

ऊष्मागतिकी

(Thermodynamics)

6

Chapter

INSIDE.....

- 6.1 तंत्र के प्रकार (Type of Systems)
- 6.2 प्रक्रम (Process) अथवा ऊष्मागतिकी प्रक्रम
- 6.3 अवस्था फलन (State Function)
- 6.4 आंतरिक ऊर्जा (Internal Energy)
- 6.5 कार्य (Work)
- 6.6 ऊष्मा (Heat)
- 6.7 दाब-आयतन कार्य (Pressure Volume Work)
- 6.8 ऊष्मागतिकी का शून्य नियम
(Zeroth Law of Thermodynamics)
- 6.9 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम
(First Law of Thermodynamics)
- 6.10 एन्थैल्पी (Enthalpy)
- 6.11 ऊष्माधारिता (Heat Capacity)
- 6.12 विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat) अथवा विशिष्ट
ऊष्माधारिता (Specific Heat Capacity)
- 6.13 ΔU और ΔH का मापन (कैलोरी मिति) [Mea-
surement of ΔU and ΔH (Calorimetry)]
- 6.14 अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H$)
(Enthalpy of Reaction)
- 6.15 ऊष्मा रासायनिक समीकरण
(Thermochemical Equation)
- 6.16 हैस का नियम (Hess's Law)
- 6.17 मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी
(Standard Reaction Enthalpy)
- 6.18 ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम
(Second Law of Thermodynamics)
- 6.19 गिब्स मुक्त ऊर्जा एवं स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
(Gibbs Free Energy and Spontaneous Process)
- 6.20 गिब्स ऊर्जा परिवर्तन एवं साम्यवस्था
(Gibbs Energy Change and Equilibrium State)
- 6.21 अन्य महत्वपूर्ण प्रश्न
- 6.22 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न—उत्तर

- ऊष्मागतिकी का शाब्दिक अर्थ **ऊष्मा का प्रवाह** है। ऊष्मा ऊर्जा, यांत्रिक ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा, रासायनिक ऊर्जा आदि का कार्य में रूपान्तरण एवं विभिन्न प्रकार की ऊर्जाओं का परस्पर रूपान्तरण किया जा सकता है।
 - ऊर्जा-रूपान्तरणों का अध्ययन ही ऊष्मागतिकी की **विषय वस्तु** है।
 - *अतः ऊष्मागतिकी विज्ञान की वह शाखा है जिसमें ऊष्मा का विभिन्न प्रकार की ऊर्जाओं से मात्रात्मक संबंध का अध्ययन किया जाता है। ऊष्मागतिकी के अध्ययन में निम्न का ध्यान रखना आवश्यक है।*
 - ऊष्मागतिक ऊर्जा रूपान्तरण स्थूल निकायों में संभव है—
 - ऊष्मागतिकी अध्ययन तब ही संभव होता है जबकि निकाय (System) साम्यावस्था में हो, अथवा एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाता हो।
 - स्वतः होने वाले प्रक्रमों के लिए विभिन्न परिस्थितियों का निर्धारण भी ऊष्मागतिकी द्वारा किया जाता है।
 - ऊष्मागतिकी द्वारा रासायनिक साम्य, प्रावस्था नियम, तनु विलयनों के गुण जैसे-वाष्पदाब अवनमन आदि के नियमों का प्रतिपादित किया जा सकता है।
 - ऊष्मागतिकी का इस बात से कोई संबंध नहीं है कि परिवर्तन किस वेग से और कैसे होता है। परन्तु किसी रासायनिक अभिक्रिया का निर्धारित ताप, दाब व सान्द्रता पर सम्पन्न होना अथवा न होना ज्ञात किया जा सकता है।
 - ऊष्मागतिकी के अध्ययन से पूर्व इसमें प्रयुक्त पद और उनके अर्थ जानना आवश्यक है।
- (a) **निकाय अथवा तंत्र (System)**
ब्रह्माण्ड का वह विशेष भाग जिसका चयन ऊष्मागतिकीय अध्ययन के लिये किया गया है। अर्थात् जिस पर ताप, दाब या अन्य कारकों के प्रभाव का अध्ययन किया जाना है, तंत्र या **निकाय** कहलाता है। तंत्र शेष ब्रह्माण्ड से वास्तविक या काल्पनिक सीमाओं द्वारा पृथक रहता है।
- (b) **परिपार्श्व (Surroundings) अथवा परिवेश-**
तंत्र के अतिरिक्त शेष ब्रह्माण्ड **परिवेश** कहलाता है। परिवेश तंत्र से ऊर्जा व द्रव्य का विनिमय (Exchange) करता है। जैसे-किसी पात्र में भरे द्रव का ऊष्मागतिकीय अध्ययन करना है तो द्रव तंत्र कहलायेगा जबकि पात्र समेत शेष ब्रह्माण्ड परिवेश कहलायेगा।

$$\text{निकाय} + \text{परिवेश} = \text{ब्रह्माण्ड}$$

6.1

तंत्र के प्रकार (Type of Systems)

निकायों के निम्नलिखित प्रकार होते हैं।

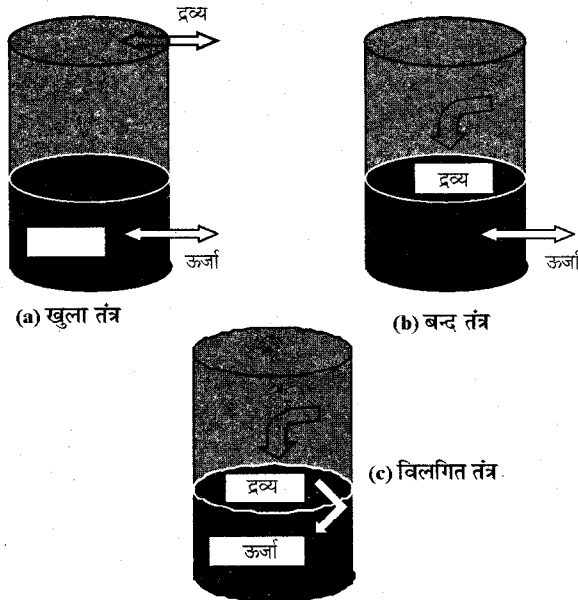
- (a) **खुला तंत्र (Open system)**— ऐसा तंत्र जो अपने परिवेश

के साथ ऊर्जा एवं द्रव्य दोनों का ही आदान प्रदान कर सके, **खुला तंत्र** कहलाता है।

उदाहरण— किसी खुले पात्र में रखा गर्म जल खुला तंत्र है क्योंकि यह तंत्र परिवेश को ऊर्जा ऊष्मा के रूप में देता है तथा परिवेश को द्रव्य (जल वाष्प) के रूप में प्रदान करता है। इसी प्रकार एक खुले बीकर में रखी हुई बर्फ का तंत्र है जो परिवेश से ऊष्मा ग्रहण करता है और वायु में उपस्थित नमी को अपने में संघनित करता है।

(b) बन्द तंत्र (Closed system) :

- वे तंत्र जो परिवेश से ऊर्जा का विनिमय तो कर सकते हैं परन्तु द्रव्य का विनिमय नहीं करते **बन्द तंत्र** कहलाते हैं। उदाहरण के लिये बीकर में रखा गर्म जल जिसे वायुरोधी ढक्कन से बन्द किया गया है। यह बीकर परिवेश को ऊष्मा दे सकता है, परन्तु जल वाष्प परिवेश में नहीं जा सकती।
- इसी प्रकार किसी सील किये पात्र में CaCO_3 को गर्म करने पर उसका CaO व CO_2 गैस निष्कासित नहीं हो सकती। परन्तु पात्र को गर्म करने पर वह परिवेश से ऊर्जा ग्रहण करता है तथा ठण्डा करने पर परिवेश को ऊर्जा प्रदान करता है।



चित्र: 6.1 विभिन्न प्रकार के तंत्र

- (c) **विलगित तंत्र (Isolated system)**— ऐसे तंत्र जो परिवेश के साथ ऊर्जा एवं द्रव्य दोनों का ही आदान-प्रदान नहीं करते, विलगित तंत्र कहलाते हैं।

उदाहरण— थर्मस में रखा जल व वाष्प तंत्र।

चित्र 6.1 में तीनों प्रकार के तंत्रों को दर्शाया गया है।

तंत्र के गुण (Properties of System)

- (i) **विस्तीर्ण गुण अथवा मात्रात्मक गुण (Extensive Property)**— तंत्र के वे गुण जो उसमें उपस्थित पदार्थ की मात्रा या परिमाण पर

निर्भर करते हैं, विस्तीर्ण अथवा मात्रात्मक गुण कहलाते हैं। उदाहरण के लिए आयतन, द्रव्यमान, एन्ट्रॉपी, ऊष्माधारिता, आंतरिक ऊर्जा आदि।

- (ii) **गहन गुण अथवा मात्रा स्वतंत्र गुण (Intensive Property)**— तंत्र के वे गुण जो उसमें उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करते बल्कि पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते हैं गहन गुण अथवा मात्रा स्वतंत्र गुण कहलाते हैं, जैसे दाब, ताप, घनत्व पृष्ठ तनाव, श्यानता, अपवर्तनांक, द्विध्रुव आघूर्ण आदि। ये विशिष्ट गुण हैं।
- यदि पदार्थ इकाई मात्रा में उपस्थित हो तो विस्तीर्ण गुण भी गहन गुण बन जाते हैं। उदाहरण के लिए द्रव्यमान और आयतन दोनों

विस्तीर्ण गुण हैं, परन्तु इनका अनुपात घनत्व ($d = \frac{M}{V}$) एक गहन गुण है। अर्थात् घनत्व = द्रव्यमान प्रति इकाई आयतन

प्रक्रम (Process) अथवा ऊष्मागतिकी प्रक्रम

वह प्रक्रिया जिसके द्वारा किसी निकाय की अवस्था में परिवर्तन होता है, ऊष्मागतिकी प्रक्रम कहलाता है।

विभिन्न परिस्थितियों के अनुसार प्रक्रमों को निम्नलिखित भागों में बाँटा गया है।

- (i) **समतापीय प्रक्रम (Isothermal Process)**— वह प्रक्रम जिसमें प्रत्येक पद (step) में निकाय का ताप स्थिर रहता है, समतापीय प्रक्रम कहलाता है। यह प्रक्रम चालक सीमाओं (Conducting boundaries) के निकाय में किया जा सकता है।
- इस प्रक्रम में यदि ऊर्जा मुक्त होती है तो वह परिवेश के द्वारा ग्रहण कर ली जाती है और इस कारण निकाय के ताप में परिवर्तन नहीं हो पाता है।
 - यदि इस प्रकार की प्रक्रिया में ऊष्मा अवशोषित होती है तो आवश्यक ऊर्जा की मात्रा निकाय परिवेश से ले लेता है और अपने ताप को स्थिर रखता है।
 - समतापी प्रक्रम में $dT = 0$
 $dT =$ ताप में सूक्ष्म परिवर्तन
- (ii) **रूद्धोष्म अथवा स्थिरूष्म प्रक्रम (Adiabatic Process)**— वह प्रक्रम जिसमें किसी भी पद पर निकाय द्वारा परिवेश को न तो ऊष्मा दी जाती है और न ही निकाय द्वारा परिवेश से ऊष्मा ली जाती है, **रूद्धोष्म प्रक्रम** कहलाता है।
- यदि रूद्धोष्म प्रक्रम में ऊष्मा निकलती है तो निकाय का ताप बढ़ जाता है।
 - यह इस प्रक्रम में ऊष्मा शोषित होती है तो निकाय का ताप कम हो जाता है। दोनों ही दशाओं में निकाय और परिवेश के मध्य ऊष्मा का कोई आदान-प्रदान नहीं होता है। अतः रूद्धोष्म प्रक्रम के लिये $dq = 0$
 $dq =$ ऊष्मा में सूक्ष्म परिवर्तन
 - रूद्धोष्म प्रक्रम विलगित निकाय में किया जाता है। उदाहरण के लिए इस यह निकाय को किसी insulated पात्र जैसे थर्मोफ्लासक में रखकर किया जा सकता है। इस प्रक्रम में निकाय का ताप बदलता है।

(iii) **समदाबीय प्रक्रम (Isobaric Process)**— यह प्रक्रम जिसमें प्रत्येक पद पर सम्पूर्ण निकाय का दाब स्थिर रहता है, समदाबीय प्रक्रम कहलाता है। जैसे— क्वथनांक तक जल को गर्म करना, जल का वाष्पन, समान वायुमण्डलीय दाब पर होता है।

समदाबीय प्रक्रम के लिये $dP = 0$

$dP =$ दाब में सूक्ष्म परिवर्तन

(iv) **समआयतनी प्रक्रम (Isochoric Process)**— यह प्रक्रम जिसमें प्रत्येक पद पर निकाय का आयतन नियत रहता है, समआयतनी प्रक्रम कहलाता है। समआयतनी प्रक्रम के लिये $dV = 0$

$dV =$ आयतन में सूक्ष्म परिवर्तन

(v) **चक्रीय प्रक्रम (Cyclic Process)**— वह प्रक्रम जिसमें निकाय विभिन्न अवस्थाओं से गुजरता हुआ अपनी प्रारम्भिक अवस्था में आ जाता है, चक्रीय प्रक्रम कहलाता है।

चक्रीय प्रक्रम के लिये $dU = 0$, $dH = 0$

dU और dH क्रमशः आन्तरिक ऊर्जा एवं एन्थैल्पी में सूक्ष्म परिवर्तन।

(vi) **उत्क्रमणीय प्रक्रम (Reversible Process)**— किसी प्रक्रम में यदि तंत्र और परिपार्श्व लगभग साम्यवस्था में रहते हैं, यदि साम्यवस्था से विचलन हो तो वह भी अनन्त सूक्ष्म से अधिक न हो, उत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाते हैं।

- उत्क्रमणीय प्रक्रम में प्रेरक बल (Driving force) और प्रतिरोधी बल (Opposing force) में अनन्त सूक्ष्म अन्तर होता है।
- ये प्रक्रम अवास्तविक (Unreal) होते हैं।
- इस प्रक्रम की दिशा किसी भी पद पर बदली जा सकती है, इसके लिए प्रतिरोधी बल को प्रेरक बल से अनन्त सूक्ष्म अधिक होना चाहिए।

(vii) **अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (Irreversible Process)**— यदि प्रक्रम ऊष्मागतिक साम्य में न रहे और प्रक्रम तीव्रगति से एक ही पद में सम्पादित हो, वह प्रक्रम अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है।

- अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में प्रेरक बल, प्रतिरोधी बल की तुलना में बहुत अधिक या बहुत कम होता है।
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम (Spontaneous process) अनुत्क्रमणीय होते हैं।
- सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं, जैसे दूध का दही बनना, गैसों का स्वतः मिश्रित होना, किण्वन अभिक्रियाएँ आदि।

6.3

अवस्था फलन (State Function)

ऊष्मागतिकी में किसी तंत्र की अवस्था, उसके मापन योग्य गुणों जैसे दाब P (Pressure), ताप T (Temperature), आयतन V (Volume) आदि से वर्णित की जाती है। ये गुण तंत्र की अवस्था पर निर्भर करते हैं, उस पथ पर निर्भर नहीं करते हैं, जिनके द्वारा उन्हें प्राप्त किया गया है।

अतः दाब (P), ताप (T), आयतन (V) अवस्था फलन या अवस्था चर (State variable) कहलाते हैं।

किसी तंत्र की अवस्था परिवर्तन के लिए कम से कम संख्या में इन गुणों को निर्धारित कर दिया जाए तो अन्य गुण स्वतः ही निर्धारित हो जाते हैं।

6.4

आंतरिक ऊर्जा (Internal Energy)

प्रत्येक निकाय में एक निश्चित ऊर्जा होती है। यह ऊर्जा निकाय में उपस्थित रासायनिक पदार्थ की प्रकृति, ताप, दाब आदि पर निर्भर करती है।

किसी निकाय की ऊर्जा उसमें उपस्थित पदार्थ के कणों (परमाणु, आयन अथवा अणु) की स्थानान्तरण, घूर्णन, कम्पन, गतिज ऊर्जा, उनकी इलेक्ट्रोनीय, नाभिकीय ऊर्जा, बंध ऊर्जा, आदि का योग होती है। निकाय में उपस्थित कणों की उपरोक्त ऊर्जाओं का सम्मिलित रूप ही निकाय की **आन्तरिक ऊर्जा (Internal energy)** कहलाती है।

आन्तरिक ऊर्जा को U द्वारा व्यक्त किया जाता है। आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन निम्न तीन कारणों से हो सकता है।

- जब निकाय ऊष्मा का अवशोषण या उत्सर्जन करे।
- जब निकाय पर कोई कार्य किया जाये या निकाय कोई कार्य करे।
- निकाय में उपस्थित द्रव्य में वृद्धि की जाये या कमी की जाये।

आन्तरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान (Absolute values) ज्ञात नहीं किया जा सकता क्योंकि इसे अनेक अनिर्धारित कारक प्रभावित करते हैं। ऊष्मागतिकी में इसके निरपेक्ष मान की आवश्यकता नहीं होती है, केवल अवस्था परिवर्तन के कारण उत्पन्न हुये आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन (Change in Internal Energy) की गणना ही महत्वपूर्ण है। प्रारम्भिक अवस्था (A) और अन्तिम अवस्था (B) में यदि निकाय की आन्तरिक ऊर्जा U_A तथा U_B हैं तो—

$$\Delta U = U_B - U_A$$

रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिक्रिया की प्रारम्भिक अवस्था अभिकारक (R) हैं जबकि अन्तिम अवस्था उत्पाद (P) हैं, अतः

$$\Delta U = U_P - U_R$$

$U_P =$ उत्पादों की आन्तरिक ऊर्जा

$U_R =$ अभिकारकों की आन्तरिक ऊर्जा

आन्तरिक ऊर्जा के सम्बन्ध में अन्य तथ्य—

- आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्थाफलन है, अर्थात् निकाय की प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्था पर निर्भर करता है।
- ΔU एक बीजीय राशि है, अर्थात् इसका मान धनात्मक (+ve) या ऋणात्मक (-ve) हो सकता है।
- यदि निकाय ऊर्जा अवशोषित करता है तो इसे ($+\Delta U$) और यदि उत्सर्जित करता है तो इसे ($-\Delta U$) द्वारा दर्शाया जाता है।
- आन्तरिक ऊर्जा का मान निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करता है अतः यह एक मात्रात्मक गुण अथवा विस्तीर्ण गुण (Extensive property) है।
- चक्रीय प्रक्रम में $\Delta U = 0$ होता है।

कार्य (Work)

- किसी तंत्र की ऊर्जा में परिवर्तन ऊष्मा द्वारा तो होता ही है, परन्तु जैसा पूर्व में बताया गया है, तंत्र पर कार्य करने अथवा तंत्र द्वारा कार्य होने पर भी ऊर्जा परिवर्तन होता है। यदि किसी तंत्र पर रुद्धोष्म प्रक्रम द्वारा एक निश्चित कार्य किया जाता है तो तंत्र की अवस्था में अथवा आन्तरिक ऊर्जा में समान परिवर्तन होता है, चाहे कार्य किसी भी प्रकार से किया गया हो।
- माना कि किसी तंत्र की प्रारंभिक ऊर्जा (U_A) है। इस तंत्र पर रुद्धोष्म प्रक्रम द्वारा कार्य (W_{ad}) किया जाता है तो तंत्र की ऊर्जा (U_B) हो जाती है।
ऊर्जा परिवर्तन $\Delta U = U_B - U_A$ होगा। चूँकि यह ऊर्जा परिवर्तन कार्य W_{ad} द्वारा हुआ है अतः

$$\Delta U = U_B - U_A = W_{ad}$$

- यदि यही कार्य तंत्र द्वारा परिवेश पर किया जाए तो यह ऋणात्मक होगा अर्थात् $\Delta U = -W_{ad}$ कार्य वास्तव में किसी बाह्य बल के विरुद्ध किया जाता है। कार्य मुख्यतः निम्न प्रकार के होते हैं।
 - (i) यांत्रिक कार्य (Mechanical work)-यांत्रिक बाह्य बल के विरुद्ध
 - (ii) विद्युत कार्य (Electrical work) विद्युत बल के विरुद्ध
 - (iii) गुरुत्व कार्य (Gravitational work) गुरुत्व बल के विरुद्ध
 - (iv) दाब-आयतन कार्य (Pressure-volume work) बाह्य दाब के विरुद्ध यहाँ केवल दाब-आयतन कार्य पर विचार करेंगे।

कार्य की इकाई (Unit of Work)

CGS इकाई में कार्य = erg (ऊर्जा) SI इकाई में कार्य Joule (जूल) J

कार्य की अन्य इकाइयों में संबंध

$$1J = 10^7 \text{erg} = 1Nm = 1\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ जूल} = 10^7 \text{ अर्ग} = 1 \text{ न्यूटन मीटर} = 1 \text{ कि.ग्राम मीटर}^2 \text{ सेकण्ड}^{-2}$$

ऊष्मा (Heat)

ऊष्मा ऊर्जा का ही एक रूप है। किसी तंत्र की अवस्था परिवर्तन ऊष्मा के अवशोषण या उत्सर्जन द्वारा किया जा सकता है। ऊष्मा के अवशोषण अथवा उत्सर्जन का परिणाम ताप परिवर्तन के रूप में होता है।

- ऊष्मा का प्रवाह हमेशा उच्च ताप से निम्न ताप की ओर होता है।
- ऊष्मा को (q) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।
- ऊष्मा का अवशोषण और उत्सर्जन तंत्र और परिवेश के मध्य होता है।
- यदि परिवेश का ताप तंत्र के ताप से अधिक हो तो तंत्र परिवेश से ऊष्मा ग्रहण (अवशोषित) करता है तथा ऊष्मा का मान धनात्मक (+q) होता है।
- यदि परिवेश का ताप तंत्र के ताप से कम हो तो तंत्र परिवेश को ऊष्मा देता (उत्सर्जन) है। तथा ऊष्मा का मान ऋणात्मक (-q) होता है।
- ऊष्मा का मान तंत्र की अवस्था में परिवर्तन के पथ पर निर्भर करता है। तंत्र की प्रारंभिक और अंतिम अवस्था पर निर्भर नहीं करता अतः ऊष्मा (q) अवस्था फलन नहीं है।

ऊष्मा की इकाई

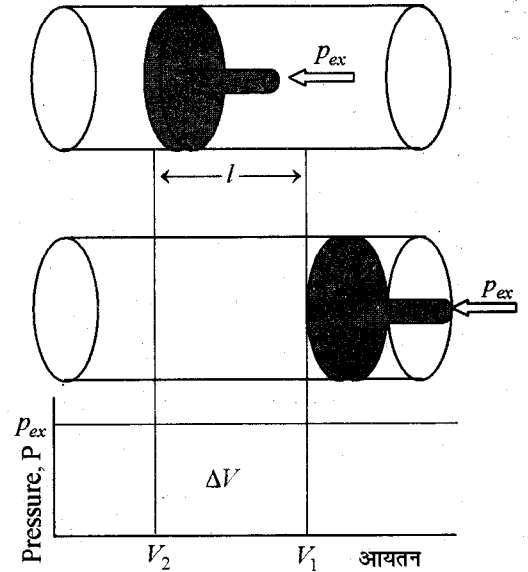
CGS प्रणाली में कैलोरी (Cal.)

SI प्रणाली में जूल (Joule J)

दाब-आयतन कार्य (Pressure Volume Work)

इस प्रकार का कार्य गैसीय निकाय में प्रसार अथवा सम्पीडन के दौरान होता है। इस प्रक्रम में बाह्य दाब के विरुद्ध आयतन परिवर्तन होता है। दाब-आयतन कार्य को समझने के लिए हम एक मोल आदर्श गैस को एक घर्षणरहित पिस्टन युक्त सिलिण्डर में लेते हैं। माना कि गैस का कुल प्रारंभिक आयतन V_1 है और गैस का दाब P है। पिस्टन पर लगने वाला बाह्य दाब (P_{ex}) है।

- प्रारम्भ में गैस का दाब P और बाह्य दाब P_{ex} जब बराबर है तो पिस्टन गति नहीं करता है।
- जब बाह्य दाब P_{ex} गैस के दाब से कुछ अधिक होता है तो पिस्टन अन्दर की ओर गति करता है। जब तक कि आन्तरिक दाब P बाह्य दाब P_{ex} के बराबर हो जाए।
- माना कि इस परिवर्तन में पिस्टन l दूरी तय करता है और गैस का आयतन V_2 हो जाता है। यदि पिस्टन का अनुप्रस्थ क्षेत्रफल A है तो चित्र के अनुसार,
आयतन परिवर्तन $= l \times A = (V_2 - V_1) = \Delta V$



चित्र:6.2 सिलिण्डर में आदर्श गैस पर किया गया संकुचन कार्य

हम जानते हैं कि गैस के सम्पीडन में निकाय पर कुछ कार्य किया जायेगा। यदि किया गया कार्य w हो तो

$$w = \text{बल} \times \text{विस्थापन} \\ = F \times l$$

चूँकि बल = दाब \times क्षेत्रफल

$$F = P_{ex} \times A$$

$$\text{अतः } w = P_{ex} \times l \times A$$

$$\text{चूँकि } l \times A = V_2 - V_1 = -\Delta V$$

$$\text{अतः } w = -P_{ex} (V_2 - V_1) \\ = -P_{ex} \Delta V$$

चिन्ह परिपाटी के अनुसार यदि निकाय पर कार्य किया जाता है तो, कार्य धनात्मक (+ve) होगा। संपीड़न में निकाय पर कार्य किया जा रहा है। अतः कार्य को +ve रखने के लिये ऋणात्मक चिन्ह आवश्यक है क्योंकि संपीड़न में $V_2 - V_1$ भी -ve है। ($V_2 < V_1$) इसी प्रकार यदि निकाय कार्य करता है तो कार्य का चिन्ह (-ve) होता है। उपरोक्त व्यंजक प्रसार कार्य के लिये भी उपयुक्त है। प्रसार कार्य में w का चिन्ह ऋणात्मक होता है। क्योंकि $(V_2 - V_1) = \Delta V = +ve$, $V_2 > V_1$ ।

उपरोक्त विवेचना के बाद यह निष्कर्ष निकलता है कि दाब आयतन कार्य के लिये एक सामान्य व्यंजक निम्नप्रकार लिखा जा सकता है।

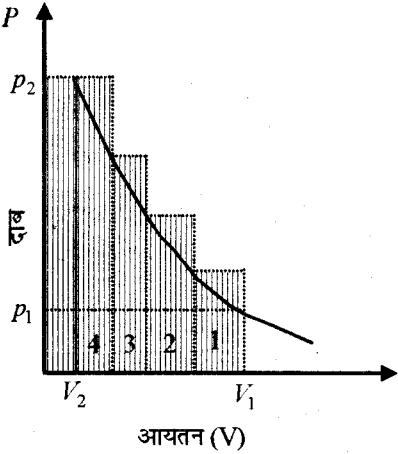
$$w = -P_{ex} \Delta V \quad \dots(6.1)$$

उपरोक्त व्यंजक एक अनुक्रमणीय रूप से किये गये कार्य को दर्शाता है। यदि दाब P_{ex} स्थिर न हो और वह हमेशा गैस के दाब P से अनन्त सूक्ष्म अधिक हो तो आयतन में कमी भी अनन्त सूक्ष्म dV होगी। माना कि सम्पूर्ण संपीड़न 4 पदों में होता है। प्रत्येक पद में बाह्य दाब गैस के दाब से अनन्त सूक्ष्म अधिक है। अर्थात् प्रत्येक पद में $P_{ex} = (P + dP)$ होगा। इस प्रकार गैस का संपीड़न हम उत्क्रमणीय रूप से कर रहे हैं। यदि गैस का प्रसरण हो तो P_{ex} का मान P से अनन्त सूक्ष्म कम होगा।

अर्थात् प्रसरण में $P_{ex} = (P - dP)$

सम्मिलित रूप में $P_{ex} = (P \pm dP)$

उत्क्रमणीय रूप से आदर्श गैस के प्रसरण अथवा संपीड़न में कार्य की गणना— P



चित्र: 6.3 PV वक्र जबकि दाब स्थिर नहीं है संपीड़न निश्चित पदों में होता है। छायांकित भाग किये गये कार्य को दर्शाता है।

उत्क्रमणीयता की अवस्था में संपीड़न कार्य अनन्त सूक्ष्म पदों में होता है और प्रत्येक पद में आयतन परिवर्तन dV है।

प्रत्येक पद में गैस पर किया गया कार्य $-P_{ex} \cdot dV$ होगा। सम्पूर्ण कार्य की गणना करने के लिये प्रत्येक पद के कार्य का आयतन V_1 से V_2 की सीमा में समाकलन करना होगा। अर्थात्

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \cdot dV \quad \dots(6.2)$$

$$\text{या } w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} (P + dP) dV$$

$$\text{या } w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \dots(6.3)$$

$(dP \times dV)$ को नगण्य मान कर छोड़ देते हैं।

n मोल आदर्श गैस के लिये—

$$PV = nRT$$

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

स्थिर ताप पर

$$w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w_{rev} = -2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(6.4)$$

आदर्श गैस के लिये निश्चित ताप पर

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\text{या } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

यदि दाब परिवर्तित होता है तो—

$$w_{rev} = -2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(6.5)$$

मुक्त प्रसरण (Free Expansion)

किसी गैसीय निकाय का निर्वात में प्रसरण ($P_{ex} = 0$) मुक्त प्रसरण कहलाता है। आदर्श गैसीय निकाय के मुक्त प्रसरण में कोई कार्य नहीं होता है चाहे प्रक्रिया उत्क्रमणीय हो या अनुत्क्रमणीय।

6.8

ऊष्मगतिकी का शून्य नियम (Zeroth Law of Thermodynamics)

यदि दो वस्तुएँ तापीय साम्य में हों तो उनमें ऊष्मता की मात्रा (ताप) समान होता है।

- यह नियम ऊष्मता की मात्रा (ताप) मापने का आधार प्रदान करता है।
- यदि दो वस्तुएँ A और B किसी तीसरी वस्तु C के साथ पृथक-पृथक ऊष्मीय साम्य में हों तो A और B भी परस्पर ऊष्मीय साम्य में होगी।

6.9

ऊष्मगतिकी का प्रथम नियम (First Law of Thermodynamics)

ऊष्मगतिकी के प्रथम नियम को ऊर्जा संरक्षण का नियम कहते हैं। इस नियम के अनुसार— ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है, और न ही नष्ट किया जा सकता है। परन्तु इसे एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।

इस नियम को निम्न प्रकार भी परिभाषित कर सकते हैं।

- ब्रह्माण्ड की सम्पूर्ण ऊर्जा नियत रहती है। अर्थात् भौतिक अथवा रासायनिक प्रक्रमों में ऊर्जा संरक्षित रहती है।
- यदि ऊर्जा के किसी रूप की कुछ मात्रा अदृश्य होती है। तो उसकी तुल्य मात्रा ऊर्जा के दूसरे रूप में उत्पन्न हो जाती है।

- (iii) एक ऐसी शाश्वत गति मशीन का निर्माण संभव नहीं है। जिससे बिना ऊर्जा व्यय किये कार्य प्राप्त किया जा सके।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप

जैसा कि पूर्व में बताया जा चुका है कि किसी तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि दो प्रकार से की जा सकती है।

- (i) निकाय को ऊष्मा (q) देकर और
(ii) निकाय पर कार्य (w) करके।

- माना कि एक निकाय की प्रारम्भिक आन्तरिक ऊर्जा U_1 है।
- यदि निकाय ऊष्मा (q) अवशोषित करता है तो उसकी ऊर्जा ($U_1 + q$) हो जाती है।
- अब यदि निकाय पर कार्य (w) किया जाता है, तो उसकी ऊर्जा में फिर वृद्धि होती है, और ऊर्जा का मान ($U_1 + q + w$) हो जाता है।
- माना कि यह ऊर्जा U_2 है।

$$\text{अतः } U_2 = U_1 + q + w$$

$$\text{या } U_2 - U_1 = q + w$$

$$\Delta U = q + w$$

...(6.6)

यह समीकरण प्रथम नियम का गणितीय रूप है।

- (i) यदि निकाय द्वारा प्रसार कार्य किया जाता है। तो-

$$w = -P\Delta V$$

$$\text{अतः } \Delta U = q - P\Delta V$$

$$\text{या } q = \Delta U + P\Delta V$$

...(6.7)

- (ii) यदि निकाय पर किया गया कार्य संपीडन कार्य है तो

$$w = P\Delta V$$

$$\text{अतः } \Delta U = q + P\Delta V$$

$$\text{या } q = \Delta U - P\Delta V$$

- (iii) स्थिर आयतन पर $\Delta V = 0$

$$\text{अतः } q = \Delta U$$

$$\text{या } q_v = \Delta U$$

अर्थात् स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा केवल निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करती है। यहाँ $q_v =$ स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा है।

- (iv) एक विलगित निकाय में ऊर्जा परिवर्तन यदि ऊष्मा या कार्य के रूप में न हो, अर्थात् $w = 0, q = 0$ तो $\Delta U = 0$ है।

अतः एक विलगित निकाय की ऊर्जा अपरिवर्तनीय होती है।

- (v) समतापीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में

$$\Delta U = 0$$

$$\text{अतः } 0 = q + w$$

$$\text{या } q = -w$$

...(6.8)

$$\text{या } q = -w = P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = P_{\text{ex}}\Delta V$$

- (vi) समतापीय उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए

$$q = -w = 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{या } w = -2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

- (vii) रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए-

$$q = 0$$

$$\text{अतः } \Delta U = W_{\text{ad}}$$

उदा.6.1. एक आदर्श गैस के एक मोल को 298 K ताप पर उत्क्रमणीय प्रसार 10 लीटर से 20 लीटर तक किया जाता है। किये गये कार्य की गणना कीजिये

हल: गैस का समतापी उत्क्रमणीय प्रसरण है

$$\text{अतः } w = -2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

दिया हुआ है, - n = 1 मोल R = 8.314 JK⁻¹mol⁻¹

$$V_1 = 10 \text{ लीटर}, V_2 = 20 \text{ लीटर}$$

$$w = -2.303 \times 1 \times 8.314 \times 298 \log \frac{20}{10}$$

$$= -2.303 \times 1 \times 8.314 \times 298 \log 2$$

$$= -2.303 \times 1 \times 8.314 \times 298 \times 0.3010$$

$$= -1717.46 \text{ J}$$

उदा.6.2. 27°C पर 2 मोल आदर्शगैस जिसका दाब 5 वायुमंडल है का समतापी उत्क्रमणीय प्रसार दाब 1 वायुमंडल होने तक किया जाता है। गैस द्वारा किये गये कार्य की गणना कीजिये।

हल: गैसीय निकाय द्वारा किया गया कार्य-

$$w = -2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -2.303 \times 2 \times 8.314 \times 300 \log \frac{5}{1}$$

$$= -2.303 \times 2 \times 8.314 \times 300 \times 0.699$$

$$= -8030.3 \text{ J}$$

उदा.6.3. 5 वायुमंडल दाब पर आदर्श गैस के 2 लीटर को निर्वात में 15 लीटर तक प्रसरित होने दिया जाता है। किये गये कार्य को ज्ञात कीजिये।

हल: प्रसरण में किया गया कार्य (w) = -P (ΔV)

चूँकि प्रसरण निर्वात में हो रहा है अतः P = 0 है

$$w = -0 (15 - 2) = 0.$$

अर्थात् इस प्रसरण में कोई कार्य नहीं होता और नहीं कोई ऊष्मा अवशोषित होती है।

उदा.6.4. 10 वायुमंडल दाब पर किसी आदर्श गैस के 2 लीटर समतापी एवं उत्क्रमणीय रूप से 10 लीटर तक प्रसरित होते हैं। गैस द्वारा किये गये कार्य की गणना कीजिये

हल: समतापी और उत्क्रमणीय रूप से निकाय द्वारा किया कार्य-

$$w = -2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

गैस के मोलो की संख्या ज्ञात करना-

आदर्श गैस समीकरण $PV = nRT$ द्वारा

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10 \text{ वायुमंडल} \times 2 \text{ lit}}{RT}$$

$$= \frac{10 \times 2}{RT}$$

अतः

$$w = -2.303 \times \frac{10 \times 2}{RT} \times RT \log \frac{10}{2}$$

$$= -2.303 \times 10 \times 2 \log 5$$

$$= -2.303 \times 10 \times 2 \times 0.699$$

$$= -32.2 \text{ L atm}$$

$$= -32.2 \times 101.3 \text{ J (1 L atm = 101.3J)}$$

$$= -3261.8 \text{ J}$$

उदा.6.5. 27°C ताप पर 5L के एक गैस सिलिण्डर में 10 मोल N₂ गैस भरी हुई है। रिसाव के कारण गैस वायुमंडल में 1 वायुमंडल दाब तक निकलती है। गैस द्वारा किये गये कार्य की गणना कीजिए। हल-गैस के मोलों की संख्या = 10 मोल

$$V_1 = 5L \quad T = 273 + 27 = 300K$$

गैस के आदर्श गैस के समान कार्य करती है अतः

$$V_2 = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{10 \times 0.0821 \times 300}{1} = 246.3L$$

कार्य अनुक्रमणीय रूप से किया गया है अतः

$$w = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

$$= 1 \times (246.3 - 5) \text{ L atm}$$

$$= -241.3 \text{ L atm}$$

$$= -241.3 \times 101.3 \text{ J}$$

$$= -24443.69 \text{ J}$$

$$= -24.44 \text{ kJ}$$

6.10

एन्थैल्पी (Enthalpy)

जैसा कि पूर्व में बताया गया है स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करती है।

अर्थात् $q_v = \Delta U$

परन्तु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियायें खुले पात्र में होती हैं अर्थात् स्थिर दाब (वायुमण्डलीय दाब) पर होती हैं। इन दशाओं में निकाय पर होने वाले ऊष्मा परिवर्तन स्थिर आयतन की दशाओं से भिन्न होते हैं। अतः स्थिर दाब पर निकाय में होने वाले ऊष्मा परिवर्तन को परिभाषित करने के लिये एक नया ऊष्मागतिक फलन एन्थैल्पी (H) दिया गया है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

या $q = \Delta U + P\Delta V$

$$q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

चूंकि दाब स्थिर है अतः q को q_p लिखा जा सकता है जो कि स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा को प्रदर्शित करता है।

अतः $q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \dots (6.9)$

यहाँ एक नया ऊष्मागतिक फलन एन्थैल्पी (H) परिभाषित किया जाता है जिसके अनुसार-

$$H = U + PV$$

अतः $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \dots (6.10)$

एन्थैल्पी निकाय की अंतर्निहित ऊष्मा (या पूर्ण ऊष्मा) होती है। एन्थैल्पी भी एक अवस्था फलन है अर्थात् पथ स्वतंत्र राशि है। अतः समीकरण 6.8 को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है-

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \dots (6.11)$$

यहाँ यह याद रखना आवश्यक है कि ΔH स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा जबकि ΔU स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा है। समीकरण 6.11 को इस प्रकार भी लिखा जा सकता है-

$$q_p = q_v + P\Delta V \dots (6.12)$$

अतः स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करती है और कुछ कार्य करती है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिये ΔH का मान ऋणात्मक (-ve) होता है जबकि ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिये ΔH का मान धनात्मक (+ve) होता है।

ΔH और ΔU में अन्तर केवल गैसीय अभिक्रियाओं में ही होता है क्योंकि ठोस और द्रवों के आयतन में अभिक्रिया के दौरान कोई आयतन परिवर्तन नहीं होता।

अतः $\Delta V = 0$ ही रहता है।

गैसीय अभिक्रियाओं में PΔV की गणना निम्न प्रकार से की जाती है माना कि स्थिर ताप एवं दाब पर गैसीय अभिकारकों का आयतन V₁ और मोलों की संख्या n₁ है। इन्हीं अवस्थाओं में उत्पादों का आयतन V₂ और मोलों की संख्या n₂ है। यदि अभिक्रिया में गैसों आदर्श व्यवहार दर्शाती हैं तो-

$$PV_1 = n_1RT \dots (i)$$

और $PV_2 = n_2RT \dots (ii)$

(ii) - (i) से

$$PV_2 - PV_1 = n_2RT - n_1RT$$

या $P(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT$

या $P\Delta V = \Delta n_{(g)}RT$

यहाँ Δn_(g) = गैसीय उत्पादों के मोल - गैसीय अभिकारकों के मोल

PΔV का मान समीकरण 6.11 रखने पर

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT \dots 6.13$$

निम्न परिस्थितियों में ΔH और ΔU के मान समान होते हैं (i) जब निकाय के अवयव ठोस या द्रव अवस्था में हों तो ΔV = 0 होगा और ΔH = ΔU

(ii) यदि निकाय गैसीय हो परन्तु उत्पादों और अभिकारक गैसों के आयतन समान हो। इस दशा में भी ΔV = 0 है अतः ΔH = ΔU.

(iii) यदि गैसीय अभिकारकों और उत्पादों के मोलों की संख्या समान हो अर्थात् $\Delta n_{(g)} = 0$ हो तो $\Delta H = \Delta U$

उदा.6.6. अभिक्रिया $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$
के लिये $\Delta H = -1200 \text{ kJ}$ है। इस अभिक्रिया के लिये ΔU का मान ज्ञात कीजिये।

हल: अभिक्रिया में

$$\Delta n_{(g)} = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)}RT$$

$$= -1200 - (-2 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300)$$

$$= -1200 + 4.988$$

$$\Delta U \approx -1195 \text{ kJ}$$

उदा.6.7. एक मोल जल को 1 वायुमंडल दाब और 100°C ताप पर वाष्पन करने में 41 kJ mol⁻¹ ऊष्मा अवशोषित होती है। यदि जल वाष्प को आदर्श गैस माना जाये तो आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन ज्ञात कीजिये।

यदि एक मोल जल को उपरोक्त दाब की परिस्थितियों में बर्फ में परिवर्तन किया जाता है तो आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन की भी गणना कीजिए।

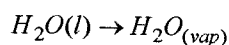
हल:

दिया हुआ है $\Delta H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$

ताप (T) = 273 + 100 = 373 K

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



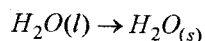
अतः $\Delta n_{(g)} = 1 - 0 = 1$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)}RT$$

$$= 41 - 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 373$$

$$= 37.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

जल को बर्फ में परिवर्तन होने पर



अतः $\Delta n_{(g)} = 0$

अर्थात् $\Delta U = \Delta H$

$$\Delta U = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.11

ऊष्माधारिता (Heat Capacity)

- यदि कोई निकाय ऊष्मा ग्रहण करता है तो यह उसके ताप में वृद्धि के रूप में परिलक्षित होती है।
- ताप में वृद्धि उस निकाय द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा के समानुपाती होती है अर्थात् $q \propto \Delta T$ या $q = C \Delta T$ यहाँ C एक गुणांक है जिसे **ऊष्माधारिता** कहते हैं।
- ऊष्माधारिता (C) का मान निकाय के आकार, संघटन एवं प्रकृति पर निर्भर करता है।

- यदि किसी निकाय की **ऊष्माधारिता (C)** अधिक है तो उसके ताप में वृद्धि (ΔT) कम होगी।
- किसी निकाय के ताप को एक डिग्री सेल्सियस (अथवा एक केल्विन) बढ़ाने के लिये जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है, उस निकाय की ऊष्माधारिता कहलाती है।

अर्थात्
$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad \dots(6.15)$$

6.12

विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat) अथवा विशिष्ट ऊष्माधारिता (Specific Heat Capacity)

इकाई द्रव्यमान के किसी पदार्थ के ताप को एक डिग्री बढ़ाने के लिये आवश्यक ऊष्मा उस पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा या विशिष्ट ऊष्माधारिता कहलाती है। इसे C द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

- **मोलर ऊष्माधारिता**— किसी पदार्थ के एक मोल के ताप को एक डिग्री बढ़ाने के लिये आवश्यक ऊष्मा उस पदार्थ की मोलर ऊष्माधारिता कहलाती है।

$$C_m = \frac{C}{n} \quad \dots(6.16)$$

- यदि किसी पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा (c) हो और m उसका द्रव्यमान हो तो

$$C = c \times m$$

- यदि किसी पदार्थ का मोलर द्रव्यमान M हो तो—

$$C_m = c \times M \quad \dots(6.17)$$

- गैसीय पदार्थों के लिये मोलर ऊष्माधारिता को स्थिर आयतन और स्थिर दाब पर मापा जाता है जिनके मान भिन्न भिन्न होते हैं।

नोट— यहाँ यह ध्यान देना आवश्यक है कि ऊष्माधारिता (C) सम्पूर्ण निकाय की होती है। विशिष्ट ऊष्माधारिता (C) तंत्र के इकाई द्रव्यमान की ऊष्माधारिता है। मोलर ऊष्माधारिता (C_m) तंत्र के एक मोल की ऊष्माधारिता है।

- **स्थिर आयतन पर मोलर ऊष्माधारिता (C_v)**— एक मोल गैस के ताप को स्थिर आयतन पर एक डिग्री बढ़ाने के लिये आवश्यक ऊष्मा उसकी स्थिर आयतन पर मोलर ऊष्माधारिता (C_v) कहलाती है।

$$q_v = C_v \Delta T$$

- चूँकि स्थिर आयतन पर किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि के तुल्य होती है, अर्थात् $q_v = \Delta U$

अतः
$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \dots(6.18)$$

आन्तरिक ऊर्जा में ताप के साथ परिवर्तन की दर = C_v

- स्थिर दाब पर मोलर ऊष्माधारिता C_p — एक मोल गैस के ताप को स्थिर दाब पर एक डिग्री बढ़ाने के लिये आवश्यक ऊष्मा उसकी स्थिर दाब पर मोलर ऊष्माधारिता कहलाती है।

$$q_p = C_p \Delta T$$

परन्तु

$$q_p = \Delta H$$

अतः

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$\text{या } C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \dots(6.19)$$

एन्थैल्पी में ताप के साथ परिवर्तन की दर = C_p

- एक आदर्श गैस के लिये C_p और C_v में सम्बन्ध हमें ज्ञात है कि—

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

एक मोल गैस के लिये $PV = RT$

अतः

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(RT)$$

या

$$\Delta H = \Delta U + R\Delta T$$

परन्तु

$$q_v = \Delta U = C_v \Delta T$$

तथा

$$q_p = \Delta H = C_p \Delta T$$

अतः

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R\Delta T$$

या

$$C_p - C_v = R \quad \dots(6.20)$$

कार्य और ऊष्मा की इकाई और उनके मध्य सम्बन्ध

$$1 \text{ जूल} = 0.239 \text{ कैलोरी}$$

$$1 \text{ कैलोरी} = 4.184 \text{ जूल}$$

$$1 \text{ लीटर वायुमण्डल} = 101.3 \text{ जूल}$$

$$= 24.206 \text{ कैलोरी}$$

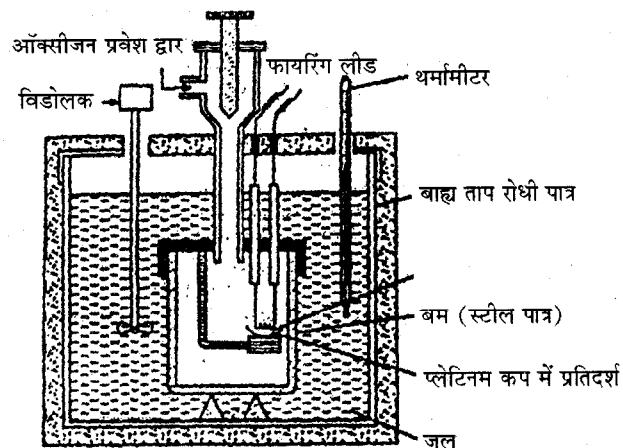
$$= 1.013 \times 10^9 \text{ अर्ग}$$

6.13

ΔU और ΔH का मापन (कैलोरी मिति) [Measurement of ΔU and ΔH (Calorimetry)]

- कैलोरीमीटर एक धातु (सामान्यतया Cu या स्टील) का पात्र होता है। जिसमें अभिक्रियायें (प्रक्रम) कराई जाती हैं।
- कैलोरीमीटर एक द्रव (सामान्यतया जल) के निश्चित आयतन में डूबा रहता है। कैलोरीमीटर में उत्पन्न हुई ऊष्मा द्रव द्वारा ग्रहण की जाती है। जिससे उसके ताप में परिवर्तन होता है। यदि द्रव और कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात हो तो ताप परिवर्तन से प्रक्रम में उत्पन्न ऊष्मा की गणना की जा सकती है।
- ऊष्मा का मापन दो स्थितियों के किया जाता है।
 - (i) स्थिर आयतन पर (q_v) = ΔU और
 - (ii) स्थिर दाब पर (q_p) = ΔH
- (i) ΔU का मापन-स्थिर आयतन पर ऊष्मा परिवर्तन का मापन:
 - इसके लिये हम बम कैलोरीमीटर (Bomb Calorimeter) का उपयोग करते हैं

- इस उपकरण में एक मजबूत पात्र बम होता है। जो स्टेनलैस स्टील का बना होता है और उच्च दाब सहन करने की क्षमता रखता है।
- बम के चारों ओर एक बड़ा पात्र होता है जिसमें पानी भरा रहता है तथा यह ऊष्मारोधी होती है। विलोडक तथा थर्मामीटर इस पात्र में लटके रहते हैं।
- प्लैटिनम के कप में दिये गये यौगिक जिसकी दहन ऊष्मा पहले से ही मालूम है, की ज्ञात मात्रा लेते हैं।
- उच्च दाब पर ऑक्सीजन गैस को तेजी से बम में प्रवाहित करते हैं तथा साथ ही यौगिक में फिलामैण्ट द्वारा विद्युत प्रवाहित करते हैं जिससे यौगिक जल उठता है।
- जल के तापमान में हुई वृद्धि को थर्मामीटर द्वारा नोट कर लेते हैं। इससे उपकरण की ऊष्माधारिता की आसानी से गणना कर ली जाती है।
- दोबारा प्लैटिनम के कप में प्रायोगिक यौगिक जिसकी दहन ऊष्मा ज्ञात करनी है, की ज्ञात मात्रा लेकर उपरोक्त प्रयोग को दोहराते हैं।
- चूंकि अभिक्रिया बन्द पात्र में होती है। अतः जो ऊष्मा निकलती है वही स्थिर आयतन पर दहन ऊष्मा भी होगी और वह आंतरीक ऊर्जा में परिवर्तन के बराबर होगी।



चित्र: 6.4 : बम कैलोरीमीटर

ΔU की गणना

माना कि बम कैलोरी मीटर और जल की स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता C_v है। यदि प्रक्रम में (दहन में) हुआ ताप परिवर्तन ΔT हो तो बम कैलोरीमीटर और जल द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा (q_v) का मान यह होगा—

$$q_v = C_v \cdot \Delta T$$

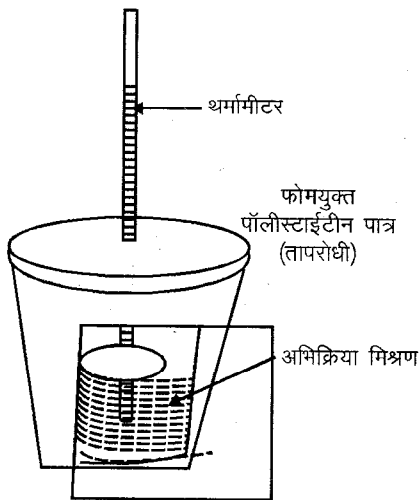
यदि बम कैलोरीमीटर में ली गई पदार्थ की मात्रा m gm हो और पदार्थ का मोलर द्रव्यमान M हो तो

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{m} \text{ kJ mol}^{-1}$$

क्योंकि यह ऊष्मा प्रक्रम द्वारा प्रदान की गई है अतः

$$-\Delta U = C_v \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{m} \text{ kJ mol}^{-1} \quad \dots(6.21)$$

- (ii) ΔH का मापन— स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन का मापन— स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन एक साधारण कैलोरीमीटर द्वारा मापा जा सकता है। स्थिर दाब सामान्यतया वायुमण्डलीय दाब लिया जाता है। अभिक्रिया के परिणाम स्वरूप उत्पन्न हुई ऊष्मा के कारण मिश्रण का ताप बढ़ता है। प्रारम्भिक और अन्तिम ताप द्वारा ताप परिवर्तन ΔT ज्ञात कर लेते हैं। प्रयोग में थर्मस फ्लास्क प्रकार का पात्र होता है जिसमें अभिक्रिया मिश्रण होता है जिसमें एक थर्मामीटर ताप मापन के लिये लगा रहता है।



चित्र 6.5 : स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन ΔH का मापन

यदि अभिकारक और उत्पाद ठोस अथवा द्रव अवस्था में होते हैं तो उनके ΔH के मान ΔU के समान ही होते हैं। गैसीय अभिक्रियाओं में ΔU के मान ज्ञात हों तो ΔH के मान निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात किये जाते हैं।

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT$$

उदा.6.8 बम कैलोरीमीटर में 1.25g ऑक्टेन का ऑक्सीजन के आधिक्य में पूर्ण दहन किया जाता है। कैलोरीमीटर के ताप में 6.73K की वृद्धि प्रेक्षित की गई। यदि कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता 8.93 kJ K^{-1} हो तो विनिमय की गई ऊष्मा और आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन की गणना कीजिए।

हल—कैलोरी मीटर द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा

$$\begin{aligned} q_v &= C_v \Delta T \\ &= 8.93 \text{ kJ K}^{-1} \times 6.73 \text{ K} \\ &= 60.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{C}_8\text{H}_{18}) \text{ ऑक्टेन का मोलर द्रव्यमान} \\ &= 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$-\Delta U = C_v \Delta T \frac{M}{m}$$

$$= 8.93 \times 6.73 \times \frac{114}{1.25}$$

$$-\Delta U = 5481.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{अतः } \Delta U = -5481.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.9. 1 ग्राम शर्करा का 25°C ताप पर बम कैलोरीमीटर में पूर्ण दहन किया जाता है इससे ताप में वृद्धि 1.46° होती है। यदि कैलोरीमीटर और जल की ऊष्माधारिता 2.71 kJ प्रति डिग्री हो तो दहन में हुये आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन की गणना कीजिये।

हल: दिया हुआ है—

$$m = 1 \text{ gm}, M = 342 \text{ gm}$$

$$C_v = 2.71 \text{ kJ प्रति डिग्री}, \Delta T = 1.46 \text{ डिग्री}$$

$$-\Delta U = C_v \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{m}$$

$$= 2.71 \times 1.46 \times \frac{342}{1}$$

$$= 1353.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{अतः } \Delta U = -1353.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.9.10. 2 gm पदार्थ जिसका मोलर द्रव्यमान 24 gm है का बम कैलोरीमीटर में 25°C ताप पूर्ण दहन किया जाता है। दहन के पश्चात ताप में 1 डिग्री की वृद्धि प्रेक्षित की गई है। यदि कैलोरीमीटर और जल की ऊष्माधारिता 20.7 kJ K^{-1} हो तो ΔU की गणना कीजिये।

हल:

$$q_v = -C_v \cdot \Delta T$$

$$2 \text{ gm पदार्थ के लिये } \Delta T = 1^\circ$$

$$\begin{aligned} q_v &= -20.7 \times 1 \\ &= -20.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{पदार्थ का मोलर द्रव्यमान} = 24 \text{ gm है}$$

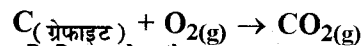
$$\therefore 2 \text{ gm से उत्पन्न ऊष्मा} = -20.7 \text{ kJ}$$

$$\therefore 1 \text{ gm से उत्पन्न ऊष्मा} = -\frac{20.7}{2}$$

$$\therefore 24 \text{ gm से उत्पन्न ऊष्मा} = -\frac{20.7}{2} \times 24$$

$$\text{अतः } \Delta U = -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.11. निम्न समीकरण के अनुसार 1g ग्रेफाइट को ऑक्सीजन की अधिकतर में 1atm दाब तथा 298K ताप पर दहन कराया जाता है।



अभिक्रिया के दौरान ताप 298 K से 299K तक बढ़ता है यदि कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता 20.7 kJ K^{-1} हो तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिये एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा ?

हल— कैलोरीमीटर द्वारा अवशोषित ऊष्मा

$$q = C_v \times \Delta T$$

निकाय द्वारा दी गई ऊष्मा का मान भी q होगा परन्तु चिन्ह ऋणात्मक होगा।

$$\begin{aligned} \text{अतः } q &= -C_v \times \Delta T \\ &= -20.7 \text{ kJ K}^{-1} \times (299 - 298) \text{ K} \\ &= -20.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ऋणात्मक चिन्ह अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी होने को दर्शाता है।

1 मोल ग्रेफाइट के दहन के लिए—

$$\Delta U = -\frac{20.7 \text{ kJ} \times 12.0 \text{ g mol}^{-1}}{1 \text{ g}}$$

$$= -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अभिक्रिया में $\Delta n_{(g)} = 0$ अतः

$$\Delta H = \Delta U$$

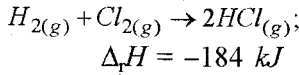
$$\Delta H = -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.14

**अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H$)
(Enthalpy of Reaction)**

निश्चित ताप व दाब पर संतुलित रासायनिक समीकरण द्वारा दर्शाये गये अभिकारकों के मोल, उसी ताप और दाब पर उत्पादों के मोल में पूर्णतया परिवर्तित होने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन अभिक्रिया की एन्थैल्पी ($\Delta_r H$) कहलाती है।

उदाहरण के लिये—



अर्थात् जब एक मोल $H_{2(g)}$ एक मोल $Cl_{2(g)}$ से स्थिर ताप और दाब पर 2 मोल $HCl_{(g)}$ बनाती है तो 184 kJ ऊष्मा मुक्त होती है। अतः अभिक्रिया की एन्थैल्पी $\Delta_r H = -184 \text{ kJ}$ है। अभिक्रिया एन्थैल्पी वास्तव में उत्पादों की एन्थैल्पी और अभिकारकों की एन्थैल्पी का अन्तर है।

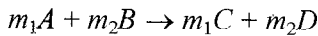
$\Delta_r H =$ उत्पादों की एन्थैल्पी का योग - अभिकारकों की एन्थैल्पी का योग

$$\Delta_r H = \sum aH_{\text{उत्पाद}} - \sum bH_{\text{अभिकारक}}$$

यहाँ a और b उत्पादों और अभिकारकों के स्टाइकियोमीट्री गुणांक हैं। उपरोक्त अभिक्रिया में

$$\Delta_r H = 2H_{HCl} - [H_{H_2} + H_{Cl_2}]$$

माना कि एक सामान्य अभिक्रिया स्थिर दाब पर हो रही है



$\Delta_r H =$ उत्पादों की कुल एन्थैल्पी - अभिकारकों की कुल एन्थैल्पी

$$= (n_1 H_C + n_2 H_D) - (m_1 H_A + m_2 H_B)$$

यहाँ H_A, H_B, H_C तथा H_D क्रमशः A, B, C और D की एन्थैल्पी हैं।

विभिन्न परिस्थितियों में $\Delta_r H$ के लिए निम्न स्थितियाँ संभव हैं।

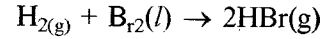
- (i) यदि अभिकारकों और उत्पादों की एन्थैल्पी समान हो तो $\Delta_r H = 0$ इस स्थिति में अभिक्रिया ताप निरपेक्ष कहलाती है।
- (ii) यदि उत्पादों की एन्थैल्पी, अभिकारकों की तुलना में अधिक हो तो $\Delta_r H$ का मान धनात्मक होगा अर्थात् ($\Delta_r H = +ve$) और अभिक्रिया ऊष्माशोषी कहलायेगी।
- (iii) यदि अभिकारकों की एन्थैल्पी, उत्पादों की तुलना में अधिक हो तो $\Delta_r H$ का मान ऋणात्मक होगा अर्थात् ($\Delta_r H = -ve$) और अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होगी।

6.15

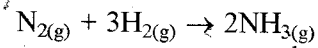
**ऊष्मा रासायनिक समीकरण
(Thermochemical Equation)**

किसी रासायनिक अभिक्रिया की समीकरण जिसमें अभिक्रिया में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन का मान भी दिया हो ऊष्मारसायनिक समीकरण कहलाती है।

उदाहरण के लिये—



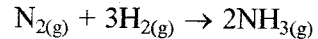
$$\Delta_r H^\circ = -72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहाँ यह ध्यान रखना आवश्यक है कि अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H$) का मान समीकरण द्वारा पदार्थों के मोलों की संख्या के सन्दर्भ में होता है। जबकि मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H^\circ$) की इकाई kJ mol^{-1} होती है।

उदाहरण के लिये—



$$\Delta_r H^\circ = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अर्थात् (NH_3) के एक मोल के निर्माण में उत्सर्जित ऊष्मा - 91.8 kJ है।

यदि उपरोक्त अभिक्रिया की अभिक्रिया एन्थैल्पी ($\Delta_r H$) ज्ञात करना हो तो उसका मान $2\Delta_r H^\circ = 2 \times -91.8 = -183.6 \text{ kJ}$

होगा—

$$2\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$$

6.16

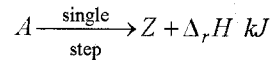
हेस का नियम (Hess's Law)

इस नियम के अनुसार, "यदि किसी अभिक्रिया को एक या अनेक विधियों द्वारा एक पद में सीधे या विभिन्न पदों में कराया जा सकता है तो अभिक्रिया में उत्सर्जित अथवा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा समान रहती है चाहे अभिक्रिया का किसी भी विधि द्वारा कितने ही पदों में सम्पन्न करायी जाये"।

अथवा

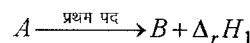
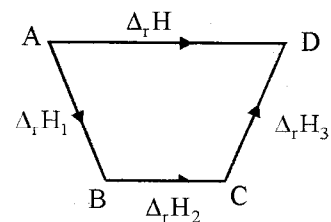
अनेक पदों में होने वाली किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी उन सभी अभिक्रियाओं की समान ताप पर मानक एन्थैल्पी का योग होती है। जिसमें इस सम्पूर्ण अभिक्रिया को विभाजित किया जा सकता है।

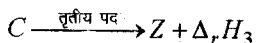
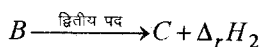
विधि 1: माना निश्चित ताप व दाब पर अभिकारक A को उत्पाद Z में एक पद में सीधे बदलने पर $\Delta_r H$ kJ ऊष्मा उत्सर्जित होती है।



अभिकारक उत्पाद

विधि 2: माना अभिकारक A को उत्पाद Z में निम्नलिखित तीन पदों द्वारा बदलते हैं माना प्रथम, द्वितीय और तृतीय पद में $\Delta_r H_1, \Delta_r H_2$ और $\Delta_r H_3$ kJ ऊष्मा मुक्त होती है।

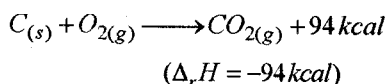




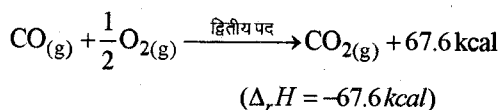
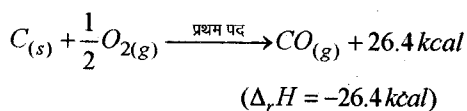
हैस के नियमानुसार $\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$

उदाहरण- कार्बन का दहन दो विधियों द्वारा कराया जा सकता है-

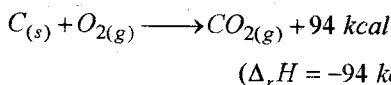
विधि 1: में सीधे एक पद में



विधि 2: इस अभिक्रिया को दो पदों में कराने पर



इस दोनों समीकरणों को जोड़ने पर



इस प्रकार प्रत्येक दशा में 1 मोल कार्बन के पूर्ण दहन पर 94 kcal ऊष्मा उत्सर्जित होती है। यह तथ्य हैस के नियम की पृष्टि करता है।

- हैस के नियम का महत्वपूर्ण निष्कर्ष यह है कि किसी अभिक्रिया में उत्सर्जित या अवशोषित ऊष्मा केवल अभिक्रिया के अभिकारकों और बने अन्तिम उत्पादों पर निर्भर करती है न कि उन पदों पर जिनमें अभिक्रिया सम्पन्न होती है।

हैस के नियम के अनुप्रयोग-

1. यौगिक की सम्भवन एन्थैल्पी की गणना करने में।
2. यौगिकों की दहन एन्थैल्पी की गणना करने में।
3. अपररूपों की संक्रमण एन्थैल्पी (Enthalpy of transition) की गणना करने में।
4. अभिक्रिया एन्थैल्पी की गणना करने में।
5. बन्ध ऊर्जाओं व अनुनाद ऊर्जा की गणना करने में।

6.17

मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी (Standard Reaction Enthalpy)

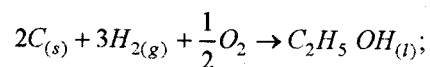
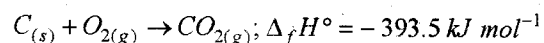
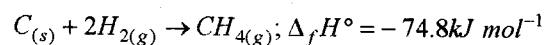
यदि अभिक्रिया एन्थैल्पी का अध्ययन मानक ताप 25°C (298.15K) तथा मानक दाब 1 वायुमंडल पर किया जाता है तो उसका मान **मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी** कहलाता है। मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी को $\Delta_r H^\circ$ द्वारा व्यक्त करते हैं।

6.17.1. विभिन्न अभिक्रिया एन्थैल्पी परिवर्तन (Enthalpy Changes in Different Types of Reactions)

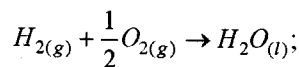
(i) संभवन एन्थैल्पी (Enthalpy of Formation)

किसी यौगिक के एक मोल को उसके अवयवी तत्वों, जो अपने

सबसे स्थायी रूपों में लिये गये हो से विरचित करने पर होने वाले मानक एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक विरचन एन्थैल्पी या मान संभवन एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक विरचन एन्थैल्पी या मानक संभवन एन्थैल्पी ($\Delta_f H^\circ$) कहते हैं।



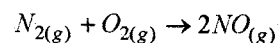
$$\Delta_f H^\circ = -277.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\circ = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यहाँ यह ध्यान रखना आवश्यक है कि मानक विरचन एन्थैल्पी ($\Delta_f H^\circ$) मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी की ही एक विशेष स्थिति है। जिसमें एक मोल यौगिक अपने तत्वों से बनता है।

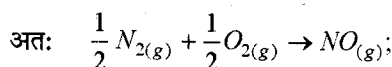
अभिक्रिया की एन्थैल्पी और मानक विरचन एन्थैल्पी में अन्तर समझने के लिये एक उदाहरण लेते हैं-



$$\Delta_r H^\circ = +180 \text{ kJ}$$

इस अभिक्रिया की एन्थैल्पी $+180\text{kJ}$ है अर्थात् 2 मोल NO बनने से अवशोषित होने वाली 180kJ ऊष्मा है।

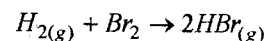
एक मोल NO बनने में अवशोषित ऊष्मा NO के विरचन की एन्थैल्पी होगी



$$\Delta_f H^\circ = +\frac{180}{2} = +90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

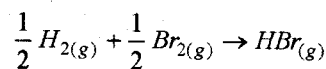
$$\text{अर्थात्} \quad \Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ$$

इसी प्रकार अभिक्रिया



$$\Delta_r H^\circ = -72.8 \text{ kJ}$$

समीकरण समस्त गुणांकों को 2 से भाग देने पर



$$\Delta_f H^\circ = -\frac{72.8}{2} = -36.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

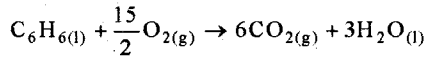
(ii) दहन एन्थैल्पी (Enthalpy of Combustion)

एक मोल पदार्थ के पूर्ण रूप से ऑक्सीकृत होने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन पदार्थ की दहन एन्थैल्पी कहलाती है। दहन एन्थैल्पी को $\Delta_c H$ से प्रदर्शित करते हैं।

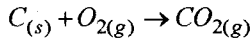
दहन में हमेशा ऊष्मा उत्पन्न होती है। अर्थात् $\Delta_c H$ का चिन्ह $-ve$ होता है।

जब सभी अभिकारक और उत्पाद एक निश्चित ताप पर अपनी मानक अवस्था में हों तो हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन मानक दहन एन्थैल्पी $\Delta_c H^\circ$ कहलाता है।

उदाहरण के लिये—

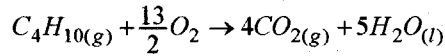


$$\Delta_c H^\circ = -3268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

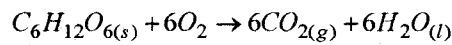


$$\Delta_c H^\circ = -395.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

LPG गैस मुख्यतः ब्यूटेन (C_4H_{10}) होती है। ब्यूटेन के एक मोल दहन से 2658 kJ ऊष्मा मुक्त होती है।



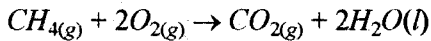
$$\Delta_c H^\circ = -2658 \text{ kJ mol}^{-1}$$



ग्लूकोज

$$\Delta_c H^\circ = -2802 \text{ kJ mol}^{-1}$$

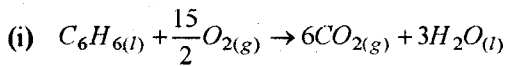
इसी प्रकार



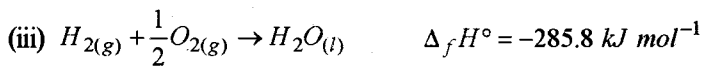
$$\Delta_c H^\circ = -890.35 \text{ kJ}$$

उदा.6.12. 1 मोल बैन्जीन का 298 K और 1 वायुमण्डल दाब पर दहन करने पर 3260 kJ ऊष्मा मुक्त होती है। यदि $CO_{2(g)}$ तथा $H_2O_{(l)}$ की मानक संभवन एन्थैल्पी क्रमशः $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $-285.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ हों तो C_6H_6 की मानक संभवन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिये।

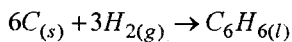
हल: दिया हुआ है—



$$\Delta_c H^\circ = -3260 \text{ kJ mol}^{-1}$$

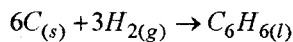


ज्ञात करना है—



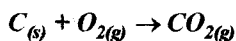
$$\Delta_f H^\circ = ?$$

समीकरण (ii) को 6 से, समीकरण (iii) को तीन से गुणा करके जोड़ें और जोड़ में से समीकरण (i) घटाने पर—



$$\Delta_f H^\circ = 6(-393.5) + 3(-285.5) - (-3260) \\ = 42.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.13. 1 ग्राम ग्रेफाइट को ऑक्सीजन की अधिकता में 298K ताप और 1 वायुमंडल दाब पर दहन कराया जाता है।



अभिक्रिया के पश्चात् ताप 298K से बढ़कर 299K हो जाता है। यदि बम कैलोरी मीटर की ऊष्माधारिता 20.7 kJ K^{-1} हो

तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिए 298K पर एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा ?

हल— कैलोरी मीटर द्वारा अवशोषित ऊष्मा, दहन में उत्सर्जित ऊष्मा के बराबर होती है।

$$\text{अतः} \quad q = -C_v \Delta T \\ = -20.7 \times (299 - 298) \\ = -20.7 \text{ kJ}$$

अर्थात् 1g ग्रेफाइट के दहन से मुक्त हुई ऊष्मा = -20.7 kJ

अतः 1 मोल ग्रेफाइट के दहन से मुक्त हुई ऊष्मा

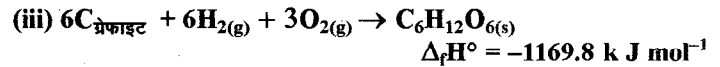
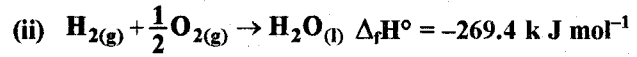
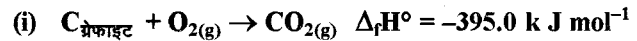
$$\Delta U = \frac{12g \text{ mol}^{-1} \times -20.7 \text{ kJ}}{1g}$$

$$\Delta U = -248.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

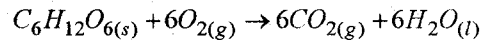
यहाँ $\Delta n_{(g)} = 0$ है

$$\text{अतः} \quad \Delta H = \Delta U = -248.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.14. ग्लूकोज के दहन की एन्थैल्पी नीचे दिये गये आंकड़ों से ज्ञात कीजिये—

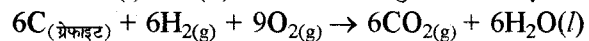


हल: ग्लूकोज के दहन की अभिक्रिया है—



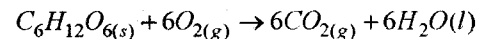
$$\Delta_c H^\circ = ?$$

दी हुई अभिक्रियाओं से उपरोक्त समीकरण प्राप्त करने के लिये सर्वप्रथम समीकरण (i) और (ii) प्रत्येक को 6 से गुणा करके जोड़ते हैं।



$$\Delta_f H^\circ = (6 \times -395.0) + (6 \times -269.4) \\ = (-2370 - 1616.4) \text{ kJ} \\ = -3986.4 \text{ kJ}$$

समीकरण (iii) को उलटकर समीकरण (iv) में जोड़ने पर

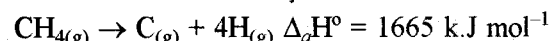


$$\Delta_c H^\circ = (-3986.4 + 1169.8) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -2816.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

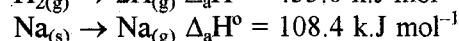
(iii) कणन एन्थैल्पी (Enthalpy of Atomisation)

गैसीय अवस्था में किसी एक मोल पदार्थ में उपस्थित आबन्धों को पूर्णतया तोड़ कर परमाणुओं में बदलने में होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन कणन एन्थैल्पी या मानक कणन एन्थैल्पी कहलाता है। इसे $\Delta_a H^\circ$ द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

उदाहरण के लिये एक मोल मैथेन गैस को $C_{(g)} + 4H_{(g)}$ में परिवर्तन करने के लिये 1665 kJ एन्थैल्पी की आवश्यकता होती है।



अन्य उदाहरण में—



इस उदाहरण में कणन और उर्ध्वपातन एन्थैल्पी समान है।

(iv) बंध वियोजन एन्थैल्पी (Bond Dissociation Enthalpy)

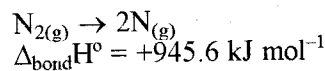
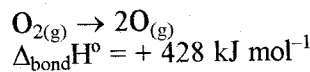
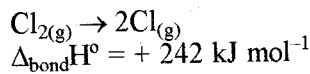
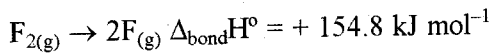
रासायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारक अणुओं के बन्ध टूटते हैं और उत्पाद अणुओं में बंध बनते हैं। बंधों के टूटने में ऊर्जा अवशोषित होती है। और बंध बनने में ऊर्जा मुक्त होती है। बंधों के टूटने और बनने में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन के लिये दो पद प्रयुक्त होते हैं।

(a) बंध वियोजन ऊर्जा या बंध वियोजन एन्थैल्पी

(b) औसत बंध ऊर्जा या औसत बन्ध एन्थैल्पी

(ii) बंध वियोजन ऊर्जा (एन्थैल्पी)- द्विपरमाणुक अणुओं के एक मोल में उपस्थित सभी बंधों को तोड़ने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन बंध वियोजन एन्थैल्पी या बंध वियोजन ऊर्जा कहलाती है।

उदाहरण के लिये-



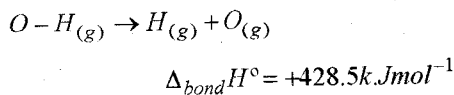
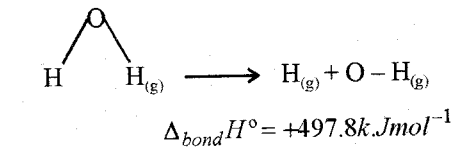
अर्थात् $N_{2(g)}$ के एक मोल में उपस्थित बंधों को तोड़ने के लिये 945.6 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

(b) औसत बंध ऊर्जा या औसत बंध एन्थैल्पी

बहुपरमाणुक अणु में सभी समान बंधों की ऊर्जा समान नहीं होती है। क्योंकि बंध ऊर्जा उस बंध की स्थिति पर भी निर्भर करती है।

ऐसी अवस्था में बंध वियोजन ऊर्जा का औसत लिया जाता है।

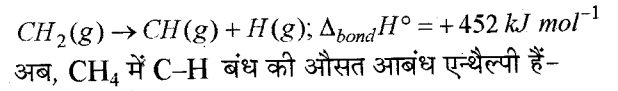
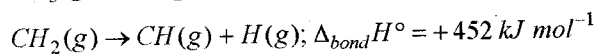
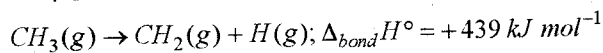
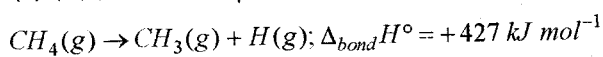
उदाहरण के लिये- जल (H_2O) में दो O-H बन्ध हैं। इन दो O-H बंधों की बंध वियोजन ऊर्जाएँ



दोनों O-H बंधों की बंध एन्थैल्पी निम्न-भिन्न है। अतः इनकी औसत बंध एन्थैल्पी

$$\begin{aligned} &= \frac{497.8 + 428.5}{2} \\ &= 463.15 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

इसी प्रकार मेथेन में चारों C-H बंध समान हैं किन्तु प्रत्येक C-H बंध के वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा भिन्न-भिन्न हैं-



$$CH_4 = \frac{1}{4}(\Delta H^\circ) = \frac{1}{4}(1665 \text{ kJ mol}^{-1}); = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

मेथेन में C-H बंध की औसत आबंध एन्थैल्पी 416 kJ mol⁻¹ C-H बंध का औसत आबंध एन्थैल्पी मान विभिन्न यौगिकों में CH_3CH_2Cl , CH_3NO_2 आदि में थोड़ा भिन्न होता है। आबंध एन्थैल्पी (Bond Enthalpy) किसी अभिक्रिया में रासायनिक आबंधों के टूटने व बनने में होने वाला ऊर्जा परिवर्तन होता है।

बंध एन्थैल्पी द्वारा अभिक्रिया एन्थैल्पी की गणना

यदि हमें विभिन्न बंधों की एन्थैल्पी ज्ञात हो तो गैसीय अवस्था में किसी भी अभिक्रिया की एन्थैल्पी ज्ञात की जा सकती है। किसी अभिक्रिया की एन्थैल्पी का मान ज्ञात करने के लिये अभिकारकों में उपस्थित बंधों की एन्थैल्पी में से उत्पादों में उपस्थित बंधों की एन्थैल्पी को घटाया जाता है।

$\Delta_r H^\circ = \Sigma$ अभिकारकों की बंध एन्थैल्पी - Σ उत्पादों की बंध एन्थैल्पी

यहाँ यह ध्यान रखना आवश्यक है। कि उपरोक्त सम्बन्ध तब ही लागू होता है। जबकि अभिक्रिया अभिकारक और उत्पाद गैसीय अवस्था में हो।

निम्न सारणी में कुछ प्रमुख बंधों की बंध एन्थैल्पी के मान दिये हैं।

बंध	बंध एन्थैल्पी kJ mol ⁻¹	बंध	बंध एन्थैल्पी kJ mol ⁻¹
H-H	435.1	H-F	546.8
F-F	154.8	H-Cl	430.9
Cl-Cl	242.7	H-Br	368.2
I-I	150.0	H-I	297.9
O-O	138.1	C-C (हीरा)	355.6
O=O	492.7	C-H	416.2
N-N	159.0	C-O	351.4
N=N	418.4	C=O	711.3
N≡N	945.6	C-F	439.3
C-C	347.3	C-Cl	330.5
C=C	615.0	C-Br	276.1
C≡C	811.7	C-S	259.4
C-N	292.9	C=S	477.0
C=N	615.0	N-H	389.1
C≡N	878.6	O-H	464.4

उदा.6.15. अमोनिया में N-H बंध की औसत बंध एन्थैल्पी निम्नलिखित आकड़ों की सहायता से ज्ञात कीजिये।

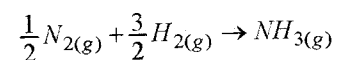
$$\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{bond}}H^\circ(N_2) = 941.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{bond}}H^\circ(H_2)$$

$$= 436.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हल: अमोनिया के संभवन के लिये अभिक्रिया है-



$$\Delta_f H^\circ = -46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{अतः } \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}_2) + \frac{3}{2} \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{H}-\text{H}) - 3 \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}-\text{H})$$

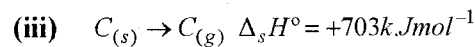
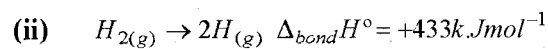
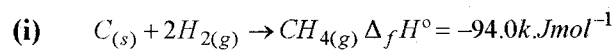
$$\text{या } -46.0 = \frac{1}{2}(941.3) + \frac{3}{2}(436.0) - 3\Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}-\text{H})$$

$$\text{or } 3\Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}-\text{H}) = 470.65 + 654 + 46.0 = 1170.65$$

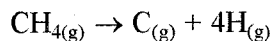
$$\text{Thus } \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}-\text{H}) = \frac{1170.65}{3}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N}-\text{H}) \\ = 390.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

उदा.6.16. C - H बंध की एन्थैल्पी कि गणना कीजिये दिया गया है-



हल: ज्ञात करना है-



$$\Delta_a H^\circ = ?$$

समीकरण (ii) को 2 से गुणा करके समीकरण (iii) में जोड़िये और योग में से समीकरण (i) घटाइये।

$$\begin{aligned} \Delta_a H^\circ &= [2(433.0) + 703.0] - [-94.0] \\ &= 1663 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

अतः मेथेन की परमाणु करण एन्थैल्पी का मान 1663 kJ mol⁻¹ है।

अर्थात् मेथेन में उपस्थित चार C - H बंध तोड़ने के लिये आवश्यक ऊष्मा 1663 kJ है।

अतः औसत C - H बंध एन्थैल्पी

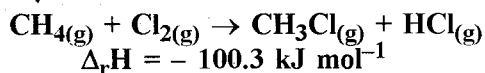
$$\begin{aligned} &= \frac{1663}{4} \\ &= 415.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

उदा.6.17. अभिक्रिया $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$ की अभिक्रिया एन्थैल्पी ज्ञात कीजिये। H - H, Cl - Cl और H - Cl के बंध एन्थैल्पी क्रमशः 433, 244, 431 kJ mol⁻¹ दी हुई है।

हल: $\Delta_r H^\circ = \Sigma$ अभिकारकों की बंध एन्थैल्पी - Σ उत्पादों की बंध एन्थैल्पी

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{H}_2) + \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{Cl}_2) - 2 \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{HCl}) \\ &= 433 + 244 - 2 \times 431 \\ &= 677 - 862 \\ &= -185 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

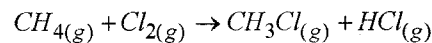
उदा.6.18. नीचे दिये गये आँकड़ों से Cl-Cl की बन्ध एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए।



$$\Delta_r H = -100.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

C - H, C-Cl, H-Cl बन्धों की आबन्ध ऊर्जा क्रमशः 413, 326 तथा 431 kJ mol⁻¹ है।

हल-दी हुई समीकरण-



के अनुसार अभिक्रिया में एक C - H और एक Cl - Cl बंध टूटते हैं जबकि एक C-Cl और एक H-Cl बन्ध बनते हैं।

$$\text{अतः } \Delta_r H = [\Delta_{\text{bond}} H(\text{C}-\text{H}) + \Delta_{\text{bond}} H(\text{Cl}-\text{Cl})] - [\Delta_{\text{bond}} H(\text{C}-\text{Cl}) + \Delta_{\text{bond}} H(\text{H}-\text{Cl})]$$

$$\text{या } -100.3 = [413 + \Delta_{\text{bond}} H(\text{Cl}-\text{Cl})] - [326 + 431]$$

$$\begin{aligned} -100.3 &= \Delta_{\text{bond}} H(\text{Cl}-\text{Cl}) - 344 \\ \Delta_{\text{bond}} H(\text{Cl}-\text{Cl}) &= -100.3 + 344 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 243.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

उदा.6.19 अभिक्रिया $HCN_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3NH_{2(g)}$ की $\Delta_r H^\circ$ का मान -150 kJ है। C ≡ N की बन्ध एन्थैल्पी की गणना कीजिए। C-H, H-H, N-H तथा C - N बंधों की मानक बन्ध एन्थैल्पी क्रमशः 414, 435, 369 और 293 kJ mol⁻¹ हैं।

हल-अभिक्रिया $HCN_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3NH_{2(g)}$ में एक C-H, एक C ≡ N और दो H - H बंध टूटते हैं तथा तीन C - H, एक C - N और दो N-H बंध बनते हैं।

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= [\Delta_{\text{bond}} H(\text{C}-\text{H}) + \Delta_{\text{bond}} H(\text{C} \equiv \text{N}) + 2\Delta_{\text{bond}} H(\text{H}-\text{H})] \\ &\quad - [3\Delta_{\text{bond}} H(\text{C}-\text{H}) + \Delta_{\text{bond}} H(\text{C}-\text{N}) + 2\Delta_{\text{bond}} H(\text{N}-\text{H})] \end{aligned}$$

$$-150 = [414 + \Delta_{\text{bond}} (\text{C} \equiv \text{N}) + 2 \times 435] - [3 \times 414 + 293 + 2 \times 369]$$

$$-150 = 1284 + \Delta_{\text{bond}} H(\text{C} \equiv \text{N}) - 2273$$

$$\Delta_{\text{bond}} H(\text{C} \equiv \text{N}) = 839 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.20. निम्नलिखित आँकड़ों की सहायता से N₂O की अनुनादी ऊर्जा ज्ञात कीजिए-

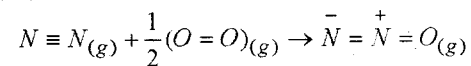
$$\Delta_f H^\circ \text{ N}_2\text{O} = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

N ≡ N, N = N, O = O, N = O की बंध एन्थैल्पी क्रमशः 946, 418, 498 तथा 607 kJ mol⁻¹ हैं।

हल-अनुनादी ऊर्जा = परिकलित $\Delta_f H^\circ$ - प्रेक्षित $\Delta_f H^\circ$

प्रेक्षित $\Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{O}) = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ दिया है।

आँकड़ों से परिकलित $\Delta_f H^\circ$ ज्ञात करना अभिक्रिया



इस अभिक्रिया में एक (N ≡ N) तथा ½ (O = O) बंध टूटते हैं और एक N = N तथा एक N = O बंध बनते हैं।

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{O}) &= [\Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N} \equiv \text{N}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{O}=\text{O})] \\ &\quad - [\Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N} = \text{N}) + \Delta_{\text{bond}} H^\circ (\text{N} = \text{O})] \end{aligned}$$

$$= [946 + \frac{1}{2} \times 498] - [418 + 607]$$

$$\text{परिकलित मान} = 170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

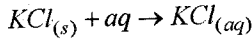
$$\text{अनुनादी ऊर्जा} = (170.0 - 82) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 88 \text{ kJ mol}$$

(v) विलायकन एन्थैल्पी (Enthalpy of Solution)

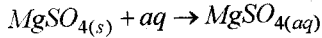
किसी विलेय के एक मोल को विलायक की बहुत अधिक मात्रा में घोलने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन उस विलेय की विलयन एन्थैल्पी ($\Delta_{\text{sol}} H^\circ$) कहलाती है।

उदाहरण के लिये-



$$\Delta_{sol}H^\circ = +18.48 \text{ k J mol}^{-1}$$

अर्थात् 1 मोल ठोस KCl को जल के आधिक्य में घोलने पर 18.48 kJ ऊष्मा अवशोषित होती है। इसी प्रकार

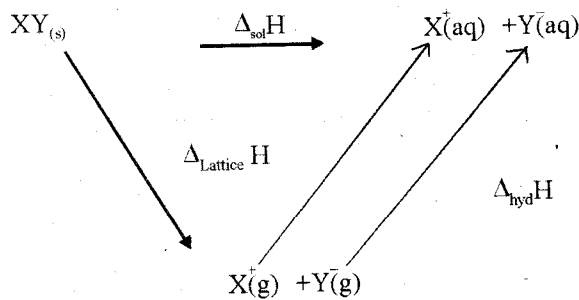


$$\Delta_{sol}H^\circ = -85.26 \text{ k J mol}^{-1}$$

जल अथवा विलायक के आधिक्य का अर्थ है कि विलयन को और अधिक तनु करने पर उसमें कोई ऊष्मा परिवर्तन न हो।

जब किसी आयनिक यौगिक को जल में घोला जाता है तो उसका आयनन हो जाता है। आयनन के लिये आवश्यक एन्थैल्पी जालक एन्थैल्पी ($\Delta_{lattice}H$) होती है। आयनन द्वारा प्राप्त आयनों का अब जलयोजन (hydration) होता है। जलयोजन की एन्थैल्पी को $\Delta_{hyd}H$ द्वारा प्रदर्शित करते हैं। अतः आयनिक यौगिक के घुलने में इन दोनों एन्थैल्पी का योगदान होता है।

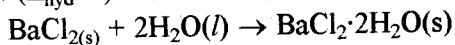
अतः $\Delta_{sol}H = \Delta_{lattice}H + \Delta_{hyd}H$
 $\Delta_{sol}H$ का मान धनात्मक अथवा ऋणात्मक दोनों हो सकते हैं।



अधिकांश आयनिक यौगिकों के लिये $\Delta_{sol}H$ का मान धनात्मक होता है। इसलिए अधिकांश यौगिकों की जल में विलेयता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है। यदि जालक एन्थैल्पी ($\Delta_{lattice}H$) का मान बहुत अधिक है तो वह पदार्थ विलेय नहीं होगा। इसीलिए अनेक धातु फ्लोराइड उनके क्लोराइड की अपेक्षा कम विलेय होते हैं।

जलयोजन एन्थैल्पी (Enthalpy of Hydration)

किसी अनार्द (dehydrated) पदार्थ के एक मोल को पूर्ण रूप से जलयोजित करने में मुक्त हुई ऊष्मा उस पदार्थ की जलयोजन एन्थैल्पी ($\Delta_{hyd}H^\circ$) कहलाती है।

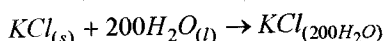


$$\Delta_{hyd}H^\circ = 29.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

समाकलित विलयन एन्थैल्पी (Integrated Solution Enthalpy)

एक मोल विलेय को किसी विलायक की निश्चित मात्रा में घोलने अर्थात् एक विशिष्ट सांद्रता का विलयन बनाने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन समाकलित विलयन एन्थैल्पी कहलाती है।

उदाहरण के लिए-

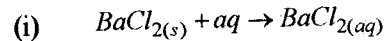


$$\Delta_{sol}H = +18.58 \text{ kJ}$$

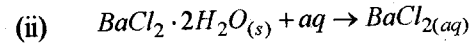
अर्थात् एक मोल ठोस KCl को 200 मोल जल में घोलने पर 18.58 kJ ऊष्मा अवशोषित होती है।

उदा.6.21. $BaCl_{2(s)}$ की जलयोजन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिये। $BaCl_{2(s)}$ और $BaCl_{2 \cdot 2H_2O}$ की विलयन एन्थैल्पी क्रमशः -20.6 और $+8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

हल: दिया हुआ है-

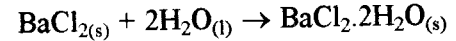


$$\Delta_{sol}H^\circ = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{sol}H^\circ = +8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

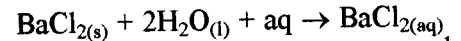
ज्ञात करना है-



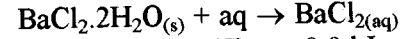
$$\Delta_{hyd}H^\circ = ?$$

समीकरण (i) को निम्न प्रकार से लिख कर

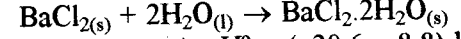
समीकरण (ii) घटाने पर



$$\Delta_{sol}H^\circ = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{sol}H^\circ = +8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



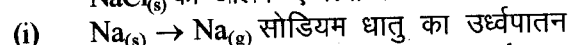
$$\Delta_{hyd}H^\circ = (-20.6 - 8.8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -29.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

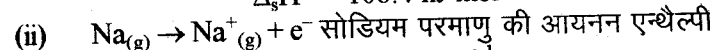
(vi) जालक एन्थैल्पी (Lattice Enthalpy)

जब एक मोल आयनिक यौगिक गैसीय अवस्था में अपने आयनों में वियोजित होता है तो एन्थैल्पी में हुआ परिवर्तन उस आयनिक यौगिक की जालक एन्थैल्पी ($\Delta_{lattice}H$) कहलाती है। जालक एन्थैल्पी या जालक ऊर्जा का मान परोक्ष रूप से ज्ञात किया जाता है। जिस परोक्ष विधि से जालक एन्थैल्पी का मान ज्ञात किया जाता है उसे **बॉर्न हेबर चक्र (Born Haber cycle)** कहते हैं, जो कि हैस के नियम पर आधारित है। $NaCl_{(s)}$ का निर्माण दो विधियों द्वारा किया जाता है। एक तो सीधे $Na_{(s)}$ को Cl_2 के वातावरण में जला कर और दूसरे में $Na_{(s)}$ को $Na_{(g)}$ फिर $Na^+_{(g)}$ में परिवर्तित किया जाता है और इसी प्रकार $Cl_{2(g)}$ को $Cl_{(g)}$ परमाणु और फिर $Cl^-_{(g)}$ में परिवर्तित करते हैं। $Na^+_{(g)}$ और $Cl^-_{(g)}$ के द्वारा $NaCl_{(s)}$ प्राप्त किया जाता है। एक व्यवस्थित एन्थैल्पी आरेख नीचे दर्शाया गया है।

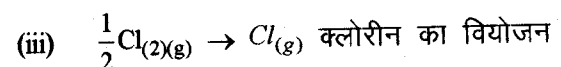
$NaCl_{(s)}$ की जालक एन्थैल्पी की गणना निम्न पदों में करते हैं-



$$\Delta_s H^\circ = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



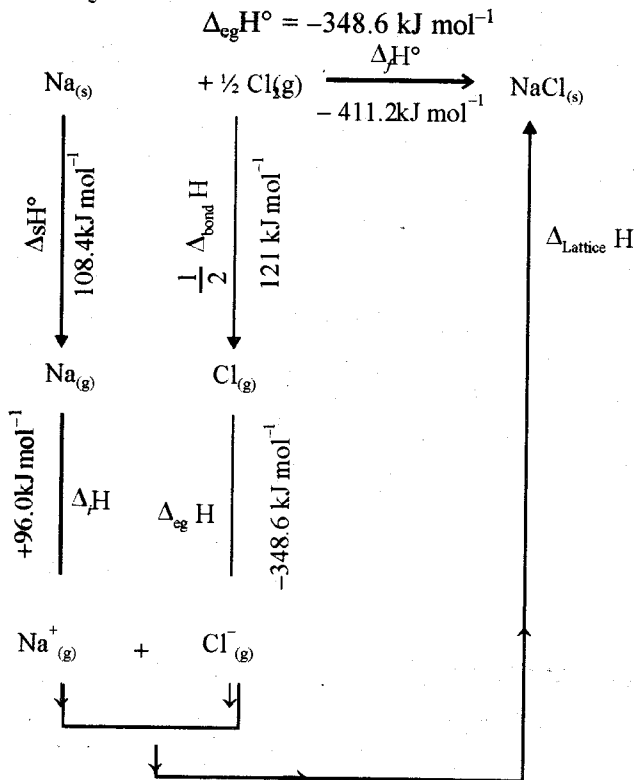
$$\Delta_i H^\circ = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$



इसका मान बंध वियोजन ऊर्जा का आधा होता है क्योंकि बंध वियोजन ऊर्जा एक मोल के लिये होती है।

$$\frac{1}{2} \Delta_{\text{bond}} H^\circ = 121 \text{ kJ}$$

- (iv) $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}_{(g)}^-$ क्लोरीन परमाणु इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके क्लोराइड आयन बनाते है यह इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी (Electron Gain Enthalpy) $[\Delta_{\text{eg}} H^\circ]$ है।

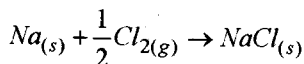


चित्र 6.7 : NaCl का बॉर्न हेबर चक्र

- (v) $\text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^- \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$
 इस प्रक्रम में उत्सर्जित ऊर्जा, जालक ऊर्जा या Lattice enthalpy होती है।

$$\Delta_{\text{lattice}} H^\circ = ?$$

- (vi) NaCl को एक पद में भी बनाया जा सकता है



$$\Delta_f H^\circ = -411.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इस पूरे चक्र में एन्थैल्पी परिवर्तन शून्य होता है।

$$\text{अर्थात् } -411.2 = 108.4 + 496 + 121 + (-348.6) + \Delta_{\text{Lattice}} H^\circ$$

$$\text{अतः } \Delta_{\text{Lattice}} H^\circ = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$$

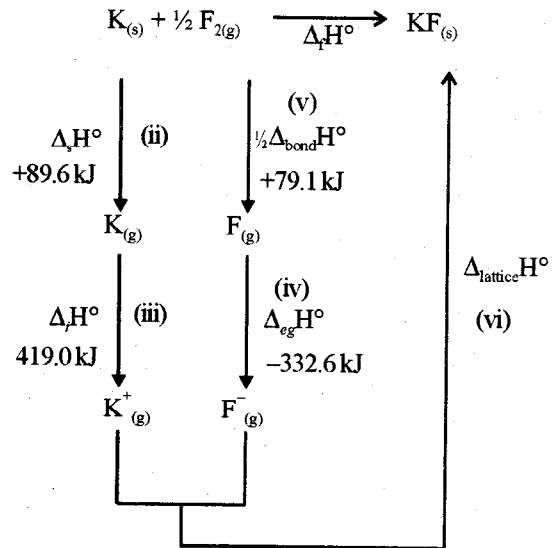
इसी प्रकार

KF के निर्माण के लिये बॉर्न हेबर चक्र

$\text{KF}_{(s)}$ की जालक एन्थैल्पी की गणना निम्न पदों में की जाती है-

- (i) $\text{K}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{KF}_{(s)}$

$\Delta_f H^\circ = -562.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
 K और F_2 का प्रत्यक्ष संयोग



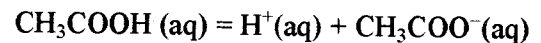
चित्र 6.8 : KF के लिये बॉर्न हेबर चक्र

$\text{KF}_{(s)}$ के प्रत्यक्ष (i) और अप्रत्यक्ष (ii+ iii+ iv + v + vi) निर्माण में एन्थैल्पी परिवर्तन की तुलना करने पर
 $+ 89.6 + 419.0 + 79.1 - 332.6 + \Delta_{\text{lattice}} H = -562.6$
 $\Delta_{\text{lattice}} = - 817.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

- (vii) **आयनन एन्थैल्पी (Enthalpy of Ionisation)**

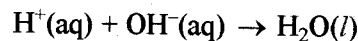
विलयन में किसी दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के एक मोल का अपने आयनों में पूर्णरूप से आयनन होने पर एन्थैल्पी परिवर्तन को आयनन एन्थैल्पी कहते हैं। दुर्बल अम्ल CH_3COOH की प्रबल क्षार NaOH से उदासीनीकरण ऊष्मा दो पदों में सम्पन्न होती है।

1. आयनन



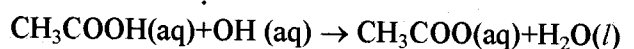
$$\Delta H = x \text{ kJ}$$

2. उदासीनीकरण



$$\Delta H = -57.32 \text{ kJ}$$

दोनों अभिक्रिया जोड़ने पर



$$\Delta H = x - 57.32 \text{ kJ}$$

अतः एसिटिक अम्ल की आयनन ऊष्मा होगी-

$$-55.23 \text{ kJ} = (x - 57.32) \text{ kJ}$$

$$x = +2.09 \text{ kJ}$$

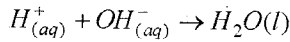
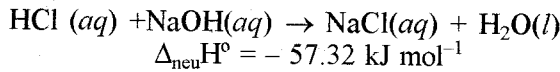
इसी प्रकार दुर्बल क्षार व प्रबल अम्ल अभिक्रिया के उदासीनीकरण में 57.33 kJ ऊष्मा के स्थान पर केवल 51.46 kJ ऊष्मा ही उत्पन्न होती है। इसमें 5.86 kJ ऊष्मा का अन्तर NH_4OH दुर्बल क्षार के आयनन में प्रयुक्त हो जाता है। अतः NH_3OH की आयनन ऊष्मा 5.86 kJ होती है।

(viii) उदासीनीकरण एन्थैल्पी (Enthalpy of Neutralisation)

जब किसी अम्ल के एक ग्राम-तुल्यांक को किसी क्षार के एक ग्राम-तुल्यांक से तनु विलयन में उदासीन किया जाता है। तो उत्सर्जित ऊष्मा की मात्रा को **उदासीनीकरण की ऊष्मा** कहते हैं।

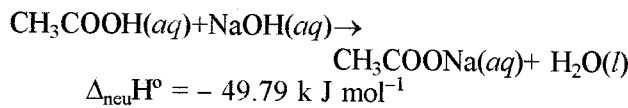
- प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार के मध्य उदासीनीकरण की एन्थैल्पी सदैव नियत रहती है अर्थात् -13.7 kcal या -57.32 kJ होती है। परन्तु दुर्बल अम्ल-प्रबल क्षार या प्रबल अम्ल-दुर्बल क्षार के मध्य उदासीनीकरण की ऊष्मा स्थिर या नियत नहीं रहती अम्ल और क्षार की तुलनात्मक प्रबलता पर निर्भर करती है तथा 57.32 kJ से कम होती है।
- प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार जल में पूर्ण आयनित होते हैं। अतः इनके एक ग्राम तुल्यांक द्वारा 1 मोल H^+ तथा 1 मोल OH^- प्राप्त होते हैं। अतः

1 मोल H^+ आयन 1 मोल OH^- से मिलकर 1 मोल जल बनाते हैं तथा 57.32 kJ अथवा 13.7 kcal ऊष्मा उत्पन्न करते हैं।



$$\Delta_{\text{neu}}\text{H}^\circ = -57.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- यदि कोई अम्ल/क्षार अथवा दोनों दुर्बल हों तो उदासीनीकरण ऊष्मा का मान 57.32 kJ से कम ही होता है। क्योंकि दुर्बल अम्ल/क्षार का आयनन करने में भी कुछ ऊष्मा अवशोषित हो जाती है। जिससे उदासीनीकरण ऊष्मा का मान कम हो जाता है।

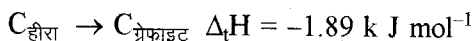


- किसी विलयन में दुर्बल अम्ल/क्षार के एक मोल को पूर्ण रूप से आयनन करने हेतु आवश्यक ऊर्जा (एन्थैल्पी परिवर्तन) को आयनन ऊष्मा कहते हैं।

(ix) प्रावस्था संक्रमण एन्थैल्पी (Phase Transition Enthalpy)

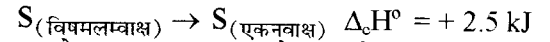
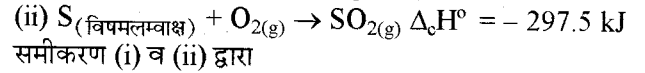
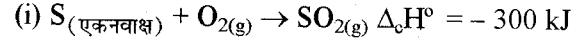
संक्रमण की एन्थैल्पी (Enthalpy of Transition) $[\Delta_t\text{H}]$ — एक मोल ठोस पदार्थ का एक क्रिस्टलीय अवस्था से दूसरी क्रिस्टलीय अवस्था में परिवर्तन के परिणाम स्वरूप हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन उस पदार्थ की **संक्रमण की एन्थैल्पी** कहलाती है।

उदाहरण के लिये—



यदि संक्रमण 298 K तथा 1 bar दाब पर किया जाता है तो एन्थैल्पी परिवर्तन को $\Delta_t\text{H}^\circ$ द्वारा व्यक्त करते हैं एक मोल $\text{C}_{\text{हीरा}}$ को एक मोल $\text{C}_{\text{ग्रेफाइट}}$ में परिवर्तित करने में 1.89 kJ ऊष्मा मुक्त होती है इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि हीरे की अपेक्षा ग्रेफाइट अधिक स्थायी है। इसी प्रकार—

एकनताक्ष और विषमलम्बाक्ष गंधक की दहन ऊष्माएँ क्रमशः -300 kJ तथा -297.5 kJ होती हैं।

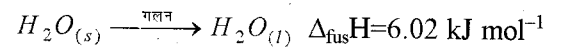


अतः एक मोल $\text{S}_{(\text{विषमलम्बाक्ष})}$ को एक मोल $\text{S}_{(\text{एकनताक्ष})}$ में परिवर्तन करने पर 2.5 kJ ऊष्मा का अवशोषण होता है। यह इसकी **संक्रमण एन्थैल्पी ($\Delta_t\text{H}^\circ$)** कहलाती है।

प्रावस्था संक्रमण एन्थैल्पी के अन्य उदाहरण हैं—

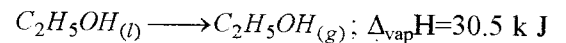
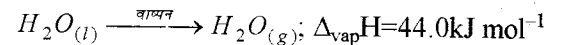
1. गलन की एन्थैल्पी (Enthalpy of fusion)

- गलनांक बिन्दु पर किसी ठोस पदार्थ के 1 मोल को ठोसावस्था से द्रवावस्था में लाने के लिये आवश्यक एन्थैल्पी परिवर्तन को **गलन की एन्थैल्पी** कहते हैं।
- गलन की एन्थैल्पी = गलन की गुप्त ऊष्मा प्रति ग्राम \times आणविक द्रव्यामन
- गलन की एन्थैल्पी से ठोस के अणुओं के मध्य आकर्षण बल की सामर्थ्य (strength) का पता चलता है।
- आयनिक ठोसों की गलन एन्थैल्पी आणविक ठोसों की अपेक्षा, जो अपेक्षाकृत दुर्बल वान्डरवाल बन्धनों द्वारा बंधे रहते हैं, अधिक होती है।



2. वाष्पन की एन्थैल्पी (Enthalpy of vaporisation)

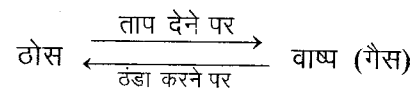
$[\Delta_{\text{vap}}\text{H}]$ — किसी पदार्थ के एक मोल मात्रा को द्रव अवस्था से गैसीय अवस्था में उसके क्वथनांक बिन्दु पर परिवर्तित करने के लिये आवश्यक एन्थैल्पी परिवर्तन को **वाष्पन की एन्थैल्पी** कहते हैं।



- वाष्पन की एन्थैल्पी उस द्रव के अणुओं के मध्य लगने वाले आकर्षण बल की सामर्थ्य की माप होती है।

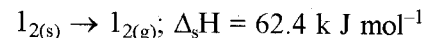
(x) ऊर्ध्वपातन की एन्थैल्पी (Enthalpy of sublimation) $[\Delta_s\text{H}]$

किसी ठोस को ताप देने पर उसका सीधे ही वाष्प में बदल जाना **ऊर्ध्वपातन** कहलाता है।

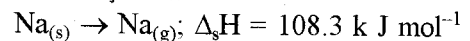


- किसी ठोस की एक मोल मात्रा को उसके गलनांक बिन्दु से कम, किसी दिए हुये ताप पर गर्म करने पर सीधे गैसीय अवस्था में बदलने पर ऊष्मा परिवर्तन **ऊर्ध्वपातन की एन्थैल्पी** कहलाती है।

उदाहरण के लिये—

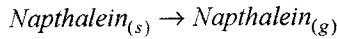
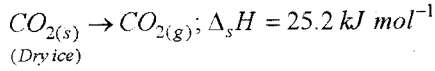


- ऊर्ध्वपातन की एन्थैल्पी—



उपरोक्त प्रावस्था संक्रमण एन्थैल्पी की गणना यदि 298 K ताप और 1bar दाब पर की जाती है तो उन्हें मानक अवस्था में एन्थैल्पी कहा जाता है। जो कि क्रमशः $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ (मानक गलन एन्थैल्पी) $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (मानक वाष्पन की एन्थैल्पी) तथा Δ_sH° (मानक ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी) द्वारा व्यक्त की जाती है।

इसी प्रकार



$$\Delta_s H = 72.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.22. जल वाष्प को आदर्श गैस मानने पर 100°C ताप एवं 1 bar दाब पर 1 मोल का जल के वाष्पीकरण में एन्थैल्पी परिवर्तन 41.0 kJ mol⁻¹ पाया गया है। आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन की गणना कीजिए, जब

(i) 1 मोल जल को 1bar दाब एवं 100°C ताप पर वाष्पीकृत किया जाता है।

(ii) 1 मोल जल को बर्फ में परिवर्तित किया जाता है।

हल-(i) $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ के लिए

$$\Delta n_{(g)} = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}, T = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$$

$$\text{या } \Delta U = \Delta H - \Delta n_{(g)} RT$$

$$= 41.0 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$\Delta U = 41.0 - 3.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ii) $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$

उपरोक्त प्रक्रम में अभिकारक और उत्पाद दोनों ही गैसीय अवस्था में नहीं हैं।

$$\text{अतः } \Delta n_{(g)} = 0$$

$$\text{अर्थात् } \Delta U = \Delta H$$

$$\Delta U = 41.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.6.23. एक ताल (Pool) से निकला तैराक लगभग 80g पानी की परत से ढका है। इस पानी को 298K पर वाष्पित होने के लिए कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी? 100°C पर वाष्पीकरण की आन्तरिक ऊर्जा की गणना कीजिए।

$$\text{जल के लिए } 373 \text{ K पर } \Delta_{\text{vap}} H^\circ = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$298 \text{ K पर भी } \Delta_{\text{vap}} H^\circ \text{ का मान } 40.66 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ है।}$$

$$\text{हल-80g जल में मोलों की संख्या} = \frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= \frac{80}{18} \text{ mol}$$

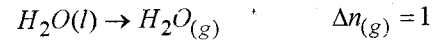
$$1 \text{ मोल जल के वाष्पीकरण के लिये ऊष्मा} = 40.66 \text{ kJ}$$

$$\therefore \frac{80}{18} \text{ मोल जल के वाष्पीकरण के लिये ऊष्मा}$$

$$= 40.66 \times \frac{80}{18} \text{ kJ}$$

$$= 180.71 \text{ kJ}$$

एक मोल जल के वाष्पीकरण में-



समीकरण $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$ का उपयोग करने पर

$$\Delta_{\text{vap}} U^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - \Delta n_{(g)} RT$$

$$= 40.66 - 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 373$$

$$= (40.66 - 3.10) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.18

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम (Second Law of Thermodynamics)

ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम की आवश्यकता क्यों हुई? क्योंकि ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की कुछ सीमाएँ हैं।

- प्रथम नियम अवशोषित ऊष्मा तथा तंत्र के द्वारा किये गये कार्य के मध्य संबंध बताता है, परन्तु ऊष्माप्रवाह की दिशा और परिवर्तन में ऊर्जा का व्यय किस प्रकार से होगा आदि के विषय में नहीं बतलाता।
- प्रथम नियम से इस तथ्य का आकलन नहीं किया जा सकता कि ऊष्मा ऊर्जा को पूर्णतया कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता। द्वितीय नियम द्वारा ऊर्जा स्थानान्तरण की दिशा, स्वतः प्रक्रम तथा ऊष्मा ऊर्जा के कार्य में परिवर्तन की गणना की जा सकती है।

6.18.1 स्वतः प्रक्रम (Spontaneous Process)

किसी प्रक्रम के किसी बाह्य साधन के बिना स्वतः होने की प्रकृति उस प्रक्रम की स्वतः प्रवर्तिता कहलाती है। और वह प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम अथवा स्वतः प्रक्रम कहलाता है।

उदाहरण के लिये-

- (1) द्रवों का उच्च तल से निम्न तल की ओर प्रवाह।
- (2) गैसों का उच्च दाब से निम्न दाब की ओर प्रवाह।
- (3) गरम पिण्ड से ठण्डे पिण्ड की ओर ऊष्मा प्रवाह।
- (4) विद्युत धारा का उच्च विभव से निम्न विभव की ओर प्रवाह।
- (5) शर्करा का जल में घुलना।
- (6) समस्त प्राकृतिक प्रक्रम।
- (7) कोयला आदि ईंधनों का जलना।

स्वतः प्रक्रम के महत्वपूर्ण बिन्दु

- (1) स्वतः प्रक्रम केवल एक दिशा में स्वतः होते हैं। अतः ये प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं।
- (2) ये अपने आप विपरीत दिशा में नहीं होते हैं। इन्हें विपरीत दिशा में ले जाने के लिए बाह्य कार्य करना पड़ता है। जैसे-जल को नीचे से उपर भेजने के लिये यांत्रिक ऊर्जा चाहिए।
- (3) ये प्रक्रम समय पर निर्भर नहीं करते हैं। ये तीव्र या मन्द गति से होते रहते हैं।

- (4) ये साम्यावस्था प्राप्त होने तक अग्र दिशा में होते रहते हैं।
 (5) स्वतः प्रक्रम से कार्य प्राप्त किया जा सकता है परन्तु प्राप्त कार्य उत्क्रमणीय प्रक्रम से प्राप्त कार्य की तुलना में कम होता है।
 (6) स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों में कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta S_{\text{कुल}}$) धनात्मक होता है। इन प्रक्रमों में $\Delta S_{\text{कुल}}$ का मान में $\Delta S_{\text{निकाय}}$ और $\Delta S_{\text{परिवेश}}$ दोनों सकलित होते हैं—

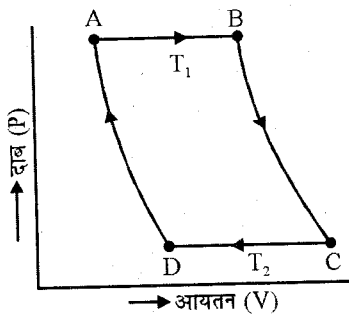
$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$$

अतः स्वतः प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी का मान बढ़ता है।

6.18.2 कार्नों का ऊष्मा इंजन तथा कार्नों चक्र (Carnot's Effect Engine and Carnot Cycle)

ऊष्मा के सतत रूप से यांत्रिक कार्य में परिवर्तित करने का कार्य ऊष्मा इंजन करता है।

- कार्नों ने एक आदर्श ऊष्मा इंजन द्वारा इंजन की दक्षता (efficiency) और उत्क्रमणीय कार्य का परिकलन किया।
- इस इंजन में ताप T_1 और T_2 पर दो ऊष्माभंडार (Heat Reservoir) हैं, जिनका ताप सर्वत समान रहता है।
- ताप T_1 का ऊष्मा भंडार स्रोत (Source) और T_2 का ऊष्मा भंडार सिंक (sink) कहलाता है।
- ऊष्मा स्रोत में कार्यकारी पदार्थ 1 मोल आदर्श गैस है, जो कि एक ऐसे सिलिण्डर में भरी हुई है, जिसकी दीवारें कुचालक तथा तल सुचालक पदार्थ के बने हो।
- इस सिलिण्डर में एक भारहीन, घर्षण रहित कुचालक पदार्थ का पिस्टन लगा है।
- गैसीय सिलिण्डर दोनों ऊष्माभंडारों के मध्य एक काल्पनिक ऊष्मा इंजन की भांति कार्य करता है।
- कार्नों चक्र को चार उत्क्रमणीय पदों द्वारा पूर्ण किया जाता है। दो पद समतापीय और रुद्धोष्म प्रसरण के हैं और दो पद समतापीय और रुद्धोष्म सम्पीडन के हैं।
- माना कि चार अवस्थाएँ ABCD हैं।



चित्र 6.9 : कार्नों चक्र

- सम्पूर्ण कार्नों चक्र में इंजन T_1 ताप पर स्रोत से q_1 ऊष्मा ग्रहण करके कार्य w सम्पन्न करता है।
- T_2 ताप पर इंजन सिंक को q_2 ऊष्मा देकर इंजन अपनी पूर्ण अवस्था में आ जाता है।
- इंजन द्वारा किये गये कार्य को निम्न व्यंजक के रूप में लिख सकते हैं।

$$w = q_1 - q_2 = q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- उपरोक्त व्यंजक से यह स्पष्ट है कि एक चक्रीय प्रक्रम में स्रोत से ग्रहण की गई ऊष्मा अपने कुछ भाग के ह्रास हुए बिना कार्य में परिवर्तित नहीं हो सकती। वह अवशोषित ऊष्मा जो कार्य में परिवर्तित की जा सकती है, कार्नों इंजन की दक्षता (efficiency) कहलाती है। इसे (n) द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

$$n = \frac{w}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

चूँकि $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1$

- अतः इंजन की दक्षता n सदैव इकाई से कम होगी। इसके आधार पर ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम को इस प्रकार भी व्यक्त किया जा सकता है। “ऊष्मा को पूर्ण रूप से समतुल्य कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता” एन्ट्रॉपी की धारणा को भी कार्नों इंजन की दक्षता के आधार पर समझाया जा सकता है।

6.18.3 एन्ट्रॉपी (Entropy)

कार्नों चक्र से प्राप्त कार्नों इंजन की दक्षता का व्यंजक इस प्रकार है।

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

या $1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

या $\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}$

या $\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} = \text{नियतांक}$

या $\frac{q_{\text{rev}}}{T} = \text{स्थिरांक}$

q_{rev} उत्क्रमणीय प्रक्रम में अवशोषित या उत्सर्जित की गई ऊष्मा की मात्रा है। $\frac{q_{\text{rev}}}{T}$ को एन्ट्रॉपी कहते हैं, जिसे S द्वारा दर्शाया जाता है। एन्ट्रॉपी एक अवस्था फलन है अतः निकाय के एन्ट्रॉपी परिवर्तन ΔS को मापा जाता है। अतः

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

एक उत्क्रमणीय प्रक्रम में तंत्र का एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS_{sys})

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

पारिपार्श्विक का एन्ट्रॉपी परिवर्तन ऋणात्मक होता है। क्योंकि यहाँ पारिपार्श्विक ऊष्मा देता है।

पारिपार्श्विक की एन्ट्रॉपी $\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{q_{\text{rev}}}{T}$

एन्ट्रॉपी में कुल परिवर्तन

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$= \frac{q_{rev.}}{T} - \frac{q_{rev.}}{T} = 0$$

अर्थात् किसी गैस के उत्क्रमणीय समतापी प्रसरण में कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन शून्य होता है। परन्तु अनुक्रमणीय परिवर्तन में ऐसा नहीं होता क्योंकि उत्क्रमणीय प्रक्रम में अनुक्रमणीय प्रक्रम की अपेक्षा कार्य अधिक होता है। अतः अवशोषित ऊष्मा q_{rev} भी अधिक होगी।

$$\text{अर्थात्} \quad \frac{q_{rev.}}{T} > \frac{q_{irr}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \frac{q_{rev.}}{T} - \frac{q_{irr}}{T} > 0$$

उत्क्रमणीय और अनुक्रमणीय प्रक्रमों के एन्ट्रॉपी प्रक्रमों को संयुक्त रूप से इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है।

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$$

$$\text{या} \quad \Delta S_{\text{universe}} \geq 0$$

इस समीकरण से यह निष्कर्ष निकलता है कि स्वतः प्रवर्तित अथवा अनुक्रमणीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी बढ़ती जाती है, जबकि किसी उत्क्रमणीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी स्थिर रहती है। यह भी ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम का एक कथन है।

6.18.4 एन्ट्रॉपी की भौतिक सार्थकता

(Physical Significance of Entropy)

सभी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों में निकाय की व्यवस्था भंग हो जाती है और अव्यवस्था में वृद्धि होती है। उदाहरण के लिए

- दो भिन्न-भिन्न सान्द्रता के विलयनों को एक दूसरे के सम्पर्क में लाने पर उनमें विसरण (diffusion) प्रारम्भ हो जाता है, अतः विलयनों में अव्यवस्था बढ़ती है।
- किसी धातु के गर्म सिरे से ठंडे सिरे की ओर ऊष्मा प्रवाह होने पर इलेक्ट्रॉन गति करने लगती हैं और अव्यवस्था में वृद्धि होती है।
- किसी निकाय की एन्ट्रॉपी उसकी अव्यवस्था का माप है। तंत्र की ठोस अवस्था में एन्ट्रॉपी सबसे कम होती है। द्रव अवस्था में एन्ट्रॉपी बढ़ती है और गैसीय अवस्थाएँ एन्ट्रॉपी अधिकतम हो जाती हैं। एक तंत्र में जितने अधिक अणु (अधिक सांद्रता) होते हैं उतनी ही अधिक उसकी एन्ट्रॉपी होती है।

उदा. 6.24. लोहे के ऑक्सीकरण

$4\text{Fe}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ में एन्ट्रॉपी परिवर्तन $-549.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है।

इस अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी परिवर्तन ऋणात्मक होने के उपरांत भी अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है। क्यों? इस अभिक्रिया के लिए

$$\Delta_r H = -1648 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{हल-} \quad \Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$$

$$\text{अर्थात्} \quad \Delta S_{\text{कुल}} = +ve$$

$$\Delta S_{\text{निकाय}} = -549.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ दिया है।}$$

ΔS परिवेश ज्ञात करने के लिये हमें परिवेश द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा पर विचार करना होगा जो $\Delta_r H$ के तुल्य है। परन्तु चिन्ह +ve होगा

क्योंकि परिवेश ऊष्मा ग्रहण करता है।

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{परिवेश}} &= \frac{\Delta_r H}{T} \\ &= \frac{1648 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} \\ &= 5530 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{कुल}} &= -549.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 5530 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 4980.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= +ve \end{aligned}$$

अतः अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है।

6.19

गिब्स मुक्त ऊर्जा एवं स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम (Gibbs Free Energy and Spontaneous Process)

- स्वतः प्रवर्तिता का निर्णय न तो एन्थैल्पी में कमी द्वारा और न ही एन्ट्रॉपी में वृद्धि द्वारा किया जा सकता है।
- स्वतः प्रवर्तिता की कसौटी के रूप में एक नये ऊष्मागतिक फलन गिब्स ऊर्जा या गिब्स फलन (G), को परिभाषित किया गया है। गिब्स ऊर्जा (G) एन्ट्रॉपी (S) तथा एन्थैल्पी (H) के मध्य निम्न सम्बन्ध होता है।

$$G = H - TS$$

- गिब्स ऊर्जा (मुक्त ऊर्जा) एक अवस्था फलन है, अर्थात् गिब्स ऊर्जा परिवर्तन निकाय की प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्था पर निर्भर करता है। गिब्स ऊर्जा परिवर्तन को (ΔG) द्वारा दर्शाया जाता है।
- गिब्स ऊर्जा एक विस्तीर्ण गुण है, अर्थात् निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करती है।

गिब्स हेल्मोल्ज समीकरण

(Gibbs Helmholtz's Equation)

$$G = H - TS$$

उपरोक्त सम्बन्ध का पूर्ण अवकलन करने पर-

$$dG = dH - TdS - SdT$$

क्योंकि समतापीय प्रक्रम के लिए $dT = 0$ होता है।

$$\therefore dG = dH - TdS \quad \dots(6.22)$$

माना किसी निकाय की मुक्त ऊर्जा, एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी प्रारम्भिक अवस्था में क्रमशः G_1 , H_1 और S_1 है। तथा अन्तिम अवस्था के क्रमशः G_2 , H_2 और S_2 है तो इन सीमाओं में समाकलन करने पर-

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{H_1}^{H_2} dH - T \int_{S_1}^{S_2} dS$$

$$\text{या} \quad (G_2 - G_1) = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\text{या} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(6.23)$$

इसे गिब्स-हेल्मोल्ज समीकरण (Gibbs Helmholtz's Equation) कहते हैं।

- मुक्त ऊर्जा परिवर्तन और स्वतः प्रवर्तिता:- ΔG स्वतः प्रवर्तिता की कसौटी है, निम्न प्रकार से दर्शाया जाता है।

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}}$$

- यदि निकाय परिवेश के साथ तापीय साम्य में हो तो निकाय और परिवेश का ताप समान होगा। अतः परिवेश की एन्थैल्पी में वृद्धि निकाय की एन्थैल्पी में कमी के तुल्य होगी।

$$\text{अतः } \Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{\Delta H_{\text{परिवेश}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{निकाय}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \left[\frac{-\Delta H_{\text{निकाय}}}{T} \right]$$

$$\text{या } T\Delta S_{\text{कुल}} = T\Delta S_{\text{निकाय}} - \Delta H_{\text{निकाय}}$$

- स्वतः प्रक्रम के लिये $\Delta S_{\text{कुल}} > 0$
- अतः $-(\Delta H_{\text{निकाय}} - T\Delta S_{\text{निकाय}}) > 0$
- गिब्स हेल्मोल्ज समीकरण द्वारा

$$\Delta G_{\text{निकाय}} = \Delta H_{\text{निकाय}} + T\Delta S_{\text{निकाय}}$$

$$\text{अतः } -\Delta G_{\text{निकाय}} > 0$$

$$\text{या } \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- $\Delta H_{\text{निकाय}}$ एन्थैल्पी परिवर्तन और $T\Delta S$ वह ऊर्जा है जो उपयोगी कार्य के लिये उपलब्ध नहीं है। इस प्रकार ΔG उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध ऊर्जा है। इसीलिये गिब्स ऊर्जा को परिभाषित की इसी प्रकार किया जाता है।

- “किसी निकाय में उपयोगी कार्य हेतु उपलब्ध ऊर्जा उस निकाय की गिब्स ऊर्जा या मुक्त ऊर्जा (Gibbs Energy or Free Energy) कहलाती है।

- यदि ΔG का मान ऋणात्मक है (< 0) है तो प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।

- यदि ΔG का मान धनात्मक है (> 0) है तो प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित होगा।

$$\text{साम्यवस्था में } \Delta G = 0$$

ΔG स्वतः प्रक्रम की कसौटी-

- ΔH और ΔS की विभिन्न अवस्थाओं में प्रक्रम के स्वतः होने का विवरण :-

गिब्स-हेल्मोल्ज समीकरण से-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- ΔG का मान धनात्मक होने पर, अभिक्रिया और प्रक्रम स्वतः नहीं होते हैं। तथा ये विपरीत दिशा में स्वतः होते हैं। अतः किसी प्रक्रम के स्वतः होने के लिए ΔG का मान ऋणात्मक होना आवश्यक होता है। ΔG का मान ऋणात्मक निम्न परिस्थितियों में होता है-

- (i) यदि किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H = -ve$ और $\Delta S = +ve$ हो तो ΔG का मान ऋणात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।

- (ii) यदि किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H = -ve$ और $\Delta S = -ve$ हो तो-

(a) $\Delta H > T\Delta S$ होना चाहिए, तब ΔG का मान ऋणात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।

(b) $\Delta H < T\Delta S$ होना चाहिए, तब ΔG का मान धनात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम प्रवर्तित नहीं (अस्वतः) होगा।

- (iii) यदि किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H = +ve$ और $\Delta S = +ve$ हो तो-

(a) $\Delta H < T\Delta S$ होना चाहिए, तब ΔG का मान ऋणात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।

(b) $\Delta H > T\Delta S$ होना चाहिए, तब ΔG का मान धनात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित नहीं (अस्वतः) होगा।

- कोई प्रक्रम निम्न परिस्थितियों में स्वतः नहीं होता है-)

- (i) यदि किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H = +ve$ और $\Delta S = -ve$ हो तो ΔG का मान सदैव धनात्मक होने के कारण ऐसा प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित नहीं (अस्वतः) होगा।

- (ii) यदि किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H = T\Delta S$ हो तो $\Delta G = 0$ होने के कारण, ऐसा प्रक्रम साम्यावस्था में होता है और किसी भी दिशा, में अग्रसर नहीं होता है।

इस प्रकार ΔG स्वतः प्रवर्तितता के माप के रूप में माना जाता है। उपर्युक्त निष्कर्षों को संक्षिप्त रूप में निम्न सारणी (6.4) में दर्शाया गया है-

सारणी (6.4)

ΔH का चिन्ह	ΔS का चिन्ह	$\Delta H > T\Delta S$	ΔG का चिन्ह	निष्कर्ष
-	+		-	प्रक्रम स्वतः होगा (सभी ताप पर)
-	-	$\Delta H > T\Delta S$	-	प्रक्रम स्वतः होगा (निम्न ताप पर)
+	+	$\Delta H < T\Delta S$	-	प्रक्रम स्वतः होगा (उच्च ताप पर)
+	-		+	प्रक्रम अस्वतः होगा (सभी ताप पर)
-	-	$\Delta H < T\Delta S$	+	प्रक्रम अस्वतः होगा (उच्च ताप पर)
+	+	$\Delta H > T\Delta S$	+	प्रक्रम अस्वतः होगा (निम्न ताप पर)
+	+	$\Delta H = T\Delta S$	$\Delta G = 0$	प्रक्रम साम्यावस्था में होगा
-	-	$\Delta H = T\Delta S$	$\Delta G = 0$	प्रक्रम साम्यावस्था में होगा

गिब्स ऊर्जा परिवर्तन पर ताप का प्रभाव

(Effect of Temperature on Gibbs Energy Change)

किसी रासायनिक अभिक्रिया के स्वतः होने की संभावना पर, ताप के प्रभाव को निम्न उदाहरण लेकर समझ सकते हैं-

$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{ऊष्मा}$
 NH_3 व HCl गैसों के मध्य सामान्य ताप पर अभिक्रिया सम्पन्न कराने पर, NH_4Cl ठोस अवस्था में प्राप्त होता है। अभिक्रिया अव्यवस्थित से व्यवस्थित दिशा की ओर अर्थात् अधिक एन्ट्रॉपी से कम एन्ट्रॉपी की ओर अग्रसर है। अतः इस अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS) का मान ऋणात्मक होगा। क्योंकि यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है, अतः इसके लिए एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) का मान भी ऋणात्मक होगा।

- (i) ΔH व ΔS दोनों के मान ऋणात्मक है। इसलिए अभिक्रिया स्वतः होने के लिए $\Delta H > T\Delta S$ होना आवश्यक है। जिससे ΔG का मान ऋणात्मक हो जायेगा। निम्न ताप पर $\Delta H > T\Delta S$ होगा, अतः यह अभिक्रिया निम्न ताप पर स्वतः सम्पन्न होगी।
- (ii) उच्च ताप पर $\Delta H < T\Delta S$ होगा, जिससे ΔG का मान ऋणात्मक हो जाता है। अतः उच्च ताप पर यह अभिक्रिया स्वतः सम्पन्न नहीं होगी बल्कि प्रतीप दिशा में स्वतः सम्पन्न होने लगेगी अर्थात् NH_4Cl का NH_3 और HCl में वियोजन होने लगता है।

6.20

**गिब्स ऊर्जा परिवर्तन एवं साम्यवस्था
(Gibbs Energy Change and Equilibrium State)**

- उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में अग्र और प्रतीप दोनों दिशाओं में अभिक्रिया साथ साथ चलती है। अग्र अभिक्रिया यदि स्वतः है तो उसके लिये $\Delta G = -ve$ है और प्रतीप अभिक्रिया के लिये $\Delta G = +ve$ है। साम्य की अवस्था में $\Delta G = 0$ है।
- अभिकारक और उत्पादों की मानक अवस्था में $\Delta_r G^\circ$ साम्यवस्था स्थिरांक निम्न समीकरण से सम्बन्धित है।

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

साम्यवस्था में $\Delta_r G = 0$

अतः $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

या $\Delta_r G^\circ = -2.303 RT \log K$

- यहाँ K साम्यवस्था स्थिरांक है। साम्यवस्था स्थिरांक को K_c द्वारा भी व्यक्त करते हैं। गैसीय अभिक्रियाओं में-

$$\Delta_r G = -2.303RT \log K_p$$

- ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के साम्यवस्था स्थिरांक का अनुमान लगाना

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

प्रबल ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए ΔH° का मान $+ve$ और अधिक होता है। इन स्थिति में K का मान 1 से बहुत कम होगा और अभिक्रिया अग्र दिशा में बहुत कम जायेगी अर्थात् उत्पाद कम बनेंगे।

- ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में ΔH° का मान अधिक परन्तु ऋणात्मक होता है, अतः ΔG° का मान ऋणात्मक संभव है। इस स्थिति में K का मान एक से अधिक होगा और अभिक्रिया के अग्र दिशा में जाने की संभावना बहुत अधिक होगी अतः उत्पाद अधिक बनेगा।

उदा.6.25. 298K पर ऑक्सीजन के ओजोन में रूपान्तरण के $3/2$ $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_3(\text{g})$ लिए ΔG° का मान ज्ञात कीजिए।
 $(K_p = 2.47 \times 10^{-29})$

हल- $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_p$
 $\Delta G^\circ = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 2.47 \times 10^{-29}$
 $= 163000 \text{ J mol}^{-1}$
 $= 163 \text{ kJ mol}^{-1}$

अन्य महत्वपूर्ण प्रश्न-उत्तर

प्र.1. आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन अवस्था फलन है जबकि कार्य नहीं। क्यों?

उत्तर- किसी प्रक्रिया में आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन उसकी प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है। अतः यह एक अवस्था फलन है। जबकि कार्य पथ पर निर्भर करता है, अतः यह एक अवस्था फलन नहीं है।

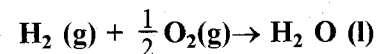
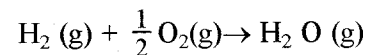
प्र.2. ऊष्मीय ऊर्जा में परिवर्तन से एन्थैल्पी में परिवर्तन क्यों होता है जबकि आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन नहीं होता है।

उत्तर- ऐसा इसलिए होता है क्योंकि अधिकांश प्रक्रियाएँ खुले पात्रों में अर्थात् नियत दाब पर होती है। अतः आयतन बदल सकता है। इसलिए ऊष्मीय ऊर्जा में परिवर्तन एन्थैल्पी परिवर्तन होता है न कि आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन।

प्र.3. जब एक बर्फ का टुकड़ा तुम्हारे हाथ पर रखा जाता है तब तुम ठण्डक अनुभव करते हो। क्यों?

उत्तर- बर्फ का ताप हाथ के ताप से कम होता है। अतः ऊष्मा हाथ से बर्फ में स्थानान्तरित होती है और हम ठण्डक अनुभव करते हैं।

प्र.4. निम्न अभिक्रियाओं में से किसमें ऊर्जा का उत्सर्जन सर्वाधिक होगा-



उत्तर- यद्यपि दोनों अभिक्रियाएँ प्रकृति में ऊष्माक्षेपी हैं लेकिन दूसरी अभिक्रिया में ज्यादा ऊष्मा निकलेगी क्योंकि $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ का $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ में परिवर्तन होने पर द्रवीकरण (Liquefaction) में भी ऊष्मा का उत्सर्जन होगा।

प्र.5. एक विलगति निकाय में दो आदर्श गैसों को समान ताप पर मिश्रित कर दिया जाता है। एण्ट्रॉपी परिवर्तन का चिन्ह क्या होगा?

उत्तर- गैसों को मिश्रित करने का अर्थ है कि दोनों के आयतन में वृद्धि हो रही है। ऐसा अव्यवस्था में वृद्धि से होगा। अतः एण्ट्रॉपी बढ़ जाएगी अर्थात् ΔS धनात्मक हो जाएगा।

प्र.6. हीरा और ग्रेफाइट में से किसकी एण्ट्रॉपी अधिक होती है?
 उत्तर- ग्रेफाइट की क्योंकि इसमें परतें उपस्थित होती हैं जो हीरे की अपेक्षा शिथिलता से बँधी होती हैं।

प्र.7. अस्वतः प्रवर्तित अभिक्रिया को स्वतः प्रवर्तित कैसे बनाया जा सकता है?

उत्तर- यह कार्य अधिक $-\Delta G$ वाली अभिक्रिया के साथ युग्मित करके किया जा सकता है। परिणामस्वरूप युग्मित अभिक्रिया के लिए सम्पूर्ण ΔG ऋणात्मक हो जाएगा।

प्र.8. q और w दोनों ही अवस्था फलन नहीं हैं परन्तु $q + w$ अवस्था फलन है। समझाइये क्यों ?

उत्तर- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार,
 $q + w = \Delta U$;

आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन ΔU एक अवस्था फलन है।

प्र.9. ऊष्माधारिता एक मात्रात्मक (extensive) गुण है, जबकि विशिष्ट ऊष्मा अमात्रात्मक (intensive) गुण है? इस कथन की विवेचना कीजिए।

उत्तर- ऊष्माधारिता पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करती है अतः यह मात्रात्मक गुण है। विशिष्ट ऊष्मा, ऊष्माधारिता प्रति इकाई द्रव्यमान है, अतः यह पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करता। इसलिए यह अमात्रात्मक गुण है।

प्र.10. किस परिस्थिति में अभिक्रिया ऊष्मा एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) के समान होती है ?

उत्तर- यदि अभिक्रिया ऊष्मा का मापन स्थिर आयतन पर होता है तो अवशोषित अथवा उत्सर्जित ऊष्मा एन्थैल्पी परिवर्तन के बराबर होती है।

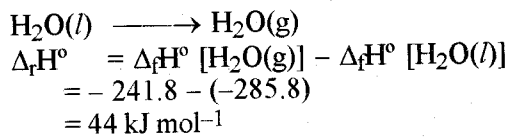
$$\text{अर्थात् } q_p = \Delta H$$

प्र.11. हैस के नियम का आधार क्या है ?

उत्तर- एन्थैल्पी (H) एक अवस्था फलन है अर्थात् यह केवल प्रारम्भिक और अन्तिम अवस्था पर निर्भर करती है न कि अवस्था परिवर्तन के पथ पर।

प्र.12. $H_2O(l)$ और $H_2O(g)$ की मानक संभवन एन्थैल्पी क्रमशः $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ और $-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। जल के वाष्पन की एन्थैल्पी प्रतिग्राम ज्ञात कीजिए।

उत्तर- जल के वाष्पीकरण की अभिक्रिया-



अर्थात् 18g जल के वाष्पन की ऊष्मा = 44 kJ

अतः 1g जल के वाष्पन की ऊष्मा = $\frac{44}{18} = 2.44 \text{ kJ}$

प्र.13. एन्ट्रॉपी किस प्रकार परिवर्तित होती है जबकि-

(i) ताप में वृद्धि (ii) दाब में कमी

उत्तर- (i) ताप में वृद्धि से एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

(ii) गैसों के दाब में कमी से एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

प्र.14. परमशून्य ताप पर किसी पदार्थ की एन्ट्रॉपी कितनी होती है ?

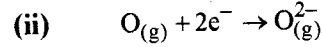
उत्तर- परमशून्य ताप पर पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य होती है, क्योंकि इस ताप पर पदार्थ के अणु पूर्णरूप से व्यवस्थित होते हैं अतः उनमें किसी प्रकार की अव्यवस्था नहीं पायी जाती है।

प्र.15. हीरा एक मूल (तत्त्व) पदार्थ है, फिर भी इसकी मानक संभवन ऊष्मा को शून्य नहीं लिया जाता, क्यों ?

उत्तर- हीरा कार्बन की स्थायी तत्त्व की अवस्था नहीं है। कार्बन की स्थायी अवस्था ग्रेफाइट है। इसलिए हीरे की मानक संभवन ऊष्मा $\Delta_f H^\circ$

को शून्य नहीं माना जाता। ग्रेफाइट की मानक संभवन ऊष्मा शून्य होती है।

प्र.16. अभिक्रिया $O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$ की अभिक्रिया ऊष्मा ($\Delta_r H$) का मान ज्ञात कीजिए। दिया हुआ है-



$$\Delta_r H = +712 \text{ kJ mol}^{-1}$$

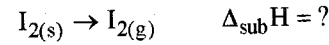
उत्तर- दी हुई समीकरण (ii) में से समीकरण (i) घटाने पर-



$$\Delta_r H = 854 \text{ kJ mol}^{-1}$$

प्र.17. गैसीय आयोडीन ($I_{2(g)}$) की संभवन ऊष्मा 62.5 kJ mol^{-1} है। आयोडीन की उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी ($\Delta_{sub} H$) का मान क्या होगा ?

उत्तर- उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी की अभिक्रिया



$I_{2(s)}$ आयोडीन की मूल अवस्था है, अतः उपरोक्त अभिक्रिया $I_{2(g)}$ की संभवन ऊष्मा को भी व्यक्त करती है। इसलिए

$$\Delta_{sub} H = \Delta_f H(I_{2(g)}) = 62.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

प्र.18. सोडियम की गलन और वाष्पन की एन्थैल्पी क्रमशः 2.6 और 98.2 kJ mol^{-1} है। सोडियम की उर्ध्वपातन एन्थैल्पी की गणना कीजिए।

उत्तर- $\Delta_{sub} H^\circ = \Delta_{fus} H^\circ + \Delta_{vap} H^\circ$

$$= 2.6 + 98.2 = 100.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

प्र.19. एक अभिक्रिया की मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन का मान शून्य पाया गया है। इस अभिक्रिया के साम्यवस्था स्थिरांक का मान क्या है ?

उत्तर- $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K = 0$

अथवा $\log K = 0$

अथवा $K = \text{antilog } 0 = 1$

प्र.20. एक अभिक्रिया के ΔH और ΔS दोनों के मान धनात्मक (+ve) हैं। यह अभिक्रिया किन परिस्थितियों में स्वतः प्रवर्तित हो सकती है ?

उत्तर- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+ve) - T(+ve)$

ΔH और ΔS दोनों +ve हैं। अतः ΔG के ऋणात्मक (-ve) मान के लिए $T\Delta S$ का मान ΔH के अधिक होना चाहिये-

$$\text{i.e. } T\Delta S > \Delta H$$

प्र.21. निम्नलिखित में कौन से अवस्था फलन हैं ?

(i) ऊष्मा (q) (ii) ऊष्माधारिता (C) (iii) विशिष्ट ऊष्माधारिता (c) (iv) $\Delta_r H^\circ$ (v) w

उत्तर- (iii) विशिष्ट ऊष्माधारिता (c) (iv) $\Delta_r H^\circ$

प्र.22. दो गैसों के मिश्रित होने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन शून्य ($\Delta H = 0$) होता है। दोनों गैसों के बन्द पात्र में विसरण की अभिक्रिया स्वतः परिवर्तित है अथवा नहीं। समझाइये।

उत्तर- दो गैसों का बन्द पात्र में विसरण स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है। यद्यपि प्रक्रम में एन्थैल्पी परिवर्तन शून्य है परन्तु प्रक्रम में एन्ट्रॉपी बढ़ती है। ($\Delta S > 0$) अतः समीकरण $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ में $T \Delta S$ का मान ऋणात्मक है इसलिए ΔG का मान भी ऋणात्मक होगा।

प्र.23. एक विलगित तन्त्र की स्थिर आयतन पर आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन कितना होता है ?

उत्तर- एक विलगित तन्त्र में ऊर्जा का विनिमय नहीं होता है अतः कार्य और ऊष्मा दोनों के ही मान शून्य होते हैं। ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$\Delta U = q + w = 0 + 0$$

$$\Delta U = 0$$

आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन शून्य होता है।

प्र.24. एक वायुमंडल दाब पर $\text{Cl}_2(\text{g})$ की $\Delta_f H^\circ$ शून्य होती है परन्तु $\text{Br}_2(\text{g})$ की $\Delta_f H^\circ$ शून्य नहीं होती क्यों? समझाइये।

उत्तर- $\text{Cl}_2(\text{g})$ की $\Delta_f H^\circ = 0$ है क्योंकि क्लोरीन गैस इसकी मूल अवस्था है। $\text{Br}_2(\text{g})$ की $\Delta_f H^\circ$ का मान शून्य नहीं होता क्योंकि यह इसकी मूल अवस्था नहीं है बल्कि इसकी मूल अवस्था $\text{Br}_2(\text{l})$ है।

प्र.25. एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया $X \rightarrow Y$ पश्च दिशा में स्वतः प्रवर्तित है। अग्र दिशा में ΔS का चिह्न क्या होगा ?

उत्तर- अभिक्रिया पश्च दिशा में स्वतः प्रवर्तित है, अतः अग्र दिशा में ΔG का मान धनात्मक (+ve) होगा। अग्र अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है अर्थात् $\Delta H = -ve$, ΔG के धनात्मक मान के लिए यह आवश्यक है कि ΔS का मान ऋणात्मक और अधिक हो तब ही $T \Delta S > \Delta H$ होगा।

प्र.26. अभिक्रिया $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ के लिए ΔS का मान धनात्मक ऋणात्मक अथवा शून्य में से क्या होगा ?

उत्तर- ΔS का मान ऋणात्मक होगा क्योंकि दो भिन्न-भिन्न गैसों [$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$] में अव्यवस्था अधिक होती है एक ही प्रकार के दो अणुओं (HI) की अपेक्षा।

पाठ्यपुस्तक के प्रश्नोत्तर

वस्तुनिष्ठ प्रश्न—

1. आदर्श गैस के समतापी प्रसार के समय इसकी

- (अ) आंतरिक ऊर्जा बढ़ती है।
- (ब) एन्थैल्पी घटती है।
- (स) एन्थैल्पी अप्रभावित रहती है।
- (द) एन्थैल्पी घटकर शून्य हो जाती है।

उत्तर— (द)

2. आंतरिक ऊर्जा है—

- (अ) आंशिक स्थितिज तथा आंशिक गतिज
- (ब) पूरी तरह से गतिज
- (स) पूरी तरह से स्थितिज
- (द) इनमें से कोई नहीं

उत्तर— (अ)

3. किसी अवस्था में पदार्थ की एन्ट्रॉपी अधिकतम होगी—

- (अ) ठोस
- (ब) द्रव
- (स) गैस
- (द) सभी में समान

उत्तर— (स)

4. एक कार्नो इंजन का स्रोत 500 K पर है तथा सिंक 300 K पर है। इस इंजन की दक्षता होगी—

- (अ) 0.2
- (ब) 0.4
- (स) 0.6
- (द) 0.3

उत्तर— (ब)

5. निम्नलिखित में किस अभिक्रिया में उदासीनकरण ऊष्मा अधिकतम होगी—

- (अ) NH_4OH तथा CH_3COOH
- (ब) NH_4OH तथा HCl
- (स) NaOH तथा CH_3COOH
- (द) NaOH तथा HCl

उत्तर— (द)

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न एवं उत्तर

प्र.6 क्या ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी स्थिर है ?

उत्तर- नहीं, ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

प्र.7 ऊष्मागतिकी का प्रथम व द्वितीय नियम संयुक्त रूप से परिभाषित कीजिये।

उत्तर- ब्रह्माण्ड की आंतरिक ऊर्जा निश्चित है, परन्तु ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी लगातार बढ़ती है।

प्र.8 किसी आदर्श गैस के एक मोल के लिये आंतरिक ऊर्जा का मान क्या होगा।

उत्तर- आदर्श गैस के एक मोल के लिए आंतरिक ऊर्जा का मान $\frac{3}{2}RT$ होता है।

प्र.9 निर्वात में प्रसरण होने पर गैस द्वारा ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन क्यों नहीं होता।

उत्तर- आदर्श गैस में अंतराणुविक बल नहीं होते हैं। इसके अतिरिक्त निर्वात में कोई बाह्य बल नहीं होता। अतः न तो ऊर्जा का अवशोषण और न ही उत्सर्जन होगा।

प्र.10 बंध—ऊर्जा, बंध वियोजन ऊर्जा के बराबर कब होगी ?

उत्तर- द्विपरमाणुक अणुओं में बंध ऊर्जा और बंध वियोजन ऊर्जा बराबर होती है।

प्र.11 ऊष्मीय ऊर्जा में परिवर्तन से आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन नहीं होता, किन्तु एन्थैल्पी में परिवर्तन क्यों होता है ?

उत्तर- ऐसा इसलिए होता है क्योंकि अधिकांश प्रक्रियाएँ खुले पात्रों में अर्थात् नियत दाब पर होती है। अतः आयतन बदल सकता है। इसलिए ऊष्मीय ऊर्जा में परिवर्तन एन्थैल्पी परिवर्तन होता है न कि आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन।

प्र.12 अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रिया को स्वतः प्रवर्तित कैसे बनाया जा सकता है ?

उत्तर- अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रिया को स्वतः प्रवर्तित बनाने के लिए किसी बाह्य एजेंसी जैसे यांत्रिक ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा आदि का उपयोग करते हैं।

प्र.13 समतापी और रूद्धोष्म प्रक्रम में अंतर बताइये।

उत्तर- समतापी प्रक्रम में तन्त्र का ताप स्थिर रहता है, जबकि रूद्धोष्म

प्रक्रम में तन्त्र न तो ऊष्मा का अवशोषण करता है और न ही ऊष्मा का उत्सर्जन करता है।

प्र.14 आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन अवस्था फलन है, किन्तु कार्य अवस्था फलन नहीं है? क्यों?

उत्तर- आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन तन्त्र की प्रारम्भिक और अंतिम अवस्था पर निर्भर होती है इसलिए अवस्था फलन है। तन्त्र पर किया गया कार्य, इस बात पर निर्भर करता है, कि कार्य किस प्रकार से किया गया है। अतः कार्य अवस्था फलन नहीं है।

प्र.15 हीरे तथा ग्रेफाइट में से किसकी एन्ट्रॉपी अधिक होती है?

उत्तर- हीरे और ग्रेफाइट में ग्रेफाइट की एन्ट्रॉपी अधिक होती है, क्योंकि ग्रेफाइट में विभिन्न तलों के मध्य दुर्बल और अधिक लम्बाई के बल होते हैं, अतः उनके मध्य कम्पन की अधिकता होती है।

प्र.16 ΔE तथा ΔH में क्या संबंध है?

उत्तर- $\Delta H = \Delta E + P(\Delta V)$ या $\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(g)} RT$

प्र.17 पदार्थ की अधिकतम एन्ट्रॉपी किस अवस्था में होगी?

उत्तर- पदार्थ की अधिकतम एन्ट्रॉपी उसकी गैसीय अवस्था में होती है।

प्र.18 ऊष्माक्षेपी तथा ऊष्माशोषी अभिक्रिया के उदाहरण दीजिए।

उत्तर- ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$

$$\Delta_r H^\circ = -92.4 \text{ kJ}$$

ऊष्माशोषी अभिक्रिया $N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$

$$\Delta_r H^\circ = +180 \text{ kJ}$$

प्र.19 NH_4OH तथा HCl की उदासीनीकरण ऊष्मा कितनी है?

उत्तर- प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा -57.32 kJ से कम लगभग -49.5 kJ

प्र.20 गिब्स हेल्मोल्ड समीकरण लिखिये।

उत्तर- गिब्स हेल्मोल्ड समीकरण $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

लघुत्तरात्मक प्रश्न—

प्र.21 यदि कार्नो इंजन का स्रोत 500 K तथा सिंक 300 K पर है। इस इंजन की दक्षता क्या होगी?

उत्तर- कार्नो इंजन की दक्षता $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

$$\eta = \frac{500 - 300}{500}$$

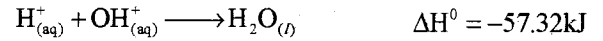
$$= \frac{2}{5} = 0.4 = 40\%$$

प्र.22 रूद्धोष्म प्रक्रम होने के लिए क्या परिस्थिति आवश्यक है?

उत्तर- रूद्धोष्म प्रक्रम में ऊष्मा का न तो अवशोषण और न ही उत्सर्जन होता है अतः प्रक्रम ऊष्मारोधी पात्र में किया जाता है।

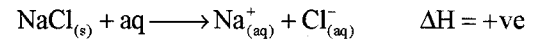
प्र.23 प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा निश्चित होती है। क्यों?

उत्तर- प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार को पूर्णतः आयनित माना जाता है। अतः 1 ग्रा. तुल्यांक अम्ल और क्षार क्रमशः 1 मोल H^+ तथा एक मोल OH^- देते हैं। 1 मोल H^+ और 1 मोल OH^- की क्रिया के फलस्वरूप मुक्त हुई ऊष्मा का मान हमेशा समान स्थिर ही होगा।



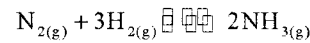
प्र.24 $NaCl$ का जल में घुलना एक ऊष्माशोषी प्रक्रम है, फिर भी यह पानी में घुल जाता है। समझाइये।

उत्तर- $NaCl$ एक आयनिक यौगिक है, जल में आयनों को पृथक करने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी, अतः प्रक्रम ऊष्माशोषी है।



$NaCl_{(s)}$ के आयनों के पृथक होने पर तन्त्र की एन्ट्रॉपी (ΔS) में बहुत अधिक वृद्धि हो जाती है। गिब्स हेल्मोल्ड समीकरण ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) में $T\Delta S$ का मान ΔH की तुलना में बहुत अधिक हो जाता है। परिणाम स्वरूप ΔG का मान ऋणात्मक हो जाता है, जो कि एक स्वतः प्रक्रम की आवश्यक शर्त है। इस प्रकार $NaCl$ का विलेय होना एक ऊष्माशोषी प्रक्रम है, परन्तु इस प्रक्रम का ΔG ऋणात्मक होने के कारण $NaCl$ जल में स्वतः घुल जाता है।

प्र.25 निम्न अभिक्रिया में NH_3 गैस की मानक विरचन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिये।

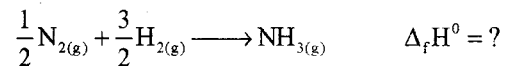


यदि $\Delta_r H^\circ = -92.4 \text{ kJ}$

उत्तर- $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \Delta_r H^\circ = -92.4 \text{ kJ}$

मानक विरचन एन्थैल्पी 1 मोल पदार्थ को उसके अवयवों से प्राप्त होने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन है।

अतः मानक विरचन एन्थैल्पी



अतः $\Delta_f H^\circ = \frac{1}{2} \Delta_r H^\circ = -\frac{92.4}{2}$
 $= -46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

प्र.26 यदि कार्बन की दहन ऊष्मा का मान $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है, तो कार्बन व ऑक्सीजन से 35.2 g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिये।

उत्तर- $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta_c H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
 अर्थात् 1 मोल = 44 g CO_2 बनने में मुक्त ऊष्मा = 393.5 kJ

अतः 35.2 g CO_2 बनने में मुक्त ऊष्मा = $\frac{393.5}{44} \times 35.2$
 $= 314.8 \text{ kJ}$

प्र.27 एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

उत्तर- $\Delta U = q + w$

दिया हुआ है—

$$q = 701 \text{ J}$$

$$\text{कार्य} = w = -394 \text{ J}$$

कार्य तन्त्र द्वारा किया जाता है, अतः कार्य का चिह्न $-ve$ होगा।

$$\Delta V = 701 - 394$$

$$= 307 \text{ J}$$

ऊष्मागतिकी

प्र.28 एक विलगित निकाय के लिये $\Delta U = 0$ है, इसके लिये ΔS क्या होगा ?

उत्तर- विलगित तन्त्र में $\Delta U = 0$ परन्तु $\Delta S > 0$ अर्थात् $\Delta S = +ve$

प्र.29 एक निकाय 5 KJ ऊष्मा अवशोषित करता है और 1 KJ कार्य करता है। निकाय में आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन की गणना कीजिए।

उत्तर- $\Delta U = q + W$, $q = 5$ kJ, $W = -1$ kJ
 $\Delta U = 5 - 1 = 4$ kJ

प्र.30 $2Cl \rightarrow Cl_{2(g)}$ इस अभिक्रिया के लिये ΔH तथा ΔS के चिह्न क्या होंगे ?

उत्तर- अभिक्रिया $2Cl \rightarrow Cl_{2(g)}$
 अभिक्रिया में बंध बनते हैं अतः ऊष्मा मुक्त होगी, अर्थात् $\Delta H = -ve$ दो कण मिलकर एक कण बना रहे हैं, अतः तन्त्र की अव्यवस्था (randumness) में कमी होगी अर्थात् $\Delta S = -ve$

प्र.31 एक विलगित निकाय का उदाहरण है ?

उत्तर- विलगित निकाय ऊर्जा और द्रव्य दोनों का ही परिवेश से आदान प्रदान नहीं करता है। अतः किसी ऊष्मारोधी, पूर्णतया बंद पात्र में रखा गर्म जल अथवा बर्फ एक विलगित निकाय होता है।

प्र.32 निकाय के कौनसे प्रक्रम में ताप में कमी होती है ?

उत्तर- रूद्धोष्म प्रक्रम में यदि तन्त्र ऊष्मा का अवशोषण करता है, तो तन्त्र के ताप में कमी होती है।

प्र.33 267 और 276 K ताप पर बर्फ के गलने के लिए ΔG का चिह्न क्या होगा ? (बर्फ का गलनांक = 273 K)

उत्तर- 267 K ताप पर बर्फ के डालने में ΔG का मान घनात्मक (+ve) होगा, क्योंकि इस ताप पर उपरोक्त प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित है।
 276 K ताप पर बर्फ के डालने में ΔG का मान ऋणात्मक (-ve) होगा, क्योंकि इस ताप पर बर्फ स्वतः पिघलेगी, अतः प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।

प्र.34 25°C पर 4 ग्राम गैसीय हाइड्रोजन को मुक्त गैसीय परमाणु में वियोजित करने के लिये आवश्यक ऊर्जा 208 K Cal है, तो H-H बंध की बंध ऊर्जा क्या होगी ?

उत्तर- 4g गैसीय हाइड्रोजन, अर्थात् 2 मोल हाइड्रोजन
 2 मोल गैसीय हाइड्रोजन को गैसीय परमाणुओं में वियोजित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा = 280 K Cal
 1 मोल H_2 को परमाणुओं में बदलने के लिए आवश्यक ऊर्जा
 $= \frac{280}{2} = 140$ k cal.



अतः H - H बंध ऊर्जा = 140 kcal

प्र.35 ΔH तथा ΔE के मध्य संबंध ज्ञात कीजिये।

उत्तर- ΔH और ΔE (ΔU) के मध्य संबंध
 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ \Delta U &= q - P\Delta V \\ q &= \Delta U + P\Delta V \quad \dots(i) \\ q &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

दाब P स्थिर है, अतः q को q_p लिख सकते हैं।

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$H = U + PV \quad (H = \text{एन्थैल्पी})$$

$$q_p = H_2 - H_1$$

$$q_p = \Delta H \quad \dots(ii)$$

समीकरण (i) और (ii) द्वारा

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{चूँकि} \quad P\Delta V = \Delta n_{(g)}RT$$

$$\text{अतः} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT$$

निबंधात्मक प्रश्न—

प्र.36 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की व्याख्या कीजिए तथा इसकी कमियाँ बताइये।

उत्तर- कृपया पाठ्य सामग्री देखें।

प्र.37 ऊष्मा रसायन के हैस का नियम एवं इसके अनुप्रयोग लिखिये।

उत्तर- कृपया पाठ्य सामग्री देखें।

प्र.38 कार्नों इंजन की दक्षता द्वारा ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम को समझाइये। मुक्त ऊर्जा परिवर्तन किस प्रकार स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम की कसौटी है ?

उत्तर- कृपया पाठ्य सामग्री देखें।

प्र.39 निम्न की व्याख्या कीजिए।

(i) संभवन एन्थैल्पी

(ii) प्रावस्था परिवर्तन एन्थैल्पी

(iii) एन्ट्रॉपी

(iv) विलायकन एन्थैल्पी

उत्तर- कृपया पाठ्य सामग्री देखें।

आंकिक प्रश्न—

प्र.40 अभिक्रिया $X \rightarrow Y$ के लिए 298 K ताप पर मानक एन्ट्रॉपी क्या होगी, यदि $\Delta H^\circ = 28.40$ kJ mol⁻¹ जब साम्यावस्था स्थिरांक 1.8×10^{-7} है।

उत्तर- ΔG° की गणना-

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2.303 RT \log K_c \\ &= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 1.8 \times 10^{-7} \\ &= -38.484 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ΔS° की गणना-

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$= \frac{28.40 \text{ kJ mol}^{-1} - 38.484 \text{ kJ mol}^{-1}}{298 \text{ K}}$$

$$= -0.0338 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= -33.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

प्र.41 60°C ताप पर डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड 50 प्रतिशत वियोजित होता है। एक वायुमंडलीय दाब और इस ताप पर मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन की गणना कीजिए।

उत्तर- $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

1 0
1-0.5 2×0.5
कुल मोल = 1-0.5+1.0
= 1.5

$$X_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \quad X_{N_2} = \frac{1}{1.5}$$

$$\therefore p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm} \quad p_{N_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

$$= \frac{\left(\frac{1}{1.5}\right)^2}{\left(\frac{0.5}{1.5}\right)} = \frac{1}{0.75} \text{ atm}$$

$$= 1.33 \text{ atm}$$

$$\Delta_r G^\circ = -2.303 RT \log K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 333 \text{ K} \log 1.33$$

$$= -6376 \times 0.1239$$

$$= -789.98 \text{ J mol}^{-1}$$

प्र.42 एक गैस का STP पर आयतन 2 लीटर है। इसको 300 जूल ऊष्मा दी जाती है, जिससे गैस का आयतन एक वायुमण्डल दाब पर 2.5 लीटर हो जाता है। गैस की आंतरिक ऊर्जा में हुए परिवर्तन की गणना कीजिए।

उत्तर- गैस द्वारा किया गया कार्य

$$(w) = -P(V_2 - V_1)$$

$$= -1 \text{ वायुमण्डल} \times (2.5 - 2)$$

$$= -0.5 \text{ लीटर वायुमण्डल}$$

$$= -0.5 \times 101.3 \text{ जूल}$$

$$(1 \text{ लीटर वायुमण्डल} = 101.3 \text{ J})$$

$$= -50.65 \text{ जूल}$$

अब सम्बन्ध $\Delta U = q + w$ से,
 $q = 300 \text{ जूल}$ (निकाय को दी गई ऊष्मा धनात्मक होगी)
 $w = -50.64 \text{ जूल}$ (निकाय द्वारा किया गया कार्य ऋणात्मक होगा)

$$\Delta U = (+300) \text{ J} + (-50.64) \text{ J}$$

$$= 300 - 50.65 \text{ जूल}$$

$$= 249.35 \text{ जूल}$$

प्र.43 0°C और 1 वायुमण्डलीय दाब पर जब 1 मोल बर्फ पिघलती है, तो निकाय के द्वारा 6.05 KJ mol⁻¹ ऊष्मा अवशोषित होती है। बर्फ एवं जल के मोलर आयतन क्रमशः 0.0196 और 0.0180 लीटर है। ΔH और ΔU की गणना कीजिये।

उत्तर- चूँकि $\Delta H = q_p =$ निकाय द्वारा स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा
 $= 6.05 \text{ kJ mol}^{-1}$

समीकरण,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$P\Delta V = \text{गलन प्रक्रम में निकाय पर किया}$$

गया कार्य

$$= P(V_2 - V_1)$$

$$= 1 \text{ वायुमण्डल} \times (0.0180 - 0.0196)$$

$$= -1.6 \times 10^{-3} \text{ लीटर वायुमण्डल}$$

$$= -1.6 \times 10^{-3} \times 101.3 \text{ जूल}$$

$$= -0.162 \text{ J}$$

$$= 1.62 \times 10^{-5} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$P\Delta V$ का मान $-1.62 \times 10^{-5} \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔH के मान 6.05 kJ mol^{-1} की तुलना में नगण्य है अतः

ΔH और ΔU के मान लगभग समान है।

$$\Delta U = \Delta H = 6.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

प्र.44 जब 1 मोल H₂O (l) को मानक परिस्थितियों में विरचित किया जाता है, तब परिवेश में एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना कीजिए।

उत्तर-

$$q_{\text{उत्क्रमणीय}} = (-\Delta H^\circ) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -286000 \text{ J mol}^{-1}$$

परिवेश चूँकि ऊष्मा ग्रहण करता है अतः परिवेश के लिए $q_{\text{उत्क्रमणीय}}$ का चिन्ह +ve होगा।

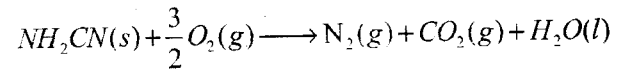
$$\Delta S_{\text{(परिवेश)}} = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T} = \frac{(286000 \text{ J mol}^{-1})}{298 \text{ K}}$$

मानक परिस्थितियों में ताप 298 K होता है।

$$= 959 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

प्र.45 एक बम कैलोरीमीटर में NH₂CN(s) की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं ΔU का मान -742.7 KJ mol⁻¹ पाया गया।

निम्न अभिक्रिया के लिये 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए।



उत्तर-

$$\Delta U = -742.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta n_{(g)} = 2 - \frac{3}{2} = +\frac{1}{2} \text{ mol}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

सम्बन्ध, $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} RT$ के अनुसार,

$$\Delta H = (-742.7 \text{ kJ}) + (1/2 \text{ mol}) \times (8.314 \times$$

$$10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$= -742.7 \text{ kJ} + 1.239 \text{ kJ} = -741.5 \text{ kJ}$$

प्र.46 60g एल्यूमिनियम का ताप 36°C से 55°C करने के लिये कितने किलो जूल ऊष्मा की आवश्यकता होगी। Al की मोलर ऊष्माधारिता 27 J mol⁻¹K⁻¹ है।

उत्तर- Al के मोलों की सं. $(n) = \frac{(60 \text{ g})}{(27 \text{ g mol}^{-1})} = 2.22 \text{ mol}$

$$\text{मोलर ऊष्मा धारिता } (C_m) = 24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{ताप में वृद्धि } (\Delta T) = 55 - 35 = 20^\circ \text{C}$$

$$\begin{aligned} \text{उत्पन्न ऊष्मा (q)} &= C_m n \Delta T = (24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}) \\ &\quad \times 2.22 \text{ mol} \times (20 \text{ K}) \\ &= 1065.6 \text{ J} = 1.067 \text{ kJ} \end{aligned}$$

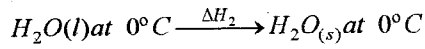
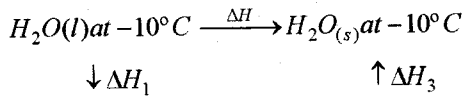
प्र.47 10°C पर 1 मोल जल की बर्फ -10°C पर जमाने पर एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए।

$$\Delta_{\text{fus}} H = -6.03 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C पर,}$$

$$C_p [\text{H}_2\text{O}(l)] = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p [\text{H}_2\text{O}(s)] = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

उत्तर- इस परिवर्तन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।



$$\Delta H = ?$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= C_p (\text{H}_2\text{O}(l)) \times \Delta T \\ &= 75.3 \text{ J mol}^{-1} \times 10 \\ &= 753 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta_{\text{fus}} H \\ &= -6.03 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -6030 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= C_p (\text{H}_2\text{O}(s)) \times \Delta T \\ &= 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K} \\ &= -368 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

हैस नियम के अनुसार-

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= 753 \text{ J mol}^{-1} - 6030 \text{ J mol}^{-1} - 368 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -5645 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -5.645 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

प्र.48 $\text{CO}(g)$, $\text{CO}_2(g)$, $\text{N}_2\text{O}(g)$ एवं $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ की विरचन

एन्थैल्पी क्रमशः -110 , -393 , 81 तथा 9.8 kJ mol^{-1} है।
अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_4(g) + 3\text{CO}(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(g) + 3\text{CO}_2(g)$
के लिये ΔH_r का मान ज्ञात कीजिये।

उत्तर-

$$\Delta_f H \text{CO}_2(g) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H \text{N}_2\text{O}(g) = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H \text{N}_2\text{O}_4(g) = 9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_4(g) + 3\text{CO}(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(g) + 3\text{CO}_2(g)$ के लिए

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H (\text{उत्पाद}) - \sum \Delta_f H (\text{अभिकारक})$$

$$\begin{aligned} &= [3\Delta_f H(\text{CO}_2) + \Delta_f H(\text{N}_2\text{O})] - [\Delta_f H(\text{N}_2\text{O}_4 \\ &\quad + 3\Delta_f H(\text{CO}))] \end{aligned}$$

$$= [3(-393) + 81] - [9.7 + 3(-110)]$$

$$= -1098 + 320.3$$

$$= -777.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

प्र.49 अभिक्रिया $2\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightarrow 2\text{D}(g)$ के लिये $\Delta U^\circ = -10.5 \text{ kJ}$ एवं $\Delta S^\circ = -44.1 \text{ kJ}^{-1}$ अभिक्रिया के लिये ΔG° की गणना कीजिये? क्या यह अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी?

उत्तर-

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_{(g)} RT$$

$$\Delta U^\circ = -10.5 \text{ kJ}, \Delta n_g = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$$

$$\therefore \Delta H^\circ = (-10.5 \text{ kJ}) + [(-1 \text{ mol}) \times (8.314) \times$$

$$10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})]$$

$$= -10.5 \text{ kJ} - 2.478 \text{ kJ} = -12.978 \text{ kJ}$$

गिब्स हेल्महोल्ट्ज समीकरण के अनुसार

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$= (-12.978 \text{ kJ}) - 298 \text{ K} \times -0.044 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$= -12.978 + 13.112 \text{ kJ}$$

$$= +0.134 \text{ kJ}$$

चूँकि $\Delta G^\circ = +ve$ है। इसलिए अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित नहीं होगी।