11.1 THERMAL EQUILIBRIUM, ZEROTH LAW & INTERNAL ENERGY

Thermodynamic System, Surroundings & Variables: A **system** is a macroscopic assembly of particles under study; everything outside is **surroundings**. Macroscopic state variables (P, V, T, m) are **State Variables** (depend only on state, NOT path!). Work (W) and Heat (Q) are **Path Variables**.

तापीय निकाय व परिवेश के बीच ऊष्मा का आदान-प्रदान होता है। P, V, T अवस्था चर हैं, जबकि कार्य (W) व ऊष्मा (Q) पथ चर हैं।

Zeroth Law of Thermodynamics (ऊष्मागतिकी का शून्यवाँ नियम): If two systems A and B are separately in thermal equilibrium with a third system C, then A and B are also in thermal equilibrium with each other. *Significance:* Defines **Temperature (T)**!

यदि दो निकाय A और B अलग-अलग तीसरे निकाय C के साथ तापीय साम्य में हैं, तो A और B भी परस्पर तापीय साम्य में होंगे। यह 'ताप' को परिभाषित करता है।

Internal Energy U (आंतरिक ऊर्जा): Sum of molecular kinetic and potential energies inside a system. For an **ideal gas**, there are no intermolecular forces, so **U depends ONLY on Temperature T** (U = f(T)). It is a state function!

निकाय के अणुओं की गतिज व स्थितिज ऊर्जा का योग आंतरिक ऊर्जा (U) कहलाता है। आदर्श गैस की U केवल ताप T पर निर्भर करती है।

Key Exam Point: Adiabatic wall = insulating wall (no heat exchange); Diathermic wall = conducting wall (allows heat exchange)!

रुद्धोष्म दीवार ऊष्मा को रोकती है, जबकि सुचालक (diathermic) दीवार ऊष्मा का आदान-प्रदान होने देती है।

First Law of Thermodynamics (ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम): A restatement of **Conservation of Energy**: **ΔQ = ΔU + ΔW** (where ΔW = P ΔV for quasi-static process).
Heat supplied to a system (ΔQ) partly increases its internal energy (ΔU) and partly does external work (ΔW).

प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण पर आधारित है: ΔQ = ΔU + ΔW (अर्थात् दी गई ऊष्मा आंतरिक ऊर्जा बढ़ाने व बाह्य कार्य करने में व्यय होती है)।

IUPAC / NCERT Sign Conventions (चिन्ह परिपाटी): • **ΔQ > 0:** Heat absorbed by system; **ΔQ < 0:** Heat released.
• **ΔW > 0:** Work done BY system (Expansion, ΔV > 0); **ΔW < 0:** Work done ON system (Compression, ΔV < 0).
• **ΔU > 0:** Temperature increases; **ΔU < 0:** Temperature decreases.

ऊष्मा अवशोषण पर ΔQ > 0; प्रसार (कार्य करने) पर ΔW > 0; संपीड़न पर ΔW < 0; ताप बढ़ने पर ΔU > 0।

Work Done from P–V Indicator Diagram: W = ∫ P dV = Area under P–V curve. In a **cyclic process** (ΔU = 0), ΔQ = ΔW = **Area enclosed by loop** (Positive if clockwise, Negative if anticlockwise!).

P-V ग्राफ के नीचे का क्षेत्रफल कार्य देता है। चक्रीय प्रक्रम में ΔU = 0, अतः ΔQ = ΔW (दक्षिणावर्त लूप = धनात्मक कार्य)।

Key Exam Point: Mayer's Relation: $C_p - C_v = R$ (C_p is always greater than C_v because at constant pressure, heat also does expansion work!).

मेयर संबंध: $C_p - C_v = R$; नियत दाब पर प्रसार कार्य के कारण C_p सदैव C_v से बड़ा होता है।

Slope of Adiabatic vs Isothermal Curve (ढाल की तुलना): Slope of Isothermal: dP/dV = −P/V. Slope of Adiabatic: dP/dV = −γ(P/V). Since γ > 1, **Adiabatic curve is STEEPER than Isothermal curve by factor γ**!

रुद्धोष्म वक्र का ढाल समतापी वक्र के ढाल का γ गुना (−γP/V) होता है, अतः यह अधिक तीव्र (steeper) होता है।

Process	Constant Quantity	Equation	Work Done (W)	First Law
1. Isobaric (समदाबी)	Pressure (P = const)	V / T = const	$W = P(V_2 - V_1) = \mu R\Delta T$	$\Delta Q = \mu C_p \Delta T$
2. Isochoric (समआयतनिक)	Volume (V = const)	P / T = const	W = 0 (ZERO!)	$\Delta Q = \Delta U = \mu C_v \Delta T$
3. Isothermal (समतापी)	Temperature (T = const)	P V = const	$W = \mu RT \ln(V_2/V_1)$	$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q = W$
4. Adiabatic (रुद्धोष्म)	Heat (ΔQ = 0)	P V^γ = const	$W = \mu R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1)$	$\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$

Key Exam Point: Free Expansion (Vacuum): ΔQ = 0, ΔW = 0 ⇒ ΔU = 0 ⇒ Temperature of an ideal gas does NOT change in free expansion!

निर्वात में मुक्त प्रसार में ΔQ = 0 व ΔW = 0 होने से ΔU = 0 रहता है और आदर्श गैस का ताप नहीं बदलता।

Limitations of First Law & Second Law Statements: First Law does NOT tell the *direction* of heat flow (why heat never flows spontaneously from cold to hot).
1. **Kelvin–Planck Statement:** Impossible to construct a cyclic engine that converts 100% of absorbed heat into work without rejecting some heat to a cold sink.
2. **Clausius Statement:** Impossible for a self-acting machine to transfer heat from a colder body to a hotter body without external work.

द्वितीय नियम ऊष्मा प्रवाह की दिशा बताता है: केल्विन-प्लांक (100% दक्षता वाला इंजन असंभव) और क्लॉसियस (बिना बाह्य कार्य के ठंडे से गर्म की ओर ऊष्मा प्रवाह असंभव)।

Heat Engine & Efficiency (ऊष्मा इंजन व दक्षता η): Absorbs heat Q_1 from hot source (T_1), converts $W = Q_1 - Q_2$ into work, rejects Q_2 to cold sink (T_2):
Efficiency $\eta = W / Q_1 = 1 - (Q_2 / Q_1)$ (Always < 1 or < 100%).

ऊष्मा इंजन की दक्षता $\eta = W/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1$ होती है (सदैव 100% से कम)।

Refrigerator / Heat Pump & COP (प्रशीतक व निष्पादन गुणांक β): Extracts Q_2 from cold reservoir (T_2) using work W, rejects $Q_1 = Q_2 + W$ to hot room (T_1):
Coefficient of Performance $\beta = Q_2 / W = Q_2 / (Q_1 - Q_2)$ (Can be > 1!). Relation: **$\beta = (1 - \eta) / \eta$**.

प्रशीतक का निष्पादन गुणांक $\beta = Q_2/W = Q_2/(Q_1-Q_2)$ होता है (इसका मान 1 से अधिक हो सकता है)।

Key Exam Point: Carnot's Theorem: No engine operating between two given temperatures T_1 and T_2 can have efficiency greater than a reversible Carnot engine!

कार्नो प्रमेय: दो निश्चित तापों T_1 व T_2 के बीच कार्य करने वाले किसी भी इंजन की दक्षता उत्क्रमणीय कार्नो इंजन से अधिक नहीं हो सकती।

Reversible vs Irreversible Processes (उत्क्रमणीय व अनुत्क्रमणीय प्रक्रम): A **reversible process** can be traced back identically without leaving any change in system or surroundings (must be quasi-static and frictionless/dissipation-free). All natural processes (friction, heat conduction, free expansion) are **irreversible**.

उत्क्रमणीय प्रक्रम अत्यंत धीमा (quasi-static) व घर्षण-रहित होता है। सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं।

CARNOT CYCLE P–V INDICATOR DIAGRAM (REVERSIBLE HEAT ENGINE)

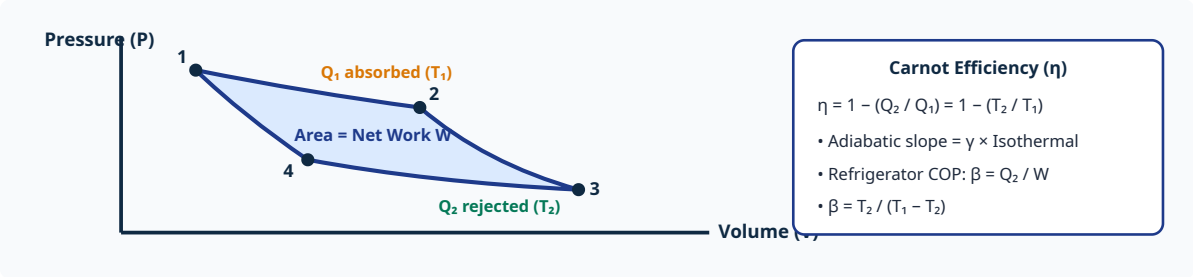

Fig 11.1: 1→2 Isothermal Expansion (T_1), 2→3 Adiabatic Expansion, 3→4 Isothermal Compression (T_2), 4→1 Adiabatic Compression.

Carnot Efficiency Formula (कार्नो दक्षता सूत्र): $\eta_{Carnot} = 1 - (T_2 / T_1)$ (where T_1, T_2 MUST be in Kelvin!). Notice η depends ONLY on source & sink temperatures—NOT on the working substance! 100% efficiency requires $T_2 = 0$ K (impossible!).

कार्नो इंजन की दक्षता $\eta = 1 - T_2/T_1$ केवल स्रोत व सिंक के परमताप पर निर्भर करती है, कार्यकारी पदार्थ पर नहीं।

Key Exam Point: For a Carnot Refrigerator: $\beta = T_2 / (T_1 - T_2)$. Leaving a fridge door open in a closed room HEATS the room up!

कार्नो रेफ्रिजरेटर का $\beta = T_2/(T_1-T_2)$। बंद कमरे में फ्रिज का दरवाजा खुला छोड़ने पर कमरा ठंडा होने की बजाय गर्म हो जाता है!

Isothermal vs Adiabatic Bulk Modulus (समतापी व रुद्धोष्म आयतन गुणांक): • **Isothermal Bulk Modulus (B_iso):** PV = const ⇒ P dV + V dP = 0 ⇒ **B_iso = –V(dP/dV) = P**.
• **Adiabatic Bulk Modulus (B_adi):** PV^γ = const ⇒ **B_adi = γ P**.
Notice **B_adi / B_iso = γ**!

समतापी आयतन गुणांक B_iso = P होता है, जबकि रुद्धोष्म आयतन गुणांक B_adi = γP होता है।

Work Done Comparison in Expansion (समान आयतन प्रसार में कार्य): From same initial state (P, V) to same final volume 2V: **W_isobaric > W_isothermal > W_adiabatic > W_isochoric (0)**.

समान आयतन प्रसार में किया गया कार्य: समदाबी > समतापी > रुद्धोष्म > समायतनिक (0)।

Key Exam Point: Sudden bursting of a cycle tyre is an ADIABATIC expansion (air cools down)! Slow compression of gas is ISOTHERMAL.

साइकिल के टायर का अचानक फटना एक रुद्धोष्म प्रसार है (जिससे हवा ठंडी हो जाती है)।

Molar Specific Heat in General Process (P V^n = Constant): For any polytropic process P V^n = constant, molar specific heat is: **C = C_v + R / (1 − n)**.
• Isothermal (n = 1): C = ∞!
• Isobaric (n = 0): C = C_v + R = C_p!
• Adiabatic (n = γ): C = C_v + R/(1 − γ) = 0!
• Isochoric (n = ∞): C = C_v!

व्यापक प्रक्रम PV^n = नियत में मोलर विशिष्ट ऊष्मा C = C_v + R/(1−n): समतापी में C = ∞ और रुद्धोष्म में C = 0 होता है।

Relation Between T and V, T and P in Adiabatic Process: 1. **P V^γ = Constant**
2. **T V^(γ−1) = Constant**
3. **T^γ P^(1−γ) = Constant**

रुद्धोष्म प्रक्रम के तीन रूप: PV^γ = नियत, TV^(γ−1) = नियत, तथा T^γ P^(1−γ) = नियत।

Key Exam Point: Specific heat of a gas in an isothermal process is INFINITE (ΔT = 0), and in an adiabatic process is ZERO (ΔQ = 0)!

समतापी प्रक्रम में गैस की विशिष्ट ऊष्मा अनंत (∞) और रुद्धोष्म प्रक्रम में शून्य (0) होती है!

11.8 SOLVED NCERT NUMERICALS (PART 1)

Numerical 1: Electric Heater Supplying 100 W to Gas in Cylinder: Power P = 100 W for 10 min (600 s) ⇒ ΔQ = 100 × 600 = **60,000 J**. Loss through walls = 15 J/s × 600 = 9,000 J, and work done W = 75 J/s × 600? Actually if net heat loss is 9,000 J and W = 0: ΔU = 60,000 − 9,000 = 51,000 J.

ΔQ = ΔU + ΔW से आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन आसानी से ज्ञात किया जाता है।

Numerical 2: Steam Engine Delivering 5.4×10^8 J/min & Absorbing 3.6×10^9 J/min: Efficiency $\eta = W / Q_1 = (5.4\times10^8) / (3.6\times10^9) = 0.15 =$ **15%**. Heat wasted per minute $Q_2 = Q_1 - W = 3.6\times10^9 - 0.54\times10^9 =$ **3.06×10^9 J/min**.

दक्षता η = 15% तथा प्रति मिनट नष्ट ऊष्मा 3.06×10^9 जूल।

Numerical 3: Refrigerator Maintaining 9°C in 36°C Room: $T_2 = 9 + 273 = 282$ K; $T_1 = 36 + 273 = 309$ K. COP $\beta = T_2 / (T_1 - T_2) = 282 / (309 - 282) = 282 / 27 =$ **10.44**.

प्रशीतक का निष्पादन गुणांक β = 282/(309−282) = 10.44।

Key Exam Point: Always convert source and sink temperatures to KELVIN before calculating $\eta = 1 - T_2/T_1$ or $\beta = T_2/(T_1-T_2)$!

दक्षता या COP निकालते समय ताप को सदैव केल्विन में बदलें!

Q1. Why is C_p always greater than C_v?: At constant volume (C_v), all heat supplied raises internal energy (temperature). At constant pressure (C_p), heat must BOTH raise internal energy AND perform external work of expansion (PΔV). Hence C_p > C_v (specifically C_p − C_v = R).

नियत आयतन पर दी गई सारी ऊष्मा केवल आंतरिक ऊर्जा बढ़ाती है, जबकि नियत दाब पर ऊष्मा का एक भाग प्रसार कार्य (PΔV) करने में भी व्यय होता है; अतः C_p > C_v।

Q2. Can a room be cooled by leaving the door of a running refrigerator open?: NO! A refrigerator pumps heat Q_2 from its interior plus electrical work W into the room ($Q_1 = Q_2 + W > Q_2$), so the closed room actually gets **warmer**.

नहीं! फ्रिज कमरे से ली गई ऊष्मा के साथ मोटर द्वारा किए गए विद्युत कार्य की ऊष्मा भी कमरे में छोड़ता है, जिससे कमरा और गर्म हो जाता है।

Q3. Why does a tyre burst cool down the escaping air?: Bursting is a sudden **adiabatic expansion** (ΔQ = 0). By First Law, ΔU = −ΔW, so the gas uses its internal energy to expand, dropping its temperature.

टायर का फटना एक तीव्र रुद्धोष्म प्रसार है (ΔQ = 0); गैस अपने ही आंतरिक ऊर्जा खर्च कर फैलती है, जिससे वह ठंडी हो जाती है।

Q4. What is the change in internal energy of an ideal gas in one complete cyclic process?: Since U is a state function and the gas returns to its initial state (P, V, T), **ΔU = 0**.

आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है, अतः चक्रीय प्रक्रम में ΔU = 0 होता है।

Key Exam Point: In an Isothermal process of an ideal gas, ΔT = 0 ⇒ ΔU = 0 ⇒ ΔQ = ΔW!

आदर्श गैस के समतापी प्रक्रम में ΔT = 0 ⇒ ΔU = 0 ⇒ ΔQ = ΔW!

Last-Minute Exam Checklist (अंतिम परीक्षा जाँच सूची): 1. Practise Mayer's relation ($C_p - C_v = R$) derivation. 2. Memorise isothermal & adiabatic work formulas + P-V slope comparison. 3. Master Carnot engine & refrigerator numericals (T in Kelvin!).

1. मेयर सूत्र ($C_p - C_v = R$) की व्युत्पत्ति अभ्यास करें। 2. समतापी व रुद्धोष्म कार्य सूत्र याद रखें। 3. कार्नो इंजन व प्रशीतक के आंकिक हल करें।

Concept	Formula	Key Condition
First Law & Work	$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$; $\Delta W = \int P\, dV$	Area under P-V curve
Mayer's Relation	$C_p - C_v = R$; $\gamma = C_p / C_v$	$C_p > C_v$ always
Isothermal Work	$W = 2.303\ \mu RT \log_{10}(V_2/V_1)$	T = const, $\Delta U = 0$
Adiabatic Equations	$PV^{\gamma} = \text{const}$; $TV^{(\gamma-1)} = \text{const}$	$\Delta Q = 0$; Slope = $-\gamma P/V$
Adiabatic Work	$W = \mu R(T_1 - T_2) / (\gamma - 1)$	Expansion cools gas
Heat Engine Efficiency	$\eta = W/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$	Always < 1 (100%)
Refrigerator COP	$\beta = Q_2/W = T_2 / (T_1 - T_2)$	$\beta = (1-\eta)/\eta$

Key Exam Point: Narayan Sir's Mantra: Check ΔQ, ΔU, ΔW first for EVERY thermodynamics problem—Isochoric ($W=0$), Isothermal ($\Delta U=0$), Adiabatic ($\Delta Q=0$), Cyclic ($\Delta U=0$)!

नारायण सर का मंत्र: हर प्रश्न में पहले पहचानें: समायतनिक ($W=0$), समतापी ($\Delta U=0$), रुद्धोष्म ($\Delta Q=0$), चक्रीय ($\Delta U=0$)!