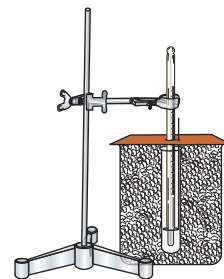


एकक-3

ऊष्मा रासायनिक मापन



अधिकतर अभिक्रियाएं वायुमंडलीय दाब पर की जाती हैं अतः इन अभिक्रियाओं के लिए वायुमंडलीय दाब पर नोट किए गए ऊष्मा परिवर्तन, एन्थैल्पी परिवर्तन होते हैं। एन्थैल्पी परिवर्तन, ताप परिवर्तन से निम्नलिखित सम्बन्ध से सम्बन्धित होते हैं।

$$\begin{aligned}\Delta H &= q_p \\ &= mC_p \Delta T \\ &= VdC_p \Delta T \quad \dots (1)\end{aligned}$$

जहाँ V = विलयन का आयतन
 d = विलयन का घनत्व
 C_p = ऊष्मा धारिता और
 ΔT = ताप में परिवर्तन है।

ऊष्मा परिवर्तनों का मापन **कैलोरीमीटर** नामक पात्रों में किया जाता है। अभिक्रियाओं को थर्मस फ्लास्क, ऊष्मा रोधक बक्से में रखे बीकर अथवा स्टाइरोफोम कप में भी किया जा सकता है। ऊष्मारसायनिक मापन के लिए धात्विक कैलोरीमीटर प्रयुक्त नहीं किए जाते क्योंकि धातुएं पदार्थों से अभिक्रिया कर सकती हैं। स्टेनलेस स्टील या सोना लेपित कॉपर कैलोरीमीटर प्रयोग में लाए जा सकते हैं। ऊष्मा परिवर्तन मापते समय, कैलोरीमीटर, थर्मामीटर और विलोडक भी कुछ ऊष्मा ग्रहण करते हैं; ऊष्मा की यह मात्रा भी ज्ञात होनी चाहिए। इसे कैलोरीमीटर स्थिरांक कहते हैं। काँच के पात्रों (उदाहरण, बीकर) के केस में, कैलोरीमीटर स्थिरांक बीकर के उस भाग के लिए निकाला जाता है जो वास्तव में अभिक्रिया मिश्रण के संपर्क में होता है। ऐसा इसलिए है कि जब कैलोरीमीटर के पदार्थ की ऊष्मा चालकता कम होती है तो कैलोरीमीटर का केवल वही क्षेत्रफल अधिकतम ऊष्मा लेता है जो द्रव के संपर्क में होता है। कैलोरीमीटर स्थिरांक ज्ञात करने के लिए मिश्रण की विधि अपनाई जाती है। कैलोरीमीटर स्थिरांक निर्धारित करने के लिए कैलोरीमीटर में कक्ष ताप पर लिए गए जल में ज्ञात ताप पर गरम जल की ज्ञात मात्रा मिलाई जाती है। क्योंकि ऊर्जा संरक्षित रहती है अतः कैलोरीमीटर और ठंडे जल द्वारा ली गई ऊष्मा, गरम जल द्वारा दी गई ऊष्मा के बराबर होनी चाहिए। इसलिए हम निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं—

$$\begin{array}{ccccc}\Delta H_1 & + & \Delta H_2 & = & -\Delta H_3 \quad \dots (2) \\ \text{कैलोरीमीटर} & & \text{ठंडे जल का} & & \text{गरम जल का} \\ \text{विलोडक और} & & \text{एन्थैल्पी} & & \text{का एन्थैल्पी} \\ \text{थर्मामीटर का} & & \text{परिवर्तन} & & \text{परिवर्तन} \\ \text{एन्थैल्पी परिवर्तन} & & & & \end{array}$$

मान लीजिए t_c , t_h तथा t_m क्रमशः ठंडे जल, गरम जल और मिश्रण के ताप हैं। समीकरण (1) में दी गई एन्थैल्पी परिवर्तन की परिभाषा को ध्यान में रखते हुए हम समीकरण (2) को पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$m_1 C_{p_1} (t_m - t_c) + m_2 C_p (t_m - t_c) + m_3 C_p (t_m - t_h) = 0 \quad \dots (3)$$

जहाँ m_1 , m_2 और m_3 कैलोरीमीटर, ठंडे जल और गरम जल के द्रव्यमान हैं तथा C_{p_1} एवं C_p क्रमशः कैलोरीमीटर और जल की ऊष्माधारिता हैं। काँच की ऊष्मा चालकता कम होने के कारण बीकर का केवल वही भाग सर्वाधिक ऊष्मा लेता है जो जल के सम्पर्क में आता है इसलिए हम केवल प्रभावी $m_1 C_{p_1}$ का परिकलन कर सकते हैं (यानी कैलोरीमीटर स्थिरांक W)। समीकरण (3) को दोबारा लिखने पर हम पाते हैं-

$$W (t_m - t_c) + m_2 C_p (t_m - t_c) + m_3 C_p (t_m - t_h) = 0$$

$$W = \frac{m_2 C_p (t_m - t_c) + m_3 C_p (t_m - t_h)}{(t_m - t_c)} \quad \dots (4)$$

परन्तु $mC_p = VdC_p$, जहाँ V , d और C_p क्रमशः जल का आयतन, घनत्व और ऊष्माधारिता हैं। परिभाषा के अनुसार किसी पदार्थ की ऊष्माधारिता, 1 g पदार्थ के ताप को 1 K (या 1°C) तक बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊर्जा है। 1 g जल के ताप को 1 K (या 1°C) तक बढ़ाने के लिए 4.184 J ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसका अर्थ है कि 1 g जल का ताप 1 केल्विन तक बढ़ाने के लिए $VdC_p = 4.184 \text{ J K}^{-1}$ होगा। इसलिए 1 mL जल के लिए घनत्व और ऊष्माधारिता के गुणनफल को $4.184 \text{ J mL}^{-1} \text{ K}^{-1}$ लिया जा सकता है। इसलिए समीकरण (4) को निम्नलिखित प्रकार से लिख सकते हैं-

$$W = \frac{(4.184) [V_c (t_m - t_c) + V_h (t_m - t_h)]}{(t_m - t_c)} \text{ J K}^{-1} \quad \dots (5)$$

जहाँ V_c = ठंडे जल का आयतन

V_h = गरम जल का आयतन

निम्नलिखित प्रयोगों में एन्थैल्पी परिवर्तन मापने की तकनीक दी गई है।

प्रयोग 3.1

उद्देश्य

कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट के घुलने में एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना।

सिद्धांत

ऊष्मारासायनिक मापन में सामान्यतः जलीय विलयन मिलाए जाते हैं इसलिए अभिक्रिया में जल ही माध्यम होता है तथा विलयन के ताप में परिवर्तन इसमें हो रही अभिक्रिया के कारण होता है

ऊर्जा संरक्षण नियम के अनुसार, कैलोरीमीटर में हो रहे एन्थैल्पी परिवर्तनों का योग (ऊर्जा का हास और प्राप्ति) शून्य होना चाहिए। इसलिए हम निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं-

$$(\Delta H_1) + (\Delta H_2) + (\Delta H_3) + (\Delta H_4) = 0 \quad \text{.. (6)}$$

कैलोरीमीटर, थर्मामीटर, विलोड़क द्वारा प्राप्त ऊर्जा कैलोरीमीटर के जल/विलयन का एन्थैल्पी परिवर्तन कैलोरीमीटर में डाले गए विलयन/जल का एन्थैल्पी परिवर्तन अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन

इन अभिक्रियाओं में हम घनत्व और विलयन की ऊष्माधारिता का गुणनफल लगभग शुद्ध जल* के लिए ज्ञात मान के बराबर यानी $4.184 \text{ J.mL}^{-1}.\text{K}^{-1}$ लेते हैं।

प्रायः विलयन बनने में ऊष्मा परिवर्तन होता है। विलीनीकरण की एन्थैल्पी ऊष्मा की निकली अथवा ली गई वह मात्रा है जब एक मोल विलेय (ठोस/द्रव) को विलायक (सामान्यतः जल) की इतनी अधिक मात्रा में घोला गया हो कि तनुकरण से ऊष्मा परिवर्तन न हो।

आवश्यक सामग्री

	• बीकर (250 mL)	- तीन	
	• बीकर (500 mL)	- एक	
	• थर्मामीटर (110°C)	- एक	
	• काँच की छड़	- एक	
	• रूई	- आवश्यकतानुसार	
	• छोटा लकड़ी का टुकड़ा	- एक	
	• गत्ते का टुकड़ा	- एक	
	• विलोड़क	- एक	• कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट - 2 g

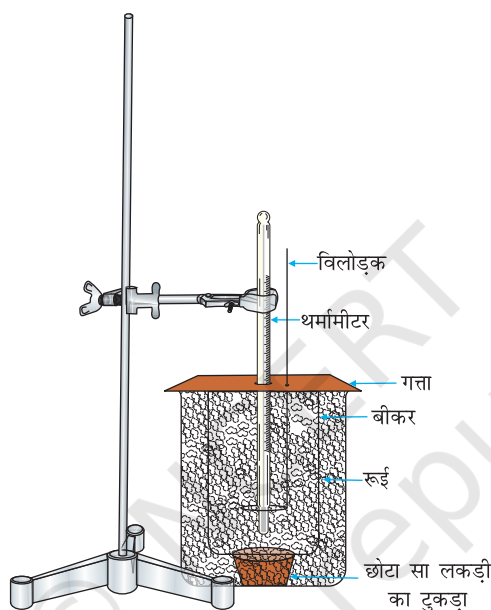
प्रक्रिया

(क) कैलोरीमीटर (बीकर) का स्थिरांक ज्ञात करना

- 250 mL के बीकर में, जिस पर 'क' लिखा हो, 100 mL जल लें।
- इस बीकर को 500 mL क्षमता वाले बड़े बीकर में पहले से ही रखे लकड़ी के टुकड़े पर रखें (चित्र 3.1)।
- बड़े और छोटे बीकर के बीच के रिक्त स्थान को रूई से भरें। बीकर को गत्ते से ढक दें और इसमें से निकालते हुए थर्मामीटर और विलोड़क को बीकर में डालें।
- जल का ताप नोट करें। मान लें यह $t_c^\circ\text{C}$ है।

* विलयन का घनत्व शुद्ध जल से 4 से 6% तक अधिक होता है और ऊष्माधारिता लगभग 4 से 8% तक कम होती है इसलिए घनत्व और ऊष्माधारिता का गुणनफल (dC_p) लगभग शुद्ध जल के लिए गुणनफल के बराबर होता है।

- (v) 250 mL क्षमता के दूसरे बीकर में, जिस पर 'ख' लिखा हो, 100 mL गरम जल ($50-60^{\circ}\text{C}$) लें।
- (vi) गरम जल का सही ताप नोट करें। मान लीजिए यह $t_h^{\circ}\text{C}$ है।
- (vii) गत्ते को उठाएं और बीकर 'ख' के गरम जल को बीकर 'क' में मिला दें। मिलाने के बाद जल को विलोड़ित करें और ताप नोट करें। मान लीजिए यह ताप $t_m^{\circ}\text{C}$ है।
- (viii) उपरोक्त व्यंजक (5) का प्रयोग करके कैलोरीमीटर स्थिरांक ज्ञात करें। (याद रखिए तीनों तापों का क्रम $t_h > t_m > t_c$ है)।



चित्र 3.1 - कैलोरीमीटर स्थिरांक का निर्धारण

(ख) विलयन बनने में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को ज्ञात करना

- (i) जिस बीकर का कैलोरीमीटर स्थिरांक निर्धारित किया गया हो उसमें 100 mL आसुत जल लें और इसे 500 mL क्षमता वाले बड़े बीकर में रखे लकड़ी के टुकड़े पर रख दें (चित्र 3.1)।
- (ii) छोटे और बड़े बीकर के बीच के रिक्त स्थान को रूई से भरें और बीकर को गत्ते से ढक दें।
- (iii) छोटे बीकर में पहले से लिए गए पानी का ताप नोट करें। मान लीजिए यह $t_1^{\circ}\text{C}$ है।
- (iv) कैलोरीमीटर में लिए गए जल में अच्छी तरह पिसे हुए कॉपर सल्फेट की तुली हुई मात्रा (मान लीजिए $W_1 \text{ g}$) मिलाएं, विलयन को कॉपर सल्फेट की संपूर्ण मात्रा घुलने तक विलोड़क से अच्छी तरह हिलाएं।

- (v) कॉपर सल्फेट घोलने के बाद विलयन का ताप नोट करें। मान लीजिए यह t'_2 °C है। कॉपर सल्फेट का विलयन बनने की एन्थैल्पी निम्नलिखित प्रकार से परिकलित करें-

$$\text{विलयन का कुल द्रव्यमान} = \text{विलायक का द्रव्यमान} + \text{विलेय का द्रव्यमान} \\ = (100 + W_1) \text{ g}$$

(माना गया है कि प्रायोगिक ताप पर जल का घनत्व 1 gL^{-1} है।)

$$\text{ताप में परिवर्तन} = (t'_2 - t'_1) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{कैलोरीमीटर (बीकर) द्वारा प्राप्त ऊष्मा} = W (t'_2 - t'_1)$$

जहाँ, W = कैलोरीमीटर स्थिरांक

$$(t'_2 - t'_1) \text{ } ^\circ\text{C} \text{ ताप परिवर्तन के लिए} = [(100 + W_1) (t'_2 - t'_1)] 4.184 \text{ J}$$

विलयन का एन्थैल्पी परिवर्तन

विलयन और कैलोरीमीटर

$$(\text{बीकर}) \text{ का कुल एन्थैल्पी} = [W (t'_2 - t'_1) + (100 + W_1) (t'_2 - t'_1)] \times 4.184 \text{ J}$$

परिवर्तन

1 g कॉपर सल्फेट

$$\text{को घोलने में एन्थैल्पी} = \frac{[W (t'_2 - t'_1) + (100 + W_1) (t'_2 - t'_1)] \times 4.184 \text{ J}}{W_1}$$

परिवर्तन

1 मोल कॉपर सल्फेट का द्रव्यमान 249.5 g होता है इसलिए

$$\Delta_{\text{Sol}} H \text{ of } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.5 \times \frac{[W (t'_2 - t'_1) + (100 + W_1) (t'_2 - t'_1)] 4.184}{W_1} \text{ J mol}^{-1}$$

परिणाम

कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट के विलीनीकरण में एन्थैल्पी परिवर्तन _____ Jmol^{-1} है।

सावधानियाँ

- (क) जल का ताप रिकॉर्ड करने के लिए 0.1°C अंशांकन का थर्मामीटर प्रयुक्त करें।
- (ख) कैलोरीमीटर स्थिरांक निर्धारित करने के लिए गरम जल का ताप मिलाने से ठीक पहले नोट करें।
- (ग) कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट की बहुत अधिक मात्रा का प्रयोग न करें।
- (घ) ठोस को घोलने के लिए विलयन को अच्छी तरह विलोडित करें और ताप रिकॉर्ड करें। बहुत अधिक विलोडन न करें यह घर्षण के कारण ऊष्मा उत्पन्न कर सकता है।
- (च) कॉपर सल्फेट को सावधानी से तोलें क्योंकि यह आर्द्रताग्राही होता है।
- (छ) दो बीकरों के बीच रोधन के लिए रुई का प्रयोग करिए।



विवेचनात्मक प्रश्न

- कैलोरीमीटर स्थिरांक का क्या अर्थ है?
- क्यों $\Delta_{\text{sol}} H$ कुछ पदार्थों के लिए ऋणात्मक होता है जबकि अन्यो के लिए यह धनात्मक होता है?
- $\Delta_{\text{sol}} H$ ताप के साथ कैसे परिवर्तित होता है?
- निर्जल कॉपर सल्फेट और जलयोजित कॉपर सल्फेट की समान मात्रा के जल की समान मात्रा में घुलने से एन्थैल्पी परिवर्तन एक समान होगा या अलग? विवेचना कीजिए।
- ताप बढ़ाने से कॉपर सल्फेट और पोटैशियम नाइट्रेट की घुलनशीलता पर क्या प्रभाव पड़ेगा? समझाइए।

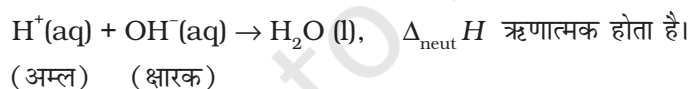
प्रयोग 3.2

उद्देश्य

प्रबल अम्ल (HCl) के प्रबल क्षारक (NaOH) द्वारा उदासीनीकरण का एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना।

सिद्धांत

उदासीनीकरण में अम्ल द्वारा प्रदत्त $\text{H}^+(\text{aq})$ आयनों का क्षारक द्वारा प्रदत्त $\text{OH}^-(\text{aq})$ आयनों से संयोजन होता है और स्पष्ट रूप से जल बनता है। अभिक्रिया में आबंध बनता है अतः यह अभिक्रिया सदैव ऊष्माक्षेपी होती है। उदासीनीकरण एन्थैल्पी को अम्ल द्वारा प्रदत्त एक मोल H^+ आयनों और क्षार द्वारा प्रदत्त एक मोल OH^- आयनों के योजित होने से जल बनाने में निकली ऊष्मा से परिभाषित किया जाता है। इस प्रकार से-



जहाँ $\Delta_{\text{neut}} H$ को उदासीनीकरण की एन्थैल्पी कहते हैं।

यदि अम्ल और क्षारक दोनों ही प्रबल हों तो एक मोल $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ के बनने में सदैव निश्चित मात्रा में ऊष्मा, यानी 57 kJ mol^{-1} उत्सर्जित होती है। यदि अम्ल अथवा क्षारक में से कोई एक अथवा दोनों ही दुर्बल हों तो कुछ उत्सर्जित ऊष्मा अम्ल अथवा क्षारक अथवा दोनों के ही (जैसी भी स्थिति हो) आयनन में प्रयुक्त हो जाती है। तथा उत्सर्जित ऊष्मा 57 kJ mol^{-1} से कम होती है।

आवश्यक सामग्री



- बीकर (250 mL) - तीन
- बीकर (500 mL) - एक
- थर्मामीटर (110°C) - एक
- काँच की छड़ - एक
- रूई - आवश्यकतानुसार
- छोटा लकड़ी का टुकड़ा - एक
- गत्ते का टुकड़ा - एक
- विलोड़क - एक
- कैलोरीमीटर - एक



- 1M HCl - 100 mL
- 1M NaOH - 100 mL

प्रक्रिया

(क) कैलोरीमीटर स्थिरांक का निर्धारण

इसे प्रयोग 3.1 में दिए गए विवरण के अनुसार निकाला जा सकता है।

(ख) उदासीनीकरण की एन्थैल्पी निकालना

- (i) कैलोरीमीटर (बीकर) में 1M HCl विलयन 100 mL लें और इसे गत्ते से ढक दें और दूसरे 250 mL क्षमता के बीकर में 1M NaOH विलयन के 100 mL लें।
- (ii) दोनों विलयनों का ताप नोट करें जो कि संभवतः समान होगा। मान लीजिए यह $t_1^{\circ}\text{C}$ है।
- (iii) कैलोरीमीटर में लिए गए 1M HCl के 100 mL में, 1M NaOH के 100 mL मिलाएं और कैलोरीमीटर को ढक दें।
- (v) विलयनों को विलोड़ित करके मिलाएं और मिश्रण का अन्तिम ताप नोट करें। मान लीजिए यह $t_2^{\circ}\text{C}$ है।

उदासीनीकरण की एन्थैल्पी की गणना निम्न प्रकार से करें-

- (i) मिश्रण के ताप में उत्थान नोट करें जो इस केस में $(t_2 - t_1)^{\circ}\text{C}$ है।
- (ii) उदासीनीकरण की प्रक्रिया में उत्पन्न कुल ऊष्मा का परिकलन निम्नलिखित व्यंजक द्वारा करें।

$$\text{उत्सर्जित ऊष्मा} = (100 + 100 + W) (t_2 - t_1) \times 4.18 \text{ J}$$
 (जहाँ W, कैलोरीमीटर स्थिरांक है।)
- (iii) अन्त में 1 M HCl के 100 mL को 1M NaOH के 100 mL द्वारा उदासीन करने पर उत्सर्जित ऊष्मा का परिकलन करें यह मात्रा चरण (ii) में प्राप्त मात्रा की दस गुनी होगी।
- (iv) उत्सर्जित ऊष्मा की मात्रा को kJ mol^{-1} में व्यक्त करें।

परिणाम

1M हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन के सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन द्वारा उदासीनीकरण का एन्थैल्पी परिवर्तन _____ kJmol^{-1} है।

सावधानियाँ

- (क) ताप को सावधानीपूर्वक 0.1°C तक अंशांकित थर्मामीटर द्वारा रिकॉर्ड करें।
- (ख) प्रयोग में प्रयुक्त करने के लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और सोडियम हाइड्रॉक्साइड का आयतन सावधानीपूर्वक मापें।
- (ग) दोनों बीकरों के बीच उचित रोधन होना चाहिए।
- (घ) घर्षण द्वारा गरम होना रोकने के लिए अनावश्यक और अत्यधिक विलोडन से बचें।

**विवेचनात्मक प्रश्न**

- (i) हम 1 M अम्ल के 1000 mL का 1 M एकाम्लता क्षारक के 1000 mL द्वारा उदासीनीकरण में उत्सर्जित ऊष्मा का परिकलन क्यों करते हैं?
- (ii) जब अम्ल अथवा क्षारक में से कोई भी एक दुर्बल होता है तो उत्सर्जित ऊष्मा प्रबल अम्ल और प्रबल क्षारक के उदासीनीकरण में उत्सर्जित ऊष्मा की तुलना में कम होती है और जब दोनों दुर्बल होते हैं तो यह और अधिक कम क्यों होती है।
- (iii) अभिक्रिया, $\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$ निकाय का ताप बढ़ने के साथ अग्र दिशा में क्यों बढ़ता है?

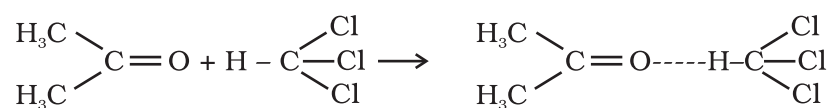
प्रयोग 3.3**उद्देश्य**

क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन के मध्य अन्योन्य क्रिया (हाइड्रोजन बंध बनाना) में एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना।

सिद्धांत

मिश्रित करने पर द्रवों के युगल आदर्श व्यवहार से विचलन प्रदर्शित करते हैं। ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म अनादर्श द्रव युगल निकाय बनाते हैं जो राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करता है। राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन यह प्रदर्शित करता है कि द्रव अवस्था में मिश्रित करने पर दोनों घटक हाइड्रोजन आबंध द्वारा एक साथ जुड़े रहते हैं। दूसरी ओर शुद्ध अवस्था में क्लोरोफॉर्म अथवा ऐसीटोन के अणु केवल दुर्बल वान्डर वाल्स

बलों द्वारा जुड़े रहते हैं। ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन आबंधन निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है-



क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन के मध्य
हाइड्रोजन आबंध

इस प्रक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन हाइड्रोजन आबंध बनने के कारण होता है। एन्थैल्पी परिवर्तन एक विस्तारी ऊष्मारासायनिक गुणधर्म है इसलिए निकाय से उत्सर्जित ऊष्मा, मिलाए जाने वाले द्रव घटकों की मात्रा पर निर्भर करती है। यही कारण है कि ऊष्मा परिवर्तन को निश्चित मात्रा के लिए रिपोर्ट किया जाता है। इसीलिए एक मोल क्लोरोफॉर्म को एक मोल ऐसीटोन में मिलाने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन रिपोर्ट किया जाता है। यहाँ-

$$(\Delta H_1) + (\Delta H_2) + (\Delta H_3) + (\Delta H_4) = 0$$

कैलोरीमीटर, थर्मामीटर और विलोडक द्वारा प्राप्त ऊष्मा क्लोरोफॉर्म की एन्थैल्पी में परिवर्तन ऐसीटोन की एन्थैल्पी में परिवर्तन द्रवों के मध्य अन्योन्य क्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन

$$\therefore \Delta H_4 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)$$

आवश्यक सामग्री

	• बीकर (250 mL)	- एक		• क्लोरोफॉर्म	- 20 mL
	• क्वथन नली	- एक		• ऐसीटोन	- 10 mL
	• थर्मामीटर (110°C)	- एक			
	• रूई	- आवश्यकतानुसार			
	• काँच की छड़	- एक			
	• मापक सिलिंडर (250mL)	- एक			
	• गत्ते का टुकड़ा	- एक			
	• विलोडक	- एक			

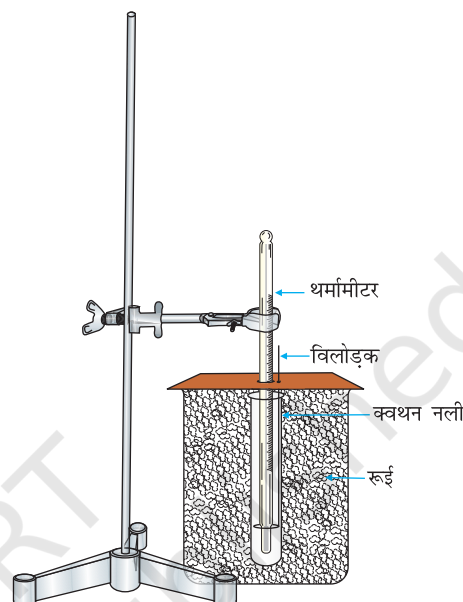
प्रक्रिया

(क) कैलोरीमीटर स्थिरांक का निर्धारण

यह पिछले प्रयोगों में दिए गए विवरण के अनुसार निर्धारित किया जा सकता है; अन्तर केवल इतना है कि यहाँ बीकर के स्थान पर क्वथन नली ली जा सकती है और 100 mL जल के स्थान पर 8 mL ठंडा और 7.5 mL गरम जल प्रयुक्त किया जा सकता है।

(ख) क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन को मिलाने पर एन्थैल्पी परिवर्तन का निर्धारण*

- मापक सिलिंडर से माप कर 0.1 मोल (8.14 mL) क्लोरोफॉर्म को रोधित क्वथन नली में लें, जैसा चित्र 3.2 में दिखाया गया है। मान लीजिए कि ली गई क्लोरोफॉर्म का द्रव्यमान m_1 ग्राम है।
- क्लोरोफॉर्म का ताप रिकॉर्ड करें। मान लीजिए यह $t_1^\circ\text{C}$ है।
- ऐसीटोन का 0.1 मोल के समतुल्य आयतन (7.34 mL) एक मापक सिलिंडर में डालें। मान लीजिए इसका द्रव्यमान m_2 ग्राम है।
- ऐसीटोन का ताप रिकॉर्ड करें। मान लीजिए यह $t_2^\circ\text{C}$ है।
- मापक सिलिंडर से ऐसीटोन को रोधित क्वथन नली में ली गई क्लोरोफॉर्म में मिलाएं।
- क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन के मिश्रण को सावधानीपूर्वक धीरे-धीरे विलोडक द्वारा मिलाएं।
- क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन के मिश्रण का ताप रिकॉर्ड करें। मान लीजिए कि यह $t_3^\circ\text{C}$ है।



चित्र 3.2 - क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन के बीच अन्योन्य क्रिया की एन्थैल्पी का निर्धारण करना

$$\text{*एक मोल } \text{CHCl}_3 \text{ का आयतन} = \frac{\text{CHCl}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान}}{\text{CHCl}_3 \text{ का घनत्व}}$$

$$0.1 \text{ का आयतन} = \text{उपरोक्त आयतन का } \frac{1}{10}$$

(इसी प्रकार से आप ऐसीटोन के 0.1 मोल का आयतन परिकलित कर सकते हैं।)

$$\text{क्लोरोफॉर्म का घनत्व} = 1.47 \text{ g/mL}$$

$$\text{क्लोरोफॉर्म का मोलर द्रव्यमान} = 119.5 \text{ g}$$

$$1.47 \text{ g} = 1 \text{ mL आयतन}$$

$$119.5 \text{ g} = \frac{119.5}{1.47} \text{ mL}$$

$$1 \text{ मोल} = 81.4 \text{ mL}$$

$$0.1 \text{ मोल} = 8.14 \text{ mL}$$

$$\text{ऐसीटोन का घनत्व} = 0.79 \text{ g/mL}$$

$$\text{ऐसीटोन का मोलर द्रव्यमान} = 58.0 \text{ g}$$

$$0.79 \text{ g} = 1 \text{ mL}$$

$$58 \text{ g} = \frac{58}{0.79} \text{ mL}$$

$$1 \text{ मोल} = 73.4 \text{ mL}$$

$$0.1 \text{ मोल} = 7.34 \text{ mL}$$

$$\text{ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म का कुल आयतन} = 8.14 + 7.34 = 15.48 \text{ mL}$$

अन्योन्य क्रिया की एन्थैल्पी का परिकलन निम्नलिखित प्रकार से करें-

- मान लीजिए कक्ष ताप $t^{\circ}\text{C}$ है, तब कैलोरीमीटर (क्वथन नली) द्वारा प्राप्त ऊष्मा $W \times (t_3 - t)$ होगी, जहाँ W कैलोरीमीटर स्थिरांक है, जो यहाँ पर क्वथन नली के लिए है।
- क्लोरोफॉर्म की विशिष्ट ऊष्मा उपलब्ध आँकड़ों से नोट करिए। मान लीजिए यह q_1 है।
तब क्लोरोफॉर्म द्वारा प्राप्त ऊष्मा $= m_1 \times q_1 \times (t_3 - t_1)$ ।
- ऐसीटोन की विशिष्ट ऊष्मा उपलब्ध आँकड़ों से नोट करिए। मान लीजिए यह q_2 है। तब ऐसीटोन द्वारा प्राप्त ऊष्मा $= m_2 \times q_2 \times (t_3 - t_2)$ ।
- तीनों घटकों यानी क्वथन नली, क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन द्वारा प्राप्त कुल ऊष्मा $= -[W \times (t_3 - t) + m_1 \times q_1 \times (t_3 - t_1) + m_2 \times q_2 \times (t_3 - t_2)]$ वास्तव में यह 0.1 मोल क्लोरोफॉर्म और 0.1 मोल ऐसीटोन को मिलाने पर अन्योन्यक्रिया का एन्थैल्पी परितर्वन है। ऋणात्मक चिह्न केवल यह इंगित करता है कि क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन को मिलाने की क्रिया में ऊष्मा उत्सर्जित होती है।

नोट- यहाँ यह सावधानी रखनी चाहिए कि ऐसीटोन और क्लोरोफॉर्म का कुल आयतन उतना ही हो जितना कैलोरीमीटर स्थिरांक निकालने के लिए प्रयुक्त करे गए जल का है।

सावधानी

- क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन को सावधानी से मापें।
- ताप को बहुत सावधानी से 0.1°C तक अंशांकित थर्मामीटर द्वारा रिकॉर्ड करें।



विवेचनात्मक प्रश्न

- क्लोरोफॉर्म और ऐसीटोन आदर्श द्रव युगल नहीं बनाते, जबकि ऐसीटोन और बेन्जीन बनाते हैं, ऐसा क्यों है?
- एथेनॉल और जल का द्रव युगल राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन क्यों प्रदर्शित करता है?
- ऐसे द्रव युगलों के दो-दो उदाहरण दीजिए जिनके लिए $\Delta_{\text{मिश्रण}} H$ क्रमशः धनात्मक और ऋणात्मक हो।
- द्रवों के वाष्प दाब और मिश्रण के घटकों के अणुओं के मध्य अन्योन्यक्रिया के पैटर्न कैसे संबंधित है?
- आप निकाय से उत्सर्जित होने वाली ऊष्मा का हाइड्रोजन आबंध की सामर्थ्य से सम्बन्ध कैसे स्थापित कर सकते हैं?