, T_{केवल}}{m}} = \sqrt{३\, R\, T_{केवल}} \quad .... (८२)$$

या समीकरणाचे काही उपयोग आम्ही पुढे देत आहो.

/. बाष्पीभवन होत असताना आणि एका सूक्ष्म द्वारामधून बाहेर वहात असताना रेणूची उष्मीय गति
'यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे' प्रकरण १०, §१२ मधील विवेचन आम्ही पुढे चालू करू. बाष्पाच्या V1 आकारमानामध्ये (= घनफळामध्ये) प्रत्येकी m वस्तुमान असणारे n, रेणू असू देत. तेव्हा एका A या पृष्ठक्षेत्रामधून t या कालावधीत u वेग असणारे जवळ जवळ (सरासरीने)

$n = \frac{१}{६} \frac{n_1}{V_1}$ *Aut* इतके रेणू धावतात. बाष्पाची किंवा वायूची घनता $\varrho = \frac{n_1 m}{V_1}$ म्हणून

दाखविली तर या *n* रेणूचे एकत्रित वस्तुमान $m\, n$ हे $M = \frac{१}{६} \varrho\, Aut$ इतके होईल. त्याच्याकरता वायूचे अवस्थासमीकरण (३९) प्रमाणे दाब *p* असताना ϱ चे मूल्य $\varrho = p / R\, T_{केवल}$ येते. हे मूल्य समीकरण (८२) मध्ये घालून M /*At* हे गुणोत्तर ०·२९ $p / \sqrt{R\, T_{केवल}}$ असे मिळते. अधिक सूक्ष्म गणित केल्यास फक्त गुणक अंक बदलतो, आणि निसटून जाण्याचा वेग

$$\frac{M}{At} = \frac{०.४\, p}{\sqrt{RT_{केवल}}} \quad ..... (८३)$$

असा मिळतो.

(*M* = पृष्ठ *A* मधून t कालावधीत निसटणाऱ्या रेणूचे वस्तुमान)

निसटणाऱ्या बाष्प किंवा वायु राशीच्या M वस्तुमानाऐवजी त्यातील रेणूंची संख्या n किंवा त्याचे आकारमान V वापरता येईल. तसे केल्यास,

$$\frac{n}{At} = \frac{०.४\, p / N}{\sqrt{RT_{केवल}}} \quad ..... (८४), \text{ आणि } \quad \frac{V}{At}\ ०.४ \sqrt{RT_{केवल}} \quad ..... (८५)$$

(N = n/M = विशिष्ट रेणुसंख्या = ६·०२ X १०२६ / किलोमोल) मिळतात. बाष्पीभवनाचा वेग काढण्यासाठी पुष्कळदा समीकरण (८४) घेतात.

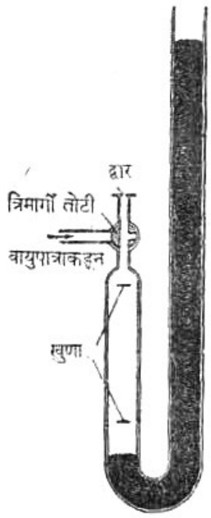
उदाहरण. तपमान २०°C = २९३°*K* असताना स्वतःच्या संपृक्तता दाब *p* ≅ १७·५ मि. मी. पारदस्तंभ = २·३२ X $१०^३$ कि. ग्रा./मी सेकंद^२ या खाली असणारे पाणी. पाण्याच्या बाबतीत १ किलोमोल = १८ कि. कि. ग्रा. म्हणून

R = ८·३१ X १०३ वॉट सेकंद / १८ कि. ग्रॉ. अंश = ४·६२ X १०२५ मी२/सेकंद२ अंश आणि

N = ६·०२ X १०२६ / १८ कि. ग्रा. ३.३४ X १०२५ / कि. ग्रा. हे मूल्य समी० (८४) मध्ये घालून बाष्पीभवनाचा वेग

$$\frac{n}{At} = \frac{०.४ X २·३२ / १०^{३} \text{ कि. ग्रा./ मी. सेकंद}^{२}\ ३.३४ X १०^{२५} / \text{कि. ग्रा.}}{\sqrt{\dfrac{४·६२ X १०^{२}\quad \text{मी}^{२}\ २९३ \text{ अंश}}{\text{सेकंद}^{२} X \text{ अंश}}}} \simeq \frac{१०^{२६}}{\text{मी.}^{२} \text{ सेकंद}}$$

खोलीतील नेहमीचे तपमान असताना पाण्याच्या १ चौरस मीटर पृष्ठामधून प्रतिसेकंदास सुमारे $१०^{२६}$ रेणू निसटतात; संपृक्त बाष्पामधून तितकीच संख्या परत आत येते. १ चौरस मीटर पृष्ठभागात शेजारी शेजारी फक्त सुमारे $१०^{१९}$ जल रेणूंना जागा मिळते (पहा आकृति ३९). म्हणून, सरासरीने सुमारे फक्त $१०^{-७}$ सेकंद पर्यंत एकेक सुटा रेणू पृष्ठ भागामध्ये राहू शकेल. (पहा Optikband §१०९).



आकृति ४९. आर. बुनसेन-प्रणीत रेणुभाराची तुलना. खालच्या खुणेपासून वरच्या खुणेपर्यंत चढण्यास डावीकडील पाऱ्यास किती वेळ लागतो तो मोजतात.

वायुस्थिरांक R = ८·३१ X १०३ वॉट सेकंद / (M) कि. ग्रा. अंश हा रेणुभार (M) च्या व्यस्त प्रमाणात आहे. म्हणून, (८५) समीकरणावरून सारख्याच दाबाखाली असणाऱ्या दोन निरनिराळ्या वायूंच्या सारख्याच आकारमानाच्या राशींना बाहेर निसटण्यास लागणाऱ्या कालावधींचे t1 आणि t2 चे गुणोत्तर

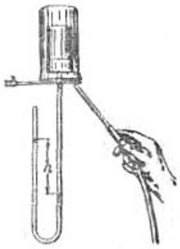
$$\frac{t1}{t2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \qquad \text{... (८६)}$$

मिळते.

या संबंधाच्या आधाराने वायूंच्या रेणुभारांची तुलना करता येते (*R.* वुन्सेन) आकृति ४९ मध्ये एक मान्य पसंत रचना दाखविली आहे. *p* दाबाखाली वायु एका पारदस्तंभाने बंदिस्त केलेला आहे. पात्राच्या वरच्या टोकाला एका पातळ पत्र्यामध्ये बारीक छिद्र आहे.

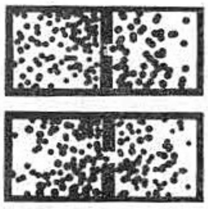
अनुक्रमणिका

प्रात्यक्षिक प्रयोगाकरता पूर्वीच्या प्रयोगातील बारिक छिद्राऐवजी चिनी मातीचे सच्छिद्र पात्र वापरतात. (आकृति ५०). खालच्या बाजूस पाण्याची दाबमापिका [दाबमापिका, manometer.] जोडलेली आहे. सच्छिद्र पात्रावर एक रुंद चोचपात्र उलटे ठेवलेले आहे. यामध्ये हायड्रोजन (किंवा दिव्यांकरता वापरतात तो वायु) आत सोडावा. लगेच सच्छिद्र पात्रातील दाबदर्शक उंची भरभर वाढत जाते. कारण हवेच्या रेणूंचे पात्राबाहेर सावकाश अभिसरण होते, त्याच्या जवळजवळ चौपट बहुसंख्येने H_2 रेणूंचे अभिसरण चिनीपात्रात होते. काही सेकंदांनी हायड्रोजन बंद करून चोचपात्र काढून टाकावे. त्यानंतर लगेच चिनी पात्रातील दाबवृद्धीचे रूपांतर दाब ऱ्हासात होते. त्यांच्याबदली आत येणाऱ्या हवेच्या रेणूंपेक्षा बंदिस्त H_2 – रेणूंचे बाहेर बहुसंख्येने अभिसरण होते.



आकृति ५०. मातीच्या सिलिंडरमधून अभिसरण

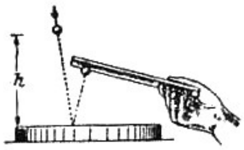
अभिसरण क्रियेच्या अत्यंत महत्त्वाच्या दृष्टीने काचेच्या पेटीतील पोलादी गोळ्यांच्या नमुन्यावर प्रयोग वाजवी होईल. आकृति ३६ (प्रकरण १०, यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे) मधील प्रमाणे रचना आकृति ५१ मध्ये दिसत आहे, पण मध्यभागी एका अरुंद द्वाराने दोन भाग केले आहेत. शिवाय कृत्रिम उष्णीय गति चालू राखण्यासाठी दोन्ही बाजूंस कंपायमान दट्ट्ये आहेत. दुर्दैवाने, फक्त एक तत्क्षणिक चित्रच छापता येते. या प्रात्यक्षिकाच्या हुबेहूब (जिवंत) उत्साही कार्याची सर्वस्वी फक्त एक अंधुक कल्पनाच त्यावरून येईल.



आकृति ५१. दोन वायूंच्या पोलादी गोळ्यांच्या प्रतिकृतींनी अभिसरणाचे प्रात्यक्षित. फोटोमध्ये वरच्या बाजूस सीमातट बंद : डावीकडे फक्त लहान, उजवीकडे फक्त मोठे रेणू. – खाली, सीमातट उघडा : अभिसरण चालू झाले आहे.

***II.* आकारमानाच्या बदलामुळे होणारा तपमानातील बदल.** प्रत्येक वायू संकोचाने तप्त होतो, प्रसरणाने थंड होतो. कारण : प्रसरणामध्ये रेणू मागे सरणाऱ्या तटापासून परावर्तित होतात आणि त्यामुळे त्यांचा वेग कमी होतो संकोचामध्ये पात्राचा तट पुढे येत असतो. त्यापासून परावर्तित होणाऱ्या रेणूंच्या वेगात वाढ होते. याचे एका सुट्या पोलादी गोलकरूप रेणूच्या बाबतीत चांगले निदर्शन करता येते. आकृति ५२ मध्ये एका काचेच्या पट्टीवर h उंचीवरून तो आघात करतो. स्वाग्रही परावर्तनानंतर तो पुन्हा वर उशी घेतो. हे चालू असताना एक दुसरी लहान काचेची पट्टी हाताने खाली आणावी. आता वर येणारा गोलक त्याच्या विरुद्ध येणाऱ्या पट्टीपासून परावर्तित होईल आणि वाढलेल्या वेगाने खाली धावेल. या खेळाची पुनरावृत्ति काही वेळ केल्यानंतर गोलक काचेच्या पट्टीपासून सुरवातीच्या h या उंचीच्या पलीकडे बराच वर उडेल.

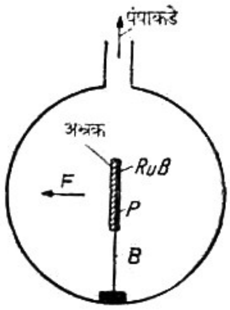
अनुक्रमणिका



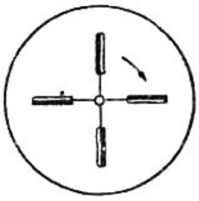
आकृति ५२. वायूच्या संकोचाने होणाऱ्या तपनाच्या स्पष्टीकरणार्थ नमुन्यातील प्रयोग. (हाराल्ड शुल्ट्स)

§२८. परावर्तनामध्ये वायूच्या रेणूचा प्रत्याघात, प्रारणमापकीय प्रेरक [प्रारणमापकीय प्रेरक, radiometric force]

आकृति ५३ मधील रेखाचित्रांत एक रिक्तताशील काचपात्र दाखविले आहे. त्यामध्ये कोणत्यातरी पदार्थाची उदा॰ अल्युमिनिअमची किंवा अभ्रकाची पट्टी *P* आहे. पट्टी पत्रकमानीला (*B*) जोडली आहे आणि तिचा प्रेरकमापक म्हणून उपयोग होतो.



आकृति ५३. "प्रारणमापक परिणामा" च्या आकलनासाठी योजनात्मक रचना. त्यामध्ये वायुरेणूला प्रत्याघाताची प्रचीति येते. मापनाकरता प्रेरक मापक म्हणून पात्याच्या कमानीऐवजी परिपीडनशील पातळ फीत वापरली पाहिजे.



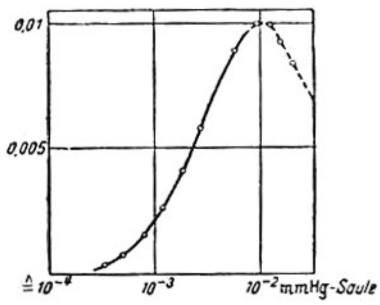
आकृति ५४. प्रारणचक्कीमधून समतल छेद. (डब्ल्यू. क्रूक्स १८७४)

अल्प वायुदाब असताना एका पट्टीच्या दोन पृष्ठभागांच्या तपमानात फरक उत्पन्न केला तर पट्टीवर तपमानाच्या उताराच्या दिशेने एक प्रेरक उत्पन्न होतो. या घटनेला प्रारणमापकीय परिणाम म्हणतात. हे काहीसे चुकीचे नाव या घटनेला पडण्याचे कारण तपमानातील फरक बहुधा या उपकरणावर प्रकाश पडण्यामुळे उत्पन्न झालेला असतो. प्रात्यक्षिकाकरता विशेषतः आकृति ५४ मधील प्रकाशचक्की किंवा प्रकाशचक्र उपयुक्त आहे. त्यात एका फुलीला जोडलेली एका बाजूस काजळ लावलेली अभ्रकाची चार पातळ पाती आहेत. फुली एका लहान कुसवाच्या आधाराने धारवेवर ठेवलेली असतो प्रकाश पडला की नेहमी ती बाणाच्या दिशेने गतिमान होते. त्याची फिरण्याची क्षिप्रत. प्रारणाच्या तीव्रतेप्रमाणे वाढत जाते.

अनुक्रमणिका

त्याचे तसे नाव असले तरी प्रारणमापकीय परिणामाला प्रारणाशी काहीही कर्तव्य नाही, प्रकाशाच्या सूक्ष्म प्रारणदाबाशी [प्रारणदाब, radiation pressure] त्याचा फारच थोडा संबंध आहे. प्रकाश उगमाच्या उलट दिशेला असलेल्या बाजूला काजळी लावलेले अभ्रकाचे एकच पाते वापरून तो सहज दाखविता येतो. तेव्हा प्रारणमापकीय प्रेरकाची दिशा प्रकाश उगमाकडे जाणारी असते. सर्व दिशांनी प्रारण पडत असतानासुद्धा प्रारणमापक फिरतो. पात्याच्या दोन पृष्ठभागांवर शोषणाची तीव्रता निरनिराळी असते हे ज्ञातच आहे. पात्याच्या दोन पृष्ठभागांवरील तपमानात त्यामुळे फरक उत्पन्न होतो, आणि त्यामुळे प्रारण मापकीय प्रेरक.

प्रारणमापकीय प्रेरक एका विशिष्ट तऱ्हेने वायुदाब p वर अवलंबून असतो. (आकृति ५५). लहान दाबांच्या क्षेत्रात प्रेरक दाबाच्या प्रमाणात असतो. या क्षेत्रात प्रारणमापकाच्या आयामांच्या मानाने वायुरेणूंचा मुक्तपथ मोठा असतो. रेणूंचा एकमेकांवर आघात होत नाही तर फक्त प्रारणमापकाच्या पात्यावरून आणि पात्राच्या कडांवरून ते परावर्तित होतात. जर काजळी लावलेल्या पृष्ठाचे तपमान काजळी न लावलेल्या पृष्ठापेक्षा अधिक असेल तर काजळी लावलेल्या पात्यापासून परावर्तित होणाऱ्या रेणूंचा वेग सरासरीने काजळी न लावलेल्या थंड पृष्ठापासून परावर्तित होणाऱ्या रेणूंच्या पेक्षा अधिक असेल म्हणून परिणामी प्रेरक F तपमानाच्या उताराच्या दिशेने असतो. प्रेरक, पात्यावर होणाऱ्या आघातांच्या क्षिप्रतेच्या प्रमाणात असतो आणि म्हणून तो दाबाच्या प्रमाणात असतो.



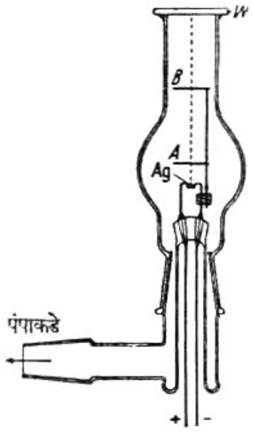
आकृति ५५. लहान दाबाच्या प्रदेशात वायुदाबावर प्रारण मापक प्रेरकाचे अवलंबन. पात्याच्या दोन पृष्ठांच्या तपमानामध्ये फरक असतो. (डब्ल्यू. वेस्टफालचें मापन).

अधिक दाबाच्या क्षेत्रात वायुरेणूंचे मुक्तपथ प्रारणमापकाच्या आयामांच्या मानाने मोठे नसतात, तेव्हा एक नवीनच घटना उपस्थित होते. प्रेरक F दाब वाढेल त्याप्रमाणे कमी होत जातो (तुटक रेषेने आकृति ५५ मध्ये दाखविलेला वक्राचा भाग). तपशिलात शिरल्यास विस्तार होईल. सूक्ष्म तरंगणाऱ्या कणावरील किंवा सूक्ष्म धाग्यांवरील प्रारणमापकीय परिणाम काही अंशी फार विचित्र असतात. उदाहरणार्थ, चित्र दीपाच्या संकलक भिंगाच्या [संकलक भिंग, Condenser lens.] केंद्रस्थानी कोळशाचे तरंगणारे बारिक कण तासच्या तास सूक्ष्म सर्पिल मलसूत्रकार मार्गाने फिरत असतात आणि ते वाटोळ्या कड्यामध्ये अखंड राहातात (Photophoresis).

§२९ वेगाची वाटणी आणि वायुरेणूंचा सरासरी मुक्तपथ. आतापर्यंत प्रायोगिकरीत्या वायुरेणूंचा वेग मोजण्याच्या दोन पद्धती विदित झाल्या आहेत (§१८ आणि यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे प्र. १० §१२). दोन्ही पद्धती गतिभाराच्या अक्षय्यतेच्या सिद्धान्ताच्या उपयोजनांवर अवलंबून आहेत आणि फक्त सरासरीचे मूल्य मिळते. तरीसुद्धा या सरासरी मूल्याच्या आसपास वेगांची वाटणी कशी होते त्याचे प्रयोगाने आकलन होते. त्याकरता "रेणुशलाका" वापरतात. आकृति ५६ मध्ये, विजेने तप्त केलेल्या मॉलिब्डेनमच्या कुंडामध्ये [कुंड, furnace, bath] लहानशा चांदीच्या तुकड्याची वाफ होते. अतिरिक्त काचेच्या

अनुक्रमणिका

पात्रामध्ये *A* आणि *B* दोन छिद्रे आहेत. त्यांनी सर्व दिशांनी धावणाऱ्या बाष्परेणूमधून स्पष्ट सीमा असलेल्या शलाकेचे संरक्षण होते. ही शलाका *W* या थंड असलेल्या भिंतीवर पडते. तेथे रेणूंचा एक अगदी स्पष्ट मर्यादा असलेला ठिपका तयार होतो. त्याची आकृती रेषात्मक किरणमार्गाला सदृश अशी दिसते. *B* या छिद्राच्या वरच्या बाजूस पात्राच्या भिंतीचा बाकीचा भाग निक्षेपरहित [निक्षेप, precipitate] असतो. वेगाच्या मापनाकरता ही सर्व रचना एका जलद परिवलन करणाऱ्या फिरत्या चक्रावर ठेवतात. म्हणजे पूर्वी पिस्तुलाच्या गोळाचा वेग मोजण्यात जे संबंध प्रस्थापित झाले अगदी तेच येथे मिळतात. (पहा प्र. ८ §३ – उदा॰ ४, पाने २०३–२०४ यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे.) कोरिओली प्रेरकांमुळे रेणू (मार्गापासून) बाजूला विचलित होतात आणि विचलनाच्या मानावरून त्यांचा वेग मिळतो. ($s = d \times \omega / u$, s = विचलन, *d* = लक्ष्याचे अंतर, ω = चक्राचा परिवेग, *u* = रेणूंचा वेग.)



आकृति ५६. रेणूशलाकांची निर्मिती

आकृति ५७ मध्ये दोन उदाहरणांकरता दाखविल्याप्रमाणेच विस्तृत प्रदेशात, वेगांच्या वाटणीसंबंधीचे या मिळालेल्या मापनाचे निष्कर्ष निघतात.

एका मूल्यासाठी वेगांच्या वाटणीचे निदर्शन मॅक्सवेलने सिद्ध केलेल्या "वाटणीच्या नियमा"न्वये [वाटणीचा नियम (वंटनाचा नियम), law of distribution] करता येते. ज्यांचा वेग u (u + du) dn / n त्यावरून मिळतो. मॅक्सवेलचा वंटन नियम पुढीलप्रमाणे :

$$\frac{dn}{n} = \frac{४ u^२}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{२k T_{केवल}} \right)^{३/२} e^{\frac{-१/२ \, mu^२}{k T_{केवल}}} du \quad \text{... (८९)}$$

समीकरणाच्या सूक्ष्म विवरणाने असे दिसते : आकृती ५७ मधील वक्राचे कमाल मूल्य **बहुतांशी** आढळणाऱ्या किंवा **संभाव्यतम वेगाला** सदृश असते.

$$U_{संभाव्य} = \sqrt{२k T_{केवल} / m} = \sqrt{२ R T_{केवल}} \quad \text{(९०) ...}$$

सर्व वेगांचे गणितमध्य (योग मध्यममान) म्हणून **सरासरी वेग**

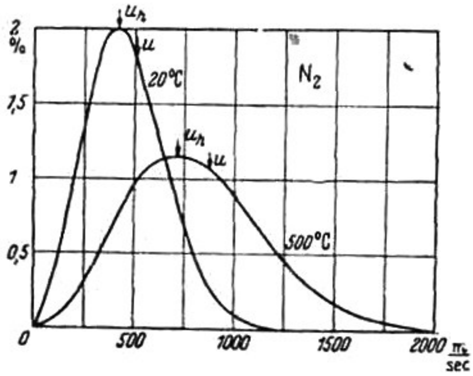
$$u_{मध्य} = \frac{२}{\sqrt{\pi}} u_{संभाव्य} = १·१३\, u_{संभाव्य} \qquad .... (९१)$$

मिळतो. तो संभाव्य वेगापेक्षा काहीसा मोठा आहे.

आरंभीच मुळात आम्ही वेगाच्या एका सरासरीचा u चा उल्लेख केलेला आहे; त्याची व्याख्या पुढील समीकरणाने होते.

$$u = \sqrt{३k\, T_{केवल} / m} = \sqrt{३ R T_{केवल}} \qquad .....(८२)$$ पा. ७५

म्हणून वेगाचे हे मध्यममान किंवा ही सरासरी संभाव्यवेगाच्या uसं च्या



आकृति ५७. वायुरेणूंच्या वेगांच्या वांटणीचे स्पष्टीकरण. (नायट्रोजन रेणुभार M = २८);

$m = \frac{१}{n} = \frac{२८ \text{ कि. ग्रा.}}{६·०२ \times १०^{२६}} = ४·६५ \times १०^{-२६}$ कि. ग्रा.

$k = १·३८ \times १०^{-२३}$ वॉटसेकंद / अंश; १ वॉट सेकंद = १० न्यूटन मीटर

= १ कि. ग्रा. मी^{२} / सेकंद^{२}; म्हणून $T_{केवल} = २९३°$ करतां

u_n = ४१० मी. / सेकंद आणि “मध्य” वेग

१·२२ u_n = ५०९ मी. / सेकंद. हा u या बाणाने दाखविला आहे.

$\sqrt{\frac{३}{२}}$ १·२२ पटीने मोठी आहे. म्हणून संभाव्यवेग, गणितमध्याच्या $u_{म}$ च्या $\frac{१·२२}{१·१३}$ = १·०८ पटीने मोठी आहे. म्हणून संभाव्य वेग, गणितमध्य वेग आणि सरासरीचा वेग (वर्ग सरासरीचे वर्गमूळ) यामधील भेद व्यवहारात महत्वाचे नाहीत.

आता वायूची रेणवीय कल्पना जवळ जवळ संपूर्ण झाली आहे. आता फक्त मुक्त [मुक्त पथ, free path.] पथाच्या कल्पनेची गरज आहे. तेव्हा, एका रेणूच्या दुसऱ्या वायुरेणूंशी होणाऱ्या क्रमागत दोन आघातांमधील मार्गाच्या लांबीला – पंथखंडाला – हे नाव दिलेले आहे. याच्या मोजण्याच्या रीती आम्हाला § ४६ मध्ये कळतील. एका उदाहरणाचा उल्लेख करावयाचा तर प्रमाण परिस्थितीमध्ये (*P, V, T*) नायट्रोजनचा मुक्त पथ $\lambda \simeq ६ \times १०^{-८}$ मीटर असतो.

§३०. रेणवीय कल्पनेप्रमाणे विशिष्ट उष्णता. समविभाज [समविभाजन, equipartition.] **नाचे तत्त्व.**

अनुक्रमणिका

एकाणवीय आणि द्वि-आणवीय आदर्श मोजलेल्या विशिष्ट उष्णता (कोष्टक ३ पा. २९) पुढील रीतीने एकत्र मांडता येतात.

कोष्टक ५

रेणूचा प्रकार	उदाहरण	विशिष्ट उष्णता C_p दाब	C_v आकारमान स्थिर असताना	$\alpha = C_p / C_v$
एकाणवीय	{ पारद बाष्प रासनिकक्रियापासून अलिप्त वायू }	$\frac{५}{२} R$	$\frac{३}{२} R$	१·६७
द्वि-आणवीय	{ H_2, O_2, N_2, CO, HCL }	$\frac{७}{२} R$	$\frac{५}{२} R$	१·४०

किलोमोल वस्तुमानएकक वापरले असता

$$R = ८·३२ \times १०^{३} \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} = १·९८ \frac{\text{किलोकॅलरी}}{\text{किलोमोल} \times \text{अंश}} \qquad (४०) \text{ पा. } ३२$$

विशिष्ट उष्णता व वायुस्थिरांक R यामधील या संबंधाचा अर्थ पुढील प्रमाणे लावावयाचा आहे : आम्ही दोन विशिष्ट उष्णतांच्या व्याख्यासमीकरणांकडे लक्ष वेधतो.
ती म्हणजे

$$Cv. = \frac{१}{M} \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right) , \qquad .... (४५) \text{ पा. } ३८$$

$$C_p = \frac{१}{M} \left(\frac{\partial J}{\partial t} \right) = C_v + R \qquad .... (४६) \text{ पा. } ३८$$

आदर्श **एकाणवीय वायूकरतां,** इतस्ततः होणाऱ्या गतीवर अवलंबून असणारा अंतर् ऊर्जा U चा भाग मुख्यतः सर्वस्वी रेणूच्या सरळ रेषेतील गतिजन्य ऊर्जेचा, म्हणजे थोडक्यात त्याच्या स्थानांतरीय गतिऊर्जेचा असतो. एका सुट्या रेणूचा वाटा

$$W_{\text{गति}} = \frac{३}{२} k \quad T_{\text{केवल}} = m \frac{३}{२} RT_{\text{केवल}} \qquad .... (८१) \text{ पा. } ७४$$

इतका असतो. वस्तुमान $M = n\, m$ असणाऱ्या वायुराशीचा भाग

$$U = n\, W_{\text{गति}} = M \frac{३}{२} RT_{\text{केवल}} \qquad .... (९२)$$

अनुक्रमणिका

इतका मिळतो. त्यावरून समीकरण (४५) आणि (४६) प्रमाणे

$$C_v = \frac{३}{२} R; C_p = \frac{५}{२} R; \frac{C_p}{C_v} = १{\cdot}६७.$$

तीन "गतिस्वातंत्र्य [गतिस्वातंत्र्यमात्रा, degrees of freedom] मात्रा" एकाणवीय रेणूच्या स्वाधीन असतात. म्हणजे सरळ रेषात्मक (स्थानांतर गती) मार्गावरील वेगाचे साधारणपणे अवकाशांतील प्रत्येक दिशेला अनुसरून तीन घटक असतात. म्हणून **या तीन गतिस्वातंत्र्य मात्रांपैकी प्रत्येकाकरतां** एका सुट्या रेणूच्या गतिजन्य ऊर्जेचा वाटा

$$W\,गति = \frac{१}{२} k \quad T_{केवल} \qquad \text{..... (९३)}$$

(k = Rm = बोल्ट्समन स्थिरांक = १·३८ X १०—२३ वॉटसेकंद / अंश;
$m = N^{-१}$ = १ किलोमोल / ६ X $१०^{२६}$)

इतका उपस्थित होतो आणि $M = n\, m$ वस्तुमानाच्या वायुराशीचा गतिऊर्जेचा भाग

$$W_{गति}\, M = n\, W_{गति} = M \frac{१}{२} R \quad T_{केवल} \qquad \text{..... (९४)}$$

($R = k / m$ = ८·३१ X $१०^{३}$ वॉट सेकंद / किलोमोल X अंश).

द्वि-आणवीय रेणूची रचना डंबेलच्या आकाराची असते. तो एकमेकांस आणि डंबेलच्या अक्षाला प्रलंब असणाऱ्या दोन दिशांभोवती वलन करू शकतो (पहा Optik band §२०३) [लांबीच्या अक्षाभोवतीच्या परिवलनाचा विचार करावयास नको, एतद् निरूढिपरिबल [निरूढि परिबल, moment of inertia] लहान असते]. त्यामुळे दोन आणखी गतिस्वातंत्र्य मात्रा उपस्थित होतात. या दोन नव्या गतिस्वातंत्र्य मात्राकरता जुन्याइतकेच मूल्य विचारात घ्यायला हवे. याला सांख्यिकीय समविभाजनाचे तत्त्व असे म्हणतात. म्हणून एकूण द्वि-आणवीय वायूच्या पाच गतिस्वातंत्र्यमात्रा होतात. यांच्यामुळे M वस्तुमानाच्या वायुराशीचा T केवल तपमान असता अंतर् ऊर्जेचा गतिजन्य भाग

$$U = M \frac{५}{२} R \quad T_{केवल} \qquad \text{.... .... (९५)}$$

इतका मिळतो. म्हणून समीकरण (४५) आणि (४६) प्रमाणे

$$C_v = \frac{५}{२} R\,; C_p = \frac{७}{२} R; \frac{C_p}{C_v} = १{\cdot}४०$$

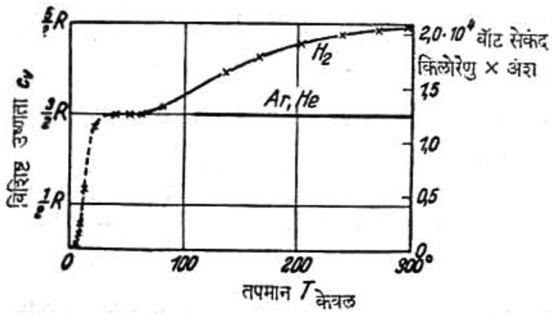
त्रि-आणि बहुवाणवीय रेणूंच्या परिवलनाच्या तीन गतिस्वातंत्र्य मात्रा असतात. तीन स्थानांतरीय गतिस्वातंत्र्यामात्रा धरून याप्रमाणे

$$C_v = \frac{३ + ३}{२} \cdot R = ३\ R\ ;\ C_p = ४\ R\ ;\ \frac{C_p}{C_v} = १\cdot३३$$

असे मिळते.

पुष्कळ अणूंनी घडलेल्या घनपदार्थांमध्ये (उदा. धातूंमध्ये) रेणूंना स्थिर असे समतोलाचे विश्रांति-स्थान [विश्रांतिस्थान, positiin of rest] असते. ते ठासून भरलेले असतात. तेव्हा पुरःसरगती बंद पडते. त्याच्या ऐवजी स्वस्थानांभोवती रेणूंचे स्पंदन चालू रहाते. या स्पंदनांच्या गति-ऊर्जेसाठी तीन गति स्वातंत्र्यमात्रा लागू पडतात. फक्त त्यांच्यामुळे C_p = R ३/२ मिळेल. पण उष्णीय वेग मिळवण्यासाठी स्फटिकाला (रवकाला) त्याच मानाची स्थिति-स्पंदन ऊर्जाही पुरविली गेली पाहिजे (जो पर्यंत स्पंदने लहान परमप्रसराची आहेत तो पर्यंत रेखीय प्रेरकाचा नियम स्थूलमानाने लागू पडतो. पहा प्र. ४ § २ पा. ८६-८७ “यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र यांची मूलतत्त्वे”). या दोन प्रकारांमुळे C_p = ३/२ R + ३/२ R = 3 R मिळते. पुष्कळ आणवीय रचनेच्या स्फटिकांच्या बाबतींत मिळणाऱ्या C_p = ३ R या सीमामूल्याचे अशा प्रकारे स्पष्टीकरण होते (**ड्यूलाँ** आणि **पती**चा नियम, पहा आकृति १९).

या निष्कर्षामुळे समविभाजनतत्त्वाला आवश्यक तो प्रायोगिक आधार सापडतो. पण सर्व प्रकारच्या परिस्थितीमध्ये उच्च तपमानाच्या क्षेत्रामध्ये चालण्याजोगे असे ते एक काल्पनिक सीमा-उदाहरण समजले पाहिजे. आकृति ५८ मध्ये निर्दिष्ट केलेल्या मापनांमध्ये हे दिसत आहे. निरनिराळे तपमान असताना द्वि-आणवीय वायूच्या (H_2) विशिष्ट उष्णतांसंबंधी ती आहेत. उच्च तपमानाला विशिष्ट उष्णता C_v चे मूल्य ≃ ५/२ R आहे; पण नीच तपमानाच्या बाबतीत ते कमी कमी होत जाते आणि अखेरीस ते ३/२ मूल्याप्रत म्हणजे एकाणवीय वायूसाठी असणाऱ्या मूल्यापर्यंत पोचते. विवरण :— तपमान कमी कमी होत असता परिवलन हळू हळू थांबते. फक्त एकाणवीय रेणूप्रमाणे स्थानांतर गति शिल्लक रहाते. “प्रतिष्ठित [प्रतिष्ठित विज्ञान, Classical physics (mechanics)] विज्ञाना” च्या पद्धतीने या अवस्थेपर्यंत जाता येत नाही. याकरता प्लांकने संशोधिलेल्या मूलभूत नैसर्गिक स्थिरांक h = ६·६२ X १०$^{-३४}$ वॉट X सेकंद^{२} याची मदत घेतली पाहिजे. बह्वाणवीय रेणूंच्या परिवलनाकरता या स्थिरांकाच्या महत्त्वाचे प्रतिपादन Oplik band §२०२ मध्ये संपूर्णपणे तपशीलवार आढळेल.



आकृति ५८. हायड्रोजनच्या विशिष्ट उष्णतेचे तपमानावरील अवलंबन. R = वायुस्थिरांक, समकरण (३६).

तुलनेसाठी दोन एकाणवीय वायूंवरील निरीक्षणे आत अधिक घातली आहेत. तुटक रेषेच्या प्रदेशात H_2 द्रव आणि घनरूप असतो. (कोट्यक्षरावरील उजवीकडचे एकेक वॉटसेकंद / किलारेणु x अंश आहे.)

(पहा आकृति १९)

§§२७ ते ३० मधील महत्त्वाच्या मजकुराचा सारांश येणेप्रमाणे : अवस्थाराशी तपमान आणि अंतर ऊर्जेचा एक आवश्यक भाग यांचा उघड व स्पष्टपणे अर्थ लावण्याची शक्यता आदर्श वायूंनी निर्माण केली आहे. रेणूंच्या इतस्ततः होणाऱ्या गतीचा परिणाम म्हणून प्रत्यक्ष मोजता येणाऱ्या तपमान आणि दाब या अवस्थाराशी उत्पन्न होतात (§ २७). व्यक्तींच्या (रेणूंच्या) अवाढव्य संख्येचे सांख्यिकीय मध्यममान म्हणून त्या उपस्थित होतात. एका सुट्या रेणूकरता फक्त सांख्यिकीय विधान करता येईल. समविभाजनाच्या नियमाप्रमाणे असे म्हणता येईल :

सांख्यिकीय दृष्ट्या सरासरीने T केवल तपमान असता, आपल्या प्रत्येक गतिस्वातंत्र्य मात्रेकरता प्रत्येक रेणू अंतर ऊर्जेला U ला

$$W_{\text{गती}} = {}^{1}/_{2}\, k \quad T_{\text{केवल}} \qquad \text{.....(९६)}$$

इतका भाग (स्वतःचा वाटा) देतो.

आतापर्यंत, विशिष्ट रेणुसंख्या *N* च्या साहाय्याने म्हणजे रेणुसंख्या / वस्तुमान या भागाकारावरून आम्ही **बोल्ट्स्मन स्थिरांक** काढला आहे. म्हणून *N* आधीच ज्ञात म्हणून धरला पाहिजे आणि तसा तो विद्युत–निरीक्षणांवरून मिळतो (Elektrik Band §§१४० आणि १६९). ही परिस्थिती समाधानकारक नाही. म्हणून आम्हांस आधीच आता मिळण्याजोग्या उपकरणाच्या साहाय्याने §३२ मध्ये प्रायोगिक रीत्या तो निश्चित केला जाईल. पुढचे कलम या कामाच्या पूर्वतयारीसाठी उपयोगी पडेल.

§३१. तर्षण [तर्षण, osmosis] आणि तर्षण – दाब

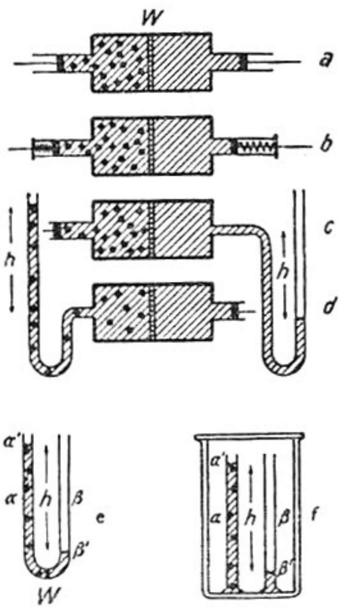
मूलतः तर्षणाचा अर्थ अलग ठेवणाऱ्या सच्छिद्र पटलामधून होणारे अभिसरण [अभिसरण, diffusion] असा होतोपटलामधून एकमेकांत भराभर अभिसरण होते असे दोन पदार्थ एका पटलाने वेगळे . दोन वायूंच्या बाबतीत हा .म्हणून तात्कालिक दाबामध्ये फरक उत्पन्न होतो ,केलेले असतात आकृ) प्रयोग चांगला परिचित आहेति ५०दोन द्रवांच्या बाबतीत सुद्धा एतद्सदृश प्रयोग शक्य .(उदाहरण .आहे: सूकरचर्मपटलाने बंद केलेले अल्कोहॉलने भरलेले काचेचे भांडे स्वच्छ पाण्यात बुडवावे) पटल बाहेरच्या दिशेने फुगते .I. A. Nollet १७४८ शिवाय या बाबतीत दाबातील फरक .(फक्त तात्पुरता राहू शकतो .द्राव [द्राव, solution] आणि द्रावण [द्रावण ,solutent] द्रव्य यांमध्ये सुद्धा तर्षणाची घटना दिसते .या बाबतीत एक सीमान्त उदाहरण अनुभवता येते; पटल अर्धपार्य [अर्धपार्य, semipermeable] करता येते म्हणजे विद्रावकाकरता [विद्रावक, solvent] पार्य आणि विद्रुताकरता [विद्रुत (= द्रावित द्रव्य), solute] (द्रावितद्रव्याकरता) अपार्य. या बाबतीत द्राव [द्राव, solution] आणि विद्रावक यांच्यामध्ये एक चिरस्थायी दाब-फरक उत्पन्न होईपर्यंत अभिसरण [अभिसरण, diffusion] चालू रहाते. **तर्षण शब्दाचा अर्थ आता या घटनेपुरता मर्यदित झाला आहे.**

अनुक्रमणिका

आकृति ५९. तर्षणदाबामुळे द्रावाच्या फुगवट्याचे निदर्शन. पृष्ठाच्याखाली लोंबणारा बुडबुडा चित्रात फिकट प्रकाशित दिसतो. खाली उतरणाऱ्या तंतूच्या खालच्या टोकाला भ्रमि (आवर्त) दिसत आहे.

आकृति ६०. तर्षणदाबामुळे झाडासारखे आकार उत्पन्न होतात.

अर्धपार्य पटले **जिवंत** पेशिकावरणांच्या [पेशिकावरण, cell-wall] विविध प्रकारात संपूर्णतः आढळून येतात. १८६७ मध्ये मॉरिट्स ट्राउब यांनी कॉपर-फेरोसायनाइडपासून केलेले पटल कृत्रिमरीत्या तयार केलेली सर्वोत्कृष्ट वस्तू होय. त्याची कृती सोपी आहे : उदाहरणार्थ – एका पिवळ्या पोटॅशियम्-फेरोसायनाइडच्या विरल [विरल (=असंहत), weak] द्रावपृष्ठावर कॉपरफेरोसायनाइडच्या तीव्र [तीव्र (=संहत, निविष्ट), concentrated, strong] द्रावाचा एक थेंब टाकावा. लगेच पृष्ठभागावर तरंगणारा कॉपरफेरोसायनाइडचा पटलयुक्त बुडबुडा तयार होतो. **पाण्याच्या अंतःप्रवेशाने तो भराभर फुगत जातो,** त्याच्या द्रावामध्ये पाणी कमी होत जाते आणि परिणामी त्याच्या वाढलेल्या विशिष्ट घनतेमुळे दृश्य रेषेच्या रूपाने द्राव तळाकडे खाली उतरतो (छायाचित्र आकृती ५९).



अनुक्रमणिका

आकृति ६१. तर्षण दाबामुळे द्रावामध्ये फुगवटी येते त्याचे निदर्शन.

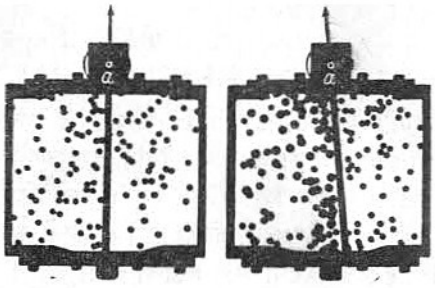
योग्य अशा रचनेच्या साहाय्याने अभिमत दिशेने फुगवट्याचा विस्तार होतो. उदारणार्थ, पोटॅशियम् फेरोसायनाइडच्या द्रावाने (१ लीटर पाण्यात ३० ग्राम $K_{४}\ Fe(CN)_{६}$. ३H_2O) भरलेल्या भांड्याच्या तळावर फेरोक्लोराइडचे ($Fe\ Cl_2$) काही लहान रवक टाकावे : अर्ध्या तासाभरात वरच्या पृष्ठभागापर्यंत झाडासारखे आकार वाढत जातात (आकृति ६०)

अशा प्रकारचा प्रयोग व त्याचा मानविशिष्ट [मानविशिष्ट, quantitative] अर्थ यांचे आकृती ६१ च्या साहाय्याने सारांशाने वर्णन करता येते. आकृतीत एका अर्धपार्य पटलाने दुभागलेले एका पात्राचे दोन भाग दिसत आहेत. दोन्ही अवच्छेद *A* असलेल्या दट्ट्याने बंद केलेले आहेत. दोन्ही भागांमध्ये द्रावक द्रव्य (रेषांनी दाखविलेले) आहे, उदा. पाणी. आणि शिवाय डावीकडील पात्रात विरघळलेले रेणू (काळे ठिपके) आहेत. अशा तऱ्हेच्या व्यूहामध्ये समतोल रहात नाही. दोन्ही दृश्ये डावीकडे सरकतात. डावीकडचा बाहेर **ढकलला** जातो व उजवीकडचा आत **ओढला** जातो.

विवरण : **गुणविशिष्ट दृष्ट्या विरघळलेल्या रेणूंचें वर्तन**-त्यांची हालचाल **एकाद्या वायूप्रमाणे असते;** त्यांच्या उष्मीय गतीमुळे दाब उत्पन्न होतो. याला "तर्षण दाब" [तर्षणदाब, osmotic pressure] ^{p}तर्षण म्हणतात. हा तर्षण-दाब डावीकडील दट्ट्या बाहेर ढकलतो आणि त्यामुळे द्राव फुगतो. जेव्हा उजव्या बाजूच्या पात्रांतील पाणी पाठोपाठ वाहू शकेल आणि उजवीकडील दट्ट्या आत ओढला जाईल तेव्हाच मात्र तर्षणदाबाने हा फुगवटा उत्पन्न होण्याची शक्यता असते.

तर्षणदाब *p*तर्षण दोन प्रकारानी मोजता येतो (आकृती भाग *b*) : डाव्या दट्ट्यावर एखाद्या कमानीचा दाब असेल किंवा उजव्या दट्ट्यावरील कमान ताणली जाईल. दोन्ही बाबतींत डाव्या दट्ट्याची गती रोधणारा प्रेरक *F* उत्पन्न होतो [पाण्याचे ताणसामर्थ्य बरेच असते (§१० प्र. १० पा. २७९ पोलकृत यं. आणि ध्व.) आणि म्हणून दोन्ही दट्टे फक्त एखाद्या बळकट दांड्याने सांधले असल्याप्रमाणे समजण्यास हरकत नाही. (§२६ ही पहा.)] कमान पुरेशी विकृत झाली (ताण किंवा संकोच) की द्रावाचा फुगवटा थांबतो. $F/A = p$तर्षण या सूत्राने *F* प्राप्त होईल आणि समतोल उत्पन्न होईल.

एखादी कमान जोडल्यामुळे दोन्हीपैकी प्रत्येक दट्ट्याचे दाबमापकामध्ये [दाबमापक, pressure gauge] रूपांतर होते. अजूनही दाबमापकाच सगळ्यात साधा प्रकार म्हणजे द्रवयुक्त दाबमापक होय. यामध्ये दट्ट्याऐवजी द्रवाचा मोकळा पृष्ठभाग आणि कमानीच्या प्रेरकाऐवजी द्रवस्तंभ वापरला जातो. पसंतीप्रमाणे आकृति-खंड *c* आणि *d* मध्ये रेखाटलेल्या कोणत्याही रचनेचा उपयोग करावा. दोन्हीमध्ये सूक्ष्मदाबमापकाच्या शेवटी मिळणाऱ्या *h* या उंचीने म्हणजे पातळीतील फरकाने तर्षणदाब किती आहे ते मिळते.



आकृति ६२ आ. ६३. तर्षणदाब – निर्मितीचा नमुन्यावरील प्रयोग. छायाचित्र. α या अक्षाच्या दोन्ही बाजूंस सर्पिल कमानीचे कमाल चलन दिसते. अर्धपार्य विभाजक पटलाचे एका न दिसणाऱ्या घर्षणीने दमन होते.

आकृति–विभाग c आणि d मध्ये रेखाटलेल्या रचना एकत्र केल्या आणि सूक्ष्मदाबमापकाच्या नलिकाम्हणून सारख्याच अवच्छेदाची पात्रे घेतली म्हणजे तळाशी असलेल्या अर्धपार्य पटलाने W ने विभागलेली अशी साधी U – नलिका प्राप्त होईल. डावीकडील विद्राव वर चढतो आणि उजवीकडील पाणी खाली जाते (आकृतिविभाग e).

विशेष महत्त्वाच्या अशा कित्येक उदाहरणांत अर्धपार्य पडदाच स्वतः गतिशील असतो. एका नमुन्यावरील प्रयोगाने यांचे सहज प्रात्यक्षिक करता येते (आकृती ६२, ६३). पाण्याच्या रेणूच्या प्रातिनिधिक लहान पोलादी गोळ्या होत. मोठ्या गोळ्या विद्रावित द्रव्याच्या रेणूच्या प्रातिनिधिक आहेत. बाहेरील पृष्ठे दोलायमान पडदे आहेत. त्यांनी प्रतिकांतील रेणूंची इतस्ततः उष्मीय गती उत्पन्न होते. दोन भागामधील विभाजक पडद्याला चाळणीसारखी छिद्रे पाडली आहेत आणि त्यांतून नमुन्यातील लहान रेणू जाऊ शकतात. एका सर्पिल कमानीमुळे या अर्धपार्य विभाजक पटलाला मध्यभागी समतोल स्थिरस्थिती प्राप्त होते. फक्त लहान रेणूच अस्तित्वात असतील तर विभाजक पटल मध्यस्थितीच्या ठिकाणी स्थिर राहील (आकृती ६२). डाव्या भागात मोठे रेणू वाढले तर त्यांच्या "तर्षणदाबाने" विभाजक पटल उजवीकडे दाबले जाईल (आ. ६३). डावीकडील भाग मोठ्या रेणूंच्या दाबामुळे फुगतो. दोन्ही आकृतींत सुरुवातीला लहान रेणूंची कशीही वाटणी असली तरी (उदा॰ सर्वच्या सर्व डावीकडे किंवा उजवीकडे) नेहमी तीच समतोल स्थिती (आ॰ ६२, ६३) पुन्हा प्राप्त होते.

ह्या प्रतिकावरील प्रयोगाने उदाहरणार्थ तांबड्या रक्त पेशींचे पाण्यामधील वर्तनाचे स्पष्टीकरण होते. स्वाग्रही अर्धपार्य आवरणाच्या ताणण्याचा परिणाम म्हणजे त्यांचे फुगणे; शेवटी आवरण पटल फाटते. याचा प्रतिबंध करण्यासाठी पुष्कळ रक्तस्राव झाल्यावर कधीही नीला रक्तवाहिनीमध्ये शुद्ध पाणी घालता कामा नये. तर एकादा द्राव मात्र घातला पाहिजे : या द्रावाचा तर्षणदाब रक्तपेशीच्या अंतर्भागात असणाऱ्या दाबापेक्षा वरचढ असला पाहिजे. ($p_{\text{तर्षण}}$ = ७ वातावरणे; हा दाब लवणद्राव आयन-घनता c = २·०१६ किलोरेणू/मीटर³ च्या दाबाशी जुळता आहे.)

सर्व तर्षण घटनांमधील महत्त्वाची आणि आवश्यक गोष्ट म्हणजे द्रावाचे प्रसरण किंवा फुगवटा. जेव्हा विद्रावित रेणू द्रावणांतून बाहेर पडू शकत नाहीत, पण द्रावक द्रव्य द्रावामध्ये प्रवेश करू शकते तेव्हा हे नेहमीच घडते. ही परिस्थिती दृश्य अर्धपार्य पडद्याशिवायही प्राप्त होऊ शकते. अतिरिक्त [अतिरिक्त पोकळी, Vacuum] (निर्वात) पोकळीसुद्धा अर्धपार्य पटल (!) म्हणून वापरता येते. उदाहरणार्थ समतपमानीय ऊर्ध्वपातनाच्या [समतपमानीय ऊर्ध्वपातन, isothermal distillation] बाबतीत हे घडते.

अनुक्रमणिका

आकृति ६१ f मध्ये आपणास एक निर्वात रिक्त पात्र दिसत आहे आणि त्यामध्ये दोन दंडगोलाकार भांडी आहेत. डाव्यामध्ये द्राव (उदा० पाण्यामध्ये $LiCl$ चा द्राव) आहे, उजव्यात द्रावक (उदा. पाणी). सुरुवातीला जेव्हा दोन्ही सिलिंडर सारख्याच उंचीपर्यंत भरले होते, तेव्हा पृष्ठभाग-पातळ्या α आणि β या ठिकाणी होत्या. एका दिवसाच्या अवधीमध्ये द्राव फुगतो आणि पृष्ठभागांच्या पातळ्यांमध्ये फरक पडतो (निर्विवाद प्रात्यक्षिक !); ह्या फरकाचे अंतिम स्थिर मूल्य h असेल म्हणजे h या द्रव्यस्तंभाचे वजन तर्षणदाब $p_{\text{तर्षण}}$ इतका दाब उत्पन्न करते, म्हणून

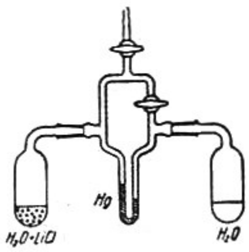
$$p_{\text{तर्षण}} = h \varrho L g$$

$(\varrho L =$ द्रावाची घनता, $g =$ मुक्त पतनाचा प्रवेग$)$

विवरण : दोन्ही पृष्ठभागांवर संपृक्तबाष्प आहे. त्यामध्ये दोन्ही बाजूंस फक्त द्रावक द्रव्याचे रेणू आहेत, पण द्रावावरील संपृक्ततेचा दाब pL शुद्ध द्रावकावरील संपृक्ततेच्या दाबापेक्षा p_o पेक्षा कमी असतो (आकृति ६४ मधील प्रात्यक्षिक). यामुळे आकृति ६४ ff मध्ये पृष्ठभाग α मधून अधिक जलरेणू निष्क्रान्त होतात-बाष्परूपाने अदृश्य होतात; म्हणजे β वरून α कडे पाण्याचे ऊर्ध्वपतन होते.

या क्रियेचा शेवट कधी होतो

उत्तर : निरीक्षण—तपमानाला सदृश पाण्याच्या बाष्पाच्या संपृक्ततेचा दाब p_o हा पाण्याच्या दाबाबरोबर असतो. उंचीप्रमाणे बदलणाऱ्या वायुभाराच्या सूत्राप्रमाणे वाढत्या उंचीच्या अनुसार तो कमी होत जातो. पाण्याच्या पृष्ठपासून h या उंचीवर त्याचे मूल्य फक्त $ph = p_o e^{-\varrho gh/po}$ (समी. २३ पान ३०४ पोलकृत यं. आणि ध्व.) असते ($\varrho_0 =$ पाण्याच्या पृष्ठभागाशी असणारी बाष्पाची घनता). वाढत्या उंचीबरोबर बाष्पदाब ph हा, α' या पृष्ठभागावर असणाऱ्या द्रावाचा बाष्पदाब pL या बरोबर होतो; म्हणून यापुढे α' मधून प्रतिसेकंदास अधिक रेणू निष्क्रान्त होऊन अदृश्य होत नाहीत. आणि फुगवटा वाढण्याचे थांबते.



आकृति ६४. द्रावाचा बाष्पदाब शुद्ध विद्रावित द्रव्याच्या बाष्पदाबापेक्षा कमी असतो. वरच्या तोटीने हवा बाहेर खेचता येते, खालच्या तोटीने प्रारंभीचा दाब सारखा करता येतो.

या सीमान्त बाबतीत तर्षणदाब आणि बाष्पदाब यामधील संबंधाचे सूत्र काढू या. या साठी ph=pL मांडू आणि समीकरण ९७ प्रमाणे h = pतर्षण / L g मांडू.

तेव्हा
$$\frac{pL}{p_o} = e^{\frac{-\varrho_0 p_{\text{तर्षण}}}{\varrho L p_o}}$$

अनुक्रमणिका

असे मिळते. आणखी, स्थूलमानाने बाष्प आदर्श वायू धरून

$$p_0 = \varrho_o RT_{केवल}$$

असे मांडल्यावर $$\log \frac{pL}{p_o} = - \frac{\varrho_o p_{तर्षण}}{\varrho L \varrho_0 L \ R T_{केवल}}$$

असे मिळते, किंवा

$$p_{तर्षण} = RT_{केवल} \quad \varrho L \quad \log \frac{p_0}{pL} \simeq RT_{केवल}\, \varrho L \frac{p_0 - pL}{pL}$$

.... (९९)

तर्षणदाब प्रत्यक्ष मोजणे त्रासाचे व बऱ्याच कालव्ययाचे असते. वर काढलेल्या (९९) या सूत्राप्रमाणे अप्रत्यक्ष पण सोयीची सोपी अशी पद्धत मिळते. द्रावाच्या संपृक्ततेच्या pL या दाबाबरोबर शुद्ध द्रावकाच्या संपृक्ततेचा दाब p_0 मांडावा आणि (९९) च्या साहाय्याने तर्षणदाबाचे गणित करावे. त्यामुळे साधारणपणे द्रावाचा संपृक्ततेचा दाब pL आणि द्रावकाचा संपृक्ततेचा दाब p_0 मोजता येतो एवढेच नव्हे तर त्याच्याशी संबंधित उत्क्वथन तपमाने T_L आणि T_0 सुद्धा मोजता येतात. तेव्हा, तर्षणदाबाचे एक साधे सूत्र मिळते ते असे :

$$p_{तर्षण} = \varrho L. r. \frac{T_L - T_0}{T_{0\ केवल}}$$ ..... (१००)

[ϱL= अगदी पातळ द्राव असतानाची द्राव-घनता ≈ द्रावकाची [द्रावक, solvent.] घनता, T_0= उत्क्वथन बिंदू आणि r = द्रावकाच्या वाफेची विशिष्ट एन्थाल्पी. ϱL करता किलोग्राम/मी.^{3} (= ग्राम / लिटर) हे एकक वापरतात आणि r करता वॉटसेकंद / किलोग्राम हे एकक वापरतात, म्हणून $p_{तर्षण}$ हा दाब न्यूटन/मी.^{2} या एककांत मिळतो.]

तर्षणदाबाच्या सर्व प्रत्यक्ष वा अप्रत्यक्ष मापनांवरून पातळ द्रावाच्या बाबतीत (घनताश्रेणी $^1/_{10}$ मोल / लिटर) एक आश्चर्यकारक पण साधे अनुमान निघते ते असे : विद्रावित पदार्थाच्या रेणूंच्या बाबतीत उष्मीय आदर्श वायूचे अवस्थानिदर्शक सूत्र लागू पडते [म्हणून पुष्कळदा विद्रावित द्रव्याचा रेणुभार M काढण्याकरता तर्षणदाबाचा उपयोग करतात. समीकरण (१०१) मध्ये R करता] : $p_{तर्षण} V = M R T_{केवल}$ किंवा $p_{तर्षण} = c R T_{केवल}$ .... (१०१)
($M = V$ या घनफळामध्ये विद्रावित पदार्थाचे असलेले वस्तुमान, म्हणून M / V = वस्तुमान घनता c. c = ०·१ किलोरेणू / मी.^{3} = ०·१ मोल / लिटर असेल व तपमान T= $0°C$ = २७३° K असेल तर तर्षणदाब $p_{तर्षण}$ = २·२४ 'वास्तविक' वातावरणे असेल : वास्तविक वातावरण = १ किलोग्राम/से.मी.^{2})

निरनिराळ्या प्रकारच्या परिस्थितींमध्ये एकच तेच अवस्थासमीकरण प्राप्त होणे हे मोठे उद्बोधक आहे. निष्कर्ष असा : अखेरीस, अवस्थासमीकरण हे उष्मीय जमावांच्या घटनांच्या सांख्यिकीय तत्त्वांवर विशेषतः

मूलभूत सूत्र $W_{\text{गतिजन्य}} = \frac{1}{2} kT_{\text{केवल}}$ .... (९६)

यावर अवलंबून आहे.

$R =$ ८·३१ X १०³ न्यूटन-मीटर / (M) किलोग्राम-अंश घातल्यास रेणुभार मिळतो तो असा :

$$M = ८·३१ \times १०^{3} \frac{\text{न्यूटन-मीटर}}{\text{किलोग्राम·अंश}} \times \frac{M}{V} \times \frac{T_{\text{केवल}}}{p_{\text{तर्षण}}}$$

[M / V = द्रावणाची वस्तुमान घनता c बहुधा ग्राम/लिटर मध्ये मोजलेली असते आणि p तर्षण वातवरणामध्ये मोजलेला असतो. पहा समीकरण (१००)])

§३२ पार्थिव रेणू. बोल्ट्समन स्थिरांक k चे प्रायोगिक मापन वा विश्चिती आणि विशिष्ट रेणुस्थिरांक N.

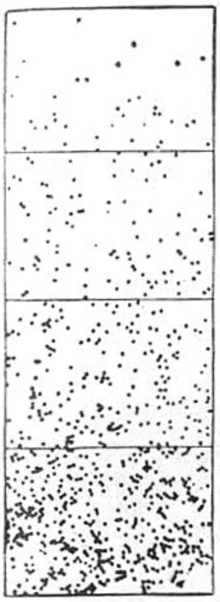
शर्कराद्रावाच्या आणि त्यासारख्या इतर द्रावांच्या तर्षणदाबाच्या बाबतींत उष्मीय गतीमध्ये भाग घेणाऱ्या संबंधित सर्व सुट्या 'व्यक्ति' या तर रसायन-शास्त्राच्या दृष्टीने रेणूच होत. शर्करारेणू खरोखर वायूच्या रेणूपेक्षा कितीतरी मोठे आहेत, तरी शर्करारेणू ही एक एकजिनसी रासायनिक रचना आहे. आता नवीनच एक प्रायोगिक निष्कर्ष निघतो तो असा : इतस्ततः होणाऱ्या गतीचे सांख्यिकीय नियम हे फक्त रासायनिक रेणूनाच लागू आहेत असे नाही पण ते रासायनिक रचना नसलेल्या इतर पुष्कळ (महत्त्वाच्या) भरड (स्थूल) रचनांनाही लागू पडतात. उदाहरणार्थ द्रव आणि वायू यामध्ये बुडलेले तरंगणारे धूलिरूपी कण. म्हणून 'रेणू' ही कल्पना पदार्थविज्ञानात रसायनशास्त्रापेक्षा पुष्कळच व्यापक अर्थाची अशी केलेली आहे. **इतस्ततः (उष्मीय) गतीमध्ये भागीदार असणाऱ्या कोणत्याही सुट्या कणाला (व्यक्तीला) पदार्थविज्ञानात 'रेणू' हे अभिधान आहे. हा "पार्थिव" रेणू** ["पार्थिव" रेणु, physical molecule] अदृश्य असला पाहिजे असे नाही. ब्राउन –गतीचा (§ २ पान २५८ पोलकृत यं. आणि ध्व.) विचार करा. पार्थिव रेणूसाठीसुद्धा आदर्शवायूचे उष्मीय अवस्थानिदर्शक समीकरण किंवा त्याचे मूलभूत सूत्र $W_{\text{गतिकीय}} = \frac{1}{2} kT_{\text{केवल}}$ वापरता येते. हे पुढील परिच्छेदात दाखविले आहे.

तरंगणाऱ्या कणांमुळे 'गढूळ' झालेल्या द्रावांच्या बाबतींतील हे वर्तन प्रत्येकाच्या परिचयाचे आहे. काही वेळाने (वेळ जाईल त्याप्रमाणे) द्राव स्वच्छ होतो, तरंगणारे 'धूलि' कण तळाशी खाली बसतात; त्यामुळे जाडेजाडे भरभरीत असलेल्या कणांचा एक स्पष्ट सीमा असलेला थर तयार होतो. बारीक कणांचा मात्र वरच्या बाजूस हळूहळू अस्पष्ट होणारा असा (धुकट) ढग तयार होतो. वजन उणे उद्धरण प्रेरक [उद्धरण प्रेरक, upthrust] (प्लावकता [प्लावकता, buoyancy]) या प्रेरकाने कण खाली ओढले जातात; पण कणांची इतस्ततः उष्मीय गती खालच्या दिशेने होणाऱ्या गतीला विरोधी असते. [प्रत्येक तरंगणारा कण अदृश्य अशा रेणूवर इतस्ततः जोराने आघात करतो. अशा दोन आघातामधील प्रत्येक कालावधी Δt यामध्ये प्रत्येक तरंगणाऱ्या कणाची] यप्रकारे सरासरीने इतकी गती-

$\frac{1}{2} mu^2 = 3/2\ kT_{\text{केवल}}$ .... (८१)

(m = तरंगणाऱ्या कणाचे वस्तुमान)

ऊर्जा असते.दुर्दैवाने Δt हा कालावधी वेग काढण्यासाठी मुळीच पुरेसा नसतो. नाहीतर u चे प्रत्यक्ष मूल्य (८१) मध्ये वापरून बोल्ट्समन अंक k काढता आला असता. पुढे पहा § ४१ चा शेवट).
गतीमान असणाऱ्या मिश्रणांतील कणांची वाटणी (वंटन) उंचीप्रमाणे वातावरणांतील हवेच्या रेणूसारखीच होते. आकृति ६५ मध्ये ०·६ μ व्यासाच्या पाण्यांत तरंगणाऱ्या गँबोजकणांच्या बाबतींत हे दाखविले आहे.



आकृति ६५. पाण्यात तरंगणाऱ्या धूलिकणांच्या घनतेची वाटणी. जे. पेराँ यांच्या निकाशाप्रमाणे आलेख. उंची h मध्ये प्रत्येकी १० μ अंतर असलेल्या चार समतल छेदांचे निदर्शन केले आहे. कण म्हणजे गँबोजचे ०·६ μ व्यासाचे बी आणि त्याची घनता ϱ = ३२१० कि. ग्रा. / मी.^{3} एका कणाचे वस्तुमान = १·२५ x १०$^{-१६}$ कि. ग्रा. किंवा उद्धरणप्रेरकाचा विचार करता परिणामी वस्तुमान m = २·१७ x १०$^{-१७}$ कि. ग्रा.

उंचीच्या दिशेने एका पाठोपाठ एक अशा १० μ अंतरावर असणाऱ्या चार समतल थरातील कणांची वाटणी या क्षणचित्रामध्ये दाखविली आहे. विलक्षणपणे ही चित्रमाला आपल्या प्रतीकात्मक वातावरणाच्या अनुच्छेदाशी जुळती आहे म्हणजे आकृति ४९ पान ३०५ याच्याशी जुळती आहे (यंत्रशास्त्र आणि ध्वनिशास्त्र याची मूलतत्त्वे – पोलकृत). हे गुणात्मक साम्य निःसंशय खात्री पटवणारे आहे. मानविशिष्ट मूल्यमापन तर निर्णायकच ठरेल.

आम्ही अगोदरच (पा. ३०३ पोलकृत यं. आणि ध्व.) गुरुत्वाकर्षणाच्या क्षेत्रामध्ये होणाऱ्या रेणूंच्या वांटणीचे वायुभाराच्या सूत्राच्या साहाय्याने निदर्शन केले आहे. ते असे :

$$\frac{p_h}{p_0} = e^{\frac{-\varrho \cdot gh}{p_0}} \qquad \text{.... (२३) पा. ३०४ यं. आणि ध्व.}$$

($ph = h$ उंचीवरील दाब, p_0 = उंची शून्य असतांनाचा दाब,ϱ_0= शून्य उंचीवरील हवेची घनता.)

आता हा दोन दाबाचा संबंध आम्ही रेणूंच्या संख्या घनतेच्या संबंधाच्या रूपात मांडू. असे लिहू :

$$\frac{p_h}{p_0} = \frac{Nu, h}{Nu} = \frac{\text{कणसंख्या / h उंचीवरील घनफळ}}{\text{कणसंख्या /भूतलाशी 0 उंचीवरील घनफळ}} \qquad ....(१०२)$$

आणखी , दाब आणि घनता यांचा संबंध आम्ही आदर्शवायूच्या उष्मीय अवस्थासमीकरणाने जोडू. हे आम्ही पुढील प्रमाणे लिहू :

$$p_0 = \varrho_0 RT_{\text{केवल}} = \varrho_0 \frac{k}{m} T_{\text{केवल}} \qquad \text{(३९) आणि (४२)}$$

(R = वायुस्थिरांक, k = बोल्ट्समन स्थिरांक, m = एका रेणूचे वस्तुमान) आणि वायुभारसूत्र पुढील स्वरूपात लिहिता येते :

$$\frac{Nv,h}{Nv} = e^{-\frac{Mgh}{kT_{\text{केवल}}}} \qquad .... \quad ..... (१०३)$$

रासायनिक रेणूंच्या बाबतीत या समीकरणात *m* आणि k या दोन राशी अज्ञात असतात; पण पार्थिव [पार्थिव रेणु, physical molecule] रेणूंच्या बाबतींत वस्तुमान *m* (व्यास व घनता यावरून) काढता येते. म्हणून जेव्हा h उंचीच्या स्तरामधील कणसंख्या मोजता येते, तेव्हा k काढणे शक्य होते. याप्रमाणे हा k प्रथम फॉन् जे. पेरॉं (११०९) यांनी काढला होता. प्रत्येक सुट्या तरंगणाऱ्या कणाचे वस्तुमान m = २·१७ X १०–^{१७} कि.ग्रा. (पहा आकृति ६५ खालील वर्णन); एका *H* – अणूचे वस्तुमान फक्त १·६५ X १०–^{२७} कि.ग्रा. असते. म्हणजे या सूक्ष्म तरंगणाऱ्या कणांचा “रेणूभार” *M* = १·३ X १०^{१०} इतका येतो. हवेच्या बाबतीत (*M* = २९) दाब *p* आणि घनता प्रत्येक ५·४ कि.मि. उंची मागे $^{१}/_{२}$ ने कमी होतात. तरंगणाऱ्या कणरूपी पार्थिव रेणूंच्या बाबतींत तत्सदृश $^{१}/_{२}$ पटीचा ऱ्हास सुद्धा $\frac{२९}{१·३ \times १०^{१०}} \times ५·४ \times १०^{६}$ मिलिमीटर ≈ ०·०१ मि.मी. = १२ μ इतक्या उंचीच्या वाढीनंतर होईल. आकृति ६५ लक्षात घ्या.

उंचीप्रमाणे होणाऱ्या तरंगणाऱ्या कणांच्या वांटणीवरून मिळणारे बोल्ट्स्मन स्थिरांचे k चे मूल्य, विशिष्ट रेण्वांक N = R / k च्या विद्युत् पद्धतीने मोजलेल्या प्रायोगिक मूल्याशी उत्तम जुळते.

तरंगणाऱ्या कणांच्या घनतेचा ऱ्हास आणखी दुसऱ्या अनेक प्रकारानी उत्पन्न करता येते. विशेषतः पुष्कळदा वजनाची भरपाई उन्मध्य प्रेरकाने करता येते. (§१७-१ पा. ३०९ पोलकृत यं. आणि ध्व.) आधुनिक गृहनिर्मितीकरता उपयोगी द्रव्याच्या बाबतींत उन्मध्य प्रवेग, गुरुत्वाकर्षणप्रवेगाच्या १०^{६} पट इतके उत्पन्न करता येतात.(वलन-क्षिप्रता ≃ प्रतिसेकंदास १८०० फेरे, ८ सेंटिमीटर त्रिज्येच्या परिघाचा वेग सुमारे ९०० मीटर/सेकंद) त्यामुळे समीकरण (१०३) मधील g ऐवजी १०^{६}g वापरावा लागतो. याप्रमाणे तरंगणाऱ्या कणाप्रमाणेच स्थूल रासायनिक रेणूची घनता वाढवता येते (अतीतघूर्णक [अतीतघूर्णक, ultracentrifuge.]).

§३३. ब्राउन-गतीवरून बोल्ट्स्मन-स्थिरांक k ची निश्चिती.

“पार्थिव रेणू” या कल्पनेच्या उपयुक्ततेची दृश्य धूलिरूप तरंगणाऱ्या कणाच्या बाबतीत सीमा झाली असे मुळीच नाही. आकृति ६२ मधील निदर्शन—प्रयोगाचा आम्ही उल्लेख करतो. त्यामध्ये दोन वायुपात्रांतील सीमापटल एका a या अक्षाभोवती फिरते ठेविले आहे. त्याची स्थिरस्थिती एका सर्पिल कमानीच्या साहाय्याने निश्चित होते. प्रतीकरूप रेणूंचे आघात होत असताना कोणत्याही जुळणीने सीमापटल एका निश्चित अंतिम मूल्याप्रत स्थिर होत नव्हते; उलट कायमची संपूर्णपणे अव्यवस्थित इतस्ततः अशी क्षिप्र कंपने होत होती.

निष्कर्ष : या प्रतिकाच्या प्रयोगात गतिमान पटलाचा पार्थिव रेणू म्हणून विचार केला पाहिजे. त्याच्या स्थितीच्या अनियमित इतस्ततः होणाऱ्या आंदोलनांचे तरंगणाऱ्या कणांच्या ब्राउन—गतीशी साद्धर्म्य आहे. ती आंदोलने प्रतीकरेणूंच्या आघातांतील सांख्यिकीय अनियमितपणामुळे उत्पन्न होतात.

आता, वलनशील व्यूहाचे (पदार्थाचे) वस्तुमान आणि निरूढिपरिबल बरेचसे कमी करू आणि प्रतीक रेणू म्हणून पोलादी गोळी ऐवजी हवेचा रेणू समजू. म्हणजे एक लहानसा वलनशील टांगलेला फिरता आरसा घेऊ (आकृती ६६). त्याचे परिपीडन – विचलन एका प्रकाश-दर्शकाने (प्रकाशशलाकेने) एका मापिकेवर पहाता येते. ही रचना कोठेही स्थिर रहात नाही. आकृति ६६ मध्ये २० मिनिटांच्या कालावधीतील त्याची गती (छायाचित्राने) निकाशपद्धतीते नोंदलेली आहे. आत्त मूल्ये [आत्त मूल्ये, data] दाखविली आहेत. सर्वप्रथम दोलन-कालाचा विचार करावा. एका पाठोपाठ होणाऱ्या दोन दोलनांतील उलट फिरण्याच्या बिंदूमधील कालावधी वेळ जाईल त्याप्रमाणे पुष्कळ मोठा होत जातो.

दोलायमान वलनशील रचनेची स्थितीजन्य ऊर्जेच्या बाबतीत फक्त एकच एक गतिस्वातंत्र्य मात्रा असते. स्थिती – ऊर्जेशी संबंधित परमप्रसर β,

W स्थिति = १/२ μ' β२, (μ' = परिपीडन दृढता : समी. पा. १५५ पोलकृत
यं. आणि ध्व. प्रमाणे मोजलेली.) ...(१०४)

याप्रमाणे मिळतो.

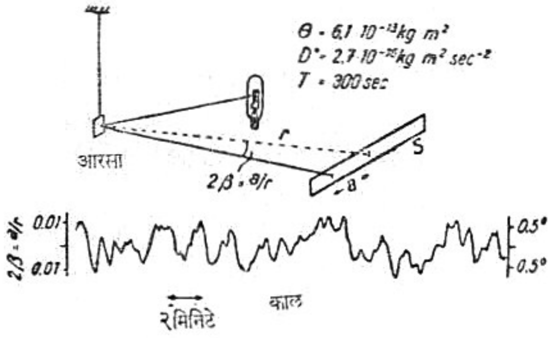
दोलनकालातील सरासरी स्थिति-ऊर्जा ही आघात करणाऱ्या रेणूच्या गतिऊर्जेइतकी असली पाहिजे, म्हणजे Wउष्णीय इतकी = १/२ kT केवल, म्हणून

$$\mu' \; \overline{\beta^2} = kT_{\text{केवल}} \qquad \ldots (१०५)$$

असे मिळते. या समीकरणामध्ये k वगळता बाकी फक्त मोजता येणाऱ्या अशाच राशींचा अंतर्भाव आहे, म्हणून समीकरण (१०५) वरून प्रायोगिकरीत्या k चे मूल्य काढता येते.

आकृति ६६ मध्ये नोंदलेल्या गतीवरून विस्तृत निरीक्षण मालिकांच्या साहाय्याने $\overline{\beta^2}$ = १·४७ X १०⁻⁵ आणि k = १·३८ X १०⁻²³ वॉट सेकंद / अंश असे मिळते.

§ ३४. उष्मीय गती आणि मापन-उपकरणाच्या संवेदनशीलतेची परिसीमा.



आकृति ६६. परिपिडनशील अत्यल्प I निरूढि परिबलाच्या आणि अत्यल्प μ' परिपीडनदृढतेच्या रचनेच्या (व्यूहाच्या) स्थिरस्थितिबिंदूचे चंचलन.

(ई. काप्लर यांनी नोंद केलेले वक्र. या प्रकारच्या चंचलनाचा अंखडकल्पवर्णपट (कंप्रता पट) एका विस्तृत कंप्रताप्रदेशात भुजाक्षाला समांतर सरळ रेषेने दाखविता येतो : पहा Optik आकृति ४४९.

पुन्हा एकदा उजळणी करू या. परिपीडन[परिपीडन, torsion]शील लहान निरूढिपरिबल[निरूढिपरिबल, moment of inertia] *I* असलेल्या टांगलेल्या रचनेच्या बाबतीत, परिपीडन-दृढता[परिपीडन दृढता, torque per unit twist, couple/angle of twist.] μ' लहान असेल तर कोणतीहि स्थिरस्थिती प्राप्त होणार नाही. त्या रचनेचा स्थिरस्थिती-बिंदू अस्वस्थपणे इतस्ततः भटकत असतो (आ. ६६). रेणूंच्या इतस्ततः होणाऱ्या स्थूल घटनांमध्ये अशी रचना 'पार्थिव रेणू' म्हणून भागीदार होते. या गोष्टीमुळे महत्त्वाच्या अशा उपकरणांच्या बाबतीत जास्तीत जास्त संवेदनशीलता मिळण्यावर मर्यादा येते. पुढे दिलेल्या उदाहरणावरून हे स्पष्ट होईल. विद्युच्छास्त्राचे प्राथमिक ज्ञान यात गृहीत धरले आहे.

एकादा परिपीड उत्क्षेपी प्रवाहमापक (विद्युत्प्रवाहदर्शक) *t* या कालावधीत इकडे तिकडे आंदोलन न होता, दमनविरहित न सरपटता, अपर्ययी असा सरळ थांबेल. फिरणारे वलय परमप्रसरापर्यंत पोचेल तर थांबेपर्यंतच्या कालावधीत त्याची ऊर्जा

W = i2 RS t .... (१०६)

इतकी वाढलेली असेल. (उदाहरणार्थ : *W* वॉटसेकंद, प्रवाह *i* ॲंपेर, फिरत्या वलयाचा विद्युत्रोध R_S ओम ही एकके वापरावी.)

ही ऊर्जा जास्तीत जास्त बहुतांशाने वलयाचे तपमान वाढवण्यात खर्च झालेली असेल आणि शिवाय जर परिपीडनशील रचनेची स्थिति-ऊर्जा वाढली तर त्याचा संधारक [संधारक तंतू = Suspension] तंतू ताणला जाईल. त्यामुळे वापरलेले ताण-कार्य *A* हे *W* या मानाचे असेल. रचना आणि उपयोग यांच्याप्रमाणे *A* हे ०·१ *W* ते ०·२ *W* यामध्ये असेल. याची सिद्धता विस्तीर्ण आहे. पुढील गणित *W* ≃ ०·१३ *W* घेऊन करू. उष्मीय गतीमुळे या रचनेला

$W_{गतिजन्य}$ = १/२ $kT_{केवल}$ इतकी मिळते ... (९६)

विद्युत्पद्धतीने पुरविलेले ताण-कार्य *A* कमीत कमी निदान गतिऊर्जा $W_{गति}$ इतके तरी असले पाहिजे. म्हणून म्हणण्यासारखे विचलन मिळते. म्हणून $W_{उष्मीय}$ आणि ०·१३ *W* ही सारखी मांडून लहानात लहान

अनुक्रमणिका

निरीक्षीय प्रवाहांकरता लागणारी ऊर्जा $i^2_{किमान} R_S t \simeq ४ kT_{केवल}$ (k = १·३८ X १०-२३ वॉटसेकंद / अंश) अशी मिळते; किंवा शक्ती

$$i^2_{किमान} R_S \simeq ४ kT_{केवल} / t \quad .... (१०७)$$

या दिलेल्या माहितीप्रमाणे काही एका सूक्ष्म प्रवाहाबरोबर त्यासाठी लागणारी जरूर ती किमान शक्ती पुरविली पाहिजे. प्रयोगशाळेतील तपमान $T_{केवल}$ फार लहान असले पाहिजे आणि प्रवाहमापकाचा विद्युद्रोध R_S आणि **थांबण्याचा कालावधी फार** मोठा केला पाहिजे. प्रयोगशाळेतील तपमान काही विशिष्ट मर्यादांमध्ये असते; व्यवहारात खोलीतील तपमान उदा. $T_{केवल}$ = २९१° असेल. म्हणजे प्रवाहमापकाचा रोध R_S आणि थांबण्याचा काळ t हे मात्र आपल्याला इच्छेप्रमाणे निवडता येतील. रोध R_S = २००० ओम आणि थांबण्याचा काल t = २० सेकंद ही मूल्ये बऱ्याचशा कामांच्या बाबतीत गैरसोयीची आहेत. (**Elektrizitat** या ग्रंथाच्या आकृती ७५ मध्ये दाखविलेल्या आरसा असलेल्या विद्युत्प्रवाहदर्शकाच्या बाबतीत हे खरे आहे.) ही मूल्ये समीकरण (१०७) मध्ये घातल्यास

$i_{किमान}$ = ६ X १०$^{-१३}$ ॲंपेर

असे मिळते. या प्रकारे, प्रवाहाने उत्पन्न झालेले विचलन, उष्मीय गतीने उत्पन्न झालेल्या विचलनापेक्षा अधिक मोठे असणार नाही. म्हणून त्याच्या मापनाचा प्रश्नच उत्पन्न होत नाही आणि शिवाय उष्मीय गतीच्या सांख्यिकीयरीत्या बदलणाऱ्या विचलनापेक्षा मोजता येण्यासारखा किमान प्रवाह अधिक असला पाहिजे, निदान पाचपट तरी मोठा असला पाहिजे. म्हणून

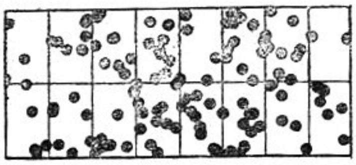
$i_{किमान}$ = ३ X १०$^{-१२}$ ॲंपेर

हे येते. खोलीतील तपमानाच्या परिस्थितीत ज्याला आरसायुक्त विद्युत्प्रवाह दर्शन म्हणतात त्याने यापेक्षा लहान प्रवाह प्रयोगशाळेत मोजता येणार नाहीत. फिरत्या परिपीडन – व्यूहाच्या (रचनेच्या) उष्मीय गतिमुळे किंवा दुसऱ्या भाषेत त्याच्या ब्राउन गतीमुळे ही मर्यादा उत्पन्न होते. एतद्सदृश दुसऱ्या उपकरणांच्या बाबतीत उदा. प्रारणग्राहक [प्रारणग्राहक, radio receiver] (रेडियो), आपला कान वगैरे, यांच्या बाबतीत खरे आहे.

§ ३५. सांख्यिकीय विचलने आणि सुट्या कणांची (व्यक्तींची) संख्या.

आकृति ६७ च्या वरच्या भागात आपल्याला पोलादी गोळ्यांच्या रूपात असलेल्या प्रतिकात्मक वायूचे क्षणचित्र दिसत आहे, (§ १२ आ. ३६ पा. २९३ पोलकृत यं. आणि ध्व.) अनावरण काल ≃ १०$^{-५}$ सेकंद. सर्व आकार–विस्तार काळ्या रेघांनी १६ भागांत विभागला आहे. सारख्या आकाराचे विभाग पुन्हा एकदा खाली दाखविले आहेत आणि प्रत्येकात प्रत्यक्ष उपस्थित असलेल्या रेणूंची संख्या लिहिली आहे. सरासरी $n \simeq ८$ मिळते. पण सुटी मूल्ये बरेच फरक दाखवितात. या फरकाची – विचलनांची – व्याख्या पुढील समीकरणाने होते :

$$\varepsilon = \frac{\text{सरासरीपासून सुट्या मूल्याचे स्खलन [स्खलन, विचलन, deviation, variation] } \Delta n}{\text{मध्यममूल्य किंवा सरासरी } n} \qquad \ldots (१०८)$$



n	3	7	9	10	5	13	9	3
Δn	-5	-1	+1	+2	-3	+5	+1	-5
$(\Delta n)^2$	25	1	1	4	9	25	1	25
n	5	7	8	11	12	9	5	6
Δn	-3	-1	0	+3	+4	+1	-3	-2
$(\Delta n)^2$	9	1	0	9	16	1	9	4

Mittel: $\bar{n} \approx 8$; $\overline{(\Delta n)^2} \approx 8,8$

$\overline{\varepsilon^2} = \frac{\overline{(\Delta n)^2}}{(\bar{n})^2} = \frac{8,8}{8^2} \simeq 14\%$; $\frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{8} \approx 12\%$

आकृति ६७. समीकरण (१०९) चे प्रायोगिक निदर्शन.

आकृती ६७ मध्ये Δn ची मूल्येही दाखविली आहेत आणि शेवटी (Δn)२ ची मूल्ये सुद्धा दाखविली आहेत. या विचलनाचा वर्ग करून त्याची सरासरी आम्ही काढू, म्हणजे ε२; आणि या प्रकारच्या प्रयोगांच्या पुरेशा संख्येवरून आम्हास असे मिळते :

$$\overline{\varepsilon^{२}} = \frac{१}{n} \qquad \ldots. (१०९)$$

शब्दात : **विचलनाच्या वर्गाची सरासरी (मध्यममूल्य) विभागलेल्या सुट्या कणांच्या – व्यक्तींच्या – संख्येच्या व्युत्क्रमाबरोबर असते.**

येथे प्रायोगिकरीत्या अनुभवाने सिद्ध केलेले हे सूत्र व्यापकरीत्या सर्व ठिकाणी लागू पडते. उदाहरणार्थ विशिष्ट, आकारमानातील वायूच्या *n* रेणूंच्या बाबतीत, किरणोत्सर्गी अणूंच्या ऱ्हासाच्या बाबतीत कालानुसारी विचलनाकरता (Elektrizität § १६८, आकृती ४३५) इत्यादी.

आदर्श वायूच्या घटनेमधील विचलनाचे प्रतिपादन आतां आम्ही करतो. आदश वायूच्या एका मोठ्या आकारमानात एक आकारमान विभाग *V* एका नळकांड्यात कोंडला आहे असे समजा आणि एका बाजूने एका निर्वेधपणे गतिमान अशा दट्ट्याने बंद केला आहे असे समजा. हा दट्ट्या म्हणझे पार्थिव रेणू आहे असे आम्ही मानू. या दृष्टीने उष्मीय गतीच्या सांख्यिकीय वर्तनामध्ये दट्या सहभागी आहे.

अनियमितपणे इतस्ततः गतिमान असणारा दट्या आकारमान *V* चा Δ*V* ने संकोच करतो आणि त्यामुळे त्याला

$$W_{\text{स्थिती}} = -{}^{१}/_{२}\ \Delta p\, \Delta V$$

इतकी स्थिती-ऊर्जा मिळते.

याची कालानुसार सरासरी = $^{१}/_{२}\ kT_{\text{केवल}}$ असली पाहिजे, म्हणून

अनुक्रमणिका

$^{१}/_{२}\, kT_{\text{केवल}} = -^{१}/_{२}\, \Delta p\, \Delta V$ .... (१११)

आता $\Delta p = \frac{dp}{dV}\, \Delta V,$

किंवा हे (१११) मध्ये घातल्यानंतर

$$= (\Delta V)^{२} \quad - \frac{kT_{\text{केवल}}}{dp / dV}$$ ..... (११२)

छेदस्थानी असणाऱ्या राशीकरता, वायूच्या नियमाने (पोलकृत यं. आणि ध्व.)

$\frac{dp}{dV} = - \frac{nkT_{\text{केवल}}}{V२}$ मिळते,

म्हणून $\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{२} = \frac{१}{n}$ .... (११३)

डाव्या बाजूस n प्रसृत रेणूंनी भरलेल्या अवकाशाचे विचलन आहे. त्याच्या ऐवजी रेणूंची संख्याघनता वापरता येईल आणि म्हणून $N_v = n/V$ वापरता येईल. त्यावरून $N_v\, V = n$= स्थिरांक; म्हणजेच

$\Delta Nv\, V + Nv\, \Delta V = 0$ .... (११४)

किंवा $\frac{\Delta V}{Nv} = - \frac{\Delta V}{V}$ (११५) ....

आणि अखेरीस,

$$\left(\frac{\Delta N_v}{N_v} \right)^{२} = \left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho} \right)^{२} = \frac{१}{n}$$ .... (११६)

(ϱ घनता = $\frac{\text{वस्तुमान}}{\text{आकारमान}}$ (पहा § ६ ब : पोलकृत यं. आणि ध्व. पा. ६४)

§ ३६. बोल्ट्स्मनचा सिद्धान्त.

उंचीप्रमाणे बदलणाऱ्या वातावरणीय वायुभाराचे सूत्र

$$\frac{N_v, h}{Nv} = e^{-\frac{mgh}{hT_{\text{केवल}}}} \qquad \text{.... (१-३)}$$

याचा आम्ही पुन्हा उल्लेख करतो. *mgh* या गुणाकाराचा पदार्थविज्ञानाच्या दृष्टीने सोपा अर्थ आहे : गुरुत्वाकर्षण क्षेत्रामध्ये *h* उंचीचा फरक असणाऱ्या पातळ्यांमध्ये असणाऱ्या एखाद्या रेणूच्या स्थितिउर्जेमधील जो फरक ΔW तो म्हणजे *mgh*. म्हणून

$$\frac{N_{vh}}{N_v} = e^{-\frac{\Delta W}{KT_{\text{केवल}}}}$$

.... (११७) असे मिळते.

(Nv,h = h उंचीवरील रेणुसंख्या / आकारमान, Nv = रेणूंची संख्या – घनता, सुरुवातीच्या उंचीवरील. h या उत्तरस्थाने दाखविलेल्या रेणूची ऊर्जा इतरांपेक्षा ΔW ने अधिक असते.)

येथे विशिष्ट उदाहरणात सिद्ध केलेला बोल्ट्स्मनचा सिद्धान्त सर्वव्यापी आहे. **उष्मीय समतोल असणाऱ्या सर्व क्रियांच्या बाबतीत दिलेल्या विशिष्ट प्रेरक क्षेत्रामध्ये ज्यांची ऊर्जा ΔW या फरकाने निराळी असते अशा रेणूंच्या संख्यांचा संबंध त्याने मिळतो.**

या संदर्भात समीकरण (११७) च्या उपयुक्ततेसंबंधी हा प्रास्ताविक उल्लेख सूचना म्हणून पुरेसा आहे, या समीकरणाच्या साहाय्याने पुढे दिल्याप्रमाणे प्रतिपादन करता येते.

एखाद्या द्रव्याचा बाष्प–दाब आणि तपमान यांचा परस्परसंबंध. या बाबतीत ΔW म्हणजे प्रत्येक रेणूकरता बाष्पीभवनाची विशिष्ट एन्थाल्पी.

सांख्यिकीय विचलने. येथे उदाहरणार्थ चलनशील टांगलेला आरसा (§३३), यांच्या बाबतीत ΔW म्हणजे परिपीडन–ताण–कार्य १/२ μ' β२.

मॅक्सवेलचे वेगाच्या वाटणीचे सूत्र (§२९). येथे ΔW म्हणजे रेणूची गतिजन्य ऊर्जा.

रासायनिक क्रियेला समतोल आणि विक्रियेतील भागीदाराची निविष्टता [निविष्टता, संहती, Concentration] यांचा संबंध (सामूहिक क्रियेचा नियम [सामूहिक क्रियेचा नियम, law of mass action]) येथे ΔW म्हणजे प्रत्येक रेणूमागे रासायनिक विक्रियेची उष्णता राशी – उष्णतास्वन (!)

निर्धातु –विद्युद्वाहकांची विद्युद्वाहकता आणि तपमान यांचा संबंध. येथे ΔW म्हणजे जोडीदारापासून वेगळे रहाण्यासाठी प्रत्येक इलेक्ट्रॉनमागे घडलेले कार्य.

प्रदीप्त पदार्थांपासून इलेक्ट्रॉनचा उत्सर्गयेथे पृष्ठभागांतून बाहेर निःसृत होण्याकरता घडणारे कार्य . तेΔW

कृष्ण पदार्थाच्या [कृष्ण पदार्थ ,black body]पूर्ण शोषक वस्तूच्या) प्रारणाचें वर्णपटीय ऊर्जावंटन) उर्जेची वाटणी). येथे)ΔW म्हणजे v क्षिप्रतेच्या प्रकाशपुंजाची प्रकाशीय कणाची) ऊर्जा)h_v.

समीकरण च्या विशेष महत्त्वामुळे त्याची आणखी एक व्यापक व स्पष्ट अशी उपपत्ती आम्ही (११७) देतो:

$W_१$ आणि $W_२$ ऊर्जा असलेले असे दोन रेणू उष्मीय गतीच्या सांख्यिकीय हालचालीत एकमेकांवर आदळू देत आणि आघातानंतरच्या त्यांच्या $W'_१$ आणि $W'_२$ असू देत. तेव्हा,

$$W_१ + W_२ = W'_१ + W'_२ \qquad \text{.... (११८)}$$

सांख्यिकीय समतोल असताना या समीकरणात डावीकडून उजवीकडे होणाऱ्या संक्रमणांची संख्या N ही उजवीकडून डावीकडे होणाऱ्या संक्रमणांच्या संख्येइतकी N असली पाहिजे. W ऊर्जा असलेल्या रेणूची संख्या आपण $N(W)$ अशी दाखवू. तेव्हां,

$$\left.\begin{aligned} \overrightarrow{N} &= \text{स्थिरांक} \times N(W_१) \times N(W_२) \\ \overleftarrow{N} &= \text{स्थिरांक} \times N(W'_१) \times N(W'_२) \end{aligned}\right\} \qquad \text{.... (११९)}$$

दोन्ही स्थिरांक आम्ही एकच समजतो; हे सयुक्तिक आणि पुढे येणाऱ्या निष्कर्षाने युक्त ठरलेले असे गृहीतक आहे वरून आम्हांस असे मिळते (११९) त्यामुळे .

$$N(W_१) \times N(W_२) = N(W'_१) \times N(W'_२) \qquad \text{... (१२०)}$$

आता N (W) हे फल [फल ,function] काय आहे ते काढले पाहिजे (११९)आणि (११८)समीकरण . या दोहोंना ते सारखेच लागू पडले पाहिजे. ही गोष्ट

$$N(W) = Noe\ \alpha w \qquad \text{.... (१२१)}$$

(१२०) समीकरणावरून

या सूत्राच्या बाबतीत खरी आहे.

$$N_o^2 \exp \alpha (W_१ + W_२) = N_o^2 \exp \alpha (W'_१ + W'_२),$$

म्हणजे समीकरण (११८) च्या सत्यतेमुळे हे समीकरण “नित्य समा” आहे. आणि समीकरण (१२१) वरून असे मिळते की

$$\frac{N(W_१)}{N(W_२)} = \exp \alpha (W_१ - W_२) \qquad \text{... (१२२)}$$

शेवटी वायुभारसूत्राच्या विशिष्ट उदाहरणांत हे समीकरण १०३ शी जुळते : तेथे α = -१/*kT* केवल त्यामुळे सर्वव्यापी सूत्र मिळते ते असे :

$$\frac{N\ (W_२)}{N\ (W_१)} = e^{-\frac{(W१ - W२)}{kT_{केवल}}} \qquad \ldots (१२३)$$

अनुक्रमणिका

प्रकरण ५ वे

वहनांच्या [वहनांच्या घटना (= वाहतुकीच्या प्रक्रिया), Transport Phenomena.] घटना (वाहतुकीच्या क्रिया), विशेषतः अभिसरण

§३७. प्रास्ताविक

या पूर्वीच आम्ही दोनदा अभिसरण [अभिसरण, diffusion] क्रियेचा विचार केला आहे; दोन्ही वेळा त्याचा उष्णतेच्या रेणवीय स्वरूपाच्या संबंधात विचार झाला आहे (पोलकृत यं. आणि ध्व. पा. २५८ आणि §२७). या प्रकरणात अभिसरणाच्या मानविशिष्ट मांडणीच्या काही गोष्टींचा आणि त्या संदर्भात उष्णतावहन आणि उष्णतासंक्रमण (वाहतूक) या संबंधीच्या प्रश्नाचा काही विचार केला जाईल. नवीन अभ्यासूंनी बरेचसे गाळले तरी चालेल. तसे पाहिले तर हा विषय व्यावहारिक दृष्ट्या महत्त्वाचा आहे पण अद्यापि त्याचे समाधानकारक असे मानविशिष्ट आकलन थोडेसेच झाले आहे.

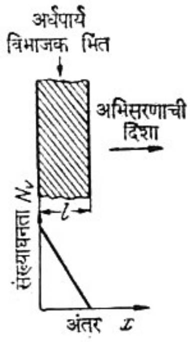
§३८. अभिसरण आणि मिसळणे (सुश्लिष्ट मिश्रण)

इतर मिसळण्याच्या क्रियांपेक्षा स्पष्टपणे वेगळ्या अशा अभिसरण या कल्पनेच्या मर्यादा सांगू. प्रथम आम्ही दोन निरनिराळ्या पण एकावर एक थर असलेल्या द्रवांचा विचार करू (पोलकृत यं. आणि ध्व. पा. २६० आकृती २); खाली असलेल्या द्रवाची घनता अधिक आहे. सुरुवातीला स्पष्ट असलेली दोन द्रवांमधील सीमा हळूहळू अंधुक होत जाईल आणि नंतर बऱ्याच आठवड्यांच्या कालावधीत दोन्ही द्रवांचे एकमेकांत संपूर्णपणे मिश्रण होईल. हे उदाहरण म्हणजे अस्सल अभिसरणाचा प्रकार होय; खरोखरी, एकमेकामध्ये रेणूंच्या जागांचे मिसळणे हा रेणवीय उष्मीय गतीचा परिणाम आहे.

दुसऱ्या प्रकारात, द्रवाच्या अंतर्भागात घनतेचे स्थानिक फरक आढळतात उदा० तपमानामध्ये स्थानिक वाढ झाल्यामुळे. अशा वेळी बरेचसे सहज दिसण्यासारखे, वर किंवा खाली जाणारे प्रवाह उत्पन्न झालेले दिसतात. अशा तऱ्हेचे एकादे मुक्त प्रवहण विशेषतः झटपट मिश्रण होण्यासाठी साहाय्यभूत होते; त्याच्या उपस्थितीत अस्सल अभिसरण जवळ जवळ उपेक्षणीय ठरेल.

हे शेवटचे विधान मोठ्या प्रमाणात तिसऱ्या एका उदाहरणात खरे आहे. या उदाहरणात प्रवहण ‘उत्पन्न झालेले’ असते. एका गतिमान घन पदार्थाच्या साहाय्याने खळखळणारे प्रवाह उत्पन्न होतात; सर्वात साधा प्रकार म्हणजे कोणत्यातरी प्रकारची ढवळणी [ढवळणी, Stirrer].

फक्त अस्सल अभिसरणाचे निरीक्षण करता यावे म्हणून दोन्ही प्रकारची मुक्त आणि प्रेरित प्रवहणे [मुक्त आणि प्रेरित प्रवहण, Free and forced convection] विशिष्ट प्रायोगिक योजनांनी टाळली पाहिजेत. उदाहरणार्थ कमी घनतेचे द्रव आणि वायू अशाच अधिक घनतेच्या द्रव आणि वायूंवर “तरंगू” द्यावे आणि तपमानात मध्ये स्थानिक फरक उत्पन्न होण्याचे काळजीपूर्वक टाळावे. घनरूप पदार्थातील रेणूच्या स्थितीचा उपयोग करणे सगळ्यात सोपे आहे.



आकृति ६८. समीकरण (१२४) च्या विवरणासाठी.

§३९. I. फिक्सचा नियम आणि अभिसरण स्थिरांक.

आकृती ५० चा आम्ही उल्लेख करतो आणि आकृती ६८ मध्ये रेखाचित्राने योजना दाखवितो. एखाद्या वायूचे उदा० H_2 चे एका l जाडीच्या विभागणाऱ्या सच्छिद्र भिंतीमधून अभिसरण होते. विभागणाऱ्या भिंतीच्या दोन्ही बाजूंस आणि तिच्या सूक्ष्म नलिकांतून 'द्रावक [द्रावक, Solvent]' द्रव्य म्हणून हवा काम करते. वस्तुतः विभाजक पटल फक्त जोरदार प्रवहण उत्पन्न होण्यात अडथळा आणते.

नेहमीप्रमाणे रेणूंच्या संख्याघनतेची व्याख्या पुढील भागाकाराने आम्ही करतो.

$$N_v = \frac{\text{विद्रावित रेणूंची संख्या } n}{\text{विद्रवाचे [विद्रव, Solution] आकारमान } V}$$ (पोलकृत यं. आणि ध्व. पान ६४)

भिंतीच्या पुढे संख्याघनता Nv, a असेल आणि भिंतीच्या पाठीमागे अभिसरण झालेले सर्व रेणू एकदम कोणत्यातरी प्रकारे काढून टाकले जातील. उदाहरणार्थ हवेच्या प्रवाहात वाहून जातील. तेव्हा भिंतीच्या अंतर्भागात

$$\frac{\Delta N_v}{\Delta x} = -\frac{Nv{,}a}{l}$$

इतका चढ उत्पन्न होईल.

Δt या कालात A या क्षेत्रातून अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंची संख्या आम्ही मोजू आणि "रेणुप्रवाह" प्रायोगिकरीत्या काढू :

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DA\frac{\Delta Nv}{\Delta x} \quad \text{.... (१२४)}$$

शब्दांमध्ये : अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंचा प्रवाह संख्या घनतेच्या चढाच्या प्रमाणांत असतो (फिक्सचा पहिला नियम). प्रमाणाचा गुणक D याला अभिसरणस्थिरांक म्हणतात.

अनुक्रमणिका

प्रायोगिक वस्तुस्थितीविषयी हे झाले. रेणूंच्या या चित्राला एक अर्थ प्राप्त होतो आणि त्यावरून काही साध्या उदाहरणांमध्ये अभिसरण स्थिरांक D काढता येतो.

अभिसरण करणाऱ्या (रासायनिक किंवा पार्थिव) रेणूंवर त्यांच्या परिसरातील (द्रावक द्रव्याच्या) रेणूंचा सतत आघात होत असतो. कालानुसार सरासरीने प्रत्येक सुट्या रेणूवर अभिसरणाच्या दिशेने एक प्रेरक लागू होतो आणि परिसराच्या घर्षणरोधाविरुद्ध [घर्षण रोध, frictional resistance] त्याला u वेग देतो. हे घर्षणाविरुद्ध कार्य.

$W = + u F$ (पोलकृत यं. आणि ध्व. पान १४४)

या शक्तीने होईल आणि ते पुन्हां परिसराला गतिजन्य ऊर्जेच्या रूपाने मिळेल.

$v = u/F$ .... (१२५)

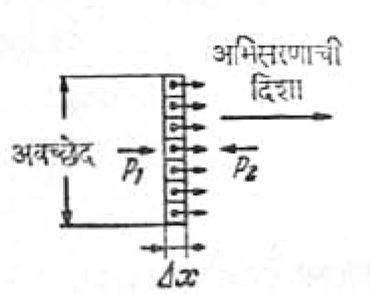
या भागाकाराची "यांत्रिक किंवा यांत्रिकीय गतिक्षमता" अशी सर्वव्यापी व्याख्या आम्ही करतो.

गोलाच्या व्यासाच्या मानाने मुक्त पथ लहान असेल तर उदा० गोलाकार रेणूच्या बाबतीत

$v = (६ \pi r \eta)^{-१}$ (यं. आणि ध्व० पान ३२१)

(r = रेणूची त्रिज्या, η = परिसराच्या विष्यंदतेचा [विष्यंदता, viscosity] स्थिरांक म्हणजेच विद्रावकाच्या

विष्यंदतेचा. आकृती ६९ मध्ये अभिसरणाच्या दिशेशी काटकोनात असणारा एक पातळ थर दाखविला आहे. थराचा अवच्छेद A आणि त्याची जाडी Δx असू द्या, त्यामध्ये विद्रावित रेणू $n = Nv\, A\, \Delta x$ इतके आहेत (काळे ठिपके). प्रत्येक सुट्या रेणूवर F प्रेरक लागलेला आहे. हा प्रेरक तर्षणदाब $\Delta p = (p_1 - p_2)$ यामुळे उत्पन्न झालेला असतो, तो पृष्ठाच्या A/n या भागावर दाब देतो. त्याला



आकृति ६९. फिक्सच्या नियमाच्या तंत्राचें विवरण.

$$F = \Delta p \frac{A}{n} = - \frac{l}{N_v} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad ;.... \qquad (१२६)$$

हे समीकरण लागू पडते.

अनुक्रमणिका

तर्षण दाबाच्या बाबतीत वायूचा नियम

$$P = \frac{n}{V} \; k \; T_{केवल} \; = N_v \; k \, T_{केवल} \qquad (४१)$$

लागू आहे त्यावरून .$\Delta \, p = \Delta N_v \;\; k \; T_{केवल}$ …. (१२७)

असे मिळते. (१२६) आणि (१२७) प्रमाणे (१२५) मध्ये घातल्यास

$$F = \frac{u}{v} \;\; = - \;\; \frac{kT_{केवल}}{Nv} \; \cdot \; \frac{\Delta Nv}{\Delta x}$$

किंवा

अभिसरणांक [अभिसरणांक, Coefficient of diffusion] $D = vkT_{केवल}$ …. (१२८)

$$u = - \; \frac{D}{Na} \;\; \frac{\Delta Nv}{\Delta x} \qquad …. \; (१२९)$$

असे मिळते.

u या “अभिसरणाच्या वेगाने” Δt या कालात A या पृष्ठामधून Δn रेणू अभिसरण पावतात. तेव्हां

$$\Delta n = \Delta t \; A \; u \; Nv \qquad …. \; (१३०)$$

हे खरे आहे किंवा अभिसरणाचा वेग

$$u = \; \frac{१}{A} \;\; \frac{\Delta n}{\Delta t} \;\; \frac{१}{Nv} \; . \qquad …. \; (१३१)$$

शेवटी (१२९) आणि (१३१) यांचा एकत्रित विचार करता वर दिलेला प्रायोगिक अनुभवजन्य फिक्सचा पहिला नियम मिळतो.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} \;\; = - \; D \; A \;\; \frac{\Delta N_v}{\Delta x} \qquad … \; (१२४)$$

अभिसरणांक D च्या मात्रा [पथ^२/काल] अशा आहेत ; कोष्टक ६ मध्ये काही मूल्ये दिली आहेत.

अनुक्रमणिका

कोष्टक ६

	ज्यात अभिसरण होते तो पदार्थ	तपमान C असता	अभिसरण-स्थिरांक D मी^{२}. /सेकंद	आणि एकदा सुटा रेणू त्याच्या सुरवातीच्या स्थानापासून एका दिवसात सुमारे (पुढील) अंतर जातो.
H_2 }	हवेमध्ये, दाब P = ७६ सें.मी. पारद {	०	६·४ X $१०^{-५}$	३·३ मीटर
O_2 }		०	१·८ X $१०^{-९}$	१·८ मीटर
यूरिआ }	पाण्यामध्ये {	१५	$१०^{-०}$	१३ मिलिमीटर
मीठ (NaCl) }		१०	९·३ X $१०^{-१०}$	१३ मिलिमीटर
साखर (उसाची)		१८·५	३·७ X $१०^{-१}$	८ मिलिमीटर
सुवर्ण	वितळलेल्या शिशात	४९०	३·५ X $१०^{-९}$	२५ मिलिमीटर
सुवर्ण	घन शिशात	१६५	४·६ X $१०^{-१२}$	०·९ मिलिमीटर
H_2 }	KBr रवकामध्ये {	६८०	२·३ X $१०^{-८}$	६ सेंटीमीटर
रंगकेंद्र [रंगकेंद्र, colour centre] K }		६५०	५·२ X $१०^{-८}$	९·५ सेंटीमीटर

नेहमी प्रश्न उत्पन्न होतो तो (रासायनिक किंवा पार्थिव) विद्युद्भारित (विद्युदुच्चयसहित) रेणूच्या अभिसरणाचा. ह्या विद्युद्भार वाहकाला (आयनाला) त्याचे अभिसरण होत असताना विद्युत् क्षेत्रामध्ये एक विशिष्ट दिशा मिळते आणि त्यामुळे विद्युत्–वहनाचा प्रवाह उत्पन्न होतो. म्हणून, उदाहरणार्थ द्रवामध्ये, वायूमध्ये आणि घन पदार्थामध्ये आयनाचे प्रवाह आणि इलेक्ट्रॉनचे प्रवाह उत्पन्न होतात. काही सोइस्कर उदाहरणात ठराविक दिशेने होणाऱ्या या अभिसरण प्रक्रियचा साधनाशिवाय नुसत्या डोळ्यांनी पाठलाग करता येतो. हे “Elektrixitatslehre” § १४३ मध्ये आयनांकरिता आणि § २१८ मध्ये इलेक्ट्रॉन आणि इलेक्ट्रॉन-अभाव छिद्राकरता (धनोच्चयाकरता) दाखविले आहे.

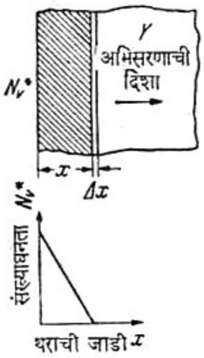
विद्युदुच्चयवाहकाची (आयनाची) चलता [चलता, mobility] v_e चा संबंध प्रेरकाच्या एककाशी निगडित आहे एवढेच तव्हे तर विद्युत्क्षेत्राच्या तीव्रतेच्या एककाशी तो निगडित असतो, म्हणून व्होल्ट/मीटर यामध्ये योजलेल्या E=प्रेरक F / उच्चय e याच्याशी निगडित असतो. म्हणून विद्युत् चलता म्हणून मिळते ते असे :

$$v_e = \frac{u}{E} = \frac{u_e}{F} = e_{v\ \text{गतिकीय}}$$

(e= विद्युदुच्चयवाहकाचा उच्चय उदा. ॲंपेर-सेकंद यांमध्ये)

अनुक्रमणिका

§४०. स्थिरकल्प [स्थिरकल्प,quasi stationary, quasistatic] अभिसरण



आकृति ७०. रासायनिक विक्रियेसहित अभिसरणाच्या बाबतीत संहतीचा (निविष्टतेचा) रेखीय उतार.

फिक्सच्या नियमाच्या उपयोगामध्ये रेणुघनतेच्या उताराचे (विक्षेपकाचे) ज्ञान म्हणजेच $\Delta Nv/\Delta x$ चे गृहीत धरले आहे. एका स्थिरावस्थेच्या बाबतीत (आकृती ६८) हे सहज निश्चित करता येते; पण ते बऱ्याच आसन्नतेने [आसन्नता, approximation] पुष्कळ स्थूलमानाने स्थिर असलेल्या प्रक्रियांच्या (स्थिरकल्प प्रक्रियांच्या) बाबतीतही शक्य होते. या प्रकारच्या एका उदाहरणाचा आराखडा आकृती ७० मध्ये आहे. Y या एका घन पदार्थामध्ये आकारमान V मध्ये A या प्रकारचे n रेणू आहेत; त्यांची संख्या-घनता $Nv = n/V$. एका घन द्रावणाचा (मिश्रणाचा) विचार करूया, उदा॰ KBr रवकामधील थालिअमचे अणू. या घन पदार्थाच्या आत डावीकडून वायूचे उदा॰ Br_2 चे n^* रेणू अभिसरण करतील ; त्यामुळे ते एकत्र येऊन h प्रकारच्या n रेणूंच्या अभिसरणआघाडीचा एक तट तयार होईल आणि त्यामुळे बऱ्याच अभिसरणानंतर ते वेगळे होतील. **अभिसरणाच्या आघाडीचा तट t या कालामध्ये किती मार्ग x आक्रमण करतो ?**

आकारमान Adx मध्ये $dn = Nv\,Adx$ इतके A प्रकारचे रेणू असतात, म्हणून

$$\frac{dn^*}{dt} = Nv\,\frac{Adx}{dt} \qquad \ldots (१३३)$$

ही प्रक्रिया बऱ्याच आसन्नतेने स्थिर आहे असे समजून चालावयास हरकत नाही. म्हणजे x च्या तुलनेने dx ची उपेक्षा करता येते आणि शिवाय ही प्रक्रिया व्यवहारतः स्थिर आहे असे समजता येईल. त्याअर्थी, आधीच रासायनिक रूपांतर झालेला x जाडीचा थर आकृती ६८ मधील विभाजक पृष्ठाच्या जागी येतो. अभिसरण झालेल्या रेणूची घनता डावीकडे या थराच्या पुढे Na^* आणि उजवीकडे त्याच्यामागे, म्हणजे अभिसरण किंवा रासायनिक विक्रियेच्या आघाडीच्या मागे, शून्य आहे. म्हणून, अभिसरणाच्या (विक्षेपकाकरता) उताराकरता, पुन्हा

$$\frac{\Delta N_v^*}{\Delta x} = -\,\frac{N_a^*}{X} \qquad \ldots (१३४)$$

असे मिळते. समीकरण (१२४) चा n^* करता उपयोग करून (१३३) आणि (१३४) याच्या साहाय्याने

अनुक्रमणिका

$$N_v \frac{dx}{dt} = D \frac{N_v^*}{x} \qquad \text{... (१३५)}$$

मिळते. संकलन [संकलन, integration] करून मिळते ते असे :

$$x^2 = २. \frac{N_v^*}{N_v} D.\, t \qquad \text{.... (१३६)}$$

आणि त्यावरून वर **जाड अक्षरात** छापलेल्या प्रश्नाचे उत्तर मिळते :

$$\boxed{\frac{x२}{t} = D.\ \text{स्थिरांक}} \qquad \text{.... (१३७)}$$

(स्थिरांक = शुद्ध संख्या)

आणि म्हणून, वर उल्लेखिलेल्या उदाहरणात *Tl* असणाऱ्या *KBr* च्या रवकामध्ये होणाऱ्या Br_2 च्या अभिसरणाच्या बाबतीत याचा आशय सिद्ध करणे शक्य आहे. पुढचा पिंगट थर *x* स्वच्छ होत जाईल कारण *Tl Br* चे तयार होणारे रेणू रंगविहीन असतात (पहा Optik band § २४९ परिच्छेद १). धातूच्या पृष्ठाशी होणाऱ्या रासायनिक विक्रियांच्या बाबतीत म्हणजे त्यांच्या कळकट होणे, गंज येणे वगैरेच्या बाबतीत समीकरण (१३७) ची महत्वाची भूमिका आहे.

§४१. अस्थिर अभिसरण.

फिक्सच्या उपयुक्ततेच्या दोन्ही उदाहरणांत अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंची संख्या

घनता अभिसरण मार्गाच्या आघाडीच्या टोकाला स्थिर, शून्याच्या बरोबर राहील. सर्वसाधारणपणे इष्ट अभिसरणक्षेत्राच्या दोन्ही बाजूंस असणारी संख्याघनता *Nv* कालानुसार बदलती राहील. असे असेल तर ती प्रक्रिया स्थिर असणार नाही; अवकाशातील अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंची वाटणी कालाप्रमाणे बदलते. $x_१$ आणि $x_२$ यांच्यामधील जागेमध्ये संख्येच्या घनतेची वाढ, $x_१$ – कडून आत येणारे आणि $x_२$ – मधून बाहेर पडणारे, या रेणूमधील फरकावरून, काढता येते.

पुन्हा *x* – अक्षाच्या धन दिशेने होणाऱ्या कणाच्या प्रवाहाला धन + चिन्ह देऊ, म्हणजे $x_१$ आणि $x_२$ यांमधील आकारमान *V* मधील संख्येची घनता N_v याच्या बदलाच्या वेगाकरता असे मिळते :

$$\frac{dN_v}{dt} = \frac{१}{V} \left\{ \frac{\partial n}{\partial t}\, x_१ - \frac{\partial n}{\partial t}\, x_२ \right\}$$

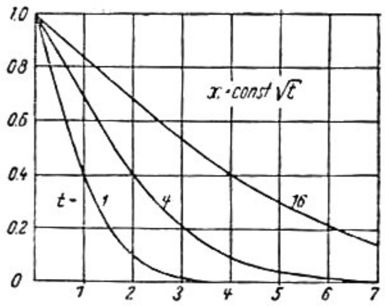
$V = A\,(x_२ - x_१)$ असे मांडून (१२४) समीकरणाच्या साहाय्याने

$$\frac{\partial N_v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_v}{\partial x^2} \qquad \text{... (१३८)}$$

अनुक्रमणिका

असे मिळते. या आंशिक विकलक – समीकरणाला [आंशिक विकलक – समीकरण, partial differential equation] फिक्सचा दुसरा (II) नियम म्हणतात.

अस्थिर अभिसरणप्रक्रियेच्या बाबतीचे सुद्धा, अर्थात् उपपत्तीशिवाय, आम्ही एक उदाहरण देतो. त्यात सुरुवातीला *t* = ० असताना सर्व प्रदेशात संख्येची घनता शून्य आहे. या प्रदेशात तिचे मूल्य N_v, *a* आहे आणि ते संपूर्ण अभिसरणक्रमामध्ये **स्थिरच** आढळते. एका निश्चित N_v, *x* घनतेची जागा आणि सुरुवातीची अंतःप्रवेशाची जागा *x* = ० यांमधील अंतर x कसे वाढत जाते ?



आकृति ७१. अभिसरणाच्या उताराचे (विक्षेपकाचे) कालावर अवलंबन. एका ठराविक Nv,a संख्याघनतेपासून, उदाहरणार्थ सुरुवातीच्या मूल्याच्या ४०%, संक्रामित मार्ग x अभिसरणकालाच्या वर्गमूळाच्या प्रमाणांत असतो. उदाहरणामध्ये १ : २ : ४ या प्रमाणांत.

उत्तरः– पुन्हा,

$$\frac{x^2}{t} = D.\ \text{स्थिरांक} \quad \ldots (१३७)$$

लागू पडते. या समीकरणाचे विधान आकृती ७१ मध्ये आलेखाने दर्शविले आहे. निरनिराळ्या कालक्षणांना संख्याघनतेची वाटणी [वाटणी, (= वंटन),distribution] एकमेकासारखीच आहे. कालाची योग्य अशी मापिका वापरून (वाटणीची) ती वक्रे एकरूप करता येतील.

ब्राउन गतीच्या बाबतीत अभिसरणाचे निरीक्षण थव्याची घटना म्हणून होत नाही तर एका सुट्या व्यक्तीची प्रक्रिया. एका निश्चित घनतेच्या आघाडीची प्रगती आपण पाहत नाही तर एखाद्या सुट्या कणाची प्रगती कशी होते ते आपण पहातो. एका वाटेल त्या सुरुवातीच्या स्थितीपासूनचे काल *t* वाढत जाईल त्याप्रमाणे या “पार्थिव रेणूचे [पार्थिव रेणू, “Physical molecule”]” अंतर हळू हळू कसे वाढत जाते ते आपण मोजतो. या बाबतीत समीकरण (१३७) मधील स्थिरांकाचे मूल्य २ आढळते. म्हणून

$$\frac{x^2}{t} = २D \quad \ldots. (१३९)$$

गोलाकार कणांच्या बाबतीत समीकरण ८ पान ३२१ (पोलकृत यं॰ आणि ध्व॰) $F = ku = 6\pi\eta ru$ आणि समीकरण (१२८) यांच्या साहाय्याने *D* चे गणित करता येते.

अनुक्रमणिका

$$\frac{x^2}{t} = \frac{kT_{\text{केवल}}}{३ \pi \eta r} \qquad ....(१४०)$$

(r= कणाची त्रिज्या, η= द्रवाचा विष्यंदतांक)
असे आपणास मिळते.

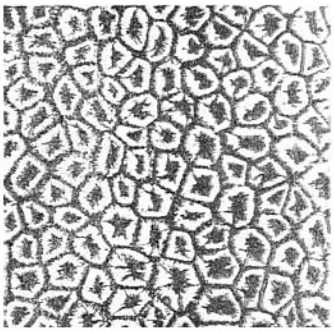
शिवाय हे समीकरण प्रायोगिकरीत्या बोल्ट्समन स्थिरांक k = १.३८ X १०$^{-२३}$ वॉट सेकंद / अंश काढण्याकरताही वापरता येते.

§४२. उष्णतावहन आणि उष्णतेची वाहतूक यासंबंधी सामान्य विचार.

अभिसरणाप्रमाणेच बहुतांशाने उष्णतावहन प्रक्रियेलाही तेच लागू आहे. या बाबतीत सुद्धा रेणवीय प्रक्रियामार्फत होणारे अस्सल उष्णतावहन [वहन, conduction] आणि मुख्यतः मुक्त आणि उत्पन्न झालेल्या प्रवहणाने [प्रवहण, covection] होणारी उष्णतेची प्रधान वाहतूक यांमध्ये फरक केला पाहिजे.

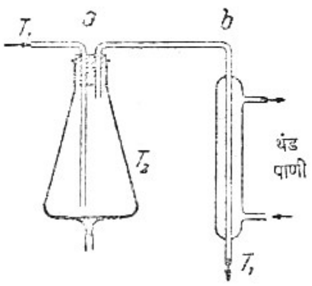
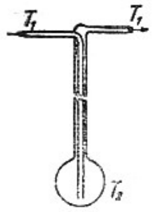
आकृती ७२ मध्ये उष्णताप्रवहणाने होणाऱ्या उष्णता वाहतुकीचे उदाहरण दिसत आहे. एका तप्त धातूच्या पाटावर (तव्यावर) सुमारे ३ मिलीमीटर जाडीचा एक द्रवाचा थर आहे आणि त्याच्यावर खोलीतील थंड हवा आहे. द्रव्याचे मुक्त प्रवहण दृश्य करण्यासाठी द्रवामध्ये अल्युमिनिअमच्या किसाचे तंतू घातले आहेत. ते जाळीदार, मधमाशांच्या पोळ्याच्या घरांच्या आकारासारखे पोटविभाग पडलेले दर्शवितात. उत्पादित प्रवहणासहित उष्मीय वाहतूक मोटारीच्या प्रारणीवर [प्रारणी, radiator] दिसत असते.

वहन आणि प्रवहण यांनी होणाऱ्या उष्मीय वाहतुकीचे एक महत्त्वाचे आणि उद्‌बोधक उपयोजन "प्रतिप्रवाहा" मध्ये [प्रतिप्रवाह, counter current (producer)] (प्रतिगामी प्रवाहामध्ये) दिसून येते.



आकृति ७२. द्रवाच्या थरात पेशींसारख्या पोटविभाग पडलेल्या प्रवांहामुळे घडणारे प्रवहणरूप उष्णतेचे संक्रमण (उष्णतेची वाहतूक). पेशी एकमेकांस बहुधा षट्कोणाकृती विरूप करतात, कधी कधी योगायोगाने मधाच्या पोळ्यात क्वचितच आढळणारी एकविधताही आढळते. प्रत्येक पेशीमध्ये आतल्या बाजूने द्रव वर चढतो आणि बाहेरच्या बाजूने खाली उतरतो. प्रवहण प्रवाह पूर्णपणे स्थिर स्थितीत असतो. जर तो ढवळून बिघडविला तर मिनिटा-अर्ध्या मिनिटातच पुन्हा नवीन प्रस्थापित होतो.

प्रयोगशाळेत कधी कधी वाहणाऱ्या द्रव्याचे तपमान तात्पुरते बदलावे लागते, उदाहरणार्थ एखाद्या द्रवामध्ये एखाद्या रासायनिक विक्रियेची गती वाढवावयाची असेल तर किंवा एखादा द्रव ऊर्ध्वपातनाने [ऊर्ध्वपातन, distillation.] शुद्ध करावयाचा असेल तर अशा वेळी आकृती ७३ मध्ये रेखाटलेली योजना वापरतात:

	
आकृति ७३. उर्जेच्या अपव्ययासहित प्रवाही पदार्थाच्या तपमानातील (घडविलेला) फरक.	***आकृति ७४. प्रतिप्रवाह-उपकरणाची योजनात्मक रूपरेषा. उर्जेच्या अपव्ययाशिवाय प्रवाही पदार्थाच्या तपमानातील बदल.***

डावीकडे तापक उपकरणाने वाहाणाऱ्या पदार्थास उष्णता दिली जाईल, उजवीकडे ही उष्णता एका शीतक उपकरणाने पुन्हा काढून घेतली जाईल. अशा तऱ्हेची रचना समाधानकारक असली तरी काटकसरीची नसते, *a* मधून पुरविलेली सर्व उष्मीय शक्ती *b* मधून जाते आणि थंड पाण्यात नाहीशी होते.

औद्योगिक प्रश्नाच्या बाबतीत हा अनुत्पादक ऊर्जेचा अपव्यय टाळता येतो. आदर्श सीमान्त उदाहरणांत तर खरोखर पूर्णपणे टाळता येतो. त्याकरता विल्हेल्म झीमेन्सने १८५७ मध्ये विरोधी प्रवाह उपकरणाची (प्रतिप्रवाहाची) कल्पना वापरली. त्याचे तत्त्व आकृती ७४ मध्ये दाखविले आहे. डावीकडे वरच्या बाजूस द्रव आत येतो. उदा. गृहतपमान T_1 असलेले पाणी, खाली गोलाकार पात्रामध्ये त्याचे तपमान T_2 समजा ८०°*C* होते ; वर उजवीकडे पुन्हा गृहतपमान T_1 असलेले पाणी बाहेर पडते. तत्त्वतः वाहणाऱ्या द्रवाला फक्त उपकरणाची सुरुवातीची उष्णता पुरविली पाहिजे, उदाहरणातील गोल भांड्यातील पाण्याला ८०°*C* पर्यंत तापविण्यासाठी लागणारी उष्णता. यापेक्षा अधिक उष्णता पुरविण्याची तत्त्वतः तरी जरुरी नाही. आतल्या नळीत खालच्या दिशेने वाहाणारे पाणी, बाहेरच्या नलिकेमध्ये वरच्या दिशेने वाहाणाऱ्या पाण्यामधील उष्णता काढून घेते. पुरेशी लांबी असली म्हणजे तपमान फरक अल्प असताना “तपमानांतील अदलाबदली” प्रमाणे वहनाची दिशा बदलते. प्रत्येक उंचीवर वरच्या दिशेने वाहाणारे पाणी त्याच्या लगतच्या खाली वाहाणाऱ्या पाण्यापेक्षा म्हणण्यासारखे तापलेले नसते.

खरे सांगावयाचे तर कोणतेही विरुद्ध प्रवाह वापरणारे उपकरण शक्तीच्या पुरवठ्याशिवाय काम करणार नाही. पहिल्या प्रथम नलिकेच्या वहनशीलतेमुळे अन्वायाम दिशेने होणाऱ्या उष्णतावहनामुळे होणारा ऱ्हास टाळता येत नाही. [पुष्कळ लांब वलयाकार (सर्पिल) वेटोळ्यांच्या वाहक नळीने हे खूपच कमी करता येते.] म्हणून नेहमी तापविण्यात शक्ती पुरविली पाहिजे, पण आकृती ७३ मध्ये लागते त्यापेक्षा फारच थोडी. दुसरे, उत्तम उष्णताविनिमय होण्याकरिता वाहक नलिकेतील प्रवाहात क्षुब्धता उत्पन्न केली पाहिजे. हे पण एखाद्या पंपाची शक्ती वापरून किंवा त्यासारख्या उपकरणाने शक्य आहे.

संक्षिप्त सारांश : आदर्श सीमान्त उदाहरणांत विरोधी प्रवाहकांत बरेचसे यांत्रिक कार्य नष्ट होते; कायमच्या ऊर्जेच्या पुरवठ्याशिवाय वाहाणाऱ्या पदार्थाचे तपमान तात्पुरते बदलणे शक्य आहे.

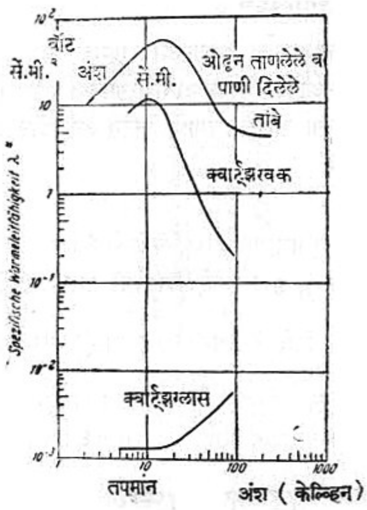
§४३. स्थिर उष्णतावहन

घन पदार्थांमध्ये खरे उष्णतावहन थोड्याशाच नुकसानीचे आढळते, त्याचे औपचारिक प्रतिपादन अभिसरणाच्या सारखेच आहे. पृष्ठक्षेत्र A मधून उष्मीय ऊर्जा ΔQ ही Δt या कालांत जाऊ दे आणि अर्थात तपमानाचा चढ $\Delta T/\Delta x$ असू दे. तर उष्णताप्रवाह

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\lambda^* A \frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad \text{.... (१४१)}$$

असेल.

गुणक अंक λ^*याला विशिष्ट उष्णतावाहक म्हणतात (उष्णतावहन गुणांक). तो तपमानावर फार अवलंबून असते. आकृती ७५ मध्ये तीन उदाहरणे दाखविली आहेत. तांब्यामध्ये (धातूचा एक विशिष्ट नमुना) ऊर्जेची वाहतूक बहुतेक इलेक्ट्रॉनच्या मार्फत होते (पहा Elektrik §२१७) क्वार्ट्झ या निरोधकाच्या विशिष्ट नमुन्यांत फक्त उच्च कंप्रतेच्या स्वाग्रही पदार्थांच्या तरंगाच्या द्वारा (ध्वनितरंग पुंज फोनॉन यांच्या द्वारा) होते. इलेक्ट्रॉन नव्हे तर स्वाग्रही पदार्थांचे तरंग सुद्धा, स्वाग्रही तरंगामुळे उत्पन्न झालेल्या स्थानिक घनतेतील बदलामुळे विकीर्ण होतात (पहा पोलकृत यं. आणि ध्व. IV पान ४३९). ही स्थानिक घनतेतील बदलांची क्षुब्धता [क्षुब्धता, disturbance] तपमान उतरले की कमी होते. लहान तपमानांच्या बाबतीत ऊर्जा वाहतुकीची दुसरीच एक क्षुब्धता अधिक महत्त्वाची ठरते ती म्हणजे जालकाच्या रचनेमध्ये आणि पृष्ठभागी स्थानसंलग्न स्थानिक दोषस्थलांनी झालेले विकिरण.



आकृति ७५. विशिष्ट उष्णतावाहकतेचे (उष्णतावहनांकाचे) λ^* चे तपमानावर अवलंबन. याच्या तंत्रांत निरोधद्रव्य वापरलेले असते; –३८६°C तपमानाला त्याचा उष्णतावहनांक फक्त

$$\lambda^* = १{\cdot}२६ \times १०^{-४} \frac{\text{वॅट}}{\text{सें. मी.}^{२} \times \text{अंश / सें.मी.}}$$

अनुक्रमणिका

असतो. कांचतंतूच्या कागदाने किंवा त्यासारख्या इतर पदार्थाने विलग केल्या अल्युमिनिअमचा वर्ख त्यात असतो आणि ≅ १०⁻⁴ मि.मी. पारदस्तंभ दाब असलेल्या हवेत ते ठेवलेले असते. या थररूप रचना असलेल्या पदार्थाने कित्येक घनमीटर धारणशीलता असलेल्या वाहतूक-पात्राचे, द्रवीभूत वायूंकरता (उदा० H_2, He, N_2) मोठ्या विरोधाने काम होते.

या सर्व गोष्टी घनावस्था पदार्थविज्ञानांतील अति-नीच तपमानाच्या प्रदेशांतील प्रत्यक्ष घटनांच्या प्रश्नाशी निगडित आहेत. या प्रदेशांत वस्तुतः विद्युत्, कर्षुकीय आणि प्रकाशीय संशोधनाशी संबंधित असे अजून पुष्कळ प्रायोगिक काम व्हावयाचे आहे. यापैकी अगदी साध्या सोप्या कामासंबंधी दुसऱ्या दोन पुस्तकांच्या अखेरीस प्रतिपादन केले आहे. आधीच ज्ञात असलेल्या आणि अजून शोध व्हावयाच्या गोष्टींचे अर्थ वा उपपत्ति तरंगयामिकाच्या पुंजीय घटनांनीच मात्र देणे शक्य आहे.

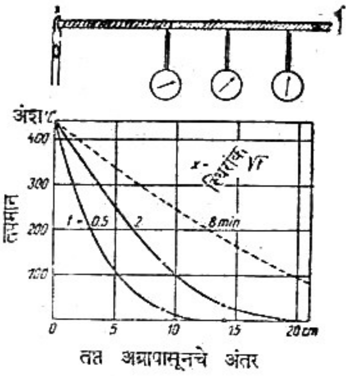
§ ४४. अस्थिर उष्णतावहन

पुन्हा, अस्थिर उष्णतावहनाचे प्रतिपादन सूक्ष्मक[सूक्ष्मक-समीकरण, differential equation]—समीकरणाच्या साहाय्यानेच मात्र करता येते. त्याचा आकार—प्रकार अभिसरणाच्या सारखाच आहे, एका दिशेने मर्यादित अशा उष्णतावहनाच्या बाबतीत त्याचे लेखन असे होते : -

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\lambda^*}{\varrho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad \text{.... (१४२)}$$

येते λ^* समीकरण (१४१) प्रमाणे व्याख्या केलेली विशिष्ट उष्णतावाहकता (उष्णतावहनगुणांक = उष्णतावहनांक), ϱ म्हणजे पदार्थाची घनता, आणि c त्याची विशिष्ट उष्णता गुणोत्तर. $\frac{\lambda^*}{\varrho C}$ याला विशिष्ट तपमानवाहकता (तपमानीय वहनांक) म्हणतात.

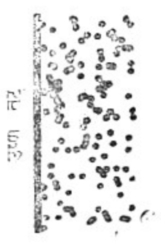
अस्थिर उष्णतावहनाच्या उदाहरणांपैकी फक्त एक आम्ही देतो. ते आकृती ७१ मधील अभिसरणाच्या प्रक्रियेसारखे आहे. आकृती ७६ मध्ये, काल t = ० असताना एक दंडाचे तपमान सर्व ठिकाणी एकच असू दे. नंतर, शक्य तितके एका क्षणी ते डाव्या टोकाला T_2 या मूल्यापर्यंत वाढू दे आणि त्यामध्ये दंडाला अन्वायाम एका मागून एक होणाऱ्या तपमानाच्या वाटणीचे निरीक्षण करावे. आकृति ७६ मध्ये मिळालेले निष्कर्ष दाखविले आहेत. औपचारिकरीत्या ते अस्थिर अभिसरणाच्या बाबतीतील घनतेच्या वाटणीशी जुळते आहेत. आरंभ-स्थान x=० आणि एक ठराविक तपमान Tx असलेले स्थान यांमधील अंतर x हे पुन्हा कालाच्या वर्गमूळाप्रमाणे वाढते. निरनिराळ्या कालक्षणांना असलेली तपमानाची वाटणी एकमेका सारखी असते. कोणत्याही योग्य अशा कालमापाच्या मूल्याने ती (वक्रे) जुळती करता येतात.

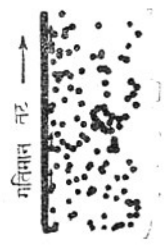


आकृति ७६. कालावर अवलंबून असणाऱ्या तपमानाच्या चढाचे (विक्षेपकाचे) निदर्शन करण्यासाठी स्थूलस्वरूपाचा निदर्शन प्रयोग. ८ मि.मी. व्यासाचा आणि १ मी. लांबीचा कोणत्याहि उष्णता निरोधाविना लोहदंड (लोखंडाची पट्टी). एका ठराविक तपमानापासून मागे असलेला मार्ग कालाच्या वर्गमूळाच्या प्रमाणात असतो.

§४५. वायूमधील वाहतुकीच्या प्रक्रिया आणि त्यांची दाबनिरपेक्षता [निरपेक्षता, independence]

वायू आणि द्रव यामधील अभिसरण आणि उष्णतावहन यांचा उघडपणे संबंध दिसून येतो. अभिसरणाच्या बाबतीत रेणूंच्या सांख्यिकीयरीत्या होणाऱ्या योजनाबद्ध पुरःसरगतीचा संबंध येतो; **उष्णतावहनाचे रेणूंच्या आनुषंगिक गतिजन्य ऊर्जेचे अभिसरण असे वर्णन करता येईल.** आकृती ७७ मध्ये डावीकडे असणाऱ्या पृष्ठाचे तपमान त्याला लागून असलेल्या वायूच्या तपमानापेक्षा अधिक असते. तेव्हा चिकटून असलेला वायूचा थर प्रथम तापेल म्हणजे त्यातील रेणूंची गति-ऊर्जा वाढेल. या प्राप्तीमुळे ते इतर थरांतील रेणूंपासून वेगळे पडतात. कोणत्याही प्रकारचा वेगळेपणा व्यक्तींच्या मोठ्या संख्येकरता सांख्यिकीय घटनेमुळे कायम रहाणार नाही. म्हणून इतरांशी होणाऱ्या उष्मीय आघातामुळे वेगळ्या असलेल्या रेणूंच्या गतिऊर्जेच्या काही भागाचा त्याग होईल. म्हणून, व्यापकरीत्या उजव्या बाजूस असलेल्या थरांमध्ये गतिऊर्जेचे अभिसरण होते.





आकृति ७७. वायूंमधील उष्णतावहनाच्या कार्याची रीत (त्याचें स्वरूप).

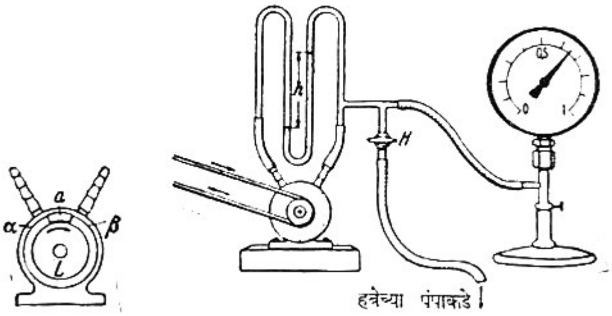
आकृति ७८. वायूंमधील घर्षणाचें स्वरूप.

संपूर्णपणे याला सदृश असलेल्या प्रकाराने अद्यापपर्यंत रेणवीय अर्थाची न समजलेली तिसरी एक घटना आम्ही स्पष्ट करू ती म्हणजे **अंतर्घर्षण** किंवा विष्यंदन [विष्यंदन, viscosity] : आकृति ७८ मध्ये डावीकडील थराचे पृष्ठ *u* या वेगाने वरच्या दिशेने सरकत आहे. त्याच्या लगतच्या थरातील रेणूंना

मिळणाऱ्या आघातांनी ठराविकपणे वरची दिशा मिळते आणि म्हणून वरच्या दिशेने*mu* इतका अधिक गतिभार (संवेग) मिळतो. तो छोट्या बाणाने दाखविला आहे. या एका (विशिष्ट) दिशेने मिळणाऱ्या जादा गतिभारामुळे सीमास्तरातील रेणू इतर थरातील रेणूंपासून वेगळे पडतात. हा वेगळेपणा सांख्यिकीय घटनेमुळे कायम राहत नाही. म्हणून सर्वसाधारणपणे उजवीकडे असलेल्या थरांमध्ये वरच्या दिशेने वाढीव गतिभाराचे अभिसरण होते आणि हा गतिभार हळूहळू का होईना डावीकडच्या भिंतीच्या दिशेने त्यांना ढकलतो. **त्याअर्थी, रेणूंच्या वाढीव गतिभाराचे अभिसरण म्हणजे अंतर् घर्षण असे त्याचे वर्णन करता येते.**

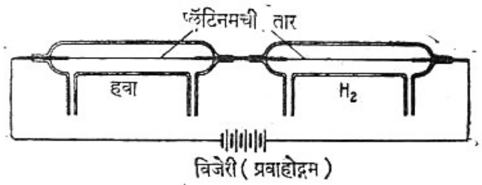
अभिसरण [अभिसरण, diffusion] आणि उष्णतावहन [उष्णतावहन, heat-conduction] यांच्या प्रमाणेच अगदी अंर्तघर्षण सुद्धा प्रवहणामुळे [प्रवहण, convection] विशेषतः संक्षोभाने जोरदार वाढते. हे आधीच §४ पोलकृत यं. आणि ध्व. पान ३२३ वरून ज्ञात झाले आहे.

अभिसरण, उष्णतावहन आणि अंतर्घर्षण यांचा संबंध त्यांना साधारण असणाऱ्या वैशिष्ट्याने स्पष्ट होतो : या सर्व घटना व्यापक प्रदेशांत दाबावर अवलंबून नसतात. ही विलक्षण आश्चर्यकारक गोष्ट अंतर्घर्षणाच्या बाबतीत अगदी दाखविता येते.



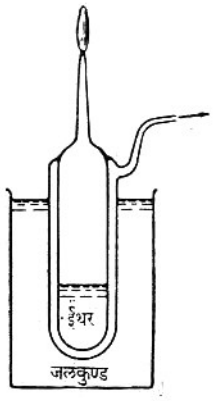
आकृति ७९. अंतर्घर्षणाचे दाबावरील निरावलंबन. फिरता ड्रम L आणि त्याचे आवरण (घर) यांमधील फट (जागा) स्पष्ट दिसण्याकरता आकृतिखंडांत मोठी दाखविली आहे.

आकृति ७९ मध्ये एक आतला गोल सिलिंडर बाहेरच्या पोकळ सिलिंडरमध्ये फिरतो. त्यामधील अंतर सुमारे १ मिलिमीटर (a या विभागाखेरीज) असेल. *a* या ठिकाणी ते ०.२ मि.मी. असेल. फिरत असता, अंतर्घर्षणामुळे हवा फिरण्याच्या दिशेने ओढली जाईल. म्हणून α आणि β या प्रदेशांमध्ये दाबामध्ये (सुमारे) ≅ २० सें.मी. जलस्तंभ इतका फरक उत्पन्न होईल. त्यामुळे हवेचा बरचसा भाग, ४/५० किंवा अधिक त्यांतून पंपाने निष्कासित होईल. तरी सुद्धा दाबमापिका ≅ २० सें.मी. जलस्तंभ इतका दाब आधी किंवा नंतर सारखाच दाखविते.



आकृति ८०. H_2 आणि हवा यांच्या उष्णतावहनाची तुलना. (निदर्शन प्रयोग) उष्णतावहनाखेरीज मुक्त प्रवहणसुद्धा सहभागी असते. दोन सारख्याच प्लॅटिनमच्या तारा एकाच विद्युत्प्रवाहाने तप्त होतात. हवेतील तार फिकट पिवळट झगमगते म्हणजे तापते, H_2 मधील तार अंधुकच रहाते : ती H_2 च्या

उष्णतावाहकतेमुळे थंड होते. वायूंच्या मिश्रणांमध्ये उष्णतावाहकता घटकांप्रमाणे बदलत जाते. म्हणून उद्योगधंद्यात पुष्कळदा उष्णतावहन वापरतात, तेव्हा वायुमिश्रणातील घटकांकडे लक्ष द्यावे लागते. निरनिराळ्या प्रक्रियांच्या तात्त्विक बैठकीचे निदर्शन वरील उपकरण-व्यवस्थेचे सहज करता येते.



आकृति ८१. वायूच्या उष्णतावहनाचे दाबनिरपेक्षत्व दाखविण्यासाठी स्थूल स्वरूपाचा निदर्शनप्रयोग. तप्त जलकुण्डापासून उष्णताप्रवाह वायूच्या आवरणथरामधून ईथरमध्ये जातो आणि ईथरच्या बाष्पाचा ओघ उत्पन्न होतो. वर जळणाऱ्या ज्वालेच्या उंचीवरून त्याच्या तीव्रतेचे मान कळते. वायूच्या आवरणातील दाबावर तिचे निरावलंबन व्यापक मर्यादांमध्ये आढळून येते.

तरी पुढील प्रयोग सुस्पष्ट आहे :एक पोलादी गोलक एका उभ्या अचूक परिच्छिन्नतेच्या काचेच्या नळीवर ठेवला आहे (व्यास ≃ १५ मि.मी.)त्रिज्यांमधील सुमारे ०·०२ मि.मी. असेल. गोलक खाली येत असता गोलांतील वायू एका अरुंद वर्तुलाकार चिरेमधून वाहू लागेल. त्यामुळे अंतर्घर्षणाने फार मोठा विरोध उत्पन्न होईल : गोलक "**प्रवेगसहित पडत**" नाही, तो (अल्प कालांत) स्थिर वेगाने "बुडतो". (पोलकृत यं. आणि ध्व. §१३ पान १४२) या वेगाने तो t कालांत (उदा. ३० सेकंद) s इतका मार्ग उदा. ६० सें.मी. आक्रमितो. दाब p कमी करावा, तरी बुडण्याचा काल तोच कायम राहतो. प्रथम, p≅ १२ सें.मी. पारदस्तंभ असता तो म्हणण्यासारखा लहान असेल; p ≅ ०·०१ मि.मी. पारदस्तंभ असता,जवळजवळ सर्वसाधारणपणे मुक्त पतनाची अवस्था मिळते.

उष्णतावहनाचे वायूच्या दाबावर अवलंबून नसणे हे दाखविणे तितकेच सोपे आहे. आकृति ८१ खालील तपशील पहा.

सत्यस्थितीविषयी इतके पुरे. रेणवीय अर्थ पुढे दिल्याप्रमाणे आहे : क्षेत्राच्या प्रत्येक एककामधून अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंची राशि (संख्या), त्यांचा वाढीव गतिभार किंवा त्याची गतिजन्य ऊर्जा ही रेणूंच्या संख्या घनतेच्या N_v च्या प्रमाणात असते. आणखी ती रेणूच्या (सरासरीच्या) **मध्यमुक्तपथाच्या** [मध्यमुक्तपथ, mean free path] λच्या, प्रमाणात असते म्हणजे दोन एकामागून एक होणाऱ्या आघातांमधील आक्रमिलेल्या सरासरी मार्गाच्या प्रमाणात असते (§२९). N_v वाढल त्याप्रमाणे दाबाच्या प्रमाणात λ कमी होईल. म्हणून वायूंमधील प्रत्येक प्रकारचे अभिसरण दाबनिरपेक्ष असते.

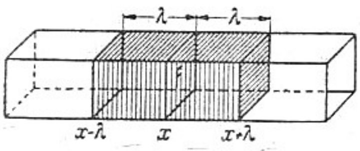
हायड्रोजनचा मुक्तपथ फार मोठा आहे; प्रमाण अवस्थेमध्ये तो λ=१·४ X१०$^{-७}$ मीटर असतो. म्हणून फार उच्च उष्णतावहनांकामुळे हायड्रोजनचा वेगळेपणा उठून दिसतो. (पहा आकृति ८०)

अत्यल्प दाब असताना “सरासरीचा मुक्तपथ” या कल्पनेचा अर्थच नाहीसा होतो : रेणूचा मुक्तपथ पात्रतटाच्या अंतराप्रमाणे वाढत जाईल. दोन सीमापृष्ठांच्या मध्ये इकडे तिकडे रेणूची धाव चालू असते. दिलेला गतिभार किंवा दिलेली ऊर्जा वायूची घनता जितकी लहान तितकी लहान असेल, हे उष्मधानीचे [उष्मधानी, thermos] (थर्मासचे) मूलभूत तत्त्व आहे, म्हणून असल्या पात्राच्या द्वितटपृष्ठामधील जागा निर्वात केलेली असते.

अंतर्घर्षण आणि उष्णतावहन यांच्या उलट द्रव्याच्या अभिसरणामध्ये नेहमी दोन वेगवेगळी रेणुस्थाने असतात हे गृहीत आहे. पुढील वर्णनात द्रव्याच्या अभिसरणाची काही वैशिष्ट्ये दाखविली आहेत : अंतर्घर्षण आणि उष्णतावहन यांच्या बाबतीत गतिभार आणि ऊर्जा यांच्या अभिसरण पावणाऱ्या राशी एवढेच नव्हे तर त्यांचे स्थिरांक दाबनिरपेक्ष असतात. उलट द्रव्याच्या अभिसरणाच्या बाबतीत अभिसरण स्थिरांक D दाब व्युत्क्रमाच्या प्रमाणात असतो आणि अभिसरण पावणारी राशि मात्र जर अभिसरण पावणाऱ्या रेणूंची संख्या-घनता दाबाच्या प्रमाणात वाढेल तर दाबावर अवलंबून नसते. जेव्हा अभिसरण पावणारे रेणू एखाद्या संपृक्त बाष्पाचे असतात तेव्हा असे घडत नाही.

§ ४६. सरासरीच्या मुक्तपथाचे गणित

तीन अभिसरण-प्रक्रिया (रेणूंची, उर्जेची आणि गतिभाराची) यांचा मध्यमुक्तपथाशीं, λ शीं, असलेल्या संबंधामुळे ही राशी निश्चित करण्याचे तीन प्रकार संभवतात.त्याकरता सरळ मूलभूत विचाराने जरूरीची आवश्यक ती समीकरणे (समीकरण १४५, १४८ आणि १५१) मिळतात. §१२ पान २९४ (पोलकृत यं. आणि ध्व.) मधील वायुदाबाच्या प्रदिपादनासारखे सगळे प्रतिपादन करता येते. आकृति ३७ च्या (पोलकृत यं. आणि ध्व.) ठिकाणी आकृति ८२ घालावी. x या ठिकाणी असणाऱ्या अवच्छेद A मधून डावीकडून व उजवीकडून येणाऱ्या व जाणाऱ्या रेणूचा आपण विचार करू. अवच्छेदाच्या दोन्ही बाजूस $x - \lambda$ आणि $x + \lambda$ या स्थानी दुसरे दोन अवच्छेद दाखविले आहेत. तेथ λ म्हणजे सरासरीचा मुक्तपथ. या अवच्छेदात डावीकडून आणि उजवीकडून A वर जे रेणू येतात ते अखेरीस एकमेकावर आघात करतात. त्यामुळे, N_v ही रेणवीय संख्याघनता आणि वेग u दोन्ही काळ्या छायेने दाखविलेल्या आकारमानाशी निगडीत होतात. dt या का कालात डावीकडून येणाऱ्या रेणूंची संख्या



*आकृती ८२. समीकरण (१४३) च्या विवरणासाठी (आकृतीत A च्या ऐवजी F अक्षर आहे.) ****

उजवीकडून
$$dx_{१} = A\, dt.\ {}^{१}/_{६}\, (N_v\, u)_{x-\lambda},$$
$$dn_{२} = A\, dt.\ {}^{१}/_{६}\, (N_v\, u)_{x+\lambda}$$

${}^{१}/_{६}$ हा गुणक §१२ पा २९४ (पोलकृत यं. आणि ध्व.) मध्ये माहिती झालेला आहे. म्हणून, परिणामी x – दिशने होणारा रेणुप्रवाह

$$\frac{dn}{dt} = \frac{A}{६} \left[(N_v u)_{x-\lambda} - (N_v u)_{x+\lambda} \right]$$

$$= - \frac{A}{६} \frac{d(N_v u)}{dx} .2\lambda \qquad (१४३)$$

किंवा $\frac{dn}{dt} = - A \frac{\lambda}{३} \frac{d(N_v u)}{dx}$

हे व्यापक समीकरण आम्ही विशिष्ट उदाहरणांकरता वापरू.

१.रेणूंचे अभिसरण. आकृति ६९ मधील उदाहरणाप्रमाणे सर्व ठिकाणी तेच तपमान असते. म्हणून सरासरीचा वेग u सुद्धा स्थिर रहातो. अभिसरण होणाऱ्या रेणुप्रवाहाकरता

$$\frac{dn}{dt} = - A \frac{\lambda a}{३} \cdot \frac{d N_v}{dx} = - DA \frac{dN_v}{dx} \qquad .... (१४४) = (१२४)$$

असे मिळते, म्हणून अभिसरणस्थिरांकयुक्त फिक्सचा पहिला नियम

$$D = \frac{\lambda u}{३} \qquad .... (१४५)$$

२. **वाढीव संवेगाचे अभिसरण, अंतर् घर्षण.** आकृति ७८ प्रमाणे अभिसरण दिशेच्या काटकोनात वाढीव संवेग u_2 चे रेणू असतात (आकृति ७८ मध्ये छोट्या बाणाने दाखविलेले), आणि म्हणून वाढीव संवेग G_1. संवेग प्रवाहाकरता पुढील खरे आहे :

$$\frac{dG_1}{dt} = - \frac{\lambda}{३} A \frac{d(N_u umu_1)}{da} = - \lambda \frac{u}{३} AN_v \frac{du_1}{dx} m$$

किंवा समीकरण २२ पा. १४८ यं. आणि ध्व. प्रमाणे

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{du_1}{dx} \qquad ... (१४६)$$

आणि एकजिनसी वेगाचा चढ असता $F = \eta A \frac{u}{x}$ .... (१४७)

विष्यदतांक $\eta = \frac{\lambda u}{३} N_v m$ .... (१४८)

अनुक्रमणिका

३. **ऊर्जेचे अभिसरण. उष्णतावहन.** आकृति ७७ प्रमाणे प्रत्येक रेणूला वाढीव ऊर्जा $^{१}/_{२}\, f\, k\, T$ असते आणि या प्रकारची सर्व एकत्रित ऊर्जा Q (f = गतिस्वातंत्र्यमात्रांचा अंक, k = बोल्टसमनचा स्थिरांक). ऊर्जेच्या प्रवाहाकरता

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\lambda\, u}{३}\ A\,.^{१}/_{२}\ N_v\, f\, k\ \frac{dT}{dx} \qquad \text{.... (१४९)}$$

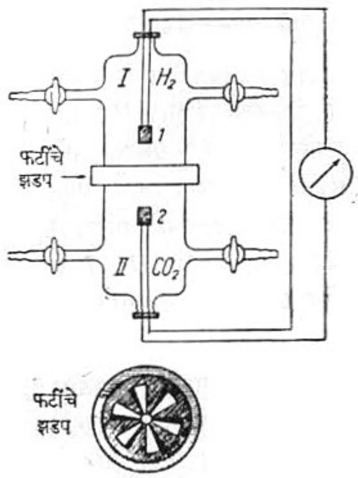
खरे आहे, किंवा $\frac{dQ}{dt} = -\lambda^* A \frac{dT}{dx}$ ... (१५०) = (१४१)

आणि "विशिष्ट उष्णतावाहकता" (= उष्णतावहनांक)

$$\lambda^* = \frac{\lambda u}{६}\ N_v\, f\, k \qquad \text{... (१५१)}$$

§४७. वायूमधील वाहतूक क्रियांचे परस्पर संबंध

आतापर्यंत आम्ही वाहतूक क्रियांचा सुटा एकमेकावर अवलंबून नाहीत अशा तऱ्हेने विचार केला. हे मान्य होण्यासारखे प्राथमिक स्थूल प्रतिपादन आहे. अधिक सूक्ष्म (द्वितीय आसन्नता) विचार करता निरनिराळ्या वाहतूक क्रियांचे एकमेकावरील अवलंबन प्रयोगाने आढळून आले आहे. आम्ही त्याची चार उदाहरणे देतो.

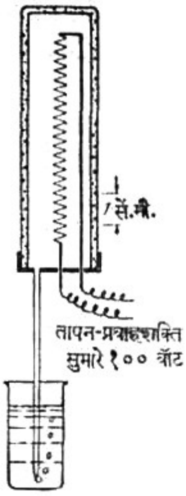


आकृति ८३. अभिसरण चालू असता तपमान फरकाचे उत्पादन. दोन पात्रविभाग I आणि II विभक्त राखणारे पितळेचे फटी असलेले झडप उपरेखाचित्रात दिसत आहे. तपयुग्म पोलादी आणि कॉन्स्टन्टन तारांना झाळून जोडलेल्या रुपेरी पत्रांनीयुक्त असे दिसते.

I*. वायूतील अभि-सरणामुळें तपमानातील फरक निर्माण होतात.** आकृति ८३ मध्ये पात्रविभाग ***I मध्ये हायड्रोजन म्हणजे अल्प रेणुभार (M) = २ असलेला वायू आहे. पात्र विभाग ***II*** मध्ये कार्बन डाय ऑक्साइड (M) = ४४ आहे. दोन्ही वायूंचा दाब सारखाच आहे आणि तपमान एकच आहे. १ आणि २ ही

एकमेकां, समोर घुसविलेली तपयुग्मे [तपयुग्म, thermocouple, thermo-element.] आहेत. दोन्ही पात्रांना विभागणारे चिरेचे द्वार उभ्या अक्षाभोवती जरासे फिरवून उघडावे (जवळची रेखाकृति पहा). त्यामुळे दोन्ही वायू एकमेकात अभिसरण करू शकतात. त्यामध्ये सुमारे अर्ध्या मिनिटापर्यंत सुमारे ०·६° चा तपमानातील फरक उत्पन्न होतो; पात्रविभाग II चे तपमान कमी होते.

उपपत्ति : लहान H_2 रेणू समतपमानीय अभिसरणाने CO_2 मध्ये जोराने घुसतात. (समीकरण ८२, u = √३ RT केवल) आणि त्यामुळे पात्रविभाग *I* मधील संख्या घनता N_v आणि दाब p तात्पुरता खाली जातो. जुनी मूल्ये पुनः प्रस्थापित होण्यासाठी विभाग *II* मधील वायूचे अचलोष्म (उष्मतानिर्विनिमयीय) प्रसरण झाले पाहिजे आणि विभाग *I* मधील वायूचा बाह्य कार्य घडून संकोच झाला पाहिजे. हे कार्य घडल्यामुळे परिणामी विभाग *I* मधील वायु थंड होतो. म्हणून, *II*→ *I* या दिशेने , ज्या दिशेने भारी रेणू CO_2 यांचे अभिसरण होते त्या दिशेने तपमान वाढते.

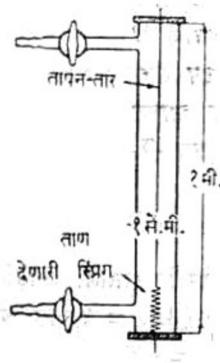


आकृति ८४. क्नुडसेनपरिणामाच्या निदर्शनासाठी सच्छिद्र चिनी मातीचा सिलिंडर

II. **तपमानातील फरकामुळे वायूमध्यें दाबातील फरक उत्पन्न होतो. (क्नुडसेनचा परिणाम).** आकृति ८४ मध्ये खोलीतील हवेचा काही भाग एका सच्छिद्र चिनी मातीच्या शालेत [शाला, cell] कोंडलेला आहे. शालेच्या नळांच्या आत एक विद्युत्तापक उपकरण बसविलेले आहे. त्यामुळे नळीच्या अरुंद पोकळीमधील तपमान आतील बाजूस बाहेरच्या पेक्षा अधिक असते. एका पाण्याखाली बुडविलेल्या नळीमुळे मातीच्या नळीतील हवेला बाहेर निसटण्यास संधी मिळते. एकसारखा सतत हवेचा झोत जाताना आढळतो : खोलीत नेहमी असणारी हवा तप्त पात्राच्या आत ओढली जाते आणि त्यामुळे पात्राच्या आत असलेला दाब बाहेरच्या पेक्षा वाढतो.

समीकरण (१४३) चे विवरण पुढे दिले आहे. स्थिर अवस्थेमध्ये dn/dt = ०, म्हणून

अनुक्रमणिका



आकृति ८५. उष्मीय अभिसरणाने वायुमिश्रणाचे 'पृथक्करण नलिकेमध्ये' पृथक्करण. एक विजेने तापविलेले घट्ट ताणलेली तार CO_2 आणि H_2 (दाबांश ≃ ०·३७ वाता. आणि ०·१३ वाता. प्रथम CO_2 भरणे) यांच्या मिश्रणामध्ये झकाकते. सुमारे ५ मिनिटात वरच्या भागात हायड्रोजनची संपन्नता वाढते, त्यामुळे त्याच्या उष्मीय सुवाहकतेमुळे तेथे झकाकण्याला अडथळा येतो. (निदर्शन-प्रयोगात तारेची लांबी १ मी., पोकळीची रुंदी १ सें.मी. तार बरोबर मध्ये आणि नलिकेचा अक्ष अचूक प्रलंब) अरगॉन आणि पोटॅशम बाष्प यांचे मिश्रणही वापरता येईल. नंतर खालच्या टोकाला पोटॅशियम बाष्पाचा संचय द्रवीभूत पोटॅशियमच्या रूपाने होतो.

$(N_v\, u)_१ = (N_v\, u)_२$.... (१५२)

येथे सच्छिद्र तटाच्या उष्ण बाजूकडील आणि शीतबाजूकडील या राशीचे १ आणि २ हे अवस्थ निदर्शक आहेत.

या (१५२) समीकरणामध्ये आम्ही

$p = N_v\, K\, T_{केवल}$ .... (४१)

आणि

$\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} kT_{केवल}$ .... (८०)

घालतो आणि

$$\frac{p_१}{\sqrt{(T_{केवल})_१}} = \frac{p_१}{\sqrt{(T_{केवल})_२}}, \quad .... (८१)$$

असे मिळते, म्हणजे सच्छिद्र भिंतीच्या दोन्ही बाजूंकडील तपमान निरनिराळे असता दाब वेगवेगळे असतात.

***III*. वायूच्या मिश्रणामध्ये घनतेच्या उताराच्या दिशेन तपमानामध्ये फरक उत्पन्न होतात. (उष्माभिसरण** [उष्माभिसरण, thermodiffusion] **).**

II मधील क्नुडसेन परिणामाकरता फक्त एकाच प्रकारच्या वायूच्या रेणूंची आवश्यकता असते. सर्वसाधारण सोयीच्या दृष्टीने एक वायूचे मिश्रण म्हणजे खोलीतील हवा आम्ही वापरली आहे. सच्छिद्र सीमातट टाळून, त्याऐवजी वायूचे एकजिनसी मिश्रण वापरता येईल आणि त्यामध्ये तपमानातील फरक

राखता येईल. तर, मोठ्या वस्तुमानाच्या रेणूची शीत प्रदेशात वाढ होते. मोठ्या वस्तुमानाचे रेणू तपमानाच्या उताराच्या दिशेने सरकू लागतात. या घटनेला "उष्माभिसरण" म्हणतात.

रेणूच्या मिश्रणाच्या पृथक्करणासाठी, [पृथक्करण, separation,] विशेषतः समस्थानीयांच्या [समस्थानीय, isotope] पृथक्करणाकरता (K, Clusius) के. क्लुसिअसने याचा यशस्वीरीतीने उपयोग केला आहे. त्याची पृथक्करणनलिका म्हणजे अक्षाच्या ठिकाणी विद्युत्प्रवाहाने तापविलेली तार असलेली एक लांब उभी काचेची नळी, तापलेले वायूचे मिश्रण अक्षाच्या जवळ वरच्या दिशेने चढते, शीत मिश्रण नळीच्या बाजूंनी खाली उतरते. मोठा रेणुभार असलेले रेणू त्रिज्येच्या दिशेने बाहेरच्या बाजूस अभिसरण करणें पसंत करतात आणि खाली उतरणाऱ्या प्रवाहामधून नळीच्या खालच्या भागांत वाढत जातात. निदर्शनप्रयोग आकृति ८५ मध्ये दाखविला आहे. जेव्हा मोठ्या "पार्थिव रेणूचे" मिळून एक रेणु-स्थान झालेले असते तेव्हा सुद्धा उष्माभिसरण होते. उदाहरण : एखाद्या उष्णपदार्थापासून वरच्या दिशेने उष्ण हवा चढते, त्याच्यामध्ये आणि खोलीच्या थंड भिंतीमध्ये तपमान-उतार असतो. धूलिकण भिंतीपुढे तिच्यालगत जमा होतात, भिंत धुळीच्या थराने मळून जाते. शिजवताना उष्ण वायुज्वालेपासून निघणारे कोळशाचे लहान कण भांड्याच्या तळाकडे सरकतात आणि त्याच्यावर काजळीचा लेप चढवितात.

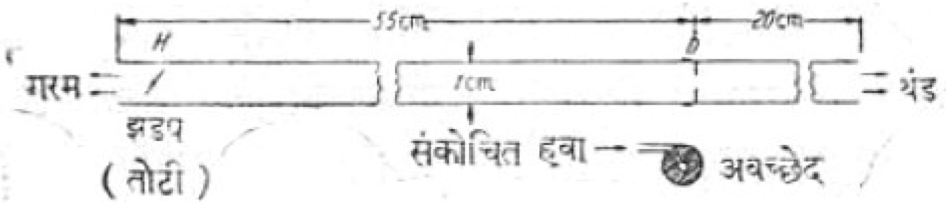
समीकरण (१४३) वरूनहि उष्माभिसरणाची संगती लागते. अधिक सूक्ष्मतेने (द्वितीय आसन्नता) मात्र गणित केले पाहिजे. — आकृति ८२ मध्ये N_v आणि u, जेव्हा x च्या दिशेने तपमान उतारअसेल तेव्हा पृष्ठ A च्या दोन्ही बाजूंस काहीशी निरनिराळी असतील. समीकरण (१४३) मध्ये संख्या घनता N_v बद्दल $३p/mu^2$ घालावे (हे सूत्र १७ पान २९५ पोलकृत यं. आणि ध्व. आणि $\varrho = N_v m$ यांवरून मिळते). तेव्हा,

$$\frac{dn}{dt} = -A \frac{p\lambda}{m} \frac{d(१/u)}{dx} \qquad \text{.... (१५४)}$$

$^१/_२ mu^2 = ^३/_२ \; k T_{केवल}$ ... (८०) हे घेऊन सरलीकरणाने सोपे रूप मिळते ते असे :

$$\frac{dn}{dt} = +A \frac{\lambda p}{२T\sqrt{२mkT}} \cdot \frac{dT}{dx} \qquad \text{.... (१५५)}$$

म्हणून तपमानवृद्धीच्या दिशेने रेणुप्रवाह उत्पन्न होतो. हा एखाद्या वायुमिश्रणात भारी रेणूंपेक्षा हलक्या रेणूंच्या बाबतीत जोराचा असतो. म्हणून स्थिर अवस्थेमध्ये हलके रेणू उष्ण बाजूकडे, भारी रेणू शीत बाजूकडे वाढत जातात.



आकृति ८६. रान्क आणि हिल्शची परिभ्रमि-नलिका

IV. वायूमधील दाबातील फरकामुळे तपमानफरक उत्पन्न होतात.

आकृति ८६ मध्ये एक परिभ्रमी [परिभ्रमी-नलिका, vortex tube] — नलिका दाखविली आहे; वरच्या भागात अन्वायाम छेद आणि खाली *b* या ठिकाणी अनस्पर्श [अनुस्पर्श, tangential] मोठा दाब *p* असलेली हवा नळीच्या आत घुसते. उन्मध्य प्रेरकाचे कार्य सुरू होते, त्याने नळीच्या कडांशी (भिंतीशी) अक्षाच्या पेक्षा दाब अधिक होतो. *b* च्या उजवीकडे २ मिलिमीटर व्यासाचा एक पडदा आहे. *H* या झडपेने डावीकडून आणि उजवीकडून बाहेर पडणाऱ्या हवेच्या झोताचे प्रमाण बदलता येते. उजवीकडून बाहेर पडणारा हवेचा झोत थंड असतो आणि डावीकडून बाहेर उष्ण. p = ६ वातावरणे असताना तपमानातील फरक सहज ४०° चा मिळणे शक्य आहे. थोड्याच वेळात उजवीकडच्या नळीवर घट्ट बर्फाच्या थराचा लेप बसतो.

अनुक्रमणिका

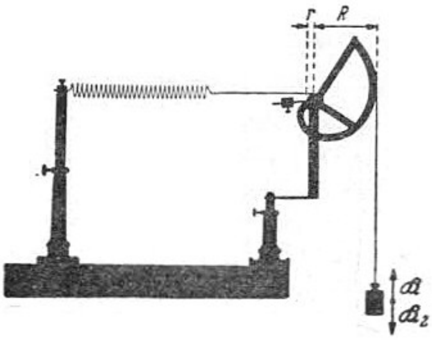
प्रकरण ६ वे
अवस्था-राशी एन्ट्रॉपी (उष्मीय अप्राप्यता)

§४८. व्युत्क्रमी [व्युत्क्रमी, reversible] क्रिया

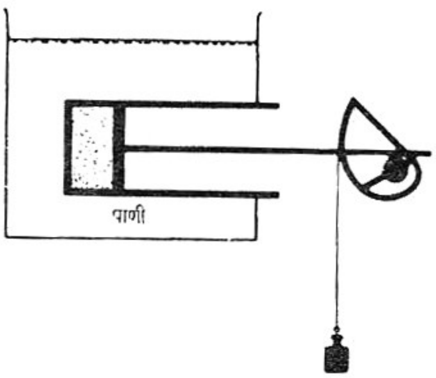
ज्यामध्ये तपमानात फरक उत्पन्न होत नाहीत त्या सर्व यांत्रिक,विद्युत आणि कर्षुकीय क्रिया व्युत्क्रमी असतात. याचा अर्थ : क्रियांचा क्रममार्ग उलट करून ह्या पश्चाद्गामी करता येतात, त्यांच्या प्रारंभीच्या अवस्थेची पुनः प्रस्थापना करता येते, **तद्विना** त्या बाबतीत एखाद्या सहभागी पदार्थाच्या अवस्थेमध्ये एखादा **कायमचा बदल** घडून येईल. उदाहरण :

एखादे यांत्रिक किंवा विद्युत् आंदोलन व्युत्क्रमी घडते, म्हणजे त्याच्या प्रारंभीच्या अवस्थेची पर्यायी पद्धतीने पुनः प्रस्थापना होते.

एखाद्या पोलादी गोळ्याचे मुक्त पतन सुद्धा व्युत्क्रमी आहे, परंतु प्रारंभावस्थेच्या पुनः प्रस्थापनेकरता एखाद्या साहाय्यक उपकरणाची आवश्यकता असते. उदाहरणार्थ आकृती ९ पान १२५ वरील (पोलकृत यं. आणि ध्व.) दृढ पोलादी पाट. त्याच्या साहाय्याने प्रवेगसहित गती वरच्या दिशेने त्याचप्रमाणे खालच्या दिशेने घडते. त्यामुळे पोलादी पाटामध्ये कोणताही कायमचा बदल होत नाही, तो फक्त तात्पुरता स्थितीऊर्जावर्धक म्हणून काम करतो.



आकृति ८७. ताणलेल्या कमानीचे (स्प्रिंगचे) स्थिरकल्प विस्रंसन.



अनुक्रमणिका

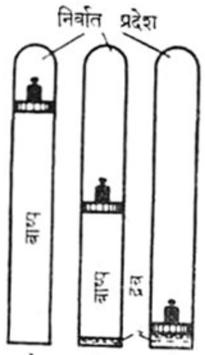
आकृति ८८. कार्यकारी द्रव्य राशीचे उदा. संकोचित हवेचे स्थिरकल्प विस्त्रंसन (प्रसरण)

व्युत्क्रमी क्रियेचे तिसरे एक उदाहरण "स्थिरकल्प [स्थिरकल्प, quasi-static, quasic – stationary]" या कल्पनेचे स्पष्टीकरण करील. ते आकृती ८७ मध्ये दाखविले आहे. एका ताणलेल्या कमानीचा प्रेरक F आणि एक वजन F_2 कायमचे जवळजवळ समतोल स्थितीत आहेत. हे एका पद्धतशीर तरफयुक्त गतिसंक्रामकाने साध्य होईल. त्या योगाने F आणि F_2 यामध्ये कोणताही लहान फरक ठेवून एका दिशेने किंवा दुसऱ्या दिशेने गतीची सुरुवात करता येईल. प्रारंभीची अवस्था प्रत्येकवेळी पुन्हा प्रस्थापित होईल. ही क्रिया वाटेल तितकी मंदपणे म्हणजे जवळजवळ प्रवेगरहित अशी झाली पाहिजे. अशा क्रियेला "स्थिरकल्प" क्रिया म्हणतात. **म्हणून थोडक्यामध्ये स्थिरकल्प क्रिया म्हणजे समतोल अवस्थांची मालिका अशी आम्ही व्याख्या करू.**

ज्यामध्ये तपमानातील फरक आढळून येतो त्या क्रिया सुद्धा स्थिरकल्प क्रिया म्हणून क्रिया सुरू होऊ शकतात. जर त्या व्युत्क्रमी व्हायच्या असतील तर त्यांची **स्थिरकल्प** म्हणून **सुरुवात झाली पाहिजे.** उदाहरण :

आकृति ८८ मध्ये एका वायू किंवा बाष्प राशीचे व्युत्क्रमी स्थिरकल्प प्रसरण दाखविले आहे, वायू किंवा बाष्प यांना युक्त असा कमी जास्त होणारा गति-संक्रामक असला पाहिजे.

व्युत्क्रमी स्थिरकल्प क्रियेचे दुसरे उदाहरण म्हणून द्रवाचे त्याच्या संपृक्त बाष्पामध्ये होणाऱ्या रूपांतराचा उल्लेख करतो. आकृती ८९B मध्ये एक सिलिंडर आणि त्याचा दट्ट्या आम्हाला दिसत आहे. दट्ट्याच्या खाली काही द्रव आहे आणि वरचा पृष्ठभाग आणि दट्ट्या यांच्यामध्ये संपृक्त बाष्प आहे. दट्ट्यावर एक वजन ठेविले आहे, दट्ट्याच्या वरचा सिलिंडरचा भाग पंपाने निर्वात केला आहे. वजनाच्या निवडीप्रमाणे जवळजवळ संपृक्तेच्या दाबाइतका तो दाब करता येतो. तर प्रकार A : दट्ट्या हळूहळू



आकृति ८९. व्युत्क्रमी बाष्पीभवन (काल्पनिक)

अगदी वरपर्यंत चढेल आणि सर्व द्रवाचे बाष्पात रूपांतर तरी होईल. त्यामध्ये परिसरामधून उष्मीय उर्जेचा पुरवठा झाला पाहिजे. किंवा प्रकार C : तो हळू हळू अगदी खालपर्यंत उतरतो आणि सगळ्या बाष्पाचे द्रवामध्ये रूपांतर होते; या बाबतीत उष्मीय ऊर्जा परिसरामध्ये नाहीशी झाली पाहिजे. येथे या क्रिया अगदी मंदपणे घडतात, म्हणून **स्थिरकल्प** आणि **व्युत्क्रमी**. एका किंवा दुसऱ्या दिशेने क्रिया घडण्यासाठी कोणता तरी अल्प तपमानातील फरक पुरेसा आहे.

अनुक्रमणिका

सारांश – सर्व व्युत्क्रमी क्रिया त्यांच्या तीन वैशिष्ट्यांमुळे वेगळ्या दिसून येतात. व्युत्क्रमी क्रिया फक्त क्रममार्ग उलट करून (जरूर तर योग्य त्या साहाय्यक उपकरणाच्या योगाने) पश्चाद्गामी करता येतात. प्रारंभ-अवस्थेच्या पुनः प्रस्थापनेसाठी कोणताहि ऊर्जेचा पुरवठा लागत नाही, आणि **कोणत्याही** पदार्थामध्ये **कायम स्वरुपाचा** अवस्थेतील बदल मागे राहात नाही.

§४९. निर्व्युत्क्रमी [निर्व्युत्क्रमी, irreversible] क्रिया

व्युत्क्रमी क्रियांच्या विरोधी निर्व्युत्क्रमी क्रियांची घडण असते. मुख्यतः अभिसरण, घुसमटणे, बाह्य व अंतर घर्षण, पदार्थांची निराग्रही विकृती, अनष्ट अल्प तपमानफरक असताना होणारे उष्णतावहन, प्रारणाने होणारा ऊर्जेचा पुरवठा आणि शेवटी सर्व सान्त पण मंदपणे घडणाऱ्या रासायनिक विक्रिया या मध्ये मोडतात.

निर्व्युत्क्रमी क्रिया **तीन वैशिष्ट्यांमुळे** लक्षात येतात :

१. **सर्व व्युत्क्रमी क्रिया आपणहून फक्त एका दिशेनेच चालतात.** दररोजच्या अनुभवावरून हे दिसते. उघड्या असलेल्या सुगंधाच्या कुपीमध्ये खोलीतील हवेमध्ये अभिसरण झालेले सुवासिक द्रव्याचे रेणू मुक्तपणे परत भरता येत नाही; की हवेच्या घर्षणाने रोधित पदार्थाला हवेच्या रेणूच्या साहाय्याने पुन्हा प्रवेग देता येत नाही की ज्यामुळे त्याला सुरवातीचा वेग पुन्हा मिळेल; की आपल्या घरातील हवेच्या किंवा गाडीच्या एंजिनाच्या वाफेच्या बंबांतील वाफेच्या अंतरऊर्जेचा काही भाग तापविण्याकरता खर्च करता येत नाही. एखादा दगड वरून खाली पडतो, जमिनीवर निराग्रही आघात करून उशी घेतो आणि तेथे पडून राहातो. या क्रियेच्या उलट आपल्या अनुभवास येत नाही, असा दगड एके दिवशी पुन्हा वर चढवताना कोणोहि पाहिलेला नाही. उष्मगतिकीय पहिल्या नियमाशी याची काढलेली संभवमाने सर्वस्वी अविरोधी आहेत, तरीसुद्धा रेणू या संभाव्यतेचा उपयोग करीत नाही. तसे पाहिले तर नेहमी (ऊर्जेच्या) मोठ्या साठ्याच्या वाटणीकरता ते असतात, पण केव्हाही एकट्या विशिष्ट व्यक्तीच्या (सुगंधाची कुपी, दगड वगैरे) पक्षपाती असा सांठ्याचा संचय व्हावा असा स्वच्छंदपणे त्यांचा विचार होत नाही.

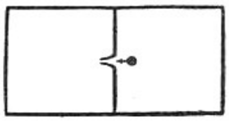
२. सर्व निर्व्युत्क्रमी क्रियांच्या बाबतीत काही कार्य नष्ट होते, फुकट जाते, म्हणजे उपयुक्त कार्य मिळवण्याची आलेली संधी घालविली जाईल; उपयुक्त कार्याच्या ऐवजी पदार्थ तापतो मात्र. उदाहरण :

दट्ट्या असलेल्या एका सिलिंडरमध्ये खोलीतील हवा भरलेली असू दे. दट्ट्या स्थिर धरून ही हवा तापविली जाईल; नंतर ती हवा खोलीतील तपमानापर्यंत थंड होईतों वहनाच्या क्रियेने ऊर्जा पुन्हा बाहेर टाकील. या शीतलीकरणामध्ये कार्य फुकट जाते. उपयुक्त कार्य मिळण्याची एक संधी फुकट जाते : वरच्या दिशेने दट्ट्या सरकण्यास आणि प्रसरणाने हवा खोलीच्या तपमानाप्रत थंड होईपर्यंत कार्य करण्यास तापलेल्या हवेला संधी देणे शक्य झाले असते. पहिल्या बाबतीत (वहनामुळे होणाऱ्या शीतलीकरणात) इंधनाने पुरविलेली अधिक ऊर्जा ही खोलीतील हवेच्या रेणूंच्या व्यक्तींच्या प्रचंड संख्येमध्ये विभागली जाईल आणि गुंतविली जाईल, दुसऱ्यामध्ये (प्रसरणाने होणाऱ्या शीतलीकरणात) ती फायदेशीर असे कार्य करण्यासाठी एका सुट्या व्यक्तीला म्हणजे दट्ट्याला मिळते.

आकृती २४ मध्ये एका वायूचे घुसडण [घुसडण क्रिया, throttling process] क्रियेने प्रसरण होत आहे. त्याबाबतीत कार्य फुकट जात आहे : दोन्ही पोलादी पात्रांना जोडणाऱ्या नळीमध्ये एकाद्या चक्कीचा (टरबाइनचा) अंतर्भाव करता येईल आणि दाबाचा समतोल होत असता कार्य मिळविणे शक्य होईल. पण त्याच्याऐवजी उजव्या पात्रांतील हवा अंतर्घर्षणामुळे फक्त तापत आहे मात्र.

उचललेला एक दगड जमिनीवर पडतो आणि वर उशी घेताना आपल्या गतिजन्य ऊर्जेला मुकतो; यामध्ये तो घर्षणामुळे आणि विकृतीमधील कार्यामुळे जमीन तापवतो. तो योग्य अशा साधनाने बांधलेला असता तर जमिनीवर हळूहळू मंदपणे उतरला असता आणि त्यामुळे उपयुक्त कार्य करणे शक्य झाले असते. भिंतीवरील घड्याळाच्या चालक – यंत्रणेचा आणि त्याच्या ठोक्यांच्या साधनाचा विचार करावा.

३. बंदिस्त पूर्ण व्यूहांच्या बाबतीत निर्व्युत्क्रमी [निर्व्युत्क्रमी, irrevessible] **क्रियांचे पर्यवसान कायम स्वरूपाचा बदल होण्यात होते.** बरे तर, कदाचित निर्व्युत्क्रमी क्रिया संपल्यानंतर प्रारंभावस्था, अर्थात आधी फुकट गेलेल्या कार्याची भरपाई करून, पुनः प्रस्थापित करता येईल [या कारणासाठी परकी शब्द "irreversible", शब्दशः भाषांतर "nicht umkehrbar", हा पसंत केला आहे.] – पण त्याला बऱ्याच महत्त्वाच्या मर्यादा पडतात : बंदिस्त पूर्ण व्यूह अस्तित्वात असत नाही, म्हणजे संबधित वस्तूला किंवा पदार्थाला बाहेरून कार्याचा पुरवठा झाला पाहिजे आणि जादा लागणारी ऊर्जा बाहेरून उष्मीय स्वरूपात दिली गेली पाहिजे. त्यामध्ये व्यूहाच्या बाहेर गतिदायक द्रव्य जळावे लागेल किंवा पुष्टिकारक अन्न वापरले पाहिजे; याचा अर्थ व्यूहाच्या बाहेरील कोणत्यातरी पदार्थात कायम स्वरूपाचा बदल होतो.



आकृति ९०. तपमान समतोलाचे निर्व्युत्क्रमत्व

निर्व्युत्क्रमी क्रियेचे अस्तित्व ही एक अनुभवसिद्ध गोष्ट आहे. अपेशी कल्पकाच्या पुष्कळ परिश्रमांच्या द्वारा ते निश्चित झाले आहे. असा एक कल्पक उदाहरणार्थ रेणूंवर मात करण्याचा प्रयत्न करू शकेल. आकृती ९० मध्ये रेखाटलेल्या योजनेचा विचार करावा. एकाद्या वायुराशीमध्ये असलेली तपमान समविभागणी कार्य खर्ची टाकल्याशिवाय ती योजना पश्चाद्गामी करू शकेल. पात्राच्या डाव्या अर्धात असलेला वायू तापलेला असू दे, उजवीकडील थंड असू दे. एकाद्या बाष्पयंत्राच्या बंबाला डावीक़डील तापवील, उजवीकडील उच्छिष्ट वाफेच्या शीतकाला थंड करील. आमचा कल्पक पुढे काय करतो ? तो दोन्ही पात्रामधील सीमातटामध्ये एक छिद्र पाडतो आणि एका बाजूने सूक्ष्मतंतूमय अशा (पुष्पमुकुटाकार) गुडदीने बंद करतो. त्याची योजना अशी आहे : रेणूंच्या वेगाची वाटणी सांख्यिकीय असते. उजव्या बाजूकडून येणारे अत्यंत वेगवान रेणूच फक्त गुडदीमधून आत निसटू शकतील, मंद रेणू उलट उशी घेतील. म्हणून वेगवान रेणू त्यांच्या गति-ऊर्जेच्या साठ्यासहित सीमा ओलांडून येतील; सीमेच्या दुसऱ्या बाजूस अर्थात बाकीचे राहातात. पण यामुळे डाव्या भागात सरासरीचा साठा थोडा तरी वाढतो. त्याचे तपमान वाढते आणि उजव्या भागातील उतरते. काय म्हणून ही योजना निष्फळ होते ?

उत्तर : गुडदीच्या सूक्ष्मतंतूच्या ब्राउन गतीमुळे. तंतू इतके सूक्ष्म असले पाहिजेत की ते वेगवान रेणूंनी गतिमान होऊ शकतील. पण या सूक्ष्मतेमुळे पार्थिव रेणूंच्या स्वरूपात (§३२) उष्मीय गतीच्या सांख्यिकीय व्यापारात स्वतःच भाग घेतात. गुडदीची उघडझाप सांख्यिकीय तऱ्हेने उलटसुलट होते.

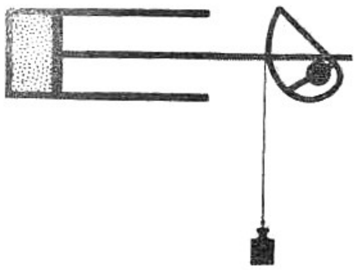
अनुक्रमणिका

पुष्कळदा ती जेव्हा सताड उघडेल तेव्हा नको असलेला क्षुद्र गतिऊर्जेचा रेणू सीमा ओलांडून जाईल. म्हणून सरासरीने ऊर्जेचा साठा वाढत नाही, दोन्ही पात्रांतील तपमान सारखेच राहाते.

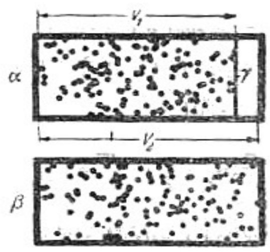
§५०. अवस्थाराशी एन्ट्रॉपी *S*. उष्मगतिकाचा दुसरा नियम

पूर्णपणे निर्व्युत्क्रमी क्रिया पुष्कळ [उदाहरणार्थ ऊर्जाक्षयकारी, रोधाविरुद्ध घडणाऱ्या सर्व गती (पहा पोलकृत यं॰ आणि ध्व॰ § १३ पा १४२-१४७). त्या सर्वांमध्ये बाह्य आणि अंतर्घर्षणामुळे तपमान-फरक उत्पन्न होतात.] आहेत. याच्या उलट पूर्णपणे व्युत्क्रमी या आदर्श सीमान्त उदाहरणे दर्शवितात. सर्व वास्तविक क्रिया फक्त अंशतः व्युत्क्रमी असतात. त्यामध्ये नेहमी निर्व्युत्क्रमी भाग असतोच

म्हणून एखाद्या मेय राशीच्या द्वारा व्युत्क्रमी क्रियांचे वैशिष्ट्य दाखविण्याची गरज उत्पन्न झाली. एका **एन्ट्रॉपी** म्हणतात त्या अवस्था राशीच्या शोधाने ते शक्य झाले आहे. एन्ट्रॉपीचे आकलन पुढील प्रकारे करता येते :



आकृति ९१. व्युत्क्रमी प्रक्रियेची व्याख्या.



आकृति ९२. पोलादी गोलकांच्या रुपात वायूची प्रतिकृति (नमुना) : वरच्या बाजूस थोड्या प्रसरणापूर्वी आणि खाली त्याच्यानंतर

आकृती ९१ मध्ये एक वस्तुमान M असलेल्या बंदिस्त वायुराशीचे स्थिर तपमान $T_{\text{केवल}}$ (१) असताना अचलप्राय व्युत्क्रमी प्रसरण होऊ शकते. (आकृती ९२ वायूची एक प्रतिकृती दाखवीत आहे, वरच्या बाजूस अल्प प्रसरण होण्यापूर्वी, खाली अल्पशा प्रसरणानंतर.) आकारमान V_1 पासून V_2 पर्यंत वाढले आहे आणि दाब p_1 पासून p_2 पर्यंत कमी झाला आहे. घडलेले बाह्य कार्य

$$W_1 = T_{\text{केवल (1)}} \times M\,R \log \frac{V_2}{V_1} = T_{\text{केवल}}\ (1)\ M\,R\ \frac{p_1}{P_2} \qquad \ldots\ldots (47)$$

असेल. तितकीच उष्मीय ऊर्जा $Q_{\text{व्यु (1)}}$ व्युत्क्रमी पद्धतीने मोठ्या जल पात्रापासून वायूने घेतली आहे.

पण ही घेतलेली उष्मीम ऊर्जा निःसंशय प्रसरणाशी संबंधित **नाही**; ती प्रारंभावस्था व अंत्यावस्था यावरूनच फक्त निश्चित होत **नाही**; म्हणून ती अवस्था-विशिष्ट राशी नाही.

आम्ही वायुराशीचे प्रसरण त्याच सुरुवातीच्या आणि त्याच शेवटच्या अवस्थामध्ये कोणत्या तरी दुसऱ्या 'मार्गा'ने करून हे आम्ही दाखवितो : या कारणासाठी आम्ही या सर्व व्यूहामधून (आकृती ९१) प्रसरणास सुरुवात होण्यापूर्वी एक साहाय्यक साधन वापरून व्युत्क्रमी पद्धतीने ऊर्जा $Q_{\text{व्यु}\ (१)}$ काढून घेतो आणि अशा रीतीने त्याचे तपमान $T_{\text{केवल}\ (२)}$ पर्यंत कमी करतो. त्या पाठोपाठ नंतर हे तपमान असताना मंदपणे समतपमानीय प्रसरण होते आणि त्यामध्ये आता, शोषलेली उष्मीय ऊर्जा आम्हास मिळते ती अशी :

$$Q_{\text{व्यु}.\ (२)} = T_{\text{केवल}}(२)\,M\,R \log \frac{V_२}{V_१}$$

अखेरीस आम्ही सर्व व्यूहाला व्युत्क्रमी पद्धतीने पूर्वी काढून घेतलेली उष्मी ऊर्जा $Q_{\text{व्यु}\ (१)}$ पुन्हा पुरवितो आणि पुन्हा सुरुवातीचे तपमान $T_{\text{केवल}\ (१)}$ प्रस्थापित करतो.

म्हणून, तीच प्रारंभावस्था म्हणजे $V_१$ आणि $T_{\text{केवल}\ (१)}$ आणि तीच अंत्यावस्था म्हणजे V_2 आणि $T_{\text{केवल}(१)}$; तरीसुद्धा $Q_{\text{व्यु}.\ (१)}$ आणि $Q_{\text{व्यु}.\ (२)}$ निराळ्या आहेत, कारण 'मार्ग' निराळा होता! उलट,

$$\frac{\text{व्युत्क्रमी घेतलेली उष्मीय ऊर्जा } Q_{\text{व्यु}.}}{\text{शोषण होत असतानाचे तपमान } T_{\text{केवल}}}$$

हा भागाकार दोन्ही बाबतीत तोच आहे, म्हणजे

$$\frac{Q_{\text{व्यु}\ (१)}}{T_{\text{केवल}\ (१)}} = \frac{Q_{\text{व्यु}.\ (२)}}{T_{\text{केवल}\ (२)}} = M\,R\,log\,\frac{V_३}{V_१} \qquad \text{.... (५६)}$$

हा भागाकार मार्गावर अवलंबून नाही, म्हणून तो अवस्थाविशिष्ट राशी आहे, त्याला **एन्ट्रॉपी** हे नाव मिळालेले आहे.

मार्गावर अवलंबून नसणाऱ्या – त्यावरून तयार केलेल्या अशा, एखाद्या पदार्थाजवळ सर्वस्व म्हणून असणारी (उदा॰ उचललेला दगड) स्थितिजन्य ऊर्जा आणि दार्थाच्या अंतर्भागात संचित असलेली अंतर ऊर्जा या आहेत. या दोहींच्या बाबतीत शून्य बिंदू किंवा पातळी वाटेल ती असेल, नेहमी या राशीमधील बदल तेवढेच फक्त मोजता येतात. तेच एन्ट्रॉपी या अवस्थाराशीसंबंधीही खरे आहे. तिचा शून्य बिंदूही ऐच्छिक वाटेल तो असतो. तपमान स्थिर असताना घडणारे व्युत्क्रमी प्रसरण ही आम्ही शोधलेली एक विवक्षित क्रिया आधीच उपस्थित असलेल्या एन्ट्रॉपीला काही एक साठा पुरविते. बरे तर अर्थात आदर्श वायूने आधीच पूर्वी अनेक वेळा कोणतेही तपमान असताना उष्मीय ऊर्जा घेतलेली असेल किंवा दिलेली असेल. म्हणून शेवटी एन्ट्रॉपीतील वाढीची व्याख्या

अनुक्रमणिका

$$\Delta s = S_2 - S_1 = \frac{Q_{व्यु.}}{T_{केवल}} = \frac{\text{व्युत्क्रमी घेतलेली उष्मीय ऊर्जा}}{\text{शोषण करीत असताना केवल तपमान}}$$

अशी करतात ..... (१५७)

आकृती ९१ मधील प्रसरण व्युत्क्रमी पद्धतीने होत आहे. एक मोठे जलपात्र आणि वायूने भरलेला एक सिलिंडर मिळून एक “व्यूह” झालेला आहे. प्रयोगाच्या शेवटी वायू राशीने काही उष्मीय ऊर्जा (+Qव्यु.(१)) अचलप्राय स्थितीत घेतली होती आणि जलपात्राने अचलप्रायस्थितीत काही उष्मीय ऊर्जा (Qव्यु.(१)) दिली होती. (४२३) या व्याख्येच्या सूत्राप्रमाणे या व्युत्क्रमी क्रियेच्या बाबतीत वायुराशीची

एन्ट्रॉपी $+ \frac{Q_{व्यु.(१)}}{T_{केवल(१)}}$ बदलली, जलपानाची $- \frac{Q_{व्यु.(१)}}{T_{केवल(१)}}$ ने बदलली.

म्हणून व्युत्क्रमी क्रियेकरता व्यूहाची एन्ट्रॉपी तीच राहिली :

$$\sum \frac{Q_{व्यु}}{T_{केवल}} = 0 \quad \text{.... (१५८)}$$

म्हणजे,

एखाद्या बंद व्यूहाच्या बाबतीत व्युत्क्रमी क्रियमुळे एन्ट्रॉपीमध्ये बदल होत नाही. अशा व्युत्क्रमी क्रियेचे वैशिष्ट्य म्हणून समीकरण (१५८) आम्हाला वापरता येईल.

पूर्णपणे व्युत्क्रमी क्रिया हे एक आदर्श असाध्य सीमान्त उदाहरण आहे. सर्व प्रत्यक्ष घडणाऱ्या क्रिया कमीजास्ती निर्व्युत्क्रमी असतात. त्यांच्या बाबतीत एखाद्या पूर्ण किंवा बंद व्यूहाकरिता

$$\sum \frac{Q_{व्यु.}}{T_{केवल}} > 0 \quad \text{.... (१५८ a)}$$

सर्व उष्मीय यंत्रांच्या बाबतीत हे अगदी उघडपणे दिसते. एन्ट्रॉपी वाढती असता जितकी अपेक्षा करता येईल तितकीच मात्र त्यांची कार्यक्षमता मोठी असेल.

सर्वसाधारणपणे ‘वास्तिवक’ [वास्तविक physical] अनुभवाच्या गोष्टी समीकरणांनी दाखविल्या जातात. मोठेपणाच्या चिन्हासहित (>) असणारे असमासूत्र विधान (१५८ a) याला एक विशिष्ट स्थान प्राप्त करून देते.

समीकरण (२३) याला उष्मगतिकाचा **पहिला नियम** म्हणतात. या समीकरण (२३) च्या साहाय्याने **अंतर उर्जा** या अवस्थाराशीची व्याख्या करतात; कारण व्यापक अनुभवाच्या आधाराने बंद व्यूहाकरतां ऊर्जेच्या स्थैर्याचे, उर्जेच्या अक्षय्यतेचे प्रतिपादन करता येते.

तितक्या अधिकाराने समीकरण (१५७) याला उष्मगतिकांचा **दुसरा नियम** असे म्हणता येते. समीकरण (१५७) एंट्रॉपी या अवस्थाराशीची व्याख्या करते, कारण व्यापक अनुभवाच्या आधाराने बंद

व्यूहाकरतां एंट्रॉपीच्या अक्षय्यतेच्या वैशिष्ट्याने व्युत्क्रमी क्रिया वेगळ्या करता येतात. जी व्यापक अनुभवावर आधारित आहेत अशी व्याख्या समीकरणे, जसे उदाहरणार्थ $F = ma$, ही निव्वळ स्वयंसिद्ध प्रमाण विधान किंवा गृहीतक यापेक्षां अधिक (अर्थवादी) आहेत!

§५१. **फुकट** [फुकट गेलेले कार्य, work wasted or squandered] **गेलेले कार्य आणि कर्तृत्व** [कार्यकर्तृत्व, capability of work]

§ ५० मध्ये वापरलेल्या प्रयोगावरून (वस्तुमान M असलेल्या आदर्श वायूचे प्रसरण) पुढे उपयोगात येणाऱ्या दोन निष्कर्षांची उपपत्तीसुद्धा देता येते :

१. § ५० मधील व्युत्क्रमी प्रसरण पहिल्यावेळी $T_{केवल(१)}$ हे तपमान असताना झाले, दुसऱ्यावेळी त्यापेक्षा कमी तपमान $T_{केवल(२)} = T_{केवल(१)} - dT$ हे असताना केले गेले. त्यामध्ये पुढे सरकणाऱ्या दट्ट्याने अचलप्राय स्थितीत केलेले कार्य

$$W_{समतप},\ T_{केवल\,(१)} = T_{केवल\,(१)}\ M\,R\,log \frac{V_२}{V_१}$$ होते आणि

$$W_{T\ केवल\,(१)} - dT = (T_{केवल\,(१)} - dT)\,MR\,log \frac{V_२}{V_१},$$

म्हणून

$$dW_{समतप} = dT + M\,R\,\log \frac{V_२}{V_१} \qquad \text{....} \quad \text{....(१५८b)}$$

किंवा समीकरण (१५६) आणि (१५७) च्या साहाय्याने

$$dW समतप = \Delta S.\ dT \qquad \text{.... (१५८ c)}$$

समीकरण (१५८ c) चा अर्थ : ज्या तपमानाला आदर्श वायूचे समतपमानोय व्युत्क्रमी प्रसरण झाले ते, ΔT ने, वाढविले तर $\Delta\ S\ dT$ इतके अधिक काम मिळू शकेल. म्हणून $\Delta W_{समतप} / \Delta T = \Delta S$ याला तपमान सापेक्ष समतपमानीय कार्यकर्तृत्व गुणांक किंवा कार्यकृतृत्वांक अशा संज्ञा देता येते.

२. प्रसरण निर्व्युत्क्रमी केले असे समजावे, म्हणून दट्ट्याशिवाय आणि अचलप्राय स्थितीत प्रसरणाकरता लागणाऱ्या साहायक साधनाविनां (आकृती ९१, उजवीबाजू). कल्पनेने आकृती ९२ मध्ये रेखाटलेल्या रचनेचा उपयोग करावा : त्यामध्ये प्रथम γ या भिंतीने केलेल्या $V_२$ *या* आकारमानामध्ये वायू भरलेला असेल, नंतर भिंत दूर जाईल आणि आकारमान $V_२$ *पर्यंत* वाढेल. या निर्व्युत्क्रमी प्रसरणाने

$$W = M\,R\,T_{केवल} \log \frac{V_२}{V_१} = M\,R\,T_{केवल} \frac{p_१}{p_२}$$

इतके कार्य फुकट जाईल; से व्युत्क्रमी प्रसरणामध्ये मिळवता आले असते. समीकरण (१५६) आणि (१५७) एकत्र करून हे

$$\text{फुकट गेलेले कार्य} = \Delta S .\ T_{\text{केवल}} \qquad \dots (१५८\ d)$$

असे मिळते.

§५२ एन्ट्रॉपीचे रेणवीय स्पष्टीकरण

एका विशिष्ट उदाहरणाच्या बाबतीत आम्ही प्रथम एन्ट्रॉपीची उपपत्ती दिली आहे. तरीसुद्धा

$\Delta S = \dfrac{Q_{\text{व्यु.}}}{T_{\text{केवल}}}$ .... (१५७) हे व्याख्या समीकरण आम्ही सर्वस्वी व्यापकरीत्या वापरू. हे करण्याकरता $Q_{\text{व्यु.}}/\ T_{\text{केवल}}$ या भागाकाराचा रेणवीय चित्राच्या दृष्टीने होणारा अर्थ स्पष्ट केला जाईल. त्यामध्ये ज्याप्रमाणे इतर अवस्थाराशी, म्हणजे तपमान, दाब, अंतर ऊर्जा आणि एन्थाल्पी त्याप्रमाणेच अवस्थाराशी एन्ट्रॉपी हीहि स्पष्ट होईल. अशा तऱ्हेचे स्पष्टीकरण नेहमीच आदर्श वायूच्या सोप्या संबंधाच्या बाबतीत शक्य आहे.

पुन्हा एकदा आम्ही आकृति ९२ कडे लक्ष देऊ आणि प्रतीक प्रयोगाच्या बाबतींत त्याच्या प्राप्तीचा विचार करू. लहान आकारमान $V_१$ हा मोठ्या $V_२$ आकारमानाचा x-वा भाग आहे. आकारमान $V_२$ मध्ये प्रथम फक्त एकच एक रेणू असूं दे. निश्चितपणे, म्हणून संभवमान [संभवमान, probabity] $W_२ = {}^{१}/_{१}$, हा आकारमान $V_२$ मध्ये कोठेतरी सापडेल, पण त्याच्या x – व्या भागात म्हणजे $V_१$ मध्ये फक्त संभवमान $W_१ = {}^{१}/_{x}$ यानेच सांपडेल; म्हणजे x निरीक्षणे केली तर सांख्यिकीय सरासरीने एकदा तो आकारमान $V_१$ मध्ये सापडेल. दोन रेणू करता, दोन्ही रेणू एकाच वेळी $V_२$ मध्ये किंवा $V_१$ मध्ये असण्याकरतां संभवमाने

$$W_२ = \frac{१}{१} \quad ; \quad W_१ = \left(\frac{१}{x}\right)^{२}$$

ही आहेत; तीन रेणूंसाठी

$$W_२ = \frac{१}{१} \quad ; \quad W_१ = \left(\frac{१}{a}\right)^{3} \quad ;$$

एखाद्या पदार्थामधील N M रेणूसाठी किंवा M वस्तुमानाच्या राशीमधील N M रेणूसांठी

$$W_२ = \frac{१}{१} \quad ; \quad W_१ = \left(\frac{१}{x}\right)^{N\,M} \qquad \dots (१५९)$$

$$\left(N = \frac{n}{M} = \text{विशिष्ट रेणुसंख्या}\right)$$

अनुक्रमणिका

सर्व रेणू एकाचवेळी $V_१$ ऐवजी $V_२$ मध्ये असणाऱ्या संभाव्यतेच्या कितीपट असेल ते प्रमाण $W = w_२ : w_१$ देते.

$$W = x^{NM}$$

असे आम्हास मिळते किंवा

$$\log W = N M . \log x \qquad \text{.... ....(१६०)}$$

नंतर आम्ही विशिष्ट रेणुसंख्या $N = R / k$ घालू (समीकरण ४२)

आणि $x = {}^{V२/V१}$ आणि

$$k \log W = M R \log \frac{V_२}{V_१}$$

मिळवू; किंवा समीकरण (१५६) आणि (१५७) एकत्र करून

$$\Delta S = \frac{Q_{व्यु.}}{T_{केवल}} = k \log W \qquad \text{.... (१६१)}$$

किंवा (४२) या समीकरणाने

$$\log W = m \frac{\Delta S}{m} / R \qquad \text{.... (१६१ a)}$$

(n = सहभागी रेणूंची संख्या)

आदर्श वायुच्या निर्व्युत्क्रमी प्रसरणामध्ये होण्याच्या एन्ट्रॉपीच्या वृत्तीवरून या संबंधाच्या साहाय्याने दुसऱ्या संभवमानाप्रत जाता येते. त्याकरता सर्वगामी स्थिरांक k= १·३८ X १०^{२३} वॉट-सेकंद/अंश वापरतात. **एन्ट्रॉपीच्या वृद्धीचा अर्थ मोठ्या संभवमानाच्या अवस्थेमध्ये संक्रमण असा होतो.** आकृति ९२ मध्ये वायूच्या सर्व रेणूंचे आकारमानाच्या $V_१$ या भागात एकत्र येणे अशक्य नाही, पण ते अतिशय असंभाव्य आहे. आमच्या प्रतीकात्मक वायूच्या थोड्या रेणूकरता (आकृति ९२) हे तर खरेच आहे आणि आपाततः खऱ्या वायूच्या प्रचंड रेणूसंख्येकरताहि ते लागू आहे. एन्ट्रॉपी आणि संभावमान (संभाव्यता) यांचा संबंध लुडविग बोल्टसमन (१८४४-१९०६) यांनी ओळखला. म्हणून स्थिरांक k ला त्यांचे नाव दिले आहे.

0°C तपमानाचे बर्फ आणि पाणी यांचा विचार करा. रवक जालकाच्या रूपाने बर्फामधील रेणू अतिशय नियमितपणे रचलेले असतात, म्हणून ते अतिशय असंभवनीय अवस्थेमध्ये आहेत; पाण्यामध्ये रेणूचे अनियमित पुंज तयार होतात, म्हणून ते एका रास्त संभाव्य अवस्थेमध्ये असतात. आपाततः पाण्याची

एन्ट्रॉपी त्याच राशीच्या बर्फापेक्षा कितीतरी अधिक असते. तरीसुद्धा उष्मीय निरोधित बर्फाच्या ठोकळ्याचे पाण्याच्या विभागात कधी रूपांतर होत नाही. त्याने सर्व व्यूह एका अत्यंत असंभाव्य अशा अवस्थेमध्ये जाईल. बर्फाचा काही भाग *0°C* च्या खाली थंड केला पाहिजे, म्हणजे राहिलेल्या भागाला जरूर ती विलयाची एन्थाल्पी पुरविता येईल. यामुळे सर्व बंदिस्त व्यूहाची एन्ट्रॉपी *0°C* तपमानाला वाढेल. एंट्रॉपी कमी होईल. उष्णता घेतल्यामुळे पाण्याची त्यापेक्षा बर्फाची एन्ट्रॉपी *0°C* च्या खाली उष्णता दिल्यामुळे जास्त कमी झाली पाहिजे.

कदाचित अजूनही स्पष्ट असे दुसरे एक उदाहरण आहे. या मजकुराच्या जुळविलेल्या संचामध्ये एका अत्यंत असंभवनीय अवस्थेमध्ये अक्षरे उपस्थित आहेत; म्हणून कसेही नियमरहित एखाद्या कप्प्यामध्ये टाकलेल्यापेक्षा त्यांची पुष्कळच कमी एंट्रॉपी आहे. तरीसुद्धा या मजकुराची एकत्र जुळविलेली अक्षरे पुष्कळ संभवमान असलेल्या अनिर्बंध अनियमित इतस्ततः पुंजक्यांच्या अवस्थेत आपणहून जात नाहीत; तर हे संक्रमण एका अंत्यंत असंभाव्य मधल्या अवस्थेच्या पाठोपाठ रचले पाहिजे. राहिलेल्या पराकाष्ठेच्या उच्च मूल्याच्या बदल्यात 'पार्थिव रेणू' म्हणून काही अक्षरांना त्यांची उष्मीय ऊर्जा मिळाली पाहिजे आणि त्याच्या साहाय्याने शेजारच्या वरून त्यांनी उडी मारली पाहिजे.

§ ५३. एंट्रॉपीचे गणित करण्याची उदाहरणे

उदाहरणे आणि उपयोग यांनी एखाद्या नवीन वैज्ञानिक कल्पनेचा नेहमीच कोणालाही सर्वांत लौकर परिचय होतो. या दृष्टीने आम्ही प्रथम काही महत्त्वाच्या बाबतीत एंट्रापी या अवस्था राशीचे गणित करू आणि नंतर §५४ मध्ये अशा मिळालेल्या मूल्याचे पहिले उपयोग देऊ. — अवस्थाराशी एंट्रॉपीचे मापन करण्यासाठी नेहमी स्थितपाय व्युत्क्रमी क्रियांया उमयोग केला पाहिजे; § ४९ मधील या अवस्थाराशीच्या व्याख्येवरून हे स्पष्ट होते.

***I.* विलयाच्या** [विलय, melting] **बाबतीत एंट्रॉपीची वाढ**. *M* वस्तुमानाचा आणि विशिष्ट विलय-एन्थाल्पी *x* असलेला एक पदार्थ घ्या. त्याचा विलयबिंदू $T_{केवल}$ असू दे. अगदी उपेक्षणीय उच्च तपमान असलेल्या परिसरामध्ये विलयाची क्रिया चालते. म्हणून जवळ जवळ विलयबिंदूचे तपमान असताना विलय — एन्थाल्पी x व्युत्क्रमी पद्धतीने शोषली जाईल. याबाबतीत वितळणाऱ्या पदार्थाची एन्ट्रॉपी

$$\Delta S = \frac{M x}{T_{केवल}} \qquad \text{.... (१६२)}$$

या मानाने वाढते.

संख्यात्मक उदाहरण — प्रमाण हवेचा दाब असतानाच्या पाण्याकरता :

$T_{केवल}$ = २७३° *k* ; x = ३·३५ X १०^{५} वॉटसेकंद / कि. ग्रा. म्हणून विशिष्ट एन्ट्रॉपीतील वाढ

$$\frac{\Delta S}{M} = १\cdot२२ \times १०^{३} \; \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि. ग्रा} \times \text{अंश}}$$

$$= २\cdot२ \times १०^{४} \; \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि. ग्रा} \times \text{अंश}} = २\cdot६४ \, R$$

सदृश आकडे पारदाकरता येतात ते असे

$$T_{\text{केवल}} = २३४\cdot१^{\circ} \, k ; x = ११\cdot८ \times १०^{३} \; \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि. ग्रा.}} \; ;$$

$$\frac{\Delta S}{M} = १०^{४} \; \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोरेणु} \times \text{अंश}} = १\cdot२० \, R$$

व्युत्क्रमी विलयाच्या बाबतींत, वितळणाऱ्या पदार्थाची एन्ट्रॉपी जितकी वाढते तितकीच परिसराची कमी होते; म्हणून, बंद व्यूहाच्या प्रत्येक व्युत्क्रमी क्रियेच्या बाबीप्रमाणे, एन्ट्रॉपीचा एकूण साठा अचल रहातो. – आतां पुढे येणाऱ्या उदाहरणाकरतां हेच लागू आहे.

***II.* तपन क्रियेत एन्ट्रॉपीची वाढ.** वस्तुमान M असलेला एक पदार्थ केवल तपमान $T_{\text{केवल}(१)}$ पासून केवल तपमान $T_{\text{केवल}\,(२)}$ पर्यंत तापू दे. त्यामध्ये तपमान वाढत जाईल त्याप्रमाणे एका मागून एक लहान लहान भागात खंडशः म्हणून व्युत्क्रमी ऊर्जेचा पुरवठा होईल. म्हणून तापलेल्या पदार्थाच्या एन्ट्रॉपीतील वाढ मिळते ती अशी :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{व्यु.}(१)}}{T_{\text{केवल}(१)}} + \frac{\Delta Q_{\text{व्यु.}(२)}}{T_{\text{केवल}(२)}} + \ldots = \Sigma \frac{\Delta Q_{\text{व्यु.}(n)}}{T_{\text{केवल}(n)}} , \qquad \ldots(१६३)$$

$$\Delta S = M \left(\frac{Cp_{१} \, \Delta T}{T_{\text{केवल}(१)}} + \frac{Cp_{२} \, \Delta T}{T_{\text{केवल}(२)}} + \ldots \right)$$

$$= M \, \Sigma \frac{Cp_{n} \, \Delta T}{T_{\text{केवल}(n)}} , \qquad \ldots\ldots (१६४)$$

किंवा सीमासंक्रमणामध्ये (सीमेत) आणि विशिष्ट उष्णता जवळ जवळ स्थिर असताना,

$$\Delta S = MC_{p} \int_{१}^{२} \frac{dT}{T_{\text{केवल}}} = MC_{p} \, \log \left(\frac{T_{२}}{T_{१}} \right)_{\text{केवल}} \qquad \ldots\ldots (१६५)$$

अनुक्रमणिका

संख्यात्मक उदाहरण : प्रमाण हवेचा दाब असता पाण्याकरता विलयबिंदूपासून उत्क्वथन – बिंदूपर्यंत तापविले असता :

$$T_{केवल(१)} = २७३^{\circ} K, T_{केवल(२)} = ३७३^{\circ} K.$$

$$\log \frac{३७३}{२७३} = २\cdot३० \times \log १\cdot३६८ = ०\cdot३१२, Cp = ४\cdot१९ \times १०^{३} \frac{वॉटसेकंद}{कि.ग्रा. \times अंश}$$

$$\frac{\Delta S}{M} = १\cdot३१ \times १०^{३} \frac{वॉटसेकंद}{कि.ग्रा. \times अंश} = २\cdot३६ \times १०^{४} \frac{वॉटसेकंद}{किलोरेणु \times अंश}$$

$$= २\cdot८४ R.$$

कोष्टक ८

पाण्याच्या बाबतीत विशिष्ट अवस्थाराशी

एन्थाल्पी आणि एन्ट्रॉपीकरता संदर्भ तपमान म्हणून 0 °C निवडले आहे. $J_T/M = (J_T - J_{0°C})/M$ आणि $\Delta S/M = (S_T - S_{0°C})/M$ दिलेली आहेत.

		द्रव			संपृक्त बाष्प		
तपमान	बाष्पदाब	आकारमान *V*	एन्थाल्पी *J*	एन्ट्रॉपी *S*	आकारमान *V*	एन्थाल्पी *J*	एन्ट्रॉपी *S*
°C	किलोग्राम / सें.मी.^{२}	वस्तुमान मी.^{३}	वस्तुमान १०^{५}वॉटसेकंद	वस्तुमान १०^{३}वॉट सेकंद	वस्तुमान मी.^{३}	वस्तुमान १०^{५}वॉट सेकंद	वस्तुमान १०^{३} वॉट सेकंद
		कि. ग्रा.	कि. ग्रा.	कि.मी. X अंश	कि. ग्रा.	कि. ग्रा.	कि.मी. X अंश
१७·२	०·०२	०·००१	०·७२४	०·२५५	६८·३	२५·३३	८·७१
५९·७	०·२	०·००१	२·४९५	०·८२९	७·७९	२६·०९	७·९१
९९·१	१	०·००१	४·१४९	१·२९८	१·७३	२६·७१	७·३७
१५१	५	०·००११	६·३६४	१·८५१	०·३८२	२७·४७	६·८३
२११	२०	०·००१२	९·०४३	२·४३७	०·१०१	२७·९७	६·३६
३१०	१००	०·००१४	१३·९८४	३·३४५	०·०१८५	२७·२६	५·६१
३७४	२२५	०·००३७	२०·६२५	४·३१३	०·००३७	२२·०७	४·६१

दुसऱ्या तपमानाला सदृश मूल्ये कोष्टक ८ मध्ये आढळतील. तंत्रविद्येमध्ये या मूल्यांची प्रमुख भूमिका आहे. विवरण सोपे करण्यासाठी, *0°C* तपमान आणि प्रमाण हवेचा दाब असताना पाणी या द्रवाची विशिष्ट एन्ट्रॉपी स्वच्छंदपणे शून्याबरोबर घेतात. मोजलेल्या मूल्याचे विधान करताना आम्ही या प्रथेचे पालन करतो आणि अशा काढलेल्या एन्ट्रॉपीना *S* ही संज्ञा देतो.

अनुक्रमणिका

III **बाष्पीभवनातील एन्ट्रॉपीची वाढ.** ट्राउटॉनचा नियम. एका द्रवराशीचे वस्तुमान *M* असू दे आणि त्याची विशिष्ट बाष्पीभवन एन्थाल्पी *r* असू दे. दाब स्थिर असता, म्हणजे संपृक्ततेचा दाब असतांना, बाष्पीभवन होत असते आणि तद्विशिष्ट संपृक्ततेचे तपमान $T_{केवल}$ असते. तेव्हा एन्ट्रॉपीची वाढ मिळते ती अशी

$$\Delta S = \frac{Mr}{T_{केवल}} \quad .... \quad (१६६)$$

संख्यात्मक उदाहरण. पाण्याकरता हवेचा प्रमाण दाब असता $T_{केवल}$ = ३७३° *K* आणि *r* = २.२६ X १०^{६} वॉटसेकंद / कि. ग्रा., म्हणून विशिष्ट एन्ट्रॉपीतील वाढ

$$\frac{\Delta S}{M} = २\cdot२६ \times १०^{६} \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा} \times ३७३°} = ६\cdot०६ \times १०^{३} \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि. ग्रा. अंश}}$$

$$= १\cdot०९ \times १०^{५} \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोरेणु} \times \text{अंश}} = १३\cdot१\ R.$$

पुष्कळ यासारख्या राशींची मूल्ये पुष्कळ इतर पदार्थांच्या बाष्पीभवनाने काढतात. “पिक्टेट – ट्रॉउटॉन नियमा” चा हा आशय आहे.

बर्फाचे पाण्यात रूपांतर होत असताना विशिष्ट एन्ट्रॉपींतील वाढ पाण्याचे बाष्पात रूपांतर होत असता होणाऱ्या वाढीच्या जवळ जवळ पाच पटीने लहान आढळली. द्रवे पाण्याचे 0°*C* पासून १००° *C* च्या संपृक्त बाष्पात रूपांतर होताना पाण्याची विशिष्ट एन्ट्रॉपी

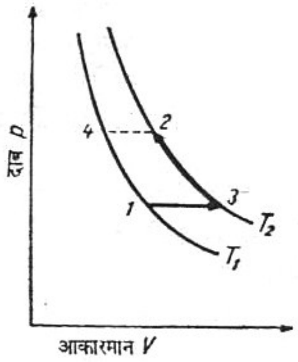
$$\frac{\Delta S}{M} = (२\cdot२६ \times १०^{४} + १\cdot०९ \times १०^{४}) \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा.} \times \text{अंश}}$$

II प्रमाणे तापत असता — ***III*** प्रमाणे बाष्पीभवनामध्ये

$$= १\cdot३३ \times १०^{५} \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा.} \times \text{अंश}} = १६\ R$$

इतकी वाढते

या प्रकारची संख्यात्मक मूल्ये निरनिराळ्या तपमानांकरतां कोष्टक ८ मध्ये आढळतील.



आकृति ९४. आदर्शवायूच्या एन्ट्रॉपीचे गणित.

***IV.* आदर्श वायूच्या अवस्थेत बदल होत असताना एन्ट्रॉपीमध्ये होणारे बदल** आकृति ९४ मधील *pV* –आलेखात आम्ही अवस्था १ पासून अवस्था २ मध्ये दोन टप्प्यांनी जातो. पहिल्याने मार्ग १ → ३ वर वस्तुमान *M असलेल्या* वायूला दाब स्थिर असताना उष्णता देतो आणि नंतर मार्ग ३ → २ वर समतपमानीय कार्य करतो. त्यामुळे मार्ग ३→ २ वर पुन्हा कार्य पूर्ण उष्णता रूपाने दिले जाईल. म्हणून समीकरण (१६५) आणि (५१) यांच्या साहाय्याने मिळते ते असे :

$$\Delta S = M \int_{२}^{3} \frac{C_p dT}{T_{केवल}} - \frac{MRT_{केवल(२)} \log \frac{p_{२}}{p_{३}}}{T_{केवल(२)}} \qquad .... (१६७)$$

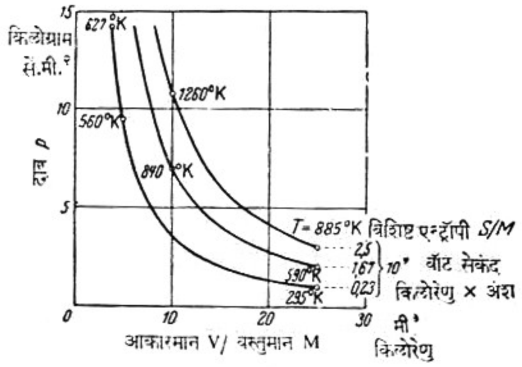
आता $T_3 = T_२$, $p_२ = p_१$ म्हणून

$$\frac{\Delta S}{M} = C_p \log \left(\frac{T_२}{T_१}\right)_{केवल} - R \log \frac{p_२}{p_१} \qquad .... (१६८)$$

म्हणून आदर्श वायूची विशिष्ट एन्ट्रॉपी चढणाऱ्या तपमानाबरोबर वाढते आणि चढणाऱ्या दाबाबरोबर कमी होते. म्हणजे आदर्श वायूची एन्ट्रॉपी दोन भागांत असते : पहिला भाग तपमानावर अवलंबून असतो, दुसरा भौमितिक परिस्थितीवर, म्हणजे उपस्थित आकारमान, दाब, संख्याघनता यांनी निश्चित झालेली स्थिती. या समीकरणाच्या उपपत्तीमध्ये अवस्था १ पासून अवस्था २ पर्यंतचे संक्रमण दुसऱ्या एका कोणत्याही मार्गाने करतां आले असते. उदाहरणार्थ १ → ४ आणि ४ → २ या दोन टप्प्यांनी. एन्ट्रॉपी ही एक अवस्था विशिष्ट राशी आहे. म्हणून ती कोणत्या प्रकाराने संक्रमण होते त्यावर अवलंबून नसते.

§५४. बंदिस्त [बंदिस्त (पूर्ण) व्यूह, closed system] **पूर्ण व्यूहांच्या बाबतीत व्युत्क्रमी अवस्थाबदलांमध्ये एन्ट्रॉपीचा उपयोग**

उष्णतानिर्विनिमयीय व्युत्क्रमी क्रिया घडल्यास म्हणजे परिसराशी उष्णतेची देवाण घेवाण न होता घडल्यास, सर्व सहभागी पदार्थांच्या एन्ट्रॉपीची बेरीज अचल राहाते. **व्युत्क्रमी अचलोष्म (उष्णतानिर्विनिमयीय) क्रियांच्या बाबतीत ह्या एन्ट्रॉपीच्या अक्षय्यतेचा पुष्कळदा उपयोग करतात**



आकृति ९५. उष्णतानिर्विनिमयीय वक्रे म्हणून स्थिर एन्ट्रॉपीची वक्रे, एन्ट्रॉपीचा संदर्भबिंदू म्हणून ०°C आणि प्रमाण हवेचा दाब अभिप्रेत आहे.

प्रथम आकृती ९५ मध्ये आदर्शवायूच्या *PV/M* – आलेखामध्ये काही उष्णता निर्विनिमयीय वक्रे दिसत आहेत, ती व्युत्क्रमी म्हणजे घुसमटण्याशिवाय घडणाऱ्या प्रसरणाकरता आहेत प्रत्येक उष्णतानिर्विनिमयीयाशी तद्विशिष्ट विशिष्ट एंट्रापीचे *S* चे स्थिर मूल्य दाखविले आहे. (कोष्टक ८ चे शीर्षक पहा.)

उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरणाने धुक्याची निर्मिती : संपृक्ततेचा दाब $p_१$ असलेली पाण्याची वाफ उष्णतानिर्विनिमयीयरीत्या प्रसरण पावते आणि त्यामुळे तिचा दाब $p_२$ पर्यंत खाली उतरतो. पाण्याचा कोणता हिस्सा y, धुक्याच्या रूपाने अवक्षिप्त होईल ? हवामानशास्त्रात ह्या बाबीची विशेष भूमिका आहे. उष्ण हवेचा ऊर्ध्व दिशेने असणाऱ्या प्रवाहाचा विचार करावा.

प्रसरणाच्या आणि शीतलीकरणाच्या पूर्वी संपृक्ततेचा दाब ($p_१$) याला सदृश तपमान $T_१$ असेल. हे तपमान असताना *M* वस्तुमानाच्या जलबाष्प राशीची एन्ट्रॉपी $S_१$ असेल. प्रसरण आणि शीतलीकरण होत असता सर्व राशीच्या *y* अंशाचे द्रवरूपी पाण्यात (धुक्याचे तुषार) रूपांतर होईल. त्यामुळे बाष्पाचे वस्तुमान *M* (१-*y*) पर्यंत कमी होते आणि तपमान $T_२$ असता त्याची एन्ट्रॉपी (१-*y*) $S_२$ होईल. शिवाय *My* वस्तुमान असलेली जलराशी तयार होईल. $T_२$ तपमानाला त्याची एन्ट्रॉपी *y* $S'_२$ असेल. सांद्रीभवनापूर्वी आणि नंतर असलेल्या एन्ट्रॉपी सारख्या केल्या की असे मिळते.

$$S_१ = (१ - y)\, S_२ + yS'_२$$

आणि पुढे, $S_२ - S'_१ = \frac{r}{T_{केवल(२)}} M$ .... (१६६)

दोन्ही समीकरणे एकत्र करून

$$y = \frac{S_२ - S_१}{M} \quad \frac{T_{केवल\ (२)}}{r} \qquad .... (१७१)$$

अनुक्रमणिका

असे मिळते.

संख्यात्मक उदाहरण :पाण्याच्या वाफेकरता.

$$p_१ = ०\ २\ \frac{\text{किलोग्राम}}{\text{सें. मी.}^२} ;T_१ = \frac{५९ \cdot ८\ °C}{३३३\ °K} ; \frac{S_१}{M} = ७\cdot९१ \times १०^३ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा} \times \text{अंश}}$$

$$p_२ = ०\ ०२\ \frac{\text{किलोग्राम}}{\text{सें. मी.}^२} ;T_२ = \frac{१७\cdot१\ °c}{२९०\cdot३\ °K} ; \frac{S_२}{M} = ८\cdot७१ \times १०^३ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा} \times \text{अंश}}$$

T२ = १७ ·१° *C* असता पाण्याची विशिष्ट बाष्पीभवन उष्णता

$r = २\cdot४५ \times १०^६$ वॉटसेकंद / कि. ग्रा.

निष्कर्ष : y = ०·०९५ ;

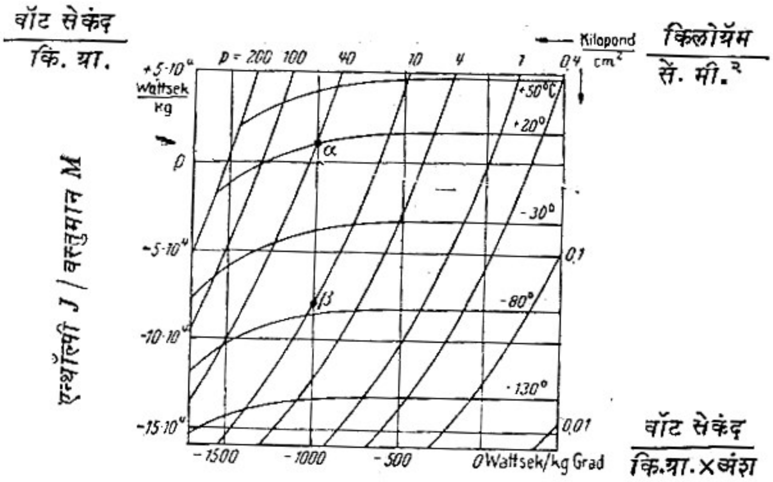
म्हणजे संपृक्त बाष्पराशीच्या ९·५% धुक्याच्या रूपाने अवक्षिप्त होईल.

§५५. JS –किंवा मोलोर – आलेख आणि उपयोग. श्राव्यातीत वेगाचा वायुप्रवाह

आतापर्यंत पदार्थांच्या अवस्था आम्ही फक्त *pV/M* – आलेखांनी दर्शविल्या आहेत. दाबाकरता कोटि-अक्ष आणि विशिष्ट आकारमानाकरता, म्हणजे *V/M* करता, भुजाक्ष वापरला. तितक्याच अधिकाराने दुसऱ्या अवस्थाराशींच्या जोड्या सुद्धा वापरता येतील.

अनेक संभवनीय प्रचारापैकी आकृती ९६ मध्ये एका *JS*–आलेखाचा अंतर्भाव केला आहे आणि तो हवेकरता आहे. कोट्यक्ष विशिष्ट एन्थाल्पी दाखवितो म्हणजे *J/M*आणि भुजाक्ष विशिष्ट एन्ट्रॉपी म्हणजे *S/M*. कोट्यक्षावरील मूल्ये समीकरण (४६) प्रमाणे आणि भुजाक्षावरील मूल्ये समीकरण (१६८) प्रमाणे काढली आहेत. दोन्ही बाबतीत विशिष्ट उष्णतेचे तपमानावर असणारे अवलंबन लक्षात घेतले आहे.

JS– आलेखामध्ये उष्णतानिर्विनिमयीय वक्रे सरळ रेषा असतात आणि त्या कोट्यक्षाला समांतर असतात. समतपमानीय वक्रे लहान दाब असताना मात्र भुजाक्षाला समांतर अशा सरळ रेषा असतात. pv/M-आलेखामध्ये समदाब वक्रे आणि समआकारमानीय वक्रे सरळ रेषा असतात; JS – आलेखामध्ये समदाबाच्या आणि समआकारमानाच्या या रेषा वक्र असतात. आकृती ९६ मध्ये फक्त काही समदाब वक्रे दाब ०·०१ ते २०० किलो ग्राम/सें.मी.^{२} असलेली चिन्हांकित केली आहेत.



आकृति ९६. हवेच्या JS-किंवा मोलीर आलेखावर छेद. आर मोलीर (१९०४) यांनी एन्थाल्पी अवस्था आणि एन्ट्रॉपी यांच्या मूल्यांच्या संदर्भ बिंदु तांत्रिक प्रमाण अटींशी निगडित असतो, म्हणजे 0°C आणि वातावरण दाब, १ किलोग्राम / सें.मी. यांच्याशी निगडित असतो.

प्रवाही द्रव्याच्या उष्णतानिर्विमयीय अवस्था-बदलांच्या बाबतीत JS-आलेखाची एक महत्त्वाची भूमिका आहे. अवस्थांतरामुळे मिळणाऱ्या उपयुक्त कार्य काढण्याची शक्यता त्याने निर्माण होते. फक्त कोट्यक्षावरील आकडा वाचण्याची जरुरी आहे. 'वास्तविक' आणि तांत्रिक दृष्ट्या सारख्याच महत्त्वाच्या उपयोगाचे एक उदाहरण आम्ही पुढे देतो. पात्रामधून उष्णताविनिमयीय वायूच्या बहिर्गमनासंबंधी ते आहे.

आम्ही हवेचे उदाहरण निवडतो. एक उच्च स्थिर दाब $p_१$ असलेली हवा बंबामध्ये असू दे. ती एका द्वारामधून, तोटीमधून, बाहेर पडू दे आणि कमी दाब $p_२$ असलेल्या जागेत शिरू दे. प्रसरण होत असता प्रवेश मिळण्यात हवा कार्य करील आणि स्वतःला गतिजन्य ऊर्जा देईल. त्यमुळे मिळणारा वेग u हा सुरुवातीचा आणि शेवटचा दाब यावर कसा अवलंबून असतो?

निर्विनिमयीय क्रियेच्या बाबतीत परिसराबरोबर कोणत्याही उष्मीय ऊर्जेचा विनिमय होणार नाही. आपाततः पहिल्या नियमाच्या समीकरणातील Q शून्याबरोबर मांडली पाहिजे. प्रवाही हवेच्या कार्याकरता राहाते ते असे :

$$J_१ - J_२ = W = {}^१/_२ Mu^२ \qquad .....(३०)$$

एन्थाल्पीमधील फरक $J_१ - J_२$ हवेच्या JS – आलेखामध्ये (आकृती ९६)

सरळ वाचता येतो. बंबामधील हवेचा दाब $p_१$ = ४० वाता. आणि तपमान T = २०° *C*. आकृती ९६ मध्ये तिची अवस्था α या बिंदूने निदर्शित होईल. उष्णतानिर्विनिमयीय प्रसरणामुळे अंतिम दाब $p_२$ =१० वाता. पर्यंत जाऊ शकेल. तेव्हा हवेची शेवटची अवस्था आकृती ९६ मध्ये β बिंदूने निदर्शित होईल. α आणि β मधील उंचीचा फरक प्रसरणामुळे उत्पन्न झालेला विशिष्ट एन्थाल्पीचा ऱ्हास दर्शवितो. तो

अनुक्रमणिका

$$\frac{J_1 - J_2}{M} = ९\cdot६ \times १०^४ \ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{कि.ग्रा.}} \text{ आहे.}$$

ही किंमत समीकरण (३०) मध्ये घालून अंत्य किंवा मुखाजवळील वेग u=४३८ मी./ सेकद येतो.

अशाच पद्धतीने दुसऱ्या अंत्य दाब p_2 करता प्रवाहाचे वेग आकृती ९७ मध्ये दाखविले आहेत. सर्व उदाहरणांत प्रारंभीचा कायमचा दाब p१ =४० किलोग्राम

p_1 =४० $\frac{\text{किलोग्राम}}{\text{सें.मी.}^2}$ वापरला आहे. निष्कर्ष : **ध्वनिवेग c(= ३४० मी. / सेकंद खोलीतील तपमान असता) पेक्षा प्रवाहाचा वेगबराच मोठा असू शकतो. तरीसुद्धा एका उच्च सीमामूल्याच्या $u_{\text{कमाल}}$ च्या पलीकडे जाता येत नाही.** उदाहरणार्थ, प्रारंभीचा दाब p_1 = ४५ किलो ग्राम /सें.मी.² असताना, कमाल मुखवेग $u_{\text{कमाल}} \simeq$ ७६० मी./सेकंद असतो. हे कमालमूल्य हवा निर्वात जागेत शिरेल तेव्हाच मिळेल.

हवेची वस्तुमान घनता प्रसरणामध्ये कमी होते, म्हणजे $\varrho = {}^{M}/_{V}$ हा भागाकार कमी होतो. आमच्या उदाहरणाकरता हे आकृती ९८ मध्ये दाखविले आहे. समीकरण (५९) प्रमाणे मूल्याचे गणित केलेले आहे.

बाहेर वाहणाऱ्या हवेच्या राशीचे वस्तुमान M हे प्रवाहाचा काल t, घनता ϱ , प्रवाह अवच्छेद A आणि वेग u यांच्या समप्रमाणात असते. हे चार राशींच्या गुणाकाराने निश्चित होते. म्हणून

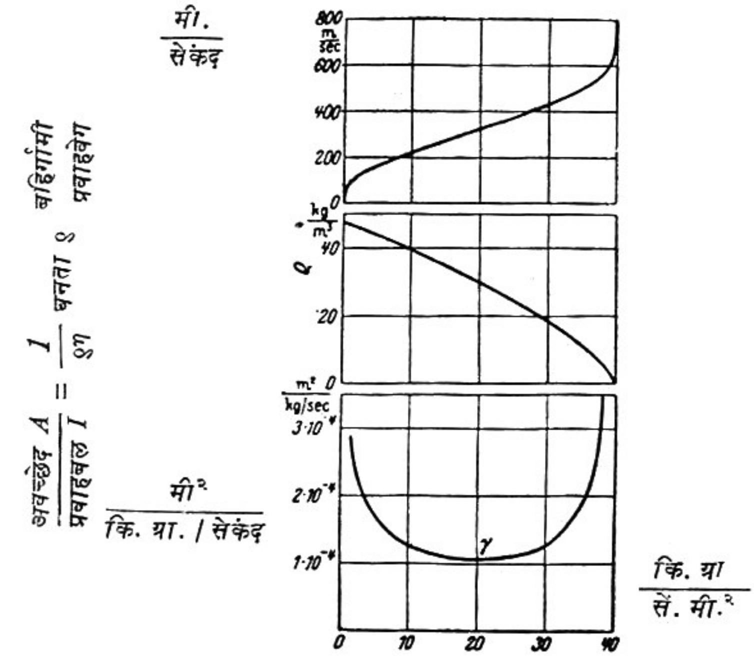
$$M = t\,\varrho\,A\,u. \qquad \text{.... (१७३)}$$

$$\text{भागाकार } I = \frac{\text{बहिर्गत वायुराशीचे वस्तुमान } M}{\text{काल } t} \qquad \text{.... (१७४)}$$

याची आम्ही **प्रवाहबल** [प्रवाहबल = stream-strength] अशी व्याख्या करतो आणि

$$\frac{A}{I} = \frac{\text{प्रवाह अवच्छेद}}{\text{प्रवाहाबल}} = \frac{1}{\varrho\,u} \qquad \text{.... (१७५)}$$

असे मिळते.



P_1 = ४० कि. ग्रा./ सें.² असता दाबातील फरक (P_1 - P_2)

आकृत्या ९७ ते ९९. एखाद्या तोटीमधून वायूचे बहिर्गमन. तिन्ही वक्रे सुरुवातीचा दाब P_1 = ४० कि. ग्रा. / सें.मी. या करता लागू आहेत.

हा भागाकार आमच्या उदाहरणाच्या बाबतीत आकृती ९९ मध्ये दाखविला आहे. त्याच्या आशयाची आम्ही तपशीलवार चर्चा करू आणि त्यामध्ये दुसऱ्या दोन आकृतींचा आधार घेऊ. आम्हाला असे आढळते.

आकृती ९७ मध्ये वेगदर्शक वक्र क्वचितच कोट्यक्षापासून सुमारे ७० मी./सेकंद पर्यंत वेगळे सुटे झाले आहे. म्हणून लहान वेग आकृती ९८ मधील घनतावक्रावरील स्थिर बिंदूशी म्हणजे कोट्यक्षावरील बिंदूशी संबंधित आहेत : घनता ϱ म्हणून सुमारे ध्वनिवेगाच्या १ .५/"आहे पर्यंत स्थिर अल्प" वेग असताना असंकोच्या द्रवाप्रमाणे वायुचे वर्तन असते. भागाकार $\frac{\text{अवच्छेद } A}{\text{प्रवाहबल } I}$ आकृती ९९ मध्ये u च्या वाढत्या मूल्याप्रमाणे कमी होत जातो. पण मोठ्या वेगांच्या बाबतीत अगदी वेगळे घडते. आता वाढत्या वेगाबरोबर घनता ϱ भराभर कमी होत जाते. परिमाणीं समीकरण (१७५) मध्ये u ची वृद्धी आणि ϱ चा क्षय सारखी होतात, भागाकार A/I तात्पुरता स्थिर राहातो (आकृती ९९). नंतर अर्थात जेव्हा ϱ चा क्षय u च्या वृद्धीला मागे टाकतो तेव्हा भागाकार A/I पुन्हा वाढू लागतो. प्रवाहवेगाचे किमान मूल्य ध्वनिवेगाच्या बरोबर असते.

$$c = \sqrt{\gamma} RT_{\text{केवल}} \qquad \text{.... (७२)}$$

(जेव्हा $p_{२}/p_{१}$ = [२/(x+१)$\alpha^{x(x-1)}$ असेल तेव्हा A/I चे किमान मूल्य मिळेल; म्हणून हवेकरता बाहेरील दाब $p_{२}$ = ०·५३ $p_{१}$· $T_{\text{केवल}}$ = सगळ्या आवळलेल्या भागाच्या अवच्छेदांतील उष्णतानिर्विनिमयीत प्रसरण पावणाऱ्या वायूचे तपमान.)

अनुक्रमणिका

हे व्यापकरीत्या सिद्ध करता येते, पण गुणात्मकरीत्या सुद्धा त्यावर दृष्टिक्षेप टाकता येईल. कमाल अरुंद प्रवाह—अवच्छेद असेल त्या जागी बाह्य दाब p_2 पुरेसा कमी झाल्यामुळे (एकदा) जर ध्वनिवेग गाठला तर प्रवाहानुगामी पुढे उद्‌भवणारा दाबक्षय आणखी मिळणे शक्य नाही. खरोखर ध्वनियोग वाढेल त्याप्रमाणे प्रवाहाविरुद्ध अरुंद अवच्छेदामध्ये शिरणे दाबक्षयाला टाळता येणार नाही (कमाल दाबक्षय कमाल अरुंद भागामध्येच होईल).

एका साध्या तोटीच्या (आकृती १००) वापरामध्ये अत्यल्प प्रवाहावच्छेद तोंडाशीच जुळून येतो. **परिणामी एका साध्या तोटीच्या तोंडाशी ध्वनीच्या वेगाइतका कमाल वेग होऊ शकेल.**

आकृती १००. स्वनातीत वेगाच्या उत्पादनासाठी निरुपयोगी असलेल्या साध्या तोटीचें उदाहरण.	*आकृती १०१. वायू आणि बाष्पे यांच्या बहिर्गामी स्त्रोतांमध्ये स्वनातीत वेग उत्पन्न करण्यासाठी लावाल तोटी. (सी. जी. पी. द. लावाल, १८४६-१९१३, स्वीडन)*

जर तोंडाशी असणारा वेग ध्वनिवेगापलीकडे वाढू लागेल तर त्याच्या कमाल आवळ भागाच्या पाठीमागे तोटी शंक्वाकृती रुंद करावी लागेल (आकृती १०१) तोटीचा छेद प्रत्येक ठिकणी प्रवाहबल । याला जरूर लागेल त्याप्रमाणे सोईचा अवच्छेद *A* जुळवावा लागेल. तेव्हाच तोटीच्या तोंडामधून *JS*-आलेखाप्रमाणे शक्य असेल त्या पूर्ण वेगाने वायू बाहेर पडेल. तोटीच्या सर्वांत अरुंद भागामध्ये पूर्वीप्रमाणेच वेग ध्वनिवेगाइतका असतो.

§ ५५ a. संकोचाघातोद्भव किंवा संपीडन स्तर [संकोचाघातस्तर, संपीडनस्तर, Verdichtungsstoss (Ger.)]

जलपृष्ठावरील तरंगांच्या पाचर-तरंग, मोकळ्या हवेत शंक्वाकृती तरंग यांचे प्रतिपादन उदा० एखाद्या क्षिप्त पदार्थाच्या शिरस्तरंगाप्रमाणेच होईल (आकृती १०२) पाचरीच्या आकृतीचे किंवा शंक्वाकृति-तरंग जेव्हा एखादा पदार्थ तरंगवेगापेक्षा अधिक वेगाने अपर्ययी गतिमान होतो तेव्हा उत्पन्न होतात.

आकृती १०२. संपीडन स्तराच्या उत्पादनासाठी ढोबळ रचनेचा आराखडा (टिंबाकित प्रदेशाची जाडी D रेणूच्या मुक्तपथलांबीच्या मानाचीच असते.) गोलाच्या पृष्ठभागाच्या साक्षात् लगत जखलेला हवेचा थर स्थिर असतो (S = आयाच बिंदू : प्रतिगंधक संथ संचयाचा बिंदू) या स्थिर गोलावर त्वचेसारख्या चिकटलेल्या हवेच्या थरावर आघात करणाऱ्या रेणूंचे परावर्तन होते, त्यांचे वेग आणि तपमान कितीतरी पटींनी वाढते.

अनुक्रमणिका

हलणाऱ्या पदार्थाच्या पाठीमागे पाण्याच्या पृष्ठभागावर एक 'फुगवटा' लहर उसळते; कमी होत जाणाऱ्या उंचीची पाचरेच्या आकाराची लाट पाठीमागच्या बाजूस पसरते. हवेमध्ये स्वनातीत वेगाने हलणाऱ्या पदार्थाच्या मागे एक "**संकोचोद्‌भव दाबाचा थर**" उत्पन्न होतो; पाठीमागच्या बाजूने तो शंक्वाकृती तरंगरूपाने दाब कमी होत जात पुढे सरकतो. आकृती १०२ मध्ये खोलीचें तपमान असलेल्या एका गोलाजवळच्या हवेला सापेक्ष वेग सुमारे १००० मी/सेकंद् आहे, हा वेग सुमारे ध्वनिवेगाच्या तिप्पट आणि रेणूच्या सरासरी वेगाच्या सुमारे दुप्पट आहे. हा वेग समीकरण (८२ प्रमाणे) तपमान $२^२ X ३००°K \simeq १२००°K$ याच्याशी जुळता आहे. ही तपमानाची वाढ आणि म्हणून दाबाची वाढ ही एका अगदी पातळ थरामध्ये मर्यादित असते; त्याची जाडी हवेच्या रेणूच्या मुक्त पथाच्या लांबीच्या मानाची असते. या प्रदेशाला **संपीडनस्तर** (संकोचाघातस्तर) म्हणतात.

उल्कांच्या बाबतीत $u \simeq १०$ कि.मी./सेकंद असते. त्याला सदृश तपमानवृद्धी $१०^५ °K$ आहे. त्याने पृष्ठभाग वितळू लागतो आणि उल्का प्रदीप्त होते.

"फुगवटे" त्याचप्रमाणे "संपीडनस्तर" एखाद्या जागेशी निगडित असे आढळतात. उदाहरणार्थ पाण्याच्या पाटातील एकादा अडथळा किंवा लावाल-तोटीमधील खरखरीतपणा. श्लीरेन चित्रात जागांशी निगडित पाचरीच्या आकाराच्या लाटा, तोटीच्या कडांशी पुष्कळदा परावर्तित झालेल्या खरखरीत जागेपासून निघालेल्या सरळ रेषा दिसतात.

अनुक्रमणिका

प्रकरण ७ वे

अंतर् ऊर्जेचे कार्यामध्ये रूपांतर

§५६. वादविषय आणि मांडणी

पदार्थ (द्रव्यराशी) म्हणजे ज्यांना रेणू ही संज्ञा आहे अशा असंख्य व्यक्तींची संबद्ध अशी अजस्त्र रचना होय. साकल्याने त्यांना स्थिती-ऊर्जा आणि गति-ऊर्जा असू शकते आणि कार्यकारी द्रव्याच्या स्वरूपात या ऊर्जेचे ते उपयुक्त कार्यामध्ये रूपांतर करू शकतात. चक्कीच्या [चक्की, motor] रूपात अनेक वापरात असलेल्या यांत्रिक प्रवाह-इंजिनांमध्ये (टरबाइनमध्ये) हे दिसून येते. कार्यकारी द्रव्याच्या गुणधर्मामध्ये चिरस्थायी बदल झाल्याशिवाय, आदर्श सीमान्त उदाहरणात त्याची कार्यक्षमता १००% असू शकेल. [उदाहरण : उंचावर असलेल्या धरणामध्ये ज्या अवस्थेत पाणी होते त्याच पहिल्या अवस्थेत एखाद्या टरबाइनमधून बाहेर पडताना ते असते.]

या रचनांना पण एक अंतर ऊर्जा असते. ती सूक्ष्म अनियमित किंवा सांख्यिकीय रीत्या इतस्ततः आलटून पालटून असणाऱ्या विभागात, सुट्या रेणूच्या स्वामित्वात गुंतलेली असते; पदार्थाचे तपमान तिच्या गतिजन्य अंशाने निश्चित होत असते.

अंतर् ऊर्जेचे उपयुक्त कार्यामध्ये सुद्धा रूपांतर करता येते. एकंदर घडलेल्या कार्यामध्ये आपआपला वाटा सुट्या व्यक्तींना उचलण्यास लावणे शक्य आहे. कोणत्या योजना त्याकरता योग्य आहेत आणि कोणत्या बाबीमुळे त्यांची कार्यक्षमता निश्चित होते याचे निष्कर्ष फक्त प्रायोगिक ज्ञानानेच काढता येतो. त्यामुळे दोन वेगवेगळ्या प्रक्रिया आढळतात.

पहिल्यात दोन पदार्थांमध्ये (पात्रांमध्ये) तपमानातील फरकाचे अस्तित्व गृहीत धरलेले असते. जे कार्य करते ते द्रव्य, थोडक्यात कार्यकारी द्रव्य असे म्हणतात ते, त्यामध्ये एक **चक्रीय प्रक्रिया** [चक्रीय प्रक्रिया,cyclical process] पुरी करू शकते: कार्यकारी द्रव्य प्रत्येक नवीन
फेऱ्यात त्याच अवस्थेत किंवा त्याच गुणधर्माच्या स्थितीत सुरवात करू शकते. [उदाहरण : पुरवठा पंपाच्या साहाय्याने वाफेच्या बंबाला (उत्क्वथन पात्राला) पाणी पुरविले जाते. बाष्पामध्ये रूपांतर होऊन ते एका यंत्रामधून शीतकाकडे वहाते. या शीत पात्रात त्याचे पुन्हा पाण्यात रूपांतर होत असते आणि नंतर पुन्हा पुरवठा पंपाला पुरविले जाईल. आणि याप्रमाणे सतत आवृत्ती होत असते.] ज्यांना उष्मीय इंजिने [उष्मीय इंजिन, उष्मयंत्र, heat engine] (उष्मयंत्रे) म्हणतात त्या सर्व चक्क्यांमध्ये ही तपमान फरकावर अवलंबून असणारी प्रक्रिया वापरतात. ज्यामुळे तपमानातील फरक राखला जातो ते कार्यकारी द्रव्य जेव्हा संपुष्टात येईल तेव्हा उष्मयंत्र बंद पडेल.

दुसऱ्या प्रक्रियेत तापमानातील फरकाशिवाय म्हणजे समतपमान मार्गाने कार्य उत्पादन करण्यास मोकळीक असते. ही प्रक्रिया नेहमी कार्यकारी द्रव्याच्या कायमच्या (चिरस्थायी) बदलाशी निगडित असली पाहिजे. जेव्हा कार्यकारी द्रव्याच्या संपूर्णपणे बदल झालेला असेल तेव्हा समतपमानीय मार्गे कार्य करणारे इंजिन बंद पडेल.

अनुक्रमणिका

प्रथम विभाग

उष्णता इंजिने (उष्मीय गतियंत्रे=उष्मयंत्रे) आणि उष्णतापंप

§५७. **आदर्श उष्मयंत्र**

सर्व उष्मयंत्रांचे पर्ययी गतिमान असे भाग असतात आणि एका वहाणाऱ्या कार्यकारी द्रव्याने एका उष्म पदार्थाकडून दुसऱ्या थंड पदार्थाकडे पुरविलेल्या उष्मीय ऊर्जेचे संक्रमण करण्यास ते साहाय्य करतात.

यंत्राच्या मध्यस्थीशिवाय तपमानातील फरक फक्त उष्मीयरीत्या वहन [वहन,Conduction.] आणि प्रारण [प्रारण, Radiation.] यांनी नाहीसा होईल. या दोन्ही क्रिया निर्व्युत्क्रमी [निर्व्युत्क्रमी, Irreversible] आहेत, म्हणून दोन्ही क्रियांमध्ये कार्याचा नाश होतो म्हणजे उपयुक्त कार्य मिळण्याची संधी निसटते.

याच्या उलट, जेव्हा उदाहरणार्थ घर्षण, उष्णतावहन आणि उष्णताप्रारण यासारख्या सर्व निर्व्युक्रमी क्रिया आणि त्याऐवजी एखाद्या उष्मयंत्राच्या साहाय्याने तपमानाची भरपाई करून व्युत्क्रमी केल्या जातात म्हणजे सर्व क्रिया जणू काय स्थिर स्थितीत अमलात आणता येतात तेव्हा प्राप्त होण्यासारख्या आदर्श कार्याचे कमाल मूल्य मिळते.

अधिक तपमान $T_{\text{केवल (१)}}$ असलेल्या एका उष्ण पात्रातून समतपमानीय आणि व्युत्क्रमी मार्गाने कार्यकारी द्रव्य उष्मीय ऊर्जा $Q_{\text{व्यु(१)}}$ घेते. त्यानंतर, ते कमी तपमान $T_{\text{केवल (२)}}$ असलेल्या थंड पात्राकडे पोचते, त्याला ते पुन्हा समतपमानीय आणि व्युत्क्रमी मार्गाने उष्मीय ऊर्जा $Q_{\text{व्यु.(२)}}$ देते. तेव्हा, $Q = Q_{\text{व्यु. (१)}} - Q_{\text{व्यु.(२)}}$ या फरकाचे, काही शिल्लक न रहाता, जर यंत्रामध्ये इतर क्रियाविभाग व्युत्क्रमी होत असतील तर W या कार्यामध्ये रूपांतर होऊ शकते. याबाबतीत समीकरण (१५८) प्रमाणे एन्ट्रॉपीमध्ये होणाऱ्या सगळ्या बदलांची बेरीज शून्य होईल, म्हणजे

$$\frac{Q_{\text{व्यु (१)}}}{T_{\text{केवल (१)}}} = \frac{Q_{\text{व्यु (२)}}}{T_{\text{केवल (२)}}}$$

$$\text{गुणोत्तर } \frac{W}{Q_{\text{व्यु(१)}}} = \frac{Q_{\text{व्यु (१)}} - Q_{\text{व्यु(२)}}}{Q_{\text{व्यु(१)}}} \quad \eta_{\text{ आदर्श}} \qquad \dots (१७३)$$

याने आदर्श उष्मयंत्राच्या **उष्मीय कार्यक्षमतेची** व्याख्या होते. समीकरण (१५८) आणि (१७६) एकत्र करून कार्नोचे समीकरण मिळते ते असे.

$$\eta_{\text{ आदर्श}} = \frac{W}{Q_{\text{व्यु(१)}}} = \frac{T_१ - T_२}{T_{\text{केवल (१)}}} \qquad \dots (१७७)$$

अनुक्रमणिका

तेव्हा, एखाद्या उष्मयंत्राची तात्त्विक कमाल कार्यक्षमता η त्याच्या रचनेच्या सर्व तपशिलावर आणि कार्य – पद्धतीवर अवलंबून नसते हे दिसते. फक्त सगळ्या निर्व्युत्क्रमी प्रक्रिया काढून टाकल्या पाहिजेत आणि उष्मीय ऊर्जा $Q_{व्यु(१)}$ ज्या तपमानाला जणू काय स्थिर स्थितीत घेतली जाते त्या उच्च तपमानाचे मूल्य आणि उष्मीय ऊर्जा $Q_{व्यु(१)}$ ज्या नीच तपमानाच्या स्थिरकल्प स्थितीत दिली जाते त्याचे मूल्य ही मूल्यें मात्र निर्णायक असतात.

म्हणून, अंतर् ऊर्जेच्या कार्यामध्ये रूपांतराच्या शक्यतेच्या बाबतीत उष्मयंत्राची कार्यक्षमता η कार्नोच्या (१७७) या समीकरणाने **मर्यादित** होते. सर्व प्रक्रिया व्युत्क्रमी घडतात तेव्हा त्यामुळे आपोआपच तिच्यावर मर्यादा पडते. जेव्हा दोन पदार्थांमधील – उत्क्वथन पात्र आणि शीतक यामधील – तपमान फरकाचे अस्तित्व नसते म्हणजे $T_१ = T_२$ असताना, सगळ्या प्रक्रियेचा गृहीत तपशील दिलेला नसतो तेव्हा हे समीकरण कार्यक्षमता $\eta = 0$ आहे हे उघड करते.

§५८. कार्नो आवर्तन [आवर्तन, cycle.] आणि उष्ण हवेचे चलित्र [चलित्र, motor.]

§ ५७ मधील विवरण उच्च तपमान असलेल्या कार्यकारी द्रव्याच्या उष्मीय ऊर्जा $Q_{व्यु(१)}$ व्युत्क्रमी घेण्याच्या आणि नीच तपमान असताना कमीं उष्मीय ऊर्जा $Q_{व्यु(२)}$ व्युत्क्रमी देण्याच्या संभाव्यतेप्रमाणे साधार किंवा निराधार ठरेल.

सर्व प्रक्रियाखंडाच्या अशा व्युत्क्रमी क्रमाची मूलभूत संभाव्यता कार्नो आवर्तनाने [आवर्तन, cycle.] दाखविता येते. आकृती ८८ मध्ये दाखविल्याप्रमाणे एका सिलिंडरमध्ये भरलेला वायु कार्यद्रव्य म्हणून यामध्ये वापरतात. हा सिलिंडर प्रथम एका उष्णपात्रासी ($T_{केवल(१)}$) उष्मीय स्पर्श करतो; वायू जणू काय स्थिरस्थितीत समतपमानीय वक्रानुसार वृद्धिंगत होतो, त्याअर्थी उष्णपात्रापासून उष्मीय ऊर्जा $Q_{व्यु.(१)}$ व्युत्क्रमी घेतो आणि दट्ट्याच्या वर जाणाऱ्या टप्प्यात कार्य करतो. त्यानंतर सिलिंडर उष्मीयदृष्ट्या निरोधित केला जातो आणि उष्णता निर्विनियमीय वक्रानुसार शीतपात्राचे तपमान $T_{केवल\ (२)}$ पोचेपर्यंत प्रसरण पावतो. या दोन्ही विस्तार क्रिया मिळून एकूण $W_१$ इतके कार्य वायू करतो.

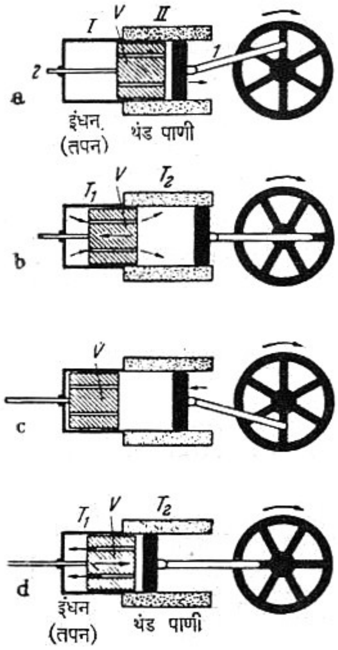
तिसऱ्या टप्प्यात शीतपात्राशी उष्मीय स्पर्श केला जातो; वायूची समतपमानीय स्थिरकल्प स्थितीत संकोच होतो आणि $Q_{व्यु.\ (२)}$ इतकी उष्मीय ऊर्जा व्युत्क्रमी पद्धतीने शीतपात्राला मिळते. चौथ्या टप्प्यात सिलिंडर पुन्हा उष्मनिरोधित केला जातो आणि पुन्हा तपमान $T_१$ पोचेपर्यंत वायूचा उष्णतानिर्विमयीय संकोच होतो. तेव्हा, सुरुवातीची स्थिती पुनः प्रस्थापित होते. या दोन्ही संकोच क्रियांमध्ये वायूला एकत्रित $W_२$ इतके कार्य पुरविले जाते. $Q_{व्यु.(१)} - Q_{व्यु.\ (२)} = W_१ - W_२$ इतका फरक कार्यरूपाने प्राप्त होतो. प्रत्येक समतपमानीय आणि उष्णतानिर्विनिमयीय आकारमान चलनामध्ये आलटापालटामध्ये आकृती ८८ मध्ये दाखविलेल्या बदलत्या तरफयुक्त गतिमालेमध्ये [तरफ-गतिमाला, lever transmission.] अदलाबदल झाली पाहिजे.

कार्नो आवर्तनामधील निर्णायक मुद्दा म्हणजे जेव्हा जेव्हा कार्यकारी द्रव्याचे तपमान पात्राच्या तपमानाबरोबर केलेले असेल तेव्हा तेव्हा त्याचा पात्राशी स्पर्श घडलेला असला पाहिजे. ही अट दुसऱ्या एका उष्ण हवेच्या चलित्रा [चलित्र, motor.] मध्ये घडणाऱ्या आवर्तनाच्या बाबतीत पुरी होते; आधीच स्पष्टीकरण केल्याप्रमाणे ते पुनर्जननच्या [पुनर्जनन, regeneration.] व्यावहारिक उपयोगाशी संबंधित आहे. उष्ण

हवेच्या चलित्रा [चलित्र, motor.] च्या साहाय्याने समीकरण (१७७) च्या महत्त्वाच्या विधानाचे प्रायोगिक निदर्शन करता येते.

§५९. उष्ण हवेचे चलित्र. [चलित्र, motor.]

उष्ण हवेवर चालणारे चलित्र पूर्वीच लघुउद्योगधंद्यांमध्ये आणि खेळणे म्हणून वापरलेले आहे. अलीकडे ते व्यावहारिक तांत्रिक कामांसाठीसुद्धा समाधानकारक असे तयार केले जाते. कार्नो आवर्तनाप्रमाणे उष्ण हवेच्या चलित्रामध्ये एक आत-बाहेर वाहणारे कार्यकारी द्रव्य एका वेगळ्या पात्रात असलेल्या उष्ण पदार्थाची अंतर ऊर्जा एका थंड पदार्थामध्ये संक्रामित करण्यासाठी वापरतात. अर्धवट योजनास्वरूपात दाखविलेल्या आकृती १०४ मध्ये डावीकडे $T_{केवल (१)}$ आणि $T_{केवल (२)}$ तपमान असलेली ही पात्रे आणि उजवीकडे सिलिंडरची अर्धे दिसत आहेत. सिलिंडरमध्ये दट्ट्याच्या बाहेरच्या बाजूस V हे पडघमासारखे उभट वाटोळे पात्र आहे; त्याला लांबीच्या दिशेने पन्हळ आहेत. हा पडघम (ड्रम) क्रँकच्या आसापासून न दाखविलेल्या दांड्याच्या साहाय्याने सिलिंडरमध्ये आणि वस्तुतः दट्ट्याशी ९०% चे स्थांतर करून मागेपुढे ढकलला जातो. त्यामुळे ड्रम दोन तऱ्हेची कामे साधतो. एक तर तों **निष्कासक** म्हणून काम करतो: उष्ण पात्र आणि शीत पात्र यांमध्ये मागेपुढे जाण्यास कार्यकारी द्रव्याची (बहुधा हवेची) राशी तो पुरवितो. दुसरे, तो **पुनरुत्पादकाचे** [पुनरुत्पादक, regeneratar] काम करतो तो तापला पाहिजे. निष्कासन होत असता हवा पन्हळामधून वाहिली पाहिजे; त्यात उजवीकडे वाहणाऱ्या हवेमधून उष्मीय ऊर्जा (आकृती – भाग *b*) ड्रम घेतो आणि डावीकडे वाहणाऱ्या हवेला परत देतो (आकृती – भाग *d*). या उष्मयंत्राच्या कामाच्या पद्धतीचे विवरण आकृतीच्या चार विभागात केलेले आहे. *a* मध्ये $T_१$ उच्च तपमान असताना उष्मीय ऊर्जा घेऊन समतपमानीय वक्रानुसार हवा प्रसरण पावते आणि त्यामुळे दट्ट्या उजवीकडे सरकतो. *b* मध्ये निष्कासक हवेला शीतपात्राच्या आत ढकलतो. वाटेत ती पन्हळामध्ये $T_२$ पर्यंत थंड होते. *c* मध्ये गतिचक्रा [गतिचक्र, flywheel] पासून डावीकडे दट्ट्या ढकलला जातो आणि $T_२$ कमी तपमान असता उष्णता देताना हवेचा समतपमानीय संकोच होतो. *d* मध्ये निष्कासक संकोचित हवेला पुन्हा उष्णपात्रामध्ये ढकलतो वाटेत ती पन्हळामध्ये $T_१$ पर्यंत तापते. यापुढे, नवीन आवर्तन [आवर्तन, cycle] सुरू होऊ



आकृति १०४. उष्ण हवेवर चालणाऱ्या चलित्राच्या कार्याची पद्धत. a आणि C च्या बाबतीत निष्कासक (ड्रम) आणि b आणि d च्या बाबतीत दट्ट्या एकमेकांच्या (व्युत्क्रमी) विरुद्ध स्थिर स्थितीत आहेत.

शकते. **संकोचित हवा** उच्च तपमान असताना पुन्हा उष्णता घेते, त्यामुळे ती समतपमानीयरीत्या प्रसरण पावते आणि दट्ट्याला उजवीकडे दाबते. एक चतुर्थांश फेऱ्यात पुन्हा *a* ची स्थिती प्राप्त होते.

आदर्श सीमान्त बाबतीत, या आवर्तनामध्ये यंत्रापासून

$$W = Q_{\text{व्यु. (१)}} \frac{T_१ - T_२}{T_{\text{केवल (१)}}} \quad \text{.... (१७७)}$$

इतके कार्य मिळाले पाहिजे. त्यामध्ये उच्च तपमानाला प्रसरण पावताना घेतलेली उष्णता असा $Q_{(१)}$ चा अर्थ होतो. आदर्श सीमान्त बाबतीत उष्णतेचे शोषण समतपमानीय होते.

$$\text{म्हणून,} \quad \left. \begin{aligned} Q_{\text{व्यु.(१)}} &= MRT_{\text{केवल(१)}} \log \frac{V_२}{V_१} \\ &= MRT_{\text{केवल(१)}} \log \frac{p_१}{p_२} \end{aligned} \right\} \quad \text{.... (५१)}$$

(M = हवेचे वस्तुमान, $p_१$ आणि $p_२$ = समतपमानीय प्रसरणाच्या पूर्वी असलेला व नंतरचा दाब).

(५१) आणि (१७७) याचा एकत्र विचार करता,

अनुक्रमणिका

$$W = MR \log \frac{p_1}{p_2} (T_1 - T_2)$$

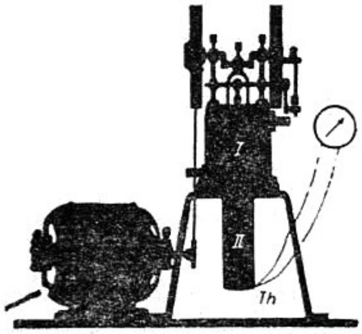
किंवा $W =$ स्थिरांक $\times (T_1 - T_2)$ .... (१७८)

असे मिळते.

शब्दांत : उष्ण हवेच्या चलित्राने केलेले कार्य फक्त तपमान फरकाने, $T_1 - T_2$ याने निश्चित होते. हे विधान एका निदर्शन प्रयोगाने सहज सिद्ध करता येते. आकृती १०५ मध्ये एक लहान उष्ण हवेचे चलित्र रेखाटलेले आहे. सिलिंडरच्या वरच्या अर्ध्या भागाभोवती + २०° *C* तपमान असलेले पाणी आहे, खालचे अर्ध, + २२०° *C* तपमान असलेले ग्लिसरीनचे पात्र – १८०° *C* तपमान असलेली द्रवीभूत हवा यामध्ये आळीपाळीने बुडविले जाते. दोन्ही बाबतीत तपमानांतील फरक सारखाच म्हणजे २०० अंशांचा आहे : तत्त्वतः सारख्याच वलनक्षिप्रतेने यंत्र काम करते आणि म्हणून प्रत्येक कालएककांत सारखेच कार्य करते (येथे त्याचा फक्त धारवांचे घर्षण पार पाडण्यासाठी उपयोग होतो).

आधुनिक उत्कृष्ट रचनेच्या यंत्रामध्ये एक घट्ट बसविलेला पुनरुत्पादक वापरतात. ते दोन सिलिंडरना एकत्र जोडते; त्यांतील दट्टे इष्ट ते स्थांतर [स्थांतर, phase difference.] राखून फिरत असतात.

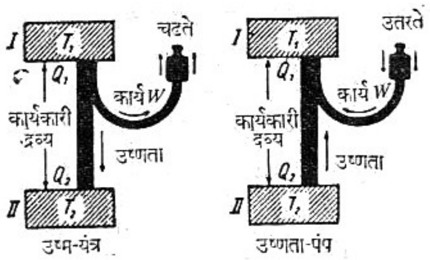
§६०. टष्णतेचा पंप (शीतन यंत्र)



आकृति १०५. एका लहान उष्ण हवेच्या चलित्राने समीकरण (१७८) ची परीक्षा. क्रँक (दांडा)२ आकृती १०४ मध्ये रेखाटलेल्या निष्कासक पडघम V ला ढकलतो. जोडलेल्या नळ्या w मधून गृहतपमानाचे पाणी आत आणि बाहेर वाहून नेता येते. खालच्या बाजूचे सिलिंडरचे अर्ध याबतीत द्रवीभूत हवेने भरलेले असते म्हणून ते शीततर असून II असे दाखविले आहे.

आकृती १०५ मध्ये सहज दिसण्यासारखा उष्मयंत्र म्हणून उष्ण हवेच्या चलित्राचा उपयोग केलेला दिसत आहे. या विशिष्ट प्रयोगाच्या आधाराने प्रत्येक उष्णयंत्राला लागू पडेल अशी व्यापक योजना आम्हाला तयार करता येते (आकृती १०६). अंतिम आदर्श उदाहरणांत त्याला पूर्णपणे व्युत्क्रमी स्वरूप प्राप्त होते. कोणते तरी कार्यकारी द्रव्य निरनिराळी तपमाने असलेल्या पात्र *I* आणि *II* यामध्ये पर्ययाने जात असते. त्या योगाने उष्णपात्र *I* पासून शीतपात्र *II* मध्ये उष्णतेचे संक्रमण होणे सुकर होते. उच्च तपमान T_1 असताना उष्ण पदार्थापासून कार्यकारी द्रव्य $Q_{व्यु(१)}$ ऊर्जा घेते. [व्यवहारामध्ये, उल्लेखित कार्य *W* तात्त्विकदृष्ट्या किमान मूल्याचे समजले पाहिजे, कारण आदर्श रचनेच्या उलट, व्यवहारात काम करणारी यंत्रे फक्त अपूर्णपणेच व्युत्क्रमी काम करतात.] कमी तपमान T_2 असता

शीत पदार्थाला ते कमी ऊर्जा $Q_{\text{व्यु}(२)}$ देते. $Q_{\text{व्यु}.(१)}$ $Q_{\text{व्यु}.(२)}$ — हा फकक उपयुक्त कार्य W या स्वरूपात दिला जाईल. जेव्हा उष्णतेच्या वाहतुकीने तपमाने सारखी होतील म्हणजे $T_१ = T_२$ होईल तेव्हा या प्रक्रियेचा शेवट होतो.



आकृत्या १०६ आणि १०७. उष्मयंत्राचा व्युत्क्रमी म्हणून (उलट) उष्णता-पंप (शीतकयंत्र)

पदार्थ *I* आणि *II* यामधील तपमान समतोल उलटा फिरविता आला तर *II* च्या बदल्यात *I* तापविता येईल का ? अर्थात येईल ! फक्त यंत्राने आधी दिलेले कार्य पुन्हा वापरता आले पाहिजे आणि यंत्र उलट चालविले पाहिजे. याबाबतीत आता ते **उष्मयंत्र** म्हणून काम करीत नाही, तर **उष्णतेचा पंप** म्हणून काम करते. हे प्रथम आम्ही प्रयोगाने दाखवितो. आकृती १०८ मध्ये, आमचे छोटे उष्ण हवेचे इंजिन एका विद्युच्चलित्राने चालविले आहे : त्यामध्ये, सिलिंडरचे खालचे अर्ध *II* थंड होते आणि त्याच्याबरोबरचे वरचे अर्ध गरम होते. थोड्या वेळानंतर, लौकरच तपमानांतील फरक $T_१ - T_२ = १०\,°$ झालेला दिसेल; कार्याच्या मोबदल्यात उष्णता *II* पासून *I* कडे खेचली जाईल.

हा प्रयोग सर्व उष्णता पंपांच्या आदर्श रचनेच्या बाबतीत (आकृती १०७) करता येतो. त्याची तुलना जवळच असलेल्या (आ. १०६) सर्व उष्मयंत्रांच्या रचनेशी करावी म्हणजे अधिक स्पष्टीकरणाची गरज लागणार नाही.

बहुतेक उष्णता-पंप "शीतनयंत्रे" या नावाने वापरात आणलेले आहेत. शीतन यंत्रे म्हणून तीं एक मर्यादित (उदा. घरगुती शीतकांतील) जागा *II*, त्यांच्या परिसराच्या (उदा. भोवतालच्या हवेच्या) *I* च्या उलट थंड करतात. उष्णतापंप म्हणून तीं परिसर *II* च्या उदा. वातावरणाच्या उलट एक मर्यादित जागा *I* उदा. निवासाची खोली मर्यादित अर्थाने गरम करतात. प्रत्येक रूपांतर प्रकाराच्या बाबतीत कार्यक्षमतेची व्याख्या केली पाहिजे. पुन्हा पूर्ण व्युत्क्रमी आदर्श अंतिम उदाहरणाकरता हे आम्ही करतो. म्हणजे आवश्यक कार्याचे किमान मूल्य प्राप्त होते. **शीतनयंत्रासाठी** पुढील सूत्रे खरी आहे.

$$\eta_{\text{आदर्श}} = \frac{\text{कमी तपमान } T_{\text{केवल}(२)} \text{ असता यंत्राने घेतलेली उष्मीय ऊर्जा } Q_{\text{व्यु}.(२)}}{\text{(त्याला लागणारे) आवश्यक कार्य } W}$$

$$= \frac{Q_{\text{व्यु}.(२)}}{Q_{\text{व्यु}.(१)} - Q_{\text{व्यु}.(२)}}$$

किंवा $$\frac{Q_{\text{व्यु}.(१)}}{Q_{\text{व्यु}.(२)}} = \left(\frac{T_१}{T_२}\right)_{\text{केवल}}, \qquad \text{..... (१५८)}$$

अनुक्रमणिका

याचा उपयोग करून η आदर्श= $\dfrac{Q_{\text{यु.(२)}}}{W} = \dfrac{T_{\text{केवल(२)}}}{T_1 - T_2}$ .... (१८०)

उष्णता पंपाच्या बाबतीत

$$\eta \text{ आदर्श} = \frac{\text{उच्चतपमान } T_{\text{केवल(१)}} \text{ असता यंत्राने दिलेली उष्मीय ऊर्जा } Q_{\text{व्यु(१)}}}{\text{आवश्यक कार्य } W}$$

$$= \frac{Q_{\text{व्यु(१)}}}{Q_{\text{व्यु.(१)}} - Q_{\text{व्यु.(2)}}}$$

हे खरे आहे; किंवा (१५८) च्या साहाय्याने

$$\eta \text{ आदर्श} = \frac{Q_{\text{व्यु.(१)}}}{W} = \frac{T_{\text{केवल(१)}}}{T_1 - T_2} \quad .... \quad ...(१८१)$$

तांत्रिक तपशील आम्हांला लांब नेईल. काहींचा उल्लेख करून आम्ही समाधान मानिले पाहिजे :

१. समीकरण (१८०) वरून कोणत्याही शीतन तंत्राचा मूलभूत नियम मिळतो; कमी तपमान T_2 पर्यंत एखादा पदार्थ थंड करण्यासाठी T_2 च्या खाली तपमान असलेल्या पदार्थापासून कार्यकारी द्रव्य उष्मीय ऊर्जेचे केव्हाही शोषण करणे शक्य नाही. जितके तपमान T_2 लहान तितकी समीकरण (१८०) प्रमाणे कार्यक्षमता लहान. थोडक्यात : द्रवीभूत हवा (कार्यकारी द्रव्य म्हणून) वापरून दारू थंड करता येणार नाही.

२. शीतन यंत्रे आणि उष्णतापंप याकरता कार्यकारी द्रव्य म्हणून वायू हे योग्य पदार्थ नाहीत. समीकरण (५१) मध्ये, व्यवहारांत तपमानातील फरकाशिवाय म्हणजे समतपमानीय वक्रानुसार वायूंचे आकारमान बदलता येत नाही ; परिसराशी उष्मीय ऊर्जेचा विनिमय **मंदपणे** चालू असतो. म्हणून वायूंच्या ऐवजी बाष्पे (NH_3 किंवा CO_2) वापरतात. बाष्पीभवनाच्या आणि द्रवीभवनाच्या बाबतीत त्यांचे आकारमान समतपमानीय सहज बदलते.

३. समीकरण (१८१) करता संख्यात्मक उदाहरण : निवासाची खोली एखाद्या उष्णतापंपाने गरम होऊ द्या. यंत्राने घेतलेली उष्णता बाहेरच्या हवेमधून काढली जाईल. बाहेरील तपमान 0°C असताना आतील तपमान २०° C असू दे. म्हणजे $T_{\text{केवल(१)}}$ = २९३°, $T_{\text{केवल(२)}}$ = २७३° तेव्हा, पूर्णपणे व्युत्क्रमी आदर्श उदाहरणात समीकरण (१८१) प्रमाणे

$$\eta\text{आदर्श} = \frac{Q_{\text{व्यु.(१)}}}{W} = \frac{२९३}{२९३ - २७३} = \frac{२९३}{२०} = १४{\cdot}७ \text{ येईल !}$$

अनुक्रमणिका

हल्ली रहावयाच्या खोल्या आपण विद्युत् तापकांनी गरम करतो. हे अगदी सोयीस्कर आहे पण फायदेशीर नाही. शास्त्रीय दृष्ट्या आक्षेपार्ह नसणारी दुसरी एक पद्धत आहे. विद्युत् ऊर्जा वापरून बाहेरील (हवेची) अंतर ऊर्जा आपल्या घरांत पंपाने खेचावी. याकरता आमच्या उदाहरणात साधारणपणे लागणारी विद्युत् शक्ती सुमारे ७०% पुरेशी होईल! म्हणजे एक किलोवॉटतास ऊर्जा वापरून सुमारे १४ किलोवॉट तास ऊर्जा आपल्या निवासाच्या खोलीत ढकलता येतील ! दुर्दैवाने उष्णतापंप अजस्त्र आणि खर्चाचे असतात. म्हणूनच हल्ली ते क्वचितच तयार करतात, पण त्यांच्या वनस्पति-संगोपन – संवर्धन गृहाकरता आपला ऊर्जा पुरवठा म्हणून व्यापक प्रमाणावर स्वीकार करणे इष्ट आहे.

§६१. तपमानाची उष्मगतिकीय व्याख्या.

कार्नो समीकरण (१७७) मध्ये द्रव्य विशिष्ट कोणताच स्थिरांक अंतर्भूत नाही. म्हणून त्याच्या साहाय्याने कोणत्याही पदार्थाच्या गुणधर्मांवर अवलंबून नाही अशा एका तपमानपद्धतीची व्याख्या करता येते. $T_१$ किंवा $T_२$ या दोन तपमानापैकी फक्त एकाचे इच्छेला येईल ते मूल्य निश्चित करावयास पाहिजे. उदाहरणार्थ $T_२$ समजा. तर, दुसरे पूर्ण व्युत्क्रमी कार्यकरणाऱ्या यंत्राच्या उष्मीय कार्यक्षमतेच्या साहाय्याने ठरेल. अज्ञात तपमान $T_१$ काढण्याकरता तत्त्वतः अशा यंत्राची कार्यक्षमताच मात्र मापनाकरता वापरतात. [दोन तपमानबिंदूंपैकी एकाकरता याऐवजी तपमानबिंदूमधील फरकाकरता म्हणजे ($T_१$ – $T_२$) या करता सुद्धा कोणतेही स्वच्छंद मूल्य संमत करता येईल. (पहा §११)] याला प्रथम विल्यम टॉम्सन, नंतर लॉर्ड केल्व्हिन (१८२४ – १९०७) तपमान म्हणून ओळखीत. या कारणाने सर्वसामान्य, केवल आणि ऋणमूल्यमुक्त अशा तपमान मापिकेला केल्व्हिनचे नाव दिले आहे (§११). तसे पाहिले तर व्यवहारतः चांगल्या वायुतपमापकाच्या साहाय्याने निश्चित झालेल्या तपमानाशी ते तंतोतंत जुळणारे (त्यापासून अभिन्न असे) आहे. कारण आदर्श वायूच्या अवस्थासमीकरणावरूनच कार्नो आवर्तनाची उपपत्ती साधलेली आहे.

द्वितीय विभाग

अंतर ऊर्जेचे कार्यामध्ये समतपमानीय रूपांतर

§६२. दाबलेल्या हवेवर चालणारे चलित्र; निर्बद्ध (मुक्त) आणि संबद्ध ऊर्जा.

आतापर्यंत कार्यामध्ये होणाऱ्या अंतर ऊर्जेच्या रूपांतराचा विचार केला, तिचा तपमान फरकाचा उपयोग करण्याशी संबंध होता आणि ती उष्मयत्रामध्ये (उष्णता इंजिनामध्ये) उपस्थित असे. तरी सुद्धा पूर्वी §५६ मध्ये जोर देऊन सूचित केल्याप्रमाणे तपमान फरकाशिवाय सुद्धा म्हणजे समतपमानीय रीत्या अंतर ऊर्जेचे कार्यामध्ये रूपांतर होऊं शकते. सहज दृष्टीस पडणारे उदाहरण म्हणजे दाबलेल्या हवेवर चालणाऱ्या चलित्राचे सांगता येईल.

परिसराने पुरविलेल्या उष्मीय ऊर्जेचे कार्यामध्ये रूपांतर करणारे असे समतपमानीय रीत्या काम करणारे, दाबलेल्या हवेवर चालणारे चलित्र हे एक यंत्र आहे; आदर्श अंतिम उदाहरणात कार्यक्षमता = १००% असते. दाबलेल्या हवेचे प्रसरण चालू असता रूपांतर घडते.

अनुक्रमणिका

आतां आम्ही एक नवीन पुस्ती जोडतो. प्रसरणामुळे दाबलेल्या हवेची **एन्ट्रॉपी** वाढते (पहा §५२ IV). एन्ट्रॉपीमधील वृद्धी

$\Delta S = Q_{व्यु.} / T_{केवल}$ इतकी असते आणि म्हणून

$Q_{व्यु} = \Delta S \times T_{केवल}$ .... (१५७)

समतपमानीव रीत्या कार्य करून कार्यकारी द्रव्याने घडविले ते चिरस्थायी आणि महत्त्वाचे रूपांतर या एन्ट्रॉपीच्या वृद्धीमध्ये समाविष्ट आहे. जसे हे चिरस्थायी रूपांतर घडविले गेले तसे ते फक्त दाबलेल्या हवेच्या प्रसरणाकरताच नव्हे तर व्यापकरीत्या आता आम्ही दाखवू.

Q	=	W	+	ΔU	...(२३)
पुरविलेली उष्मीय ऊर्जा		बाहेरून कार्यरूपाने शोषलेली उर्जा		अंतरऊर्जेमधील वाढ	

या (उष्मगतिकीय) **पहिल्या** [पहिला नियम, first law of thermodynamics.] **नियमात** सर्व स्पष्ट आहे की पुरविलेली ऊर्जा ही उजवीकडील दोन पदांमध्ये विभागलेली असते. कसे ते नंतर **दुसऱ्या** [दुसरा नियम, second law of thermodynamics] **नियमाने** निश्चित होते. – समीकरण (१५७) प्रमाणे समीकरण (२३) मध्ये घालून असे मिळते

$Q = Q_{व्यु.} = \Delta S \times T_{केवल}$

म्हणून, $W = \Delta S \times T_{केवल} - \Delta U$ .... (१८२)

किंवा समतपमानीयाकरता, तपमान स्थिर असतांना घडणाऱ्या क्रियेकरता,

$W_{समतप} = - \Delta(U - S \times T_{केवल})$. .... (१८३)

कंसामध्ये फक्त अवस्थाराशीच आहेत. म्हणून कंसाच्या आतील भाग एक अवस्था राशीच आहे. याला **मुक्त किंवा निर्बद्ध** [मुक्त व निर्बद्ध ऊर्जा, free energy] ऊर्जा म्हणतात, [फक्त ΔU, ΔS, ΔF वगैरे मोजता येतात. U, S, F वगैरेंची संख्यात्मक मूल्ये काढल्यास ती नेहमी संबंधित तपमानासाठी खरी असतात; अशी उदाहरणार्थ कोष्टक ८ पा. १४४ वर दिली असली पाहिजेत.] म्हणून (अवस्थाराशी F = निर्बद्ध ऊर्जा)

$F = U - S.T_{केवल}$ .... (१८४)

निर्बद्ध (मुक्त) ऊर्जा अंतर् ऊर्जेपेक्षा लहान असते. यातील फरक

$U - F = S.T_{केवल}$ .... (१८५)

याला संबद्ध [संबद्ध ऊर्जा, bound energy] ऊर्जा म्हणतात.

$$W \text{ समताप} = - \Delta F \qquad .... \quad (१८६)$$

हे कमाल कार्य होय, ते व्युत्क्रमी प्रक्रियेमध्ये समतपमानीय रीत्या शोषले जाणारे कार्य होय. [कमाल कार्य कारण समीकरण (१५७) मध्ये फक्त व्युत्क्रमी प्रक्रिया गृहीत आहेत.]

संबद्ध ऊर्जा $S.\ T_{\text{केवल}}$ काही एक महत्त्वाची आहेच, एवढेच नव्हे तर जी (यांत्रिक) कार्य करण्यासाठी अप्राप्य आहे अशी ती निश्चित राशी आहे. [एखाद्या पदार्थाच्या अंतर् ऊर्जेची त्याच्या अंगभूत कार्य करणाऱ्या क्षमतेशी (शक्यतेशी) तुलना करता येईल : मुक्त ऊर्जेची त्याच्या "जंगम" भागाशी, आणि संबद्ध ऊर्जेची त्याच्या "स्थावर" (उदाहरणार्थ त्याच्या स्वाभाविक रचनेशी संलग्न) भागाशी.]

§६३ हेल्मॉल्ट्सचे समीकरण

समतपमानीय प्रक्रियेने मिळू शकते ते कमाल कार्य सर्वांशाने ज्या तपमानाला प्रक्रिया घडते त्यावर अवलंबून असते. "कार्यप्राप्तीचा तपमान – गणक" dW तपमान / $dT = \Delta S$ हा आधीच §५१ मध्ये माहिती झालेला आहे. समीकरण (१८२) मध्ये तो घातल्यास समतपमानीय कमाल मिळणाऱ्या कार्यासाठी हेल्मॉट्सच्या नावाने ज्ञात असलेले समीकरण मिळते.

$$\boxed{W_{\text{समतप}} = T_{\text{केवल}} \frac{dW_{\text{समतप}}}{dT} - \Delta U} \qquad ..... \quad (१८७)$$

याच्या उपयोगाचे उदाहरण : ज्याला घट म्हणतात अशा एका रासायनिक प्रवाह-उगमाच्या साहाय्याने कार्याच्या उत्पादनाचा विचार करता येतो. हे कार्य विद्युदाब (किंवा वर्चस्) V (व्होल्ट) आणि रासायनिक प्रक्रियेत सहभागी होणाऱ्या संबंधित अणूचा विद्युद्भार q (ॲंपेर-सेकंद) यांच्या गुणाकाराच्या रूपाने आढळते.

$$W_{\text{समतप}} = V \times q \qquad .... \quad (१९०)$$

असे मिळते. आता निरनिराळ्या तीन प्रकारांत फरक केला पाहिजे.

$$\text{प्रकार १ :} \quad \frac{dW_{\text{समतप}}}{dT} = q \frac{dV}{dT} = 0 \qquad .... \quad (१९१)$$

म्हणजे विद्युद्दाब V तपमान निरपेक्ष आहे. त्यावेळी मिळते ते असे

$$\frac{W_{\text{समतप}} = Vq = -\Delta F = F_1 - F_2}{\text{दिलेले कार्य}} = \frac{-\Delta U = U_1 - U_2}{\text{अंतर उर्जेचा ऱ्हास}} \qquad (१९१)$$

अनुक्रमणिका

डॅनिएलचा घट हे एक चांगले उदाहरण आहे (**Elektrizitatslehre** §२६७). रासायनिक विक्रिया : *CuSo*$_4$ पासून ताम्राची उत्पत्ती आणि जस्ताचे *ZnSO*$_4$ मध्ये रूपांतर यामध्ये रासायनिक विक्रियाविशिष्ट उष्णता [रासायनिक विक्रिया-विशिष्ट उष्णता = heat-tone (Warmetonnung) of chemical reaction.] [रासायनिक विक्रियाविशिष्ट उष्णता मोजण्यासाठी कार्याचे शोषण न होईल अशा उष्णतापात्रात (ओषमाकांत [ओषमापक, caloriemeter]) विक्रिया चालू द्यावी विक्रियेमध्ये सहभागी असणाऱ्या पदार्थांनी दिलेली किंवा घेतलेली ऊर्जा Q मोजतात आणि

विक्रियाविशिष्ट उष्णता = ऊर्जा Q/विक्रियेमधील सहभागी द्रव्याचे वस्तुमान M अशी व्याख्या करतात.

आकारमान स्थिर असताना विक्रिया घडते म्हणून Q/M हे गुणोत्तर विशिष्ट अंतर् ऊर्जेतील बदल दाखविते म्हणजे Δ (*U/M*). दाब स्थिर असता विक्रिया घडते (उदा. वातावरणाचा दाब) म्हणून Q/M विशिष्ट एन्थाल्पीचा बदल दर्शविते म्हणजे Δ (*J/M*).

उदाहरण : विक्रिया – $Z_n + H_२ SO_४ = Z_n\ So_४ + H_२$ (विक्रियाविशिष्ट उष्णता) = $({}^{Q}/_{M})$ *V* = स्थिर = १·४६१ X $१०^{८}$ वॉटसेकंद / किलोरेणु (विक्रियाविशिष्ट उष्णता) = $({}^{Q}/_{M})$
p = स्थिर *Mp* = स्थिर =
- १·५८७ X १०८ वॉटसेकंद / किलोरेणु] उत्पन्न होते तो

$$-\frac{\Delta U}{M} = २\cdot०६ \times १०^{८}\ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोरेणू}}$$

द्वि-संयुज [द्वि-संयुज, Bi-valent] ताम्राचे आणि जस्ताचे अणू प्रत्येकी २·९६५ X $१०^{७}$ $\frac{\text{ऑॅपेरसेकंद}}{\text{किलोरेणू}}$ इतका भार देतात. म्हणून कार्य/वस्तुमान या गुणोत्तराकरता मिळते ते असे :

$$\frac{W_{\text{समतप}}}{M} = २\cdot९६५ \times १०^{७}\ \frac{\text{ऑॅपेरसेकंद}}{\text{किलोरेणू}}\ \text{दाब}\ V = २\cdot०६ \times १०^{८}\ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोरेणू}}$$

यावरून, *V* = १·०७ व्होल्ट असे येते; याच्या उलट निरीक्षित मूल्य १·०९ व्होल्ट आहे. विक्रियेच्या सर्व विशिष्ट उष्णतेचे विद्युत्कार्यात रूपांतर होते. उष्मीय ऊर्जा उत्सर्जित असो किंवा शोषलेलो असो हे घडते. घट वापरात असताना उष्मीय निरोधित असेल तर आपले तपमान कायम राखतो.

$$\text{प्रकार २ :}\ \frac{dW_{\text{समतप}}}{dT} = q\ \frac{dV}{dT} < 0 \qquad \text{.... (१९३)}$$

म्हणजे विद्युद्दाब V तपमान वाढेल त्याप्रमाणे कमी होतो तर,

$$V_q = T_{\text{केवल}}\cdot q \cdot \frac{dV}{dT} + U_१ - U_२ \qquad \text{.... (१९४)}$$

होईल.

अनुक्रमणिका

फक्त विक्रियाविशिष्ट उष्णतेवरून गणित केलेल्या विद्युद्दाबापेक्षा तो कमी भरेल. विक्रियाविशिष्ट उष्णतेवरचा काही भाग उष्मीयरीत्या परिसराला मिळेल. घट वापरात असताना उष्मीय निरोधित असेल तर तो तापतो.

$$\text{प्रकार ३ : } \frac{dW_{\text{समतप}}}{dT} = q\frac{dV}{dT} > 0 \qquad \text{.... (१९५)}$$

म्हणजे विद्युदाब *V* तपमानाप्रमाणे वाढत जातो. या प्रकारात फक्त विक्रियाविशिष्ट उष्णतेवरून काढलेल्या विद्युद्दाबापेक्षा प्रत्यक्षात असलेला विद्युदाब अधिक भरेल. परिसरामधून झालेल्या उष्मीय साठ्याने दिलेल्या कार्याच्या काही अंशाचे अशा प्रकारचा घट शोषण करतो. वापरात असताना उष्मीय निरोधित असलेला असा घट थंड होतो.

§६४. मुक्त ऊर्जेच्या उपयोगाची उदाहरणे

***I*. संचायक** [संचायक विजेरी, accumulator] **विजेरी म्हणून संकोचित हवा असलेले पात्र.** दाबलेल्या हवेच्या विशिष्ट उदाहरणांत संबंधसूत्रे विशेषतः सोपी होतात कारण समतपमानीय प्रसरण होत असता अंतर ऊर्जा कायम रहाते आणि म्हणून $\Delta U = 0$. म्हणून समीकरण (१८६) वरून

$$W_{\text{समतप}} = -\Delta F = \Delta S.T_{\text{केवल}} \quad , \qquad \text{... (१९६)}$$

असे मिळते. त्यामध्ये $\Delta S = M.\,R.\;\log\frac{p_1}{p_2}$ .... (१६८)

आहे.

उदाहरण. वस्तुमान ६४ किलोग्राम आणि आकारमान ४२ लिटर असलेल्या एका पोलादी पात्रात p_2 = १९० वातावरणे असलेली ९·६ किलोग्राम = ०·३३ किलोरेणु संकोचित हवा खोलीतील तपमान असलेली आहे. समतपमानीय प्रसरणात तिची मुक्त ऊर्जा

$$\Delta F = ०·३३\ \text{किलोरेणू} \times ८·३१ \times १०^{3}\ \frac{\text{वॉटसेकंद}}{\text{किलोरेणू}} \times २९३\ \text{अंश}\ \log\frac{१९०}{१} \qquad \text{..... (१८३)}$$

इतक्याने कमी होते. log १९० = २·३०२ $\log_{10}$ = ५·२५ . म्हणून ΔF = ४ ·२ X १०६ वॉटसेकंद ≃ १·२ किलोवॉट तास.सुमारे हेच वस्तुमान असलेल्या संचायक विजेरीची मुक्त ऊर्जा समतपमानीय विसर्जन चालू असता सुमारे २ किलोवॉट तास इतकी कमी होते.

II एन्ट्रॉपीचा स्वाग्रह किंवा रबराचा स्वाग्रह

बहुसंख्य घन पदार्थांच्या बाबतीत उदाहरणार्थ धातूंच्या बाबतीत विकृतीमुळे उत्पन्न होणारे स्वाग्रही प्रेरक अंतर् ऊर्जेच्या बदलामुळे उत्पन्न होतात. आदर्श वायूच्या बाबतीत सगळे वेगळे असते. आकृती १०९

अनुक्रमणिका

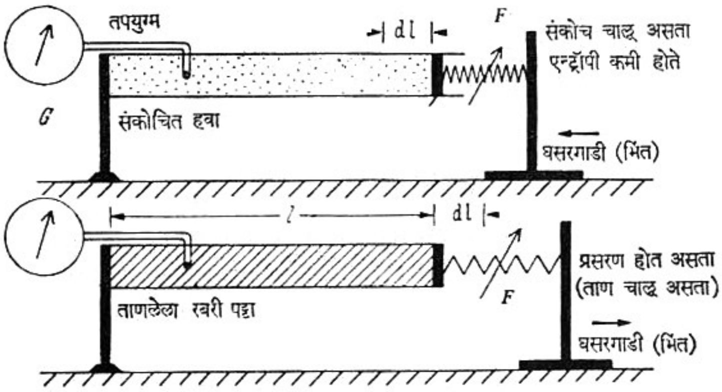
मध्ये योजनास्वरूप रेखाटलेल्या रचनेमुळे आत भरलेल्या हवेच्या स्तंभाने उत्पन्न केलेला स्वाग्रही प्रेरक F मोजणे शक्य होते. गतिशील गाडी (भिंत) समतपमानीय रीत्या डावीकडे ढकलावी म्हणजे हवेचा स्तंभ *dl* इतक्या लहान होईल. त्यामध्ये, प्रेरक *F* जवळजवळ स्थिर रहातो; हवेचा संकोच होतो आणि त्यामुळे समीकरण (१९६) प्रमाणे कार्य

$$-F\,dl = \Delta F = -\,\Delta S \cdot T_{\text{केवल}}$$

इतके पुरविले जाते. स्वाग्रही प्रेरकाच्या बाबतीत

$$F = -\frac{\Delta S}{dl} \cdot T_{\text{केवल}}$$

हे खरे आहे. म्हणून *F* केवल तपमानाच्या प्रमाणात बदलतो आणि त्यामुळे परिणाम असा होतो की समतपमानीय संकोचामध्ये हवेची एन्ट्रॉपी कमी होते. यासाठीच एन्ट्रॉपी-स्वाग्रह असा त्याचा उल्लेख करतात.



आकृत्या १०९ आणि ११०. संकोचित हवेच्या स्तंभाच्या साहाय्याने आणि ताणलेल्या रबरी पट्ट्याच्या साहाय्याने एन्ट्रॉपी-स्वाग्रहाच्या निदर्शनासाठी. G = उष्मविद्युतीय तपमानमापनाकरता विसुत-प्रवाहमापक. प्रेरकमापक फक्त योजनारूपात दाखविला आहे. वर्णन समतपमानीय चलनाकरता लागू आहे.

हवेची एन्ट्रॉपी समीकरण (१६८) प्रमाणे दोन ज्ञात भागांची मिळून झालेली असते, पहिला तपमानावरून निश्चित होतो, दुसरा आकारमानावरून प्राप्त होतो. आकृती (१०९) मधील हवेचा स्तंभ उष्णता निर्विनिमयीय रीत्या संकोच पावला म्हणजे ऊर्जेच्या पुरवठ्याशिवाय किंवा ऊर्जेच्या निष्कासनाशिवाय (म्हणजे ऊर्जा घेतल्याशिवाय किंवा दिल्याशिवाय), त्याची ऊर्जा खरोखर कायम रहाते पण दोहोतील पहिला भाग दुसऱ्याच्या बदल्यात वाढतो : (आपाततः) वायूचे तपमान उष्णतानिर्विनिमयीय संकोचाने वाढते.

घन पदार्थांच्या खालोखाल रबराच्या आणि रबराच्या प्रकारच्या प्लास्टिक (निराग्रही) पदार्थांच्या बाबतीत एन्ट्रॉपी –स्वाग्रह आढळतो. आकृती ११ ही आकृती १०९ सारखीच आहे. पुन्हा, समीकरण (१९७)

लागू पडते. पट्ट्याची लांबी l तीच ती स्थिर असता बऱ्याच सूक्ष्मतेने F प्रेरक $T_{केवल}$ च्या प्रमाणात असतो असे आढळते. dl हें प्रसरण उष्णतानिर्विनिमयीय रीत्या होईल तर तपमान वाढेल. दोन्ही गोष्टींवरून असे दिसते की रबराच्या जातीच्या पदार्थाची अंतर् ऊर्जा सर्वसाधारणपणे प्रसरण आणि आकारमान यांवर अवलंबून नसते. म्हणून, याबाबतीतसुद्धा स्वाग्रही प्रेरक फक्त पट्ट्याच्या एन्ट्रॉपीवरून निश्चित होईल. त्या अर्थी, यावेळी सम तपमानीय वाढत्या **विस्ताराप्रमाणे** एन्ट्रॉपी कमी व्हावयास पाहिजे.

विवरण :

रबराच्या जातीचे पदार्थ विस्तृत शाखा बृहद्रेणुमय [विस्तृतशाखाबृहद् रेणुमय पदार्थ, high polymer] द्रव्यांमध्ये मोडतात. यांमध्ये एकाच प्रकारचे समप्रमाण साधी रचना असलेले रेणू एकाद्या साखळीच्या अवयवाप्रमाणे लांबचलांब धाग्यासारखे जोडले जातात. मोठ्या पुंजक्यांमध्ये हे तंतुस्वरूप रेणू कमी अधिक बुरणुसासारख्या गुंत्याचा संभाव्यतम आकार घेतात (मोठी एन्ट्रॉपी). ताण दिला असता तंतू एकमेकाला खंडशः समातंर राहातात, म्हणून त्यांची ‘व्यवस्था’ कमी संभाव्यतेची असते (कमी एन्ट्रॉपी). साधारण नमुन्यांत धाग्याच्या आकाराचा रेणू सुमारे १० से.मी. लांब साखळीसारखा घडविता येतो, सुटे कर्षुकीय [कर्षुकीय, magnetic] अवयव त्यामध्ये असतात. हे काचेच्या पट्टीवर ठेवावे. गोळ्यासारखी (गुंत्यासारखी) किंवा एन्ट्रॉपी वाढवणारी उष्मीयगती त्यामध्ये मिळते; काचेच्या पट्टीला कंपायमान होऊ देऊन ती मिळते.

उष्णतानिर्विनिमयीय रीत्या आणि म्हणून एन्ट्रॉपी स्थिर असताना एखादी ताणलेली रबरी पट्टी शिथिल केली तर थंड होईल. पुढच्या उदाहरणाची ही प्रस्तावनाच होय.

III. उष्णतानिर्विनिमयीय निकर्षुकीकरणाने अत्यंत नीच तपमानाचे उत्पादन.

कमी दाबाखाली द्रवीभूत ३/२ *He* चे उत्क्वथन [उत्क्वथन, boiling] करता येते, आणि त्यामुळे सुमारे ०·३° *K* म्हणजे गृहतपमानाच्या सुमारे सहस्रांश इतक्या तपमानापर्यंत खाली जाता येते. याहून नीच तपमानाचे उत्पादन समकर्षुकीय लवणाचे [समकर्षुकीय लवण, paramagnetic salt] उष्णतानिर्विनिमयी निर्कषुकीकरण करून साधता येते. असे लवण उदाहरणार्थ लोह-अल्युमिनिअम-ॲलम, उकळत्या २/३ *He* मध्ये सुमारे ०·३ °*K* पर्यंत थंड करावे. नंतर प्रथम हेलियम काढून घ्यावा आणि नंतर कर्षुकीय क्षेत्र नष्ट करावे. यामुळे ‘केवल’ एका अंशाच्या काही सहस्रांश इतके तपमान प्राप्त होते, म्हणजे तपमान गृहतपमानाच्या सुमारे दशलक्षांश इतके करता येते. एक गुणात्मक स्पष्टीकरण पुढील प्रमाणे आहे :-

त्रिसंयुज [त्रिसंयुज, tri-valent.] लोहाच्या आयनांना कर्षुकीय द्विध्रुवक परिबल [द्विध्रुवक परिबल, lipole moment] असते. त्याची दिशा अव्यवस्थित इतस्ततः सांख्यिकीय रेणुगतीच्या वाटणीप्रमाणे असते. बाह्य प्रबल कर्षुकीय क्षेत्रामुळे ही कर्षुकीय परिबले एक “असंभाव्य” विशिष्ट दिशा पसंत करतात (Electric §१२३). त्यामुळे त्यांची एन्ट्रॉपी कमी होते. कर्षुकीय क्षेत्र केले म्हणजे विशिष्ट पसंतीची दिशा नाहीशी होते आणि त्यामुळे कर्षुकीय द्विध्रुवक परिबलाची एन्ट्रॉपी वाढते. उष्णतानिर्विनिमयीय प्रक्रियेमध्ये एकूण एन्ट्रॉपी स्थिर रहाते; आपाततः तपमानाशी निगडित असलेला एन्ट्रॉपीचा भाग कमी झाला पाहिजे. पहिल्या प्रथम फक्त कर्षुकीय परिबलाकरता हे लागू पडते, पण तरीसुद्धा सुमारे एका मिनिटाच्या कालावधीत कर्षुकीय परिबले आणि रेणू यांच्यामध्ये उष्मीय समतोल उत्पन्न होतो. त्यामुळे लवणाचे तपमान खाली उतरते.

मानविशिष्ट प्रतिपादनामध्ये नीच तपमान असताना सर्व प्रक्रियांप्रमाणे संवेग आणि ऊर्जा यांच्या पुंजीकरणाची [पुंजीकरण, quantization] आवश्यकता आहे.

§६५. सिंहावलोकन : अंतर ऊर्जेचे कार्यामध्ये रूपांतर करण्यात एन्ट्रॉपीची भूमिका.

§५७ ते §६२ मधील निर्णय आम्ही आता एके ठिकाणी मांडतो. एखाद्या पदार्थाची अंतर् ऊर्जा ही सांख्यिकीय रीत्या अव्यवस्थित अदलाबदल होणाऱ्या सूक्ष्म विभागांमध्ये गुंतलेली सुट्या रेणूंच्या जवळ (अंगभूत गुणधर्मस्वरूपात) असलेली आढळते. प्रश्न असा होता की हे गुंतलेले विभाग समाईकरीत्या कार्य करण्यात वश कसे होतील. याचे उत्तर समीकरण (१७७) आणि (१८३). मिळते. दोन्ही समीकरणांच्या उपपत्तीमध्ये एन्ट्रॉपीची वाढ ΔS ची व्याख्या करणाऱ्या समीकरणाची (उष्म गतिकीय दुसरा नियम) एक विशेष भूमिका आहे.

ऊर्जेच्या बाबतीत पहिल्या मूलभूत नियमाचे (उष्म गतिकीय पहिल्या नियमाचे) विधान म्हणजे “अक्षय्यतेचा नियम” होय. दुसऱ्या मूलभूत सिद्धान्ताने (उष्म गतिकीय दुसऱ्या नियमाने) एखाद्या व्यूहाला पुरविलेली उष्मीय ऊर्जा उपयुक्त कार्याच्या संबंधात आणि अंतर् ऊर्जेच्या संबंधात कशी विभागावयाची ते निश्चित होते. व्युत्क्रमी प्रक्रियांच्या अंतिम आदर्श उदाहरणात हे आधीच स्पष्ट झाले आहे, म्हणून ज्या प्रक्रिया समतोलाचा परिणाम म्हणून चालू रहातात त्यातही हे खरे आहे आणि त्यामध्ये एन्ट्रॉपी कायम (स्थिर) रहाते. तसे पाहिले तर बहुतेक प्रक्रियांमध्ये व्युत्क्रमी नसणारा भाग असतोच आणि त्यामळे एन्ट्रॉपी वाढते; अशी क्रिया एखाद्या व्युहाला अधिक ‘संभवमान’ असलेल्या अवस्थेमध्ये नेतात (§ ५२).

§६६. अंतर्गत कालमापके.

प्राणी असो किंवा वनस्पती असो सर्व जीव आणि निःसंशय स्वतः व्यक्ती याप्रमाणे आम्हा मानवांजवळसुद्धा खटक्याच्या पद्धतीने काम करणारे अंतर् कालमापक असते. पण त्याबरोबरच एक प्रमुख अंतर् कालमापक असते; त्याकरता कालाची एक दिशा असते आणि ती म्हणजे खरोखर “वयाची” —वय वाढण्याची दिशा. आजच्या नेहमीच्या वैज्ञानिक कालमापनाच्या बाबतीत आमच्या आयुष्याची ही नियंत्रक दिशा सर्वस्वी महत्त्वाची आहे असे नाही. प्रमुख अंतर् कालमाकासाठी रिकामे चालणारे वाळूचे घड्याळ हे “मृत्यू” चे प्राचीन चिन्ह आहे, आश्चर्यकारक असे प्रतिकात्मक आहे. एक परिचित प्रश्न जीवाच्या वृद्धत्वाच्या मागे काय आहे ? निर्व्युत्क्रमी प्रक्रियेच्या अस्तित्वाशी वृद्धत्वाचा संबंध जोडण्याच्या विचाराचा आणि एन्ट्रॉपीच्या असंदिग्ध वाढीचा संबंध जोडण्याच्या विचाराचा मोह मोठा आहे !

तृतीय विभाग

चालक म्हणून औद्योगिक उष्णतायंत्रे (इंजिने) आणि स्नायू

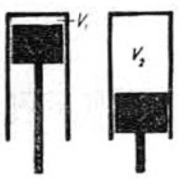
§६७ **औद्योगिक उष्णता यंत्रे**

औद्योगिक उष्णता यंत्रे व्युत्क्रमी पद्धतीने चालत नाहीत. हल्लीची महत्त्वाची वाफेची इंजिने म्हणजे बाष्पचक्रयंत्रे किंवा बाष्प [बाष्पचक्री (बाष्पचक्रयंत्र), steam turbine] चक्क्या (टरबाइन) होत. त्यांच्या रचनेच्या बाबतीत वायुघनता आणि त्याचा दाब यांचा संबंध विचारात घ्यावा लागतो. §५४ मध्ये प्रतिपादन केलेल्या

गोष्टीचा विचार केला पाहिजे. पाणचक्क्यांच्या [पाणचक्की, water turbine] बाबतीतील पाणी पडण्याची उंची ही बाष्पचक्क्यांच्या बाबतीतील वाफेच्या विशिष्ट एन्थाल्पीच्या ऱ्हासाप्रमाणे-आहे. हा ऱ्हास आधुनिक चक्क्यांच्या बाबतीत $^1/_3$ किलोवॉट तास / कि. ग्रा. इतका असू शकतो. तो १२२ किलोमीटर इतक्या पाणी पडण्याच्या उंचीच्या सदृश आहे ! म्हणू उष्णता-निर्विनिमयीय अचलोष्म प्रसरणात एका टप्प्यात सुमारे प्रतिसेकंदास १·५ किलोमीटर इतका वेग उत्पन्न होईल. या कारणामुळे अनेक एकमेकांशी जोडलेल्या टप्प्यांच्या मालिकांच्या रूपाने वाफेच्या चक्क्यांची विभागणी करावी लागते.

कार्यकारी द्रव म्हणून आजपर्यंत प्रामुख्याने संपूर्णतः पाण्याच्या वाफेचा उपयोग करतात; अपवादात्मक उदाहरणात पारदबाष्प संसरणामध्ये प्रविष्ट करतात. बाष्पपात्रात वाफ अतितप्त करतात म्हणजे तिचे असंपृक्त बाष्पांत किंवा वायूत रूपांतर होते. सुमारे ५००° *C* पर्यंत तपमान वर जाते. पुष्कळशा आधुनिक तापकात (बंबात) नेहमीचे नळकांडे नसते.

नजिकच्या भविष्यकाळात एकएकट्या मोठ्या बाष्पचक्क्यांची शक्ती $१०^६$ किलोवॉट या मानाची होईल. अशा चक्क्या इंधन ज्वलनाने पुरविलेल्या ऊर्जेच्या सुमारे ४३% उपयुक्त कार्य म्हणून देतील (व्यावहारिक कार्यक्षमता ४३%). ज्वलनाच्या अव्युत्क्रमी क्रियेमुळे आणि बंबाच्या विस्तवापासून बंबाच्या पाण्यापर्यंत होणाऱ्या अव्युत्क्रमी उष्मीय संक्रमणामुळे फुकट जाणारा मोठा अंश उपस्थित होतो. वाफेच्या चक्क्या अव्युत्क्रमी काम करतात आणि आणि (मोठ्या पाणचक्क्यांच्या बाबतीतील सुमारे १०% च्या ऐवजी) पुरविलेल्या ऊर्जेच्या सुमारे २०% फक्त गमावतात. दट्ट्या असलेल्या इंजिनांच्या बाबतीत व्यावहारिक कार्यक्षमता क्वचितच १०% पर्यंत पोचते.



आकृति १११. अंतरज्वलन उष्मयंत्राची कार्यक्षमता.

गेल्या काही वर्षात बाष्पयंत्राशिवाय अंतर्ज्वलन [अंतर्ज्वलन-उष्मयंत्र, internal combustion engine] उष्मयंत्रांचा मोठ्या प्रमाणात प्रसार झाला आहे. यांच्या बाबतीत सिलिंडरच्या अंतर्भागातच अर्थात शिरोभागी उष्मीय ऊर्जेचा पुरवठा होतो. कार्यकारी द्रव्य म्हणून अंतर्ज्वलननिर्मित व्यायुरूप द्रव्य, वायरूप किंवा द्रवरूप जळणाने (उद्भासन वायू, बेंझिन, क्रूड, पेट्रोल वगैरे यांनी) ('मोल' च्या २१% हून कमी) अल्पांशाने मिश्रित हवा काम करते. ज्वलन कोटराचे आकारमान $V_१$ असू दे (आकृती १११). ज्वलन चालू असता तपमान $T_{केवल}$ (१) पर्यंत वाढते. दट्ट्या खाली दबतो तेव्हा कार्यकारी द्रव्य उष्णतानिर्विनिमयीयरीत्या सिलिंडर – आकारमान $V_२$ प्रसरण पावते. त्यामुळे तपमान

$$T_{केवल(२)} = T_{केवल(१)} \times \left(\frac{V_१}{V_२} \right)^{\gamma-1} \qquad \dots (६५)$$

(γ = उष्णतानिर्विनिमयीय घातांक, हवेसाठी γ-१ = ०·४) पर्यंत त्याचे शीतलीकरण होते.

कार्याच्या रूपाने न वापरलेला पुरविलेल्या उष्मीय ऊर्जेचा अवशेष उच्छिष्ट वायूबरोबर बाहेरच्या हवेला मिळतो. त्यामुळे तपमान $T_{केवल(२)}$ पासून बाहेरच्या तपमानापर्यंत खाली उतरते. टाळावयाच्या तपमानाकरता एक मध्यममान घेऊन समीकरण १६७ मध्ये $T_{केवल(१)}$ आणि $T_{केवल(२)}$ ही तपमाने घालू आणि तात्त्विकदृष्टया येणाऱ्या शक्य तितक्या मोठ्या कार्यक्षमतेचे मूल्य काढू :

$$\eta_{आदर्श} = \frac{T_१ - T_२}{T_{केवल(१)}} = १ - \left(\frac{V_१}{V_२}\right)^{\gamma - 1}$$

जितके $^{V}{}_{१} / ^{V}{}_{२}$ गुणोत्तर लहान तितका उच्छिष्ट वायू अधिक थंड आणि तितकी कार्यक्षमता अधिक.

एखाद्या लहान ज्वलन कोटरामध्ये [ज्वलन कोटर, combustion chamber] जरुर ती हवा व जळण यांचा साठा जोरदार संकोच करूनच पुरविणे शक्य असते. हवा आणि इंधन यांचे मिश्रण दट्ट्या दाबील त्याप्रमाणे (निकोलाउस ओटो) हे गुणोत्तर ≈ ८ ही संख्या ओलांडणे शक्य होणार नाही कारण त्याच्यापुढे अकाली प्रज्वलन उत्पन्न होते. तद्सदृश कार्यक्षमता $\eta_{आदर्श}$ = ५७%. जर दट्ट्याने सर्व हवा दाबली आणि नंतर इंधन आत उडविले (रुडोल्फ डीझेल, १८९३ पासून) तर याबाबतीत $^{V}{}_{२}/^{V}{}_{१}$ ≈ १६ पर्यंत जाता येते. तद्सदृश $\eta_{आदर्श}$ = ६७%.

ओटो आणि डीझेल चालक (यंत्रे) ज्वलनकोटरात सुमारे $T_{केवल}(१)$ ≈ १९००° K इतकी तपमाने वापरतात. पण ओटो यंत्रांत $^{V}{}_{२}/^{V}{}_{१}$ ≈ ८ असता असते त्यापेक्षा डीझेल यंत्र $^{V}{}_{२}/^{V}{}_{१}$ ≈ १६ असता उच्छिष्ट वायूचे $T_{केवल(२)}$ तपमान कमी करू शकते. प्रत्यक्ष व्यावहारिक कार्यक्षमता ओटो इंजिनाची ≈ ३०% आणि डीझेलची ≈ ३५% आहे.

§६८. मानव - एक समतपमानीय पद्धतीचे यंत्र

आपल्या स्नायूंची कार्यपद्धती सुटी निरनिराळी अजून सुद्धा स्पष्ट झालेली नाही. आपल्या अन्नाच्या ऑक्सिजनशी होणाऱ्या संयोगातून ऊर्जेचा पुरवठा होतो. त्यावरून असे आढळून आले आहे :

लोणी	९·१	किलोवॉट - सेकंद / किलोग्राम
ओट (सातू)	४·२	
तांदूळ	३·९	
ब्रेड (पाव)	२·३	
बटाटे	०·९	

विश्रांत स्थितीत प्रौढ माणसाच्या जीवनपोषणास सुमारे ८० वॉट इतकी शक्ती लागते. म्हणजे प्रत्येक दिवशी सुमारे २ किलोवॉट तास इतका ऊर्जेचा पुरवठा त्याचे शरीर वापरते. यांत्रिक कामाकरता प्रत्येक दिवशी ३ ते ४ किलोवॉटतास इतका ऊर्जेचा पुरवठा वाढविला पाहिजे, आणि विशेष कष्टाच्या कामाकरता अर्थात प्रतिदिनी ६ किलोवॉटतासापर्यंत पुरवठा वाढवावा लागेल. सरासरीने एक मनुष्य एका वर्षांत फक्त सुमारे १३०० किलोवॉट तास ऊर्जेचा साठा वापरतो. (याचे घाऊक व्यापारी मूल्य सुमारे १३ डॉइट्श मार्क ≈ २६ रुपये!)

स्नायूची कार्यक्षमता सर्वसाधारणपणे सुमारे २० % असते; सरावाने ती ३७ % पर्यंत वाढवता येते. म्हणून स्नायूंना उष्णतायंत्र म्हणून कार्य करणे अशक्य कोटीतील आहे. बाहेरचे तपमान T_2 = २०° C = २९३° K असताना समीकरण (१७७) प्रमाणे शरीराच्या अंतर्भागांत तपमान T_1 = १९२° C असणे आवश्यक आहे. म्हणून समतपमानीय पद्धतीच्या स्नायुकार्य – उत्पादनाचा प्रश्न उपस्थित होतो. त्यांत रासायनिक-रीत्या पुरविलेल्या ऊर्जेच्या सुमारे ६० ते ८०% भागाचे अंतर्-ऊर्जेमध्ये रूपांतर होते! कामामुळे उदा. डोंगरावर चढण्याने उष्णता उत्पन्न होते. (या आकड्यांच्या बाबतीत शरीराच्या विश्रांत अवस्थेतील आवश्यकतेचे, त्याच्या प्रतिदिनी २ किलोवॉटतासांच्या संचयनाचे [संचयन, metabolism] गणित काही केलेले नाही.)

संशोधन-निरीक्षणांच्या बाबतीत स्नायूंच्या कार्यांच्या दोन प्रकारच्या क्रियांमध्ये फरक केला पाहिजे. एकामध्ये प्रेरक उत्पन्न होतो. ही क्रिया विद्युत संचायकाच्या [विद्युत् संचायक, accumulator] विसर्जन क्रियेसारखी आहे : त्यामध्ये रासायनिक ऊर्जेच्या राखीव साठ्याचे यांत्रिक कार्यामध्ये रूपांतर होते. त्याबाबतीत कार्यक्षमता ९०% पर्यंत वाढू शकेल. या कल्पनेच्या भाषेत, यानंतर विद्युत्संचायकावर पुन्हा विद्युद्भाराचे आरोपण [आरोपण, charging] होते. ही क्रिया पहिलीच्या उलट फक्त ऑक्सिजनच्या उपस्थितीतच घडू शकते. त्यामध्ये ऑक्सिडीकरणाचा (ऑक्सिजन संयोगाचा) उपयोग होतो, तिची कार्यक्षमता अल्प असते आणि ती पुष्कळ उष्णता देते.

स्थिरावस्थेत किंवा गतिमान अवस्थेत सतत शारीरिक व्यायामाच्या हालचालीकरता सुमारे १·४ किलोवॉट (म्हणजे प्रत्येक मिनिटाला ४ लिटर ऑक्सिजनच्या वापरण्याच्या सदृश) रासायनिक शक्तीचा पुरवठा लागतो. त्यापैकी सुमारे १/५ म्हणजे सुमारे ३०० वॉट यांत्रिक कार्य करण्यासाठी (स्थिर हालचालींच्या उलट) हाताशी असावयास हवा. अल्पावधी विक्रमी व्यायामाकरता स्नायुरूपी संचायकाजवळ १०० किलोवॉटसेकंद या राशिश्रेणीचा ऊर्जेचा साठा असतो. पूर्ण थकवा आल्यानंतर सुमारे अर्ध्या तासात १५ लिटर ऑक्सिजन घेऊन तो (संचायक) साठ्याची भरपाई करू शकतो. गरज वाढेल त्याप्रमाणे भराभर कमी होणारा एक लहानसा भाग यांत्रिक कार्यात रूपांतरित न होता राहू शकेल. या ऊर्जेच्या साठ्याच्या बदल्यात मनुष्याला काही सेकंद काही किलोवॉट शक्ती देता येते. (पोलकृत यं. आणि ध्व. पान ११९-१२० §२(c)).

आपले स्नायू व्युत्क्रमी पद्धतीने मुळीच कार्य करीत नाहीत. औद्योगिक उष्मयंत्राप्रमाणेच अगदी थोडेच तसे करतात. व्युत्क्रमी कार्य सुस्त आणि मंदपणे घडते. व्युत्क्रमी कार्य हे आदर्श आहे, पण इतर अनेकाप्रमाणे या आदर्शाकरताही झगडण्यात अर्थ नाही.

**

अनुक्रमणिका

उष्णता विज्ञान

सूची

अ

अचलोष्म घातांक ff
अतितप्त बाष्प
अतिशीतलीकरण
अतीत घूर्णक
अधपार्यपटल
अभिसरणांक
अभिसरणाचा वेग
अभिसरण
– अस्थिर
अवस्थाचलन
– आदर्श वायूचे ff
– उष्णता निर्विनिमयीय
– मिश्रसंक्रमणीय
– पार्थिव वायू बाष्पे
– समभार
– समतपमानीय
– व्यूहाचे (बंदिस्त) ff
अवस्था निदर्शक राशी
= अवस्था राशी
अवस्था समीकरण (उष्मीय)

– वान डेर वॉल्सचे
आकारमान (विशिष्ट)
आर्द्र बाष्प
आवर्तन (चक्र) – कार्नोचे
एन्ट्रॉपी
– आदर्श वायूची
– संभवमान
– स्वाग्रह
– वाढ
एन्थाल्पी (अवस्था राशी)
– काही प्रकार
द्रवी भवनाची
– बाष्पी भवनाची

आदर्शवायु –ऊर्जासिद्धान्त
नियम
इतस्ततः गति (उष्मीय)
उत्क्कथन (उकळणे)
उष्णता (व्याख्या)
– विशिष्ट, Cp
–वायूची Cp, C_v
उष्ण-उशा
उष्णता निर्विनिमयीय घातांक
उष्णता वहन
उष्णतास्वन
(=प्रतिरेणु विक्रियेची उष्णता)
उष्णतेचा पंप
–उष्ण हवेचे चलित्र (चक्की)
उष्मगतिकीय
– पहिला नियम
– दुसरा नियम
उष्मीय संक्रमण
उष्माभिसरण
उष्म यंत्रे (इंजिने) ff
ऊर्जा
– मुक्त
– बद्ध ,
– सिद्धान्त
– अंतर्
ऊर्ध्वपातन-समतप
गतिस्वातंत्र्य मात्र
(चलनस्वातंत्र्य मात्रा)
गे-लुसाक (घुसमटण)
गिब्सचा (रूपांतर) नियम
घनता –सांख्यिकीय विचलन
घनतेमध्ये बदल (स्थानिक) ,
घुसडण क्रिया
(घुसमटण्याची क्रिया)

अनुक्रमणिका

एन्थाल्पी
– रूपांतराची
– विलयाची
– स्फटिकीकरणाची
अंतर्गत दाब
अंशात्मक दाब (दाबांश)

क वर्ग

कालमापके (अंतर्गत)
कार्नो – आवर्तन (जक्र)
किलोग्राम-अणु
किलोकॅलरी
किलोरेणु
किलोवॉटतास
कुण्ड्ट-धूलिचित्राकृति
केवल तपमान तपमान
केल्व्हिन तपमान
केंद्र (रवकीकरणाचे = स्फटिकी करणाचे)
कोरिओली प्रेरक
क्नुडसेनचा परिणाम
क्लुसिअस - पृथक्करण नलिका
क्वथनाला विलंब
क्रान्तिसीमा राशी
गति ऊर्जा-कार्य
तपमापक (तापमापक)
तपमान-स्थिर बिंदू
तपमानीय वहनांक
तप्त रबरी तंतूंचे आकुंचन
तरंगणारे कण
तर्षण दाब
ताण स्वाग्रहांक –वायूंचा
तीव्र तपमान-उत्पादन
दाबलेल्या (संकोचित) हवेची चक्की
दाबांश (अंशात्मक दाब)
द्रवांचे ताणसामर्थ्य
द्रवाची प्रतिकृति
द्रवीकरण-वायूंचे
द्विधातु पट्टी
धातूंचा गंज

च वर्ग

चलता (विद्युत)
जाउल –टॉम्सन
– घुसडण प्रयोग
(परिणाम)
J-S आलेख (वक्रे)

ट वर्ग

ट्राउटॉनचा नियम
डाल्टनचा नियम
डीझेल चालक (यंत्र)
ढग (उत्पत्ति)

त वर्ग

तपन-उशा
(तापमान)–व्याख्या
– केबल
– केल्व्हिन ,
– उष्मगतिकीय व्याख्या
– त्रिविध बिंदू
– नीच – उत्पादन
(निःकर्षुकीकरणाने)
– तीव्र-उत्पादन
– फरक, अभिसरणाने
– फरक (दाबांत)
प्रसरण कार्य
प्लांग्कचा स्थिरांक
प्लास्टिकचा स्वाग्रह
प्वासाँचा नियम
फिक्सचा नियम
फुफ्फुसांतील हवेचा दाब
बाष्प – अतितप्त
–अतिसंपृक्त
बाष्पदाब-द्रावांचा
– वक्रे
बाष्पीभवन-वेग
एन्थाल्पी
बुन्सेन (रेणुभारांची तुलना)
वोल्ट्स्मन, लुडविक
(वगैरे) वोल्ट्स्मन-सिद्धान्त

धुक्याची उत्पत्ति
ध्वनियोग
निर्व्युत्क्रमी क्रिया
नीच तपमान — उत्पादन

प वर्ग

पदार्थ = द्रव्यराशी
परिभ्रमी नलिका
पर्यसन तपमान
पाण्याच्या फुगवट्याची उसळी
पार्थिव रेणु
पृष्ठभाग
पृथक्करण नलिका (क्लुसिअस)
प्रकाशवेग
प्रतिप्रवाह
प्रतिकृति — द्रवाची
— वायूची
प्रवाह-उगम
प्रवहण
—आणि उष्णतावहन
रेणु-(विशिष्ट) संख्या
— वस्तुमान
— वेग
रेणु-उष्मीय गति
रेणुशलाका

व

वस्तुमान एकक —वैयक्तिक
वस्तुमान (प्रतिशत)
वायुतपमापक
वायूचे नियम }
— आदर्श
वायुसंकोचांक
वायुस्थिरांक
वायुभार वंटन
वायुभार — उंचीप्रमाणे बदल
वायूंचे —पृथक्करण
— द्रवीकरण
वायुरेणूंचा वेग

— स्थिरांक
मापन (पेरॉं)
ब्राउन गति
— आणि अभिसरण

मिश्ररूप संक्रमणीय घातांक
मॅक्सवेल वंटन (वाटणी)
मोलीर आर्
मोलीर आलेख (वक्रे)

र

रवक (स्फटिक) केंद्र
रबराचा स्वाग्रह
रबराचे (तप्त) आकुंचन
रूपांतर (उकळणे)
— अडथळा
— विलंब
रेणु-पार्थिव
— रासायनिक
रेणुशतांश (टक्केवारी)
रेणुभार (व्याख्या)
व्युत्क्रमी क्रिया

श

शीतक बाटली
शीतक } यंत्र
शीतन
— मूलभूत नियम

स

समतपमानीय ऊर्ध्वपातन
समविभाजनाचे तत्त्व
सामुहिक क्रियेचा नियम
सीमावक्रे
संकोचांक
संकोचित हवा-कार्यकारी पदाथ
संपीडनस्तर
संपृक्ततेचा दाब
संप्लवन बिंदू
स्तंभन बिंदू (रूप संक्रमण-निदर्शक)
सांख्यिकीय चलन (आलटापालट)

— वंटन (वाटणी)
वायूचे घड्याळ (मृत्यु-प्रातिनिधिक)
विरुद्ध जाणारे प्रवाह
विप्लवन बिंदू
विशोधन
विशिष्ट उष्णता — वायूंची
विशिष्ट उष्णता
— रेणवीय संकल्पना
विशिष्ट तपमानीय वाहकता
टनाचा नियम (मॅक्सवेलचा)
स्थिरकल्प (क्रिया)
स्थिरकल्प अभिसरण
स्थिरबिंदू (तपमानाचे)
स्नायूंचे कार्य
— कार्यक्षमता
स्वनातीत वेग

ह

हिल्श (परिभ्रमी नलिका)
हेल्मॉल्ट्सचे समीकरण ff

meena

परिशिष्टे

या पुस्तकात आलेल्या

१. विशेष नामांचे उच्चार

(संदर्भ — १. *The New Century Cyclopaedia of Names,*
२. *Collier's Encyclopedia,*
३. *Webster's Dictionary Supplement :*
"A Pronouncing biographical dictionary")

नाम	उच्चारानुसारी स्थूल स्वरूपाचे मराठी लेखन	नाम	उच्चारानुसारी स्थूल स्वरूपाचे मराठी लेखन
D'alembert	डालँबेर्	Hertz	हर्ट्स्
	दालँबेर्	Hooke	हुक्
Behn	बेन्	Huyghens	हायगेन्झ्
Bernouille	बेर्नूयी		हॉयगन्स
Boltzmann,	बोल्ट्स्मान्	Joule	जाउल्
Ludwig	लुडविक्	Kepler	केप्लर्
Boyle	बॉइल्	Kundt	कुंडट्
Braun	ब्राउन्	Lissajous	लीसाझू
Brown	ब्रॉउन्	Mach	माख्
Bunsen	बुन्झेन्	Mariotte	मारिऑट
Cavendish	कॅव्हंडिश	Maxwell	मॅक्सवेल
Dalton	डॉल्टन्	Newton	न्यूटन्, नूटन्
Doppler	डप्लर्	Ohm	ओम्
Foucault	फूको	Pitot	पिटो
Fourier	फूर्ये, फूरिए	Planck	प्लांग्क्
Fresnel	फ्रेनेल्	Poisson	प्वासाँ
Gay-Lussac	गे-लुसाक्	Poiseuille	प्वासऽय्, प्वासे
Guericke,	गेरिक (के),	Reynolds	रेनल्ड्झ्
Ottovon	ओटो फोन्	Stokes	स्टोक्स
Hagen	हागेन्	Trevelyan	ट्रिव्हेल्यन्
Helmholtz	हेल्मल्ट्स्	Young,	यंग, टॉमस
		Thomas	

अनुक्रमणिका

२. एकके

लांबीची एकके

१मायक्रॉन = १ μ = १०$^{-३}$ मि.मी = १०$^{-६}$ मी; १ मिलिमायक्रॉन = १m μ =१०$^{-९}$ मी.
१ अंगस्ट्रॉम एकक=१ A° = १ A. U. = १०$^{-१०}$ मी; °१ X एकक= १ X. U. = १·००२ X १०$^{-१३}$ मी.
१ पारसेक =३·०८ X १०^{१६} मी. = ३·२६ प्रकाशवर्षे.

प्रेरकांची एकके
१ न्यूटन = १ कि. ग्रा. मी. / सेकंद^{२} = १०^{५} डाइन =०·१०२ किलोग्राम
१ किलोग्राम =९•८१ न्यूटन; १ मिलिग्राम = ०•९८ डाइन

दाबाची एकके

	न्यूटन / मी^{२} (=१०$^{-५}$ बार)	व्यावहारिक वातावरण = १ किलोग्राम / सें.मी.^{२}	'वास्तविक' (भौतिक) वातावरण	१ टॉर ≈ १ मि.मी पारदस्तंभ	p ≈ १ मि.मी. जलस्तंभ
१ न्यूटन / मी^{२} १०$^{-५}$ बार } =	१	१·०२ X १०$^{-५}$	९·८६७ X १०$^{-६}$	७·५०$_{१}$ X १०$^{-३}$	०·१०२$_{०}$
१ व्यावहारिक वातावरण १कि.ग्रा./से.मी.^{२} } =	९·८०$_{७}$ X १०^{४}	१	०·९६७$_{८}$	७·३५$_{६}$ X १०^{२}	१०^{४}
१ भौतिक वातावरण	१·०१$_{३}$ X १०^{५}	१·०३$_{३}$	१	७६०	१·०३ X १०
१ टॉर ~ १ मि.मी पारदस्तंभ	१·३३$_{३}$ X १०^{२}	१·३६$_{०}$ X १०$^{-३}$	१·३१$_{६}$ X १०$^{-३}$	१	१३·६०
p ~ १ मि. मी. जलस्तंभ	९·८०$_{७}$	१०$^{-४}$	९·६७$_{८}$ X १०$^{-३}$	७·३५$_{६}$ X १०$^{-२}$	१

ऊर्जेची एकके

	वॉट-सेकंद = न्यूटनमीटर = जाउल	किलोवॉट-सेकंद	किलोकॅलरी	किलोग्राम मीटर	लिटर वातावरण (२)
१ वॉट-सेकंद १ न्यूटन मीटर १ जाउल } =	३·६०० X १०^{६}	२·७७$_{८}$ X १०$^{-७}$	२·३८ X १०$^{-४}$	०·१०२०	१·०२$_{०}$ X १०$^{-२}$
१ किलोवॉट सेकंद	४·१८$_{६}$ X १०^{३}	१	८६०(१)	३·६७$_{२}$ X १०^{५}	३·६७२ X १०^{४}
१ किलोकॅलरी (१)	९·८०६७	१·१६$_{३}$ X १०^{३}	१	४२६·९	४२·७०
१ किलोग्राम – मीटर	९८·०६९	२·७२$_{३}$ X १०$^{-६}$$_{९}$	२·३४$_{२}$ X १०$^{-३}$	१	०·१००
१ लिटर-वातावरण (२)		२·७२$_{३}$ X १०$^{-५}$	२·३४$_{२}$ X १०$^{-२}$	१०·०	१

(१) बाष्पदाबकोष्टकांकरतां आंतरराष्ट्रीय व्याख्येप्रमाणें. (२) व्यावहारिक वातावरण.

१ इलेक्ट्रॉनव्होल्ट = १eV = $१·६०_२$ X $१०^{-१९}$ वॉटसेकंद = १·०७४ X $१०^{-९}$ सहस्रांश अणु-वस्तुमान-एकक.

१ अणुवस्तुमान एकक (amu)= एका अणुवस्तुमानएककाइतकें वस्तुमान असणाऱ्या स्थिरकणाची (वस्तुमानरूपांतराची) शक्ति.

१ amu = १·४९२ X $१०^{-१०}$ वॉटसेकंद = ९३०·८ X $१०^{६}$ eV.

१ किलोकॅलरी = २·६१४ X $१०^{२२}$ eV; १ वॉटसेकंद = ६·२४ X $१०^{१८}$ eV.

२. इंग्लिश आणि ग्रीक वर्णमाला

इंग्लिश इटॅलिक			ग्रीक		
मोठी अक्षरे	लहान अक्षरे	नाव	मोठी अक्षरे	लहान अक्षरे	नाव
A	*a*	ए	A	α	आल्फा
B	*b*	बी	B	β	बेटा
C	*c*	सी	Γ	γ	गॅमा
			X	*X*	खाय्
D	*D*	डी	Δ	δ	डेल्टा
E	*e*	ई	E	ε	एप्सीलॉन
			H	η	ईटा
F	*f*	एफ्			
G	*g*	जी			
H	*h*	एच्			
I	*i*	आय्	I	ί	आयोटा
J	*j*	जे			
K	*k*	के	K	κ	कॅपा
L	*l*	एल्	Λ	λ	लॅम्डा
M	*m*	एम्	M	μ	म्यू
N	*n*	एन्	N	ν	न्यू
O	*o*	ओ	O	ο	ओमीक्रॉन
			Ω	ω	ओमेगा
P	*p*	पी	Π	π	पाय्
			Φ	*Φ*	फाय्
			Ψ	ψ	प्साय्
Q	*q*	क्यू			

अनुक्रमणिका

१ इंग्लिश आणि ग्रीक वर्णमाला (चालू)					
इंग्लिश इटॅलिक			ग्रीक		
R	r	आर्	Ρ	ϱ	ऱ्हो
S	s	एस्	Σ	σ	सिग्मा
T	t	टी	Τ	τ	टाउ
			Θ	θ	थेटा
U	u	यू	Υ	υ	उप्सिलॉन
V	v	व्ही			
W	w	डब्ल्यू			
X	x	एक्स्	Ξ	ξ	क्साय
Y	y	वाय्			
Z	z	झेड्	Ζ	ζ	झीटा

अनुक्रमणिका