

ऊष्मागतिकी एवं ऊष्मारसायन

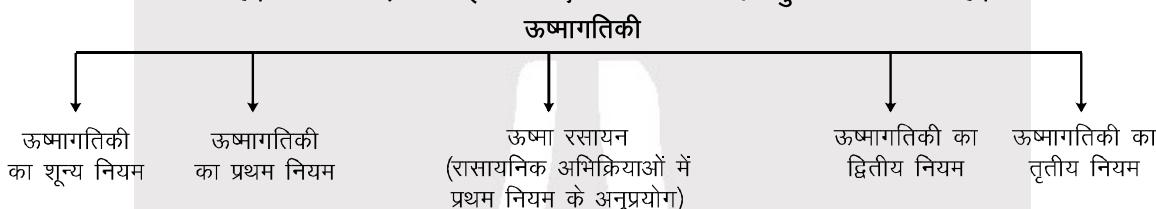
1. ऊष्मागतिकी (THERMODYNAMICS) :

ऊष्मागतिकी प्रथम नियम (Thermodynamics 1st Law)

खण्ड (A) : मूल परिभाषा

परिचय :

ऊष्मागतिकी (Thermodynamics) : विज्ञान की वह शाखा जिसमें ऊर्जा के विभिन्न रूपों तथा उनके अन्तर्वर्तनों का अध्ययन किया जाता है। रसायन विज्ञान में इसके लिए ऊष्मागतिकी पद प्रयुक्त किया जाता है।



ऊष्मागतिकी के रसायन विज्ञान में अनुप्रयोग :

- यदि दो पदार्थों को मिलाया जाए तब उनमें अभिक्रिया होगी या नहीं यह पता लगाया जा सकता हैं (अभिक्रिया के होने की सांतत्यता)
- यदि अभिक्रिया होती है तब, अभिक्रिया के दौरान ऊर्जा में क्या परिवर्तन होते हैं, यह ज्ञात होता है।
- यदि रासायनिक अभिक्रिया में साम्यावस्था स्थापित होती है तब, विभिन्न अभिकारक तथा उत्पाद की साम्य सान्दर्भात्मक क्या होगी, यह ऊष्मागतिकी द्वारा परिकलित किया जा सकता है।

ऊष्मागतिकी की सीमायें :

- ऊष्मागतिकी के नियम केवल अधिक मात्रा में पदार्थों तथा सम्पूर्ण तंत्र पर लागू होते हैं। यह एक विलिंगित (विशिष्ट या व्यक्तिगत) कण/अणु पर लागू नहीं होता है। ताप, दाब एन्थैलपी, आदि, सम्पूर्ण तंत्र के लिए मानी जाती हैं।
- ऊष्मागतिकी के उपयोग से हम अभिक्रिया के पूर्ण होने में अथवा रासायनिक साम्य को प्राप्त करने में लगे समय की गणना में नहीं कर सकते हैं।

Solved Examples



निम्न में से कौनसी अभिक्रिया साम्यावस्था को पहले (जल्दी) प्राप्त करेगी ?

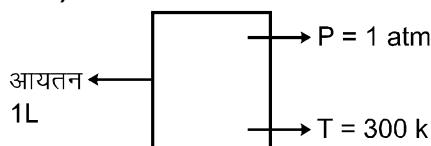
हल. यह हम ज्ञात नहीं कर सकते हैं। क्योंकि साम्य स्थिरांक का साम्य प्राप्त करने में लगे समय के साथ कोई सम्बन्ध नहीं है।

❖ साम्य स्थिरांक K का अधिक मान, अर्थात् साम्य पर उत्पाद की सान्दर्भता अधिक होती है।

❖ साम्य स्थिरांक K का कम मान, अर्थात् साम्य पर उत्पाद की सान्दर्भता कम होती है।

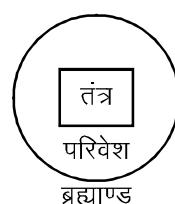
ऊष्मागतिकी में उपयोगी (प्रयुक्त) पद :

- तंत्र (System): ऊर्जा परिवर्तन के अध्ययन के लिए लिया गया ब्रह्माण्ड का भाग।



उदा. : कमरे में वायु, बोतल में पानी, तथा कोई सजीव वस्तु

- परिवेश (Surrounding) : ब्रह्माण्ड का शेष बचा हुआ भाग।
- ब्रह्माण्ड (Universe) : तंत्र + परिवेश = ब्रह्माण्ड



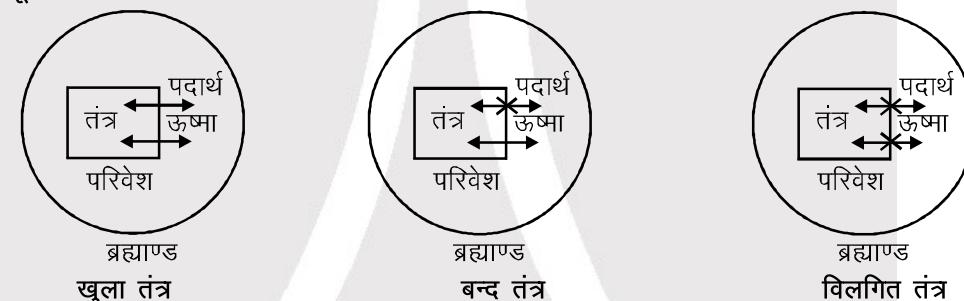
- परिसीमा (Boundary) : वह कुछ भी जो तंत्र तथा परिवेश को पृथक करती है परिसीमा कहलाती है।
 - परिसीमा, वास्तविक व काल्पनिक दोनों हो सकती है।
 - परिसीमा, दृढ़ तथा लचीली दोनों हो सकती है।

उदा. के लिए, लचीले गुबारे में वायु, (लचीली परिसीमा) जबकि कमरे में वायु (दृढ़ परिसीमा) परिसीमा रुद्धोष्म (अ-चालकीय) अथवा चालकीय(diathermic) भी हो सकती है।

तंत्र के प्रकार :

- खुलातंत्र (Open system) : तंत्र जो पदार्थ व ऊष्मा दोनों का परिवेश के साथ आदान-प्रदान करें (उदा. सजीव तंत्र (कोई सजीव प्राणी), खुलातंत्र कहलाता है। उदा. एक खुले कमरे में वायु।
- बंद तंत्र (Closed system) : तंत्र जो (परिवेश से) केवल उर्जा का आदान - प्रदान करता है पदार्थ का नहीं। बंद तंत्र कहलाता है। उदा बंद पात्र में कोई भी पदार्थ।
- विलगित तंत्र (Isolated system) : तंत्र जिसमें उर्जा तथा पदार्थ किसी का भी परिवेश के साथ आदान-प्रदान नहीं होता है।
उदा. : थर्मस फ्लास्क में जल (यह पूर्णतः विलगित तंत्र नहीं है परन्तु इसे कुछ छोटे समय अन्तराल के लिए विलगित माना जा सकता है क्योंकि इसमें उर्जा का स्थानान्तरण नगण्य होता है।)

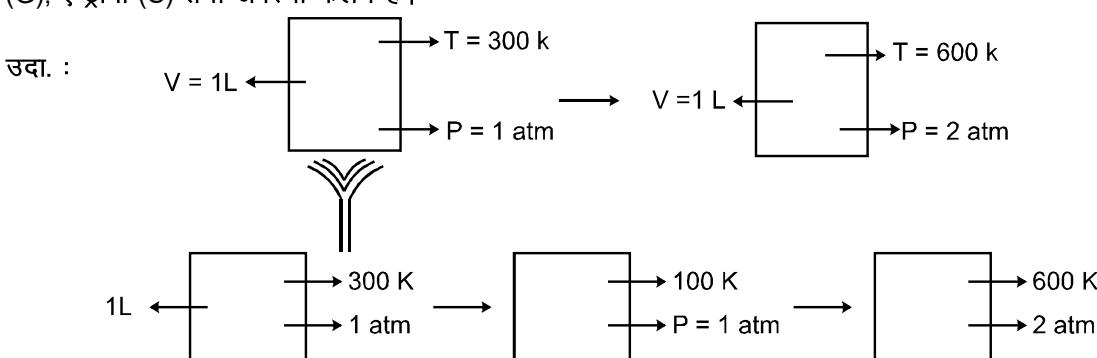
- सम्पूर्ण ब्रह्माण्ड एक पर्याप्त विलगित तंत्र है।



- तंत्र की अवस्थाये :
- इसका अर्थ है परिस्थिति जिसमें तंत्र है।
- इसे तंत्र के कुछ मापित अथवा प्रेक्षित गुणों जैसे कि दाब, आयतन, ताप, पदार्थ की मात्रा, प्रत्यास्थता ऊष्माधारिता आदि के मापन अथवा विशिष्टीकरण द्वारा तंत्र परिभाषित अथवा विशिष्टीकृत किया जा सकता है।
उदा. : एक आदर्श गैस तंत्र के लिए तंत्र की अवस्था, तंत्र के विशिष्टीकृत आयतन, ताप तथा दाब द्वारा परिभाषित किया जा सकता है।
- अन्य तंत्रों के लिए हम अधिक गुणों को विशिष्टीकृत कर सकते हैं। जो तंत्र की संकुलता (जटिलता) पर निर्भर करते हैं।
- अवस्था फलन (State functions) :**
- कोई गुण जो तंत्र की केवल अवस्था पर निर्भर करता है अर्थात् यह एक बिन्दु फलन है।
- यह एक निश्चित अवस्था को प्राप्त करने के पथ से स्वतंत्र होता है।

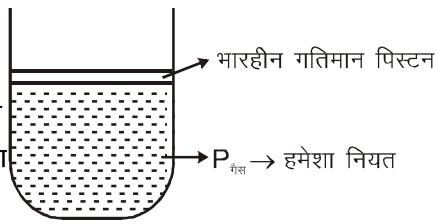
उदा. (यांत्रिकी में – किसी वस्तु का विस्थापन अवस्था फलन है जबकि वस्तु द्वारा तय की गई दूरी पथ फलन है।

किसी ऊष्मागतिकी तंत्र के लिए, ताप, दाब, आयतन, कुल आन्तरिक ऊर्जा(E तथा U), एन्थैल्पी (H), गिब्स मुक्त ऊर्जा (G), एन्ट्रॉपी (S) सभी अवस्था फलन हैं।

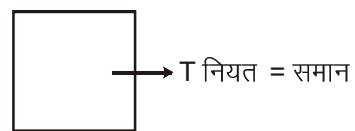


- यांत्रिक साम्य (Mechanical equilibrium) :

तंत्र में (समय तथा स्थान के साथ) कोई दाब प्रवणता नहीं होनी चाहिये। (किसी आदर्श गैस तंत्र के लिए, किसी द्रव तंत्र के लिए यहाँ स्थान के साथ दाब प्रवणता हो सकती है पात्र अथवा तंत्र के पेंडे में अधिक द्रव के कारण द्रव की सतह की तुलना में दाब प्रवणता अधिक होती है।



- तापीय साम्य (Thermal equilibrium) : यहाँ पर कोई ताप प्रवणता भिन्नता नहीं होनी चाहिये। तंत्र में स्थान/स्थिति के अनुसार ताप भिन्न-भिन्न हो सकते हैं। परन्तु समय के साथ यह नियत रहता है।



- रासायनिक साम्य (Chemical equilibrium) : यहाँ पर तंत्र में किसी प्रजाति (species) की, कोई भी सांद्रता प्रवणता नहीं होनी चाहिये।

खण्ड (B) : ऊष्मागतिकी प्रक्रम

- अवस्था या परिस्थिति के आधार पर ऊष्मा गतिकी प्रक्रम के प्रकार

ऊष्मागतिकी प्रक्रम (Thermodynamic process) : कोई भी विधि/प्रक्रम जिसके द्वारा तंत्र इसकी एक ऊष्मागतिकी साम्यावस्था से दूसरी ऊष्मागतिकी साम्यावस्था में जाता है।

यहाँ पर अनन्त प्रकार के ऊष्मागतिकी प्रक्रम हो सकते हैं। इनमें से कुछ निम्न प्रमुख हैं।

1. समतापी प्रक्रम (Isothermal process) : $T = \text{नियत}$

$$dT = 0$$

$$\Delta T = 0$$

2. सम आयतनी प्रक्रम (Isochoric process) : $V = \text{नियत}$

$$dV = 0$$

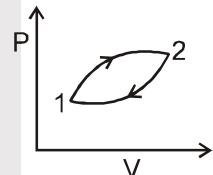
$$\Delta V = 0$$

3. समदाबी प्रक्रम (Isobaric process) : $P = \text{नियत}$

$$dP = 0$$

$$\Delta P = 0$$

4. रुद्धोष प्रक्रम (Adiabatic process) : $q = \text{नियत परिवेश के साथ ऊष्मा का आदान प्रदान} = 0$ (शून्य)



5. चक्रिय प्रक्रम (Cyclic Process) :

श्रेणी में परिवर्तन के दौरान तंत्र अपनी प्रारम्भिक स्थिति में वापस आ जाता है।

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta H = 0$$

- प्रक्रम होने के तरीकों विधियों के आधार पर ऊष्मागतिकी प्रक्रमों को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जाता है :

- उत्क्रमणीय प्रक्रम (Reversible process) : एक प्रक्रम जो की बहुत कम परिवर्तन से उत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है।

- यदि एक प्रक्रम इस प्रकार कराया जाता है ताकि तंत्र प्रक्रिया के हर स्तर पर ऊष्मागतिकीय रूप से साम्य में रहे।

- यदि प्रक्रम इस प्रकार होता हो, कि चालक बल (प्रेरित बल) तथा, प्रतिबल में अत्यंत सूक्ष्म (नगण्य) अंतर होता है। इस प्रकार प्रक्रम बहुत ही सूक्ष्म या धीमी गति से होता है।

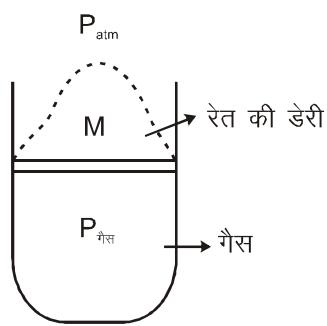
$$F_{\text{चालक}} = F_{\text{विपरित}} - dF \text{ तथा } dF \rightarrow 0$$

- एक आदर्श उत्क्रमणीय प्रक्रम के पूर्ण होने के लिए अनन्त समय लगेगा।

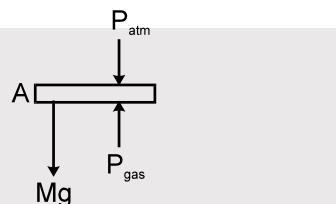
- यह अभिक्रिया अनन्त रूप से धीमें होती है।

- स्पष्ट रूप से कह सकते हैं कि परिवेश में कोई आदर्श उत्क्रमणीय प्रक्रिया नहीं है।

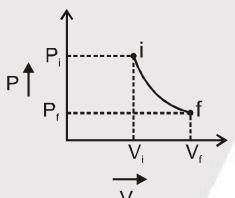
एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के विचार के लिए हम निम्न तंत्र पर विचार करते हैं :
एक पात्र में, आदर्श गैस को द्रव्यमान रहित पिस्टन जिस पर रेत की डें (pile of sand) में रखी हो, तथा प्रत्येक रेत के कण का द्रव्यमान नगण्य है। उत्क्रमणीय प्रसार प्रक्रम के लिए हम धीरे-धीरे रेत के कणों को एक के बाएँ (नगण्य द्रव्यमान वाले) हटाकर द्रव्यमान कम करते हैं। इस प्रकार गैस का प्रसार अत्यंत सूक्ष्म दर से धीरे-धीरे होगा तथा हमेशा तंत्र ऊष्मागति साम्य में रहेगा। अतः प्रसार उत्क्रमणीय प्रकार का होगा।



पिस्टन का (बल संतुलन आरेख) काय चित्र(FBD of piston)



पिस्टन के साम्यव्यवस्था में आने के लिए, $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + Mg/A$



चिन्ह : $i - f$: प्रसार

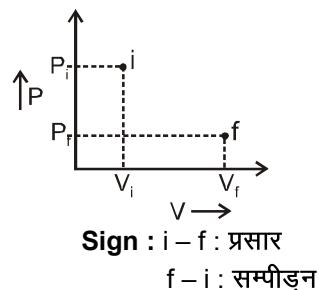
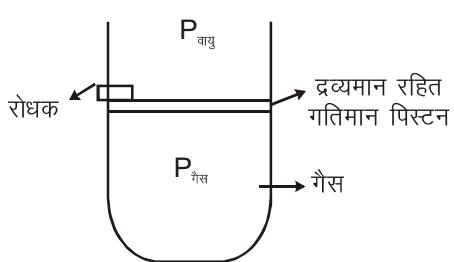
$f - i$: सम्पीड़न

- अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (Irreversible process): यदि प्रक्रम इस प्रकार कराया जाए कि प्रक्रम जिसे, अल्प परिवर्तन द्वारा (व्युत्क्रमणीय) नहीं किया जा सकता है, अनुत्क्रमणीय परिवर्तन कहलाता है। ऊष्मागतिकी तंत्र केवल प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्था में साम्यावस्था में आता है ना कि किसी मध्यवर्ती अवस्था पर(अथवा तंत्र केवल कुछ निश्चित संख्या की मध्यवर्ती-अवस्थाओं में ही, ऊष्मागतिकी साम्य अवस्था में आता है उदा. n पद में गैस का अनुत्क्रमणीय प्रसार में n पद आते हैं।

- यदि प्रक्रम के दौरान यहां पर प्रेरक बल तथा प्रतिबल के मध्य एक निश्चित अन्तर होता है। इस प्रकार प्रक्रम एक निश्चित दर के साथ सम्पन्न होता है।
- "अनुत्क्रमणीय प्रक्रम एक निश्चित समय में पूर्ण होगा"
- अनुत्क्रमणीय प्रक्रम की मध्यवर्ती अवस्था पर अलग अलग पथ फलन जैसे दाब, ताप आदि को परिभाषित नहीं कर सकते हैं।
- सभी वास्तविक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते हैं।

उपरोक्त तंत्र का अध्ययन करने पर, यदि पिस्टन के ऊपर एक रोधक लगाकर हटाया जाए तो पिस्टन तब अनन्त त्वरण के साथ तक गति करता है जिस ओर जब तक की गैस का दाब, बाह्य दाब के समान नहीं हो जाता है अतः प्रक्रम एक निश्चित समय में पूर्ण हो जाता है तथा यहां प्रेरक बल तथा प्रतिबल में एक निश्चित अन्तर होता है। इस प्रकार तंत्र के अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान गैस के दाब को परिभाषित नहीं किया जा सकता क्योंकि भिन्न-भिन्न स्थानों पर दाब के भिन्न-भिन्न मान पाये जाते हैं।

अनुक्रमणीय प्रक्रम निश्चित समय में पूर्ण हो जाते हैं



● ऊर्जा स्थानान्तरण के प्रकार :

ऊष्मा तथा कार्य (Heat & work) : यह वे दो तरीके हैं जिससे तंत्र, परिवेश के साथ अन्योन्य क्रिया(interact) अथवा ऊर्जा का आदान–प्रदान कर सकता है।

(i) ऊष्मा तथा (ii) कार्य \Rightarrow ऊष्मा तथा कार्य, ऊर्जा के रूप है।

ऊष्मा (Heat) : जब तंत्र तथा परिवेश दोनों के मध्य ताप में अन्तर के कारण ऊर्जा का स्थानान्तरण होता है। यह ऊष्मा कहलाती है।

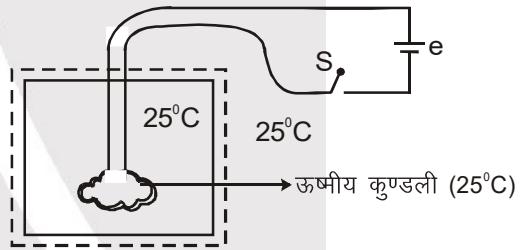
● ऊष्मा स्थानान्तरण के प्रकार : चालन (ठोस) ; संवहन (तरल) ; विकिरण (निर्वात)

कार्य (Work) : ऊर्जा स्थानान्तरण, जो ताप में अन्तर के कारण नहीं होता है और जो ऊष्मा भी नहीं है, कार्य कहलाता है।

कार्य बहुत से प्रकार के हो सकते हैं। जैसे यांत्रिक कार्य, विद्युत कार्य, चुम्बकीय कार्य, गुरुत्वीय कार्य आदि।

○ तंत्र के चयन अनुसार (विकल्प के अनुसार) ऊर्जा स्थानान्तरण को कार्य अथवा समान ऊर्जा को ऊष्मा कहा जा सकता है।

इसको समझने के लिए नीचे दिखाये तंत्र को अध्ययन करते हैं जिसमें कि 25°C , ताप पर एक पात्र में जल लिया जाता है तथा परिवेश का ताप भी 25°C है यहाँ एक ऊष्मीय कुण्डली है जो जल में डूबी है तथा बैटरी से एक कुंजी द्वारा (S) द्वारा जुड़ी है प्रारम्भ में ऊष्मीय कुण्डली भी 25°C ताप पर है। अब यहाँ पर 2 तरीके हैं जिनमें तंत्र का चयन करते हुए ऊष्मा व कार्य का चुनाव करता है।



I-तंत्र (I-System) : पात्र के सभी संगठक (घटक) (जल तथा ऊष्मीय कुण्डली).

जब कुंजी प्रारम्भ की जाती है तब तंत्र के ताप में तब तक वृद्धि होने लगती है जब तक की परिवेश का ताप, तंत्र के ताप के समान नहीं हो जाता है इस प्रकार अब ऊष्मा प्रवाह नहीं होता है परन्तु अभी भी तंत्र की ऊर्जा में वृद्धि हो रही है तथा इस प्रकार तंत्र का ताप भी बढ़ रहा है यह बैटरी के द्वारा तंत्र पर विद्युत कार्य किये जाने के कारण हो रहा है, ना कि ऊष्मा स्थानान्तरण के कारण, जबकि प्रारम्भ में ताप समान थे।

II-तंत्र (II-System) : जब केवल जल हमारा तंत्र है, ऊष्मीय कुण्डली, परिवेश का भाग है इस परिस्थिति में जब कुंजी चालू की जाती है तब ऊष्मीय कुण्डली का ताप पहले बढ़ता है इस प्रकार यहाँ पर तंत्र व परिवेश के मध्य ताप में अन्तर आता है।

इस प्रकार यह ऊर्जा स्थानान्तरण, ऊष्मा कहलाता है।

● कार्य तथा ऊष्मा के लिए IUPAC चिन्ह परिवर्तन

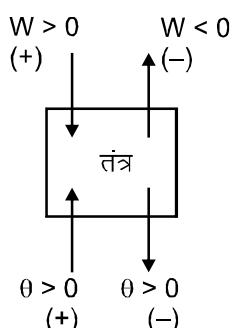
तंत्र को दी गई किसी भी प्रकार की ऊर्जा को धनात्मक माना जाता है इसलिए तंत्र को दी गई ऊष्मा = धनात्मक

तंत्र के द्वारा बाहर निकाली गई ऊष्मा = ऋणात्मक

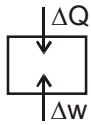
तंत्र पर किया गया कार्य = धनात्मक तंत्र द्वारा किया गया कार्य = ऋणात्मक

चिन्ह परिवर्तन भौतिक विज्ञान रसायन विज्ञान से अलग है परन्तु इसका अर्थ समान निकलकर आता है समीकरणों में हम कार्य के लिए अलग–अलग चिन्ह रूपान्तरण का उपयोग कर सकते हैं।

यदि समस्या में $w = -10 \text{ J}$ है तो इसका मतलब तंत्र द्वारा परिवेश पर किया गया कार्य 10 J है।



रसायनिक विज्ञान के अनुसार –



$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

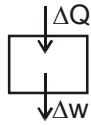
तंत्र पर किया गया कार्य = धनात्मक

ऊष्मा का IUPAC चिन्ह परिवर्तन

1. तंत्र को दी गई ऊष्मा = धनात्मक

3. तंत्र पर किये गये कार्य = धनात्मक

भौतिक विज्ञान के अनुसार –



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

2. तंत्र के द्वारा बाहर निकाली गई ऊष्मा = ऋणात्मक

4. तंत्र द्वारा किया गया कार्य = ऋणात्मक

खण्ड (C) : कार्य की गणना

किया गया कार्य (w) :

ऊर्जा का एक तंत्र से दूसरे तंत्र में इस प्रकार स्थानान्तरण, जिसमें की ताप अन्तर प्रत्यक्ष रूप से निहित (सम्मिलित) नहीं हो, कार्य कहलाता है।

यह पथ फलन है तथा अन्य हमारे समझने के लिए कार्य को $dW = Fdx$ के रूप में व्यक्त किया जा सकता है यहां पर बल F विद्युत, चुम्बक, गुरुत्व आदि अन्य स्त्रोतों द्वारा उत्पन्न किया जा सकता है।

इकाई : कार्य तथा ऊष्मा दोनों ही ऊर्जा के रूप हैं। इस प्रकार इनकी इकाईयाँ भी ऊर्जा की इकाई हैं।

SI तंत्र में : जूल (J). अधिकांश मान (data) पुरानी इकाई तंत्र कैलोरीमें उपलब्ध है।

अतः इसे भी कभी-कभी उपयोग में लाया जाता है।

$P \times V = (\text{लीटर}-\text{वायुमण्डल})$ जो ऊर्जा की इकाई को व्यक्त करते हैं,

इनके अन्तः परिवर्तन का दोहरान उपयोगी होगा :

(1 लीटर, वायुमण्डल = 101.3 जूल = 24.206 कैलोरी)

- अनुक्रमणीय प्रक्रम के लिए अवस्था पद जैसे कि P, T आदि को परिभाषित नहीं किया जा सकता है। इस प्रकार P गैस के उपयोग द्वारा कार्य को परिकलित नहीं किया जा सकता है। परन्तु कार्य, ऊर्जा प्रमेय के अनुसार (के द्वारा) कि जा सकती है।

$$W_{\text{गैस}} = -W_{\text{बाह्य}} + \Delta K_{\text{पिस्टन}}$$

जब पिस्टन विरामावस्था में दोबारा आता है $\Delta K_{\text{पिस्टन}} = 0$

$$W_{\text{गैस}} = -W_{\text{बाह्य}} = - \int P_{\text{बाह्य}} dV$$

इस प्रकार बाह्यदाब को हमेशा परिभाषित कर सकते हैं तथा प्रत्येक प्रक्रम के लिये कार्य की गणना

$$W_{\text{गैस}} = -W_{\text{बाह्य}} = - \int P_{\text{बाह्य}} . dV = -P_{\text{बाह्य}} \Delta V$$

- आदर्श गैस पर विभिन्न प्रकार की प्रक्रिया के लिए कार्य की गणना :

(1) समतापीय प्रक्रम :

(A) समतापीय प्रसार : यहाँ कई प्रकार से गैस को समतापीय रूप से प्रसारित कर सकते हैं।

(a) समतापीय उत्क्रमणीय प्रसार :

$$P_{\text{बाह्य}} = P_0 + \frac{mg}{A} = z P_{\text{गैस}} = P \text{ (हमेशा)}$$

उत्क्रमणीय प्रक्रम में

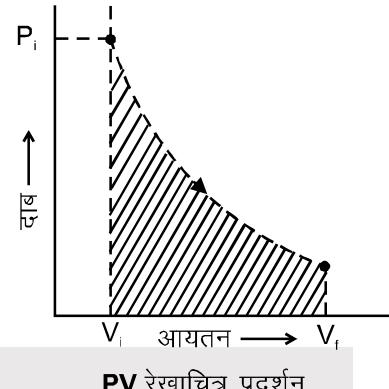
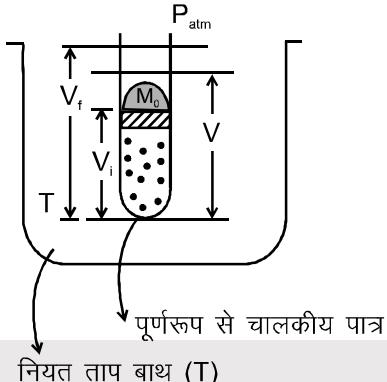
$$P_{\text{बाह्य}} = P_{\text{गैस}} \text{ (ऊष्मागतिय साम्य हमेशा)}$$

चूंकि प्रक्रम समतापीय है।

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

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{बाह्य}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P . dV \Rightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



प्रसार में परिवेश पर तंत्र द्वारा किया गया कार्य $V_f > V_i$ होता है।

$$W = -ve$$

कार्य = $P-V$ रेखाचित्र के अन्तर्गत क्षेत्रफल

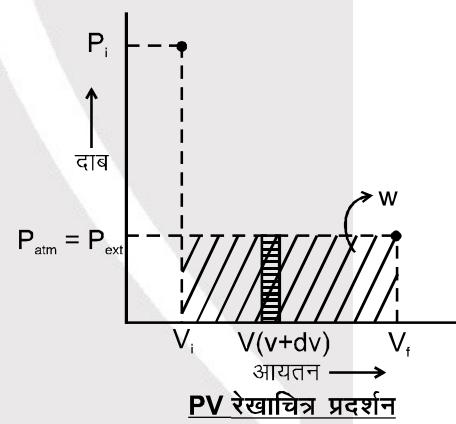
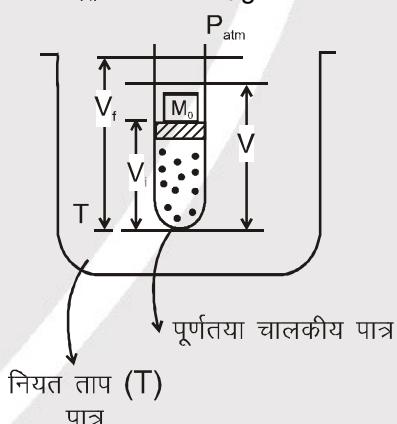
(b)

अनुकूलमणीय समतापीय प्रसार :

(i) एकल पदीय समतापीय प्रसार :

दी गई समीकरण में हम प्रसार को वायुमण्डलीय दाब के विरुद्ध मानते हुये गणना करेंगे। प्रारम्भिक साम्यावस्था को बनाये रखने के लिए प्रारम्भ में पिस्टन पर m_0 द्रव्यमान का भार रखा जाता है।

$$P_i = P_{\text{गैस}} = P_{\text{atm}} + m_0 g/A$$



प्रसार के लिए m_0 द्रव्यमान के भार को अचानक हटा दिया जाता है तो नियत बाह्य दाब P_{atm} के विरुद्ध गैस प्रसारित होती है। इस स्थिति में गैस के दाब को परिभाषित नहीं कर सकते हैं, क्योंकि अचानक प्रसार से, नमूने के सभी अनु एक साथ प्रसार नहीं कर पाते हैं, इसलिये यहाँ समय अन्तराल आ जाता है, इसे परिवर्तन की स्थिति (state of turbulence) कहते हैं।

आयतन V की किसी मध्यवर्ती अवस्था से गैस के प्रसार में कुछ कार्य किया जाता है।

$$V \longrightarrow (V + dv)$$

$$dw = -P_{\text{बाह्य}} \cdot dv$$

(IUPAC चिन्ह रूपान्तरण)

$$\text{इसलिए } W = \int dw = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{बाह्य}} dv$$

$$W = -P_{\text{बाह्य}} (V_f - V_i)$$

इसलिए केवल प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्था को बताते हैं। (मध्यवर्ती अवस्था में गैस के दाब को परिभाषित नहीं करते हैं।)

(ii) द्विपदीयसमतापीय प्रसार :

द्रव्यमान M_0 को दो भारों में विभाजित किया जाता है (दोनों भार समान या असमान हो सकते हैं।)

$$M_0 = (m_1 + m_2)$$

अब यदि m_1 को केवल हटाया जाये तो नियत बाह्य दाब के विरुद्ध गैस का प्रसार दिखाई देता है।

$$P_{\text{बाह्य } 1} = (P_{\text{atm}} + m_2 g/A)$$

तथा यह प्रसार केवल आयतन V_1 तक होता है।

$$P_{\text{बाह्य } 1} \cdot V_1 = P_i V_1 \text{ (isothermal) समतापीय}$$

अब यदि द्वितीय भार M_2 को हटाया जाये तो

$$V_1 \longrightarrow V_f \text{ नियत दाब के विरुद्ध प्राप्त होगा।}$$

$$\text{अतः } P_{\text{बाह्य } 2} = P_{\text{atm}}$$

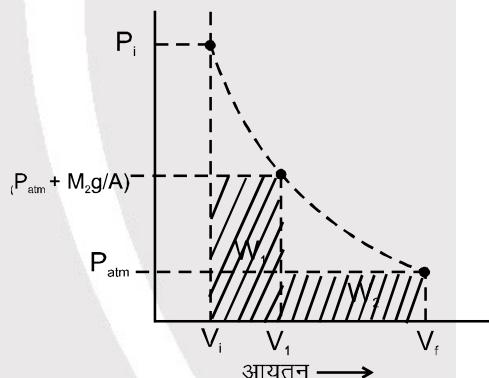
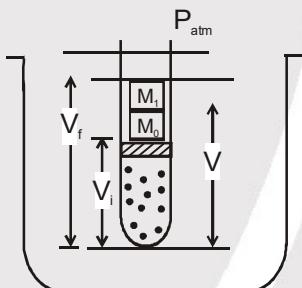
$$V_1 \longrightarrow V_f \text{ तक प्रसार में किया गया कार्य}$$

$$W_1 = -(P_{\text{atm}} + M_2 g/A) (V_i - V_f)$$

तथा इसलिये $V_1 \longrightarrow V_f$ तक प्रसारित कार्य

$$W_2 = -P_{\text{atm}} (V_f - V_i)$$

$$\text{कुल कार्य} = W_1 + W_2$$

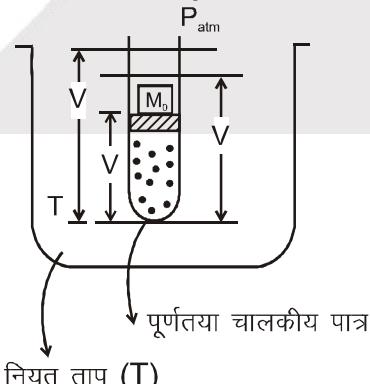


PV रेखाचित्र प्रदर्शन

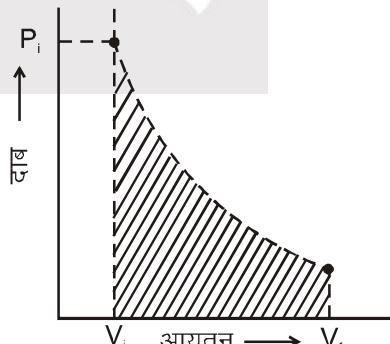
- द्रव्यमान m_1 तथा m_2 काल्पनिक है, इसकी वास्तव में आवश्यकता नहीं है। यह प्रसार को दो पदों में दर्शाने के लिए उपयोग किये गये हैं अनुक्रमणीय प्रसार में द्विपदीय प्रसार में गैस द्वारा किया गया कार्य एकपदीय प्रसार से अधिक होता है। इस प्रकार त्रिपदीय प्रसार में m_0 द्रव्यमान को m_1, m_2 तथा m_3 में विभाजित करते हैं तथा एक — एक करके इन्हें हटाया जाता है।

(iii) n पदीय प्रसार के लिए $n \rightarrow \infty$

यदि $n \rightarrow \infty$; अनुक्रमणीय प्रक्रम, उत्क्रमणीय प्रक्रम हो जाता है।



नियत ताप (T)



PV रेखाचित्र प्रदर्शन

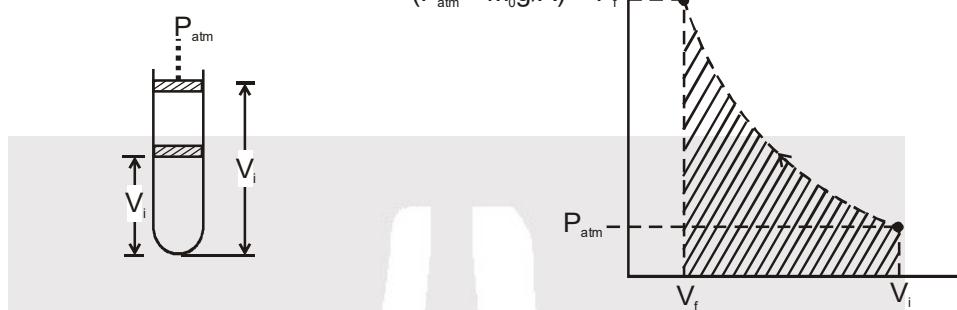
(B) आदर्श गैस का समतापीय सम्पीड़न :

- (a) एक आदर्श गैस का उत्क्रमणीय समतापीय सम्पीड़न

रेत के कणों को एक के बाद एक धीरे—धीरे रखकर नियत ताप पर गैस का सम्पीड़न प्राप्त करते हैं। इस परिस्थिति में किया गया कार्य उत्क्रमणीय प्रक्रिया के द्वारा गैस में किये गये कार्य के समान प्राप्त होता है।

$$W = -nRT \ln(V_f/V_i)$$

यह स्वतः रूप से धनात्मक निकल कर आता है इसलिए $V_f < V_i$ है।



- (b) आदर्श गैस का समतापीय सम्पीड़न

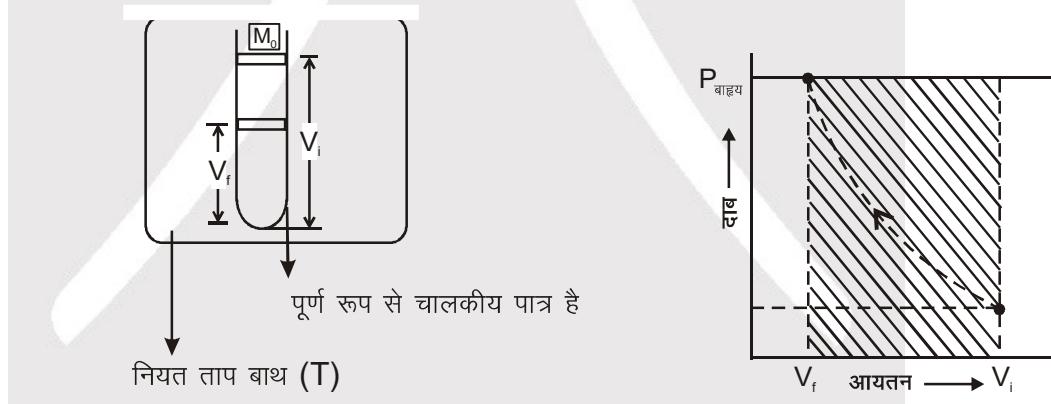
(i) प्रथम पद सम्पीड़न :

गैस को सम्पीड़ित करने के लिए द्रव्यमानरहित पिस्टन पर अचानक m_0 द्रव्यमान का भार रखते हैं।

$$dw = -P_{\text{बाह्य}} dv = -(P_{\text{atm}} + m_0 g/A) dv$$

इसलिए गैस पर किये गये कुल कार्य की गणना

$$W = \int dw = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext.}} dv ; W = -P_{\text{बाह्य}} (V_f - V_i)$$



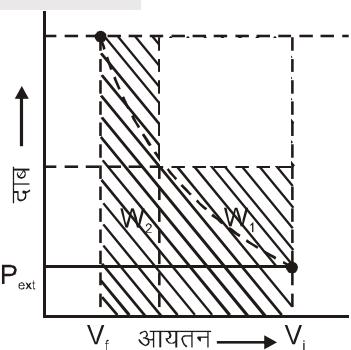
(ii) द्विपदीय सम्पीड़न :

m_0 द्रव्यमान के भार को दो भाग ($m_1 + m_2$) के रूप में रखा जाता है। ग्राफीय प्रदर्शन द्वारा किये गये कार्य की गणना स्पष्ट है। यदि m_1 को पहले रखकर, बाह्य दाब के विरुद्ध प्रथम सम्पीड़न में किया गया कार्य ($P_{\text{atm}} + m_1 g/A$)

$$\text{इसलिए, } W_1 = -(P_{\text{atm}} + m_1 g/A) (V_f - V_i)$$

$$W_2 = -(P_{\text{atm}} + m_0 g/A) (V_f - V_i)$$

नोट : यदि प्रक्रम n पद तथा $n \rightarrow \infty$ में लिया गया हो तो $P_{\text{atm}} = P_{\text{ext}}$ प्रक्रम उत्क्रमणीय सम्पीड़न की तरह कार्य करता है।



निष्कर्ष : जब भी गैस पर कार्य किया जाता है तब उत्क्रमणीय प्रक्रिया में किया गया कार्य न्यूनतम प्राप्त होता है। इसलिए अलग मशीन/इंजन को उत्क्रमणीय कार्य के अनुसार निर्माण किया जाता है इसलिए इसमें अधिकतम परिणाम प्राप्त होता है। परन्तु न्यूनतम इनपुट दिया जाता है।

{ निर्गत (out put) : – इंजन/मशीन/तन्त्र द्वारा किया गया कार्य
 { आगत (in put) : – परिवेश में तन्त्र द्वारा किया गया कार्य

- यदि प्रसार/सम्पीड़न नियत बाह्य दाब के विरुद्ध किया जाता है तो यह अनुत्क्रमणीय होता है।
- यदि अचानक परिवर्तन होता है तो प्रक्रिया अनुत्क्रमणीय होती है।

उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय समतापीय प्रक्रिया

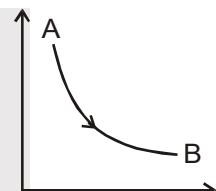
- अन्त सम्पीड़न/प्रसार के अलावा, सभी प्रक्रिया अनुत्क्रमणीय हैं।
- हम पुनः उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय को इस प्रकार से भी प्रदर्शित कर सकते हैं।

उत्क्रमणीय प्रक्रिया : यदि एक प्रक्रम इस प्रकार कराया जाये तो इसकी प्रारम्भिक स्थिति से कार्य तथा ऊष्मा के रूप में तन्त्र तथा परिवेश के साथ वापस अपनी पुनः अवस्था में आता है तो इसे उत्क्रमणीय प्रक्रम कहते हैं।

प्रक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए, कार्य = w , ऊष्मा = Q तब यदि प्रक्रिया के लिए $B \rightarrow A$,

कार्य = $-w$, ऊष्मा = $-Q$ तब प्रक्रिया उत्क्रमणीय है।

- यदि समतापीय प्रक्रिया में बाह्य दाब नियत है तो प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होता है।



Solved Examples

उदा-2. 25°C ताप पर 2 मोल हाइड्रोजन को 15 से 50 लीटर तक समतापी व उत्क्रमणीय रूप से प्रसारित करने पर किये गये कार्य की गणना कीजिए।

हल. हमारे पास है : $W = -2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1} = -2.303 \times 2 \times 2 \times 298 \times \log \frac{50}{15} = -1436$ कैलोरी

उदा-3. यदि एक गैस 10 वायुमण्डल तथा 300 K ताप पर है इसको 2 वायुमण्डलीय नियत बाह्यदाब पर आयतन 10 लीटर से 20 लीटर तक प्रसारित किया जाता है तो किया गया कार्य ज्ञात कीजिये। समतापी प्रक्रम।

हल. अनुत्क्रमणीय प्रक्रम, $w = - \int_{10}^{20} 2dv = -[20 - 10] = -20\text{ J}$.

1 लीटर वायुमण्डलीय दाब = 101.3 J

2. समआयतनी प्रक्रम (Isochoric process) :

चूंकि $dv = 0$; इसलिए, $w = 0$ (उत्क्रमणीय व अनुत्क्रमणीय दोनों प्रक्रमों के लिए)

3. समदाबीय प्रक्रम (Isobaric process) :

चूंकि $P = \text{नियत} = P_{\text{बाह्य}}$

इसलिए, $w = -P_{\text{बाह्य}}(V_f - V_i)$ (उत्क्रमणीय व अनुत्क्रमणीय दोनों प्रक्रमों के लिए)

खण्ड (D) : ऊष्मा तथा आन्तरिक ऊर्जा

ΔE का परिकलन :

आन्तरिक ऊर्जा (E, U से भी दर्शाया जाता है) :

पदार्थ की प्रत्येक मात्रा से सम्बंधित हर तन्त्र की एक निश्चित ऊर्जा की मात्रा को आन्तरिक ऊर्जा कहते हैं।

- तन्त्र में उपस्थित सभी ऊर्जाओं के रूप का योग इस प्रकार है

$$E = E_{\text{स्थानान्तरण}} + E_{\text{धूर्णन}} + E_{\text{कम्पन}} + E_{\text{बन्धन}} + \dots$$

$$\Delta E = E_{\text{अन्तिम}} - E_{\text{प्रारम्भिक}}$$

आदर्श गैस की ऊषागतिकीय परिभाषा :

- यदि गैस के लिए आन्तरिक ऊर्जा, इसके परम ताप के सीधे समानुपाती होती है, तब गैस के इस पद को एक आदर्श गैस कहते हैं।

$$\text{इसलिए } \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = 0$$

$\Delta E = q_v$, नियत आयतन पर गैस को दी गई ऊर्जा, चूंकि गैस को दी गई ऊषा के द्वारा आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है

- यह एक मात्रात्मक गुणधर्म तथा एक अवस्था फलन है। यह ताप का फलन है। यदि $\Delta T = 0$ तो $\Delta E = 0$ है।
- तापमान में परिवर्तन के साथ गतिज ऊर्जा (K.E.) में परिवर्तन होता है।

- स्वतन्त्रता की कोटि → एक आदर्श गैस के अणु के द्वारा टक्कर के दौरान ऊर्जा के परिवर्तन को बताने के प्रकार के कुल भाग को इसकी स्वतन्त्रता की कोटि कहते हैं।

स्वतन्त्रता की रूपान्तरित कोटि = 3 सभी प्रकार के गैसों के लिए

स्वतन्त्रता की घूर्णन कोटि

- | | |
|-----|---|
| = 0 | एकलपरमाण्वीय गैस |
| = 2 | द्विपरमाण्वीय या रेखीय गैसें बहुपरमाण्वीय |
| = 3 | अरेखीय बहुपरमाण्वीय गैसें, |

यदि 'f' गैस के लिए प्रारम्भिक स्वतन्त्रता की कोटि है।

- | | |
|-------|-------------------------------------|
| f = 3 | एकलपरमाण्वीय गैस |
| f = 5 | द्विपरमाण्वीय या रेखीय बहुपरमाण्वीय |
| f = 6 | अरेखीय बहुपरमाण्वीय |

- ऊर्जा के समानुपात का नियम :

आदर्श गैस प्रति अणु के साथ प्रत्येक की स्वतन्त्रता की कोटि से सम्बन्धित ऊर्जा $\frac{1}{2} kT$ के बराबर होती है।

जहाँ k बोल्जमान नियतांक है।

$$\begin{aligned} U/\text{अणु} &= f \times \frac{1}{2} kT & \Rightarrow U/\text{मोल} &= \frac{f}{2} RT \quad (k \times N_A = R) \\ \therefore n \text{ मोल के लिए,} \quad U &= \frac{f}{2} nRT \text{ केवल आदर्श गैस के लिए} & \Rightarrow \Delta U &= \frac{f}{2} nR\Delta T \end{aligned}$$

- ऊषा की गणना (q)

- ऊषा एक पथ फलन है तथा इसे सामान्यतया ऊषागतिकी की प्रथम नियम के द्वारा अप्रत्यक्ष रूप से मापित कर सकते हैं।
- यदि हमें किसी प्रक्रिया की विशिष्ट ऊषा दे रखी है तो पहले ΔE तथा W की गणना करते हैं तथा इसके बाद q या ऊषा की गणना करते हैं।

○ कुल ऊषा धारिता (C_T)

दिये गये प्रक्रम के अन्तर्गत तन्त्र का ताप $10^\circ C$ से बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊषा की मात्रा को, कुल ऊषा धारिता कहते हैं।

$$\text{गणितीय रूप से, } C_T = \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{dq}{dT} \text{ J}/^\circ C$$

- यह मात्रात्मक गुण तथा पथ फलन हैं।

इसलिए, $dq = C_T dT$

समाकलन करने पर

$$q = \int C_T dT$$

○ मोलर ऊष्मा धारिता (C)

एक पदार्थ का 1 मोल का ताप 1°C से बढ़ाने पर आवश्यक ऊष्मा को मोलर ऊष्मा धारिता कहते हैं।

$$\text{गणितीय रूप से, } C = \frac{\Delta q}{n\Delta T} = \frac{dq}{ndT} \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

इसलिए, $dq = nCdT$

$$q = \int nCdT = nC\Delta T$$

C मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है।

C_p नियत दाब पर मोलर ऊष्मा धारिता है।

C_v नियत आयतन पर मोलर ऊष्मा धारिता है।

C_p व C_v मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म लेकिन एक पथ फलन नहीं है।

○ विशिष्ट ऊष्मा धारिता (s) :

एक पदार्थ के इकाई द्रव्यमान (समान्यतः 1 g) का ताप 1° से बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा, विशिष्ट ऊष्मा धारिता कहलाती है।

$$S = \frac{\Delta q}{m\Delta T} = \frac{dq}{mdT} \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

इसलिए, $dq = msdT$

$$q = \int dq = \int ms dT = ms\Delta T$$

S मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है।

S_p नियत दाब पर विशिष्ट ऊष्मा धारिता है।

S_v नियत आयतन पर विशिष्ट ऊष्मा धारिता है।

S_p व S_v मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म लेकिन एक पथ फलन नहीं है।

नियत दाब तथा नियत आयतन पर विशिष्ट ऊष्मा धारिता क्रमशः s_p तथा s_v से परिभाषित कर सकते हैं।

$$C_T = nC = ms \quad \text{तथा} \quad C = Ms$$

जहाँ m – पदार्थ का

M – पदार्थ का मोलर द्रव्यमान

n – पदार्थ के मोल की संख्या

समतापीय प्रक्रम के लिए $C = \pm$

समदाबीय प्रक्रम के लिए $C = C_p$

समआयतनीय प्रक्रम के लिए $C = C_v$

रुद्धोष प्रक्रम के लिए $C = 0$

ऊष्मा धारिता का मान प्रक्रम के अनुसार $-\infty$ से ∞ तक हो सकता है।

नोट :

- (1) ऊष्मा धारिता एक पथ फलन है इसे विभिन्न प्रकार से परिभाषित कर सकते हैं।
- (2) हम जानते हैं कि पदार्थ की ऊष्मा धारिता निश्चित नहीं होती है। यह प्रक्रम के प्रकारों पर निर्भर करती है जो कि पदार्थ पर प्रदर्शित होता है।

Solved Examples

उदा.4 आदर्श गैस के एक प्रसार के दौरान गैस द्वारा किया गया कार्य 100 J है व प्रक्रम की ऊष्मा धारिता $+2 \text{ J}/{}^{\circ}\text{C}$ प्राप्त हुई है। गैस का ΔE ज्ञात कीजिए यदि गैस का अन्तिम तापमान इसके प्रारम्भिक तापमान का 25°C उच्च है।

हल. $\Delta E = q + W$

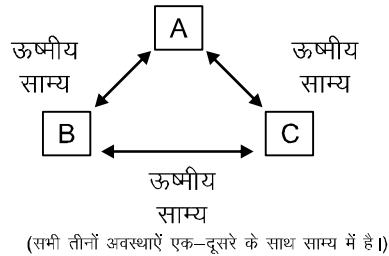
$$q = 2 \times 25 = 50 \text{ J} \quad W = -100 \text{ J}$$

$$\Delta E = 50 - 100 = -50 \text{ J}$$

खण्ड (E) : ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

ऊष्मागतिकीय का शून्य नियम (ZLOT) :

- यदि दो तंत्र, तीसरे तंत्र के साथ ऊष्मीय साम्य में हो तो वह एक-दूसरे के साथ ऊष्मीय साम्य में रहते हैं।



ऊष्मागतिकीय का प्रथम नियम (FLOT) :

ऊर्जा संरक्षण का नियम

ब्रह्मण्ड की कुल ऊर्जा हमेशा संरक्षित रहती है।

या

एक विलगित तन्त्र की कुल ऊर्जा हमेशा संरक्षित रहती है।

या

इस प्रकार E के परम मान की गणना नहीं की जा सकती है। केवल प्रक्रम के लिए E के मान में परिवर्तन की ही गणना कर सकते हैं।

ऊष्मागतिकीय के प्रथम नियम का गणितीय रूप

यदि एक तन्त्र निश्चित अवस्था में प्रारम्भ में कुल आन्तरिक ऊर्जा E_1 रखता है। यदि इसे q मात्रा में ऊष्मा दी जाये तथा इसके द्वारा w कार्य किया जाता है ताकि नये अवस्था में इसकी कुल आन्तरिक ऊर्जा E_2 हो जाती है तब ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार

$$E_2 = E_1 + q + w$$

$$\text{इसलिए } \Delta E = (E_2 - E_1) = q + w$$

प्रथम नियम का उपयोग

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

चूंकि

$$\Delta W = -P\Delta V$$

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

खण्ड (F) : रुद्धोष्म समतापीय प्रक्रम, पॉलीट्रोपिक तथा मुक्त प्रसार प्रक्रम

4. रुद्धोष्म प्रक्रम : पूर्णरूप से अचालकीय पात्र $dQ = 0$ (तन्त्र तथा परिवेश के बीच ऊष्मा का परिवर्तन नहीं होता है।)

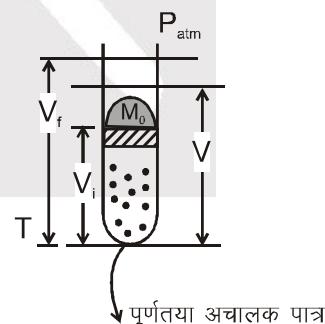
$$dU = dQ + dW$$

$$\Rightarrow nC_V dT = -PdV \Rightarrow \int nC_V dT = \int -\frac{nRT}{V} . dV$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V \cdot dT}{T} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} \cdot dV \Rightarrow C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-R/C_V} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}$$

$$T_2 V_2^{R/C_V} = T_1 V_1^{R/C_V} \quad \text{या} \quad TV^{R/C_V} = \text{नियत}, \quad PV^{1/R} = \text{नियत}$$



- यह केवल तभी ही मान्य है जब PV^γ या $TV^{\gamma-1}$ का पद केवल स्थैतिक (quasi) अवस्था या उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए नियत है।
- अनुत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए यह समीकरण मान्य नहीं है।

रुद्धोष्म प्रक्रम की प्रक्रिया :

(a) उत्क्रमणीय रुद्धोष्म :

- प्रक्रिया के अनुसार रुद्धोष्म तथा समतापीय प्रक्रम समान है इसलिए सभी परिस्थितियाँ में समतापीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रिया को रुद्धोष्म प्रक्रिया पर उपयोग कर सकते हैं।
- नियत दाब तथा नियत मोल की संख्या पर समतापीय प्रक्रम का आयतन, रुद्धोष्म प्रक्रम से अधिक होता है।

$$V \propto T$$

$$W = - \int P_{\text{बाह्य}} dV, \quad \text{लेकिन } P_{\text{बाह्य}} = P_{\text{अन्तः}} = \frac{K}{V^\gamma}$$

$$\therefore W = - \int \frac{K}{V^\gamma} \cdot dV,$$

$$\Rightarrow W = - K \left[V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1} \right] / (1-\gamma) = \frac{P_2 V_2^\gamma \cdot V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma \cdot V_1^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow \text{किया गया कार्य} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (K = P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma)$$

(b) अनुत्क्रमणीय रुद्धोष्म :

- रुद्धोष्म अनुत्क्रमणीय प्रसार :

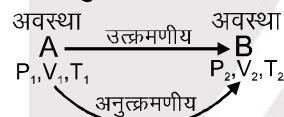
$$W = \int -P_{\text{बाह्य}} dV = -P_{\text{बाह्य}} (V_2 - V_1)$$

$$\text{या } \int du = \int dw$$

$$\therefore W = \Delta u$$

$$W = nC_V (T_2 - T_1) = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

नोट : यदि दो प्रावस्था A व B को एक उत्क्रमणीय प्रक्रम द्वारा जोड़ा जाता है तो इन्हें कभी भी अनुत्क्रमणीय पथ द्वारा नहीं जोड़ा जा सकता है।



यदि दो अवस्था का सम्बन्ध रुद्धोष्म उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय पथ के अनुसार दिया गया हैं।

$$W_{\text{उत्क्रमणीय}} = \Delta U_{\text{उत्क्रमणीय}}$$

परन्तु एक u अवस्था फलन है।

$$\therefore \Delta U_{\text{उत्क्रमणीय}} = \Delta U_{\text{अनुत्क्रमणीय}} \Rightarrow W_{\text{अनुत्क्रमणीय}} = W_{\text{उत्क्रमणीय}}$$

परन्तु कार्य एक पथ फलन है।

यदि हम ऐसा माने कि

$$W_{\text{अनुत्क्रमणीय}} = W_{\text{उत्क्रमणीय}} \Rightarrow \text{यह बताता है कि}$$

$\Delta U_{\text{उत्क्रमणीय}} \neq \Delta U_{\text{अनुत्क्रमणीय}}$ परन्तु U एक अवस्था फलन है।

- दोनों उत्क्रमणीय तथा अनुत्क्रमणीय रुद्धोष्म पथ के लिए अवस्था A तथा B नहीं हैं।
- दूसरे शब्दों में यदि दो अवस्था A तथा B उत्क्रमणीय पथ से जुड़ा हुआ है तब इसे अनुत्क्रमणीय पथ से नहीं जोड़ सकते हैं।
- दो अवस्था A तथा B के बीच एक अद्वितीय रुद्धोष्म पथ रहता है।

○ रुद्धोष्मीय प्रसार के लिए तुलना (एकल पद और अनन्त पद)

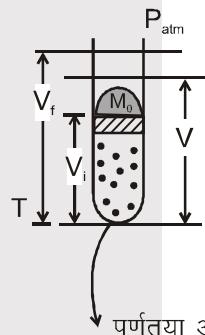
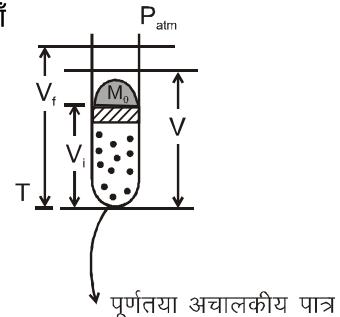
एकल पद का अर्थ अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है।

अनन्त पद का अर्थ उत्क्रमणीय प्रक्रम है।

रुद्धोष्मीय प्रसार प्रक्रम में,

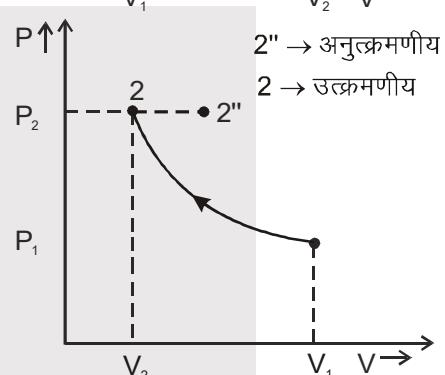
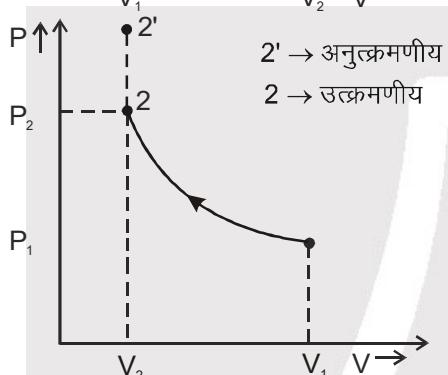
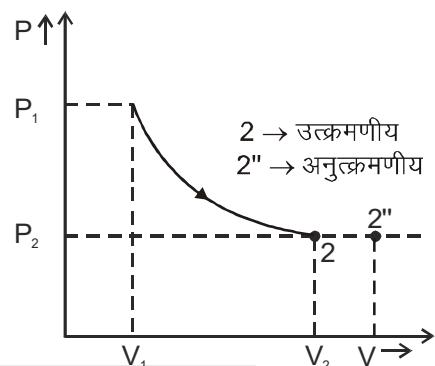
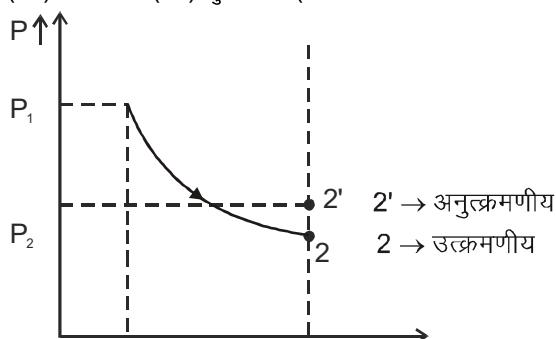
$$|W_{\text{ऐसा}}|_{\text{उत्क्रमणीय}} > |W_{\text{ऐसा}}|_{\text{अनुत्क्रमणीय}} \Rightarrow \Delta U_{\text{उत्क्रमणीय}} > \Delta U_{\text{अनुत्क्रमणीय}}$$

$$\therefore (T_2)_{\text{उत्क्रमणीय}} < (T_2)_{\text{अनुत्क्रमणीय}}$$



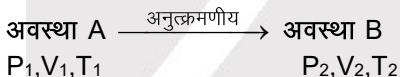
(P_2) उत्क्रमणीय $<$ (P_2) अनुत्क्रमणीय (यदि आयतन परिवर्तन समान हैं)

(V_2) उत्क्रमणीय $<$ (V_2) अनुत्क्रमणीय (यदि दाब परिवर्तन समान हैं)



- एकल पद और द्विपदीय प्रसार की तुलना (रुद्धोषीय).

यदि प्रसार दो पदों में होता है, तो गैस द्वारा दो पदों में किया गया कार्य गैस द्वारा एक पद में किया गया कार्य।
 इसलिए, $\Delta U_{\text{द्विपद}} > \Delta U_{\text{एकल पद}}$
 $\therefore T_f(\text{द्विपद में}) < T_f(\text{एकल पद में})$ क्योंकि द्विपद में आन्तरिक ऊर्जा में कमी एकल पद में आन्तरिक ऊर्जा में कमी
- रुद्धोषीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रिया (अवस्था कारकों की गणना)



$$W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = -P_{\text{ext.}}(V_2 - V_1), \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

- मुक्त प्रसार :
 हमेशा अनुत्क्रमणीय हो जाती है व चूंकि $P_{\text{बाह्य}} = 0$
 इसलिए, $dW = -P_{\text{बाह्य}} \cdot dV = 0$
 $\therefore \Delta E = 0$ इसलिए, $\Delta T = 0$.

खण्ड (G) : एन्थैलपी

C_p व C_v का परिकलन

(a) नियत आयतन प्रक्रम (समआयतनी)

$$dU = dq + dw ; \quad dU = dq - pdV$$

$$\therefore dU = (dq)_V$$

नियत आयतन पर दी गई ऊर्जा = आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन

$$du = (dq)_V ; \quad \therefore dU = (nCdT)_V$$

$$dU = nC_V dT$$

नियत आयतन पर विशिष्ट मोलर ऊष्मा धारिता C_v है।

$$C_v = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{d(fnRT)/2}{dT} = \frac{fR}{2}$$

(b) नियत दाब प्रक्रम (समदाबीय)

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ - PdV$$

$$\Rightarrow dQ = dU + PdV \dots\dots\dots (i)$$

एक नये ऊष्मागतिकीय फलन का उपयोग करेंगे।

$$H = \text{एन्थेल्पी}$$

● यह एक अवस्था फलन है तथा मात्रात्मक गुण है।

● इसे गणितीय रूप से परिभाषित किया गया है।

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$P = \text{नियत}$$

$$dH = dU + PdV \dots\dots\dots (ii)$$

समीकरण से (i) & (ii)

$$\therefore dH = (dq)_p \text{ केवल नियत दाब पर}$$

नियत दाब पर दी गई ऊष्मा = एन्थेल्पी में परिवर्तन

$$dH = (nCdT)_p$$

$$dH = nC_p dT$$

- आदर्श गैस के लिए C_p तथा C_v में संबंध

$$H = U + PV \quad \therefore \quad dH = dU + d(PV)$$

आदर्श गैस के लिए

$$PV = nRT$$

$$d(PV) = d(nRT) = nRdT$$

$$nC_p dT = nC_v dT + nRdT$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = R. \text{ केवल आदर्श गैस के लिए} = \text{मेयर सम्बन्ध}$$

सारणी # 1 सामान्य ताप पर

क्र.सं.	गैस	स्वतंत्रता की कोटी	$C_{v,m} \left(\frac{fR}{2} \right)$	$C_{p,m} \left(\frac{f+2}{2} \right) R$	$\gamma = \left(\frac{f+2}{f} \right)$	उदाहरण
1.	एकल परमाणुक	3	$\frac{3R}{2}$	$\frac{5R}{2}$	$\frac{5}{3}$	He ; Ne
2.	द्विपरमाणुक	5	$\frac{5R}{2}$	$\frac{7R}{2}$	$\frac{7}{5}$	N ₂ ; O ₂ ; H ₂
3.	रेखीय बहुपरमाणुक	5	$\frac{5R}{2}$	$\frac{7R}{2}$	$\frac{7}{5}$	CO ₂ ; HCl
4.	अरेखीय बहुपरमाणुक	6	$\frac{6R}{2}$	$\frac{8R}{2}$	$\frac{8}{6}$	H ₂ O ; NH ₃ ; CH ₄

नोट : उच्च ताप पर स्वतंत्रता की कम्पनि कोटी को सम्मिलित किया जाता है।

- ΔH , ΔU , कार्य, ऊष्मा की गणना

परिस्थिति I : आदर्श गैस के लिए एक प्रक्रम के अन्तर्गत उपयोग में लिया गया सूत्र

$$dU = nC_v dT = \frac{f}{2} nRdT \quad \Rightarrow \quad dH = nC_p dT = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) nRdT$$

$$W = - \int P_{\text{ext}} \cdot dV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + d(PV)$$

$$\Delta H = \Delta U + nR \Delta T \quad \Rightarrow \quad du = dQ + dw$$

Solved Examples

उदा.5 10 ग्राम हाइड्रोजन पर नियत ताप 273 K पर दाब 20 से 1 वायुमण्डलीय करने पर किये गये अधिकतम कार्य की गणना कीजिए। गैस आदर्श व्यवहार दर्शाती है। क्या यहां कोई आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन होगा तैर की भी गणना कीजिये।
हल. हमारे पास है,

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

$$n = \text{हाइड्रोजन के मोलों की संख्या} = \frac{\text{ग्राम में भार}}{\text{अणुभार}} = \frac{10}{2} = 5 \text{ मोल.}$$

इसी प्रकार, $W = -2.303 \times 5 \times 2 \times 273 \times \log = -8180 \text{ calories.}$

आगे, नियत ताप पर तंत्र की अवस्था में परिवर्तन से आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन नहीं होता है।

इसलिए $\Delta U = 0$

पुनः, $q = \Delta E - W = 0 - (-8180) = 8180 \text{ कैलोरी।}$

परिस्थिति II : ठोस तथा द्रव तन्त्र के लिए

$$dU = nC_V dT \neq \frac{f}{2} nR dT \quad (\text{यह आदर्श गैस के लिए नहीं हैं।})$$

$$dH = nC_P dT \neq \left(\frac{f}{2} + 1\right) nRT \quad (\text{यह आदर्श गैस के लिए नहीं हैं।})$$

$$W = - \int P_{\text{बाह्य}} dV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \Rightarrow dU = dq + dw$$

Solved Examples

उदा-6. एक द्रव का आयतन 100 L तथा बाह्य दाब 10 atm है। यह एक रुद्धोष्म पात्र में उपस्थित है। द्रव का बाह्य दाब अचानक 100 atm तक बढ़ जाता है, तथा इसके दाब के विरुद्ध द्रव का 1 L से सम्पीड़न होता है तो बताओ —

- (i) कार्य (ii) ΔU (iii) ΔH

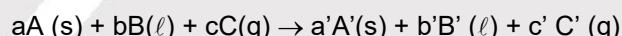
हल. कार्य = $-100 \times -1 = 100 \text{ L. atm}$

$$\Delta q = 0 \quad \Delta w = \Delta U \quad \Rightarrow \quad 100 = \Delta U$$

$$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = 100 + (100 \times 99 - 100 \times 10) = 100 + 100 \times 89 = 9000 \text{ lit atm.}$$

1 L. atm = 101.3 Joule.

परिस्थिति III : रासायनिक अभिक्रिया के लिए



$$W = - \int P_{\text{बाह्य}} dV$$

$$= - \int -P_{\text{बाह्य}} \cdot (V_f - V_i) = - P_{\text{बाह्य}} [(V_A'(s) + (V_B'(l)) + (V_C'(g)) - (V_A(s) + (V_B(l)) + (V_C(g)))]$$

$$\therefore W = - P_{\text{बाह्य}} [V_C'(g) - V_C(g)]$$

$$= - P_{\text{बाह्य}} \left[\frac{n'_c RT}{P_{\text{बाह्य}}} - \frac{n_c RT}{P_{\text{बाह्य}}} \right] = - \frac{P_{\text{बाह्य}} (n'_c - n_c) RT}{P_{\text{बाह्य}}}$$

$$W = - (n'_c - n_c) RT$$

$$\therefore W = - \Delta n_g RT$$

$$dU = dq + dw$$

यदि एक नियत दाब पर

$$dq = dH$$

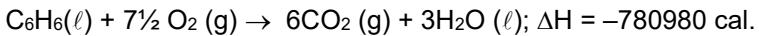
$$dU = dH - \Delta n_g RT \quad \Rightarrow \quad \therefore dU = dH - pdV$$

$$\therefore dU = dH - pdV$$

$$\therefore dH = dU + \Delta n_g RT$$

Solved Examples

उदाहरण 7 25°C , ताप पर, 1 मोल द्रव बैन्जीन के दहन के लिए निश्चित दाब पर अभिक्रिया की ऊष्मा निम्न प्रकार दी जाती है।



स्थिर आयतन पर अभिक्रिया की ऊष्मा क्या होगी।

$$\text{हल. } \quad \text{हमारे पास है, } \quad \Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = 6 - 7.5 = -1.5.$$

$$\text{इसी प्रकार, } \Delta E = \Delta H + \Delta n_g RT = - 780980 - (-1.5) \times 2 \times 298 = - 780090 \text{ कैलोरी}$$

खण्ड (H) : संक्रमण अवस्था

परिस्थिति IV : अवस्था परिवर्तन के दौरान

अवस्था परिवर्तन सामान्यतया नियत दाब तथा नियत ताप पर कराई जाती है।

इसलिए $\Delta T = 0$

परन्तु अभी ΔH तथा ΔE अशन्य हैं। (आदर्श गैस पर अलग प्रक्रम से)

क्योंकि अवस्था परिवर्तन के दौरान पदार्थ के अणु की गतिज ऊर्जा समान रहती है। परन्तु स्थितिज ऊर्जा परिवर्तित हो जाती है तथा E यहाँ सभी प्रकार की ऊर्जा का योग है इसलिए $\Delta E \neq 0$ है, इसलिए अवस्था परिवर्तन के दौरान $\Delta(PV) \neq 0$ है।

अतः

अब ऊषा की गणना करते हैं। सामान्यतः संक्रमण की गुप्त ऊषा दी गई है तथा नियत दाब पर यह प्रक्रम कराया जाता है।

इसलिए $q = \Delta H$

W की गणना के लिए, $dW = -P_{\text{बाह्य}} dV$ तथा ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का उपयोग करके ΔE की गणना की जाती है।

Solved Examples

उदाहरण 8 यदि CaCO_3 का 100 ग्राम इसके अर्गेनाइट (aragonite) रूप में परिवर्तित होता है तब q , W , ΔE तथा ΔH की गणना करो। दिया गया है कि केल्साइट का घनत्व 2 g/cc तथा अर्गेनाइट का घनत्व 2.5 g/cc है।

$$\text{हल.} \quad \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$$

कैल्साइट अर्गनाइट $\Delta H = 2 \text{ kJ/mole}$

सामान्यतः ठोस → ठोस. ठोस → द्रव . ठोस → द्रव

संक्रमण $W \ll q$ इसलिए $\Delta E \approx q = \Delta H$

गैसीय रूपान्तरण के लिए

उदाहरण : ठोस \rightarrow गैस . द्रव \rightarrow गैस

$q = \Delta H \neq \Delta E$ इसलिए W यहाँ विशेष महत्व रखता है।

क्र.सं.	प्रक्रम	W	q	ΔU	ΔH	मोलर ऊष्मा धारिता
1.	समआयतनी प्रक्रम	0	$nC_{v,m}(T_f - T_i)$	q_v	$nC_{p,m}(T_f - T_i)$	$C_{v,m}$
2.	समदबायीय प्रक्रम	$-P_{ext}(V_2 - V_1)$	$nC_{p,m}(T_f - T_i)$	$q + w$	$nC_{p,m}(T_f - T_i)$	$C_{p,m}$
3.	समतापीय प्रक्रम	$W_{rev} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ $W_{irrev} = -P_{ext}(V_f - V_i)$	-w	0	0	$\pm \infty$
4.	रुद्रोष्म प्रक्रम	$\frac{P_f V_f - P_i V_i}{\alpha - 1}$	0	w	0	0
5.	पोलीट्रोपिक प्रक्रम	$\frac{P_f V_f - P_i V_i}{(n-1)}$	$\Delta U - w$	$nC_{v,m}(T_2 - T_1)$	$nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$C_{v,m} + \frac{R}{1-\gamma}$

ऊष्मागतिकी द्वितीय तथा तृतीय नियम (Thermodynamics IInd & IIIrd Law)

खण्ड (A) : एन्ट्रोपी परिचय

- ऊष्मागतिकी का IInd नियम :

आवश्यकता : समझाने के लिए Ist नियम अपर्याप्त है।

उदासीनीकरण : बर्फ का गलनांक $> 0^\circ$

दहन : पानी का हिमांक $< 0^\circ$

पानी का गिरना : पानी का क्वथनांक $> 100^\circ \text{C}$

गर्म पदार्थ को ठंडा करना, गैस का मुक्त प्रसार, गैसों का मिश्रण

स्वतः/प्राकृतिक/अनुक्रमणीय प्रक्रिया : यदि एक तन्त्र स्वयं ही अपनी दिशा में किसी भी परिवेश के बिना किसी बाह्य कारक के गति करता है तो इस दिशा को स्वतः दिशा कहते हैं तथा इस प्रक्रम को स्वतः प्रक्रम कहेंगे।

सीमाएँ : प्रथम नियम के द्वारा किसी प्रक्रम की दिशा ज्ञात नहीं कर सकते हैं। परन्तु प्रकृति में निश्चित परिस्थिति में एक प्रक्रम की विशिष्ट दिशा होती है।

1. ऊर्जा कारक : स्थायित्व को प्राप्त करने के लिए

* सभी ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया स्वतः है।

* सभी ऊष्माशोषी अभिक्रिया अस्वतः है।

अपवाद :

* बर्फ का गलनांक, (0°C से ऊपर) यद्यपि $\Delta H > 0$, $\Delta E > 0$

* पानी का वाष्पीकरण, (100°C से ऊपर) $\Delta H > 0$, $\Delta E > 0$

* पानी में स्याही का फैलना, $\Delta H = 0$, $\Delta E = 0$

* दो गैसों का मिश्रण

* लवण का ऊष्माशोषी विलयन $\Delta H > 0$, $\Delta E > 0$

2. यह देखा गया कि प्रकृति ऊर्जा तथा पदार्थ को पूर्णरूप (यादृच्छिक) से प्रभावित करता है।

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम : ब्राह्मण्ड की एन्ट्रोपी नियत रूप से बढ़ती है।

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तन्त्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} \quad \text{स्वतः प्रक्रिया के लिए}$$

जहाँ (s) = एन्ट्रोपी अव्यवस्था या यादृच्छिकता का मापन है। यह अवस्था फलन है तथा मात्रात्मक गुण है।

$$\text{गणितीय रूप से, } ds = \frac{dq_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T} \quad \text{या } \Delta S = \int \frac{dq_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T}$$

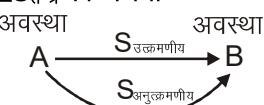
$\frac{dq}{T}$ एक अवस्था फलन है जो केवल उत्क्रमणीय प्रक्रिया के लिए है।

$$ds \propto dq_{\text{उत्क्रमणीय}}, \quad ds \propto \frac{1}{T}$$

उच्च T पर, एन्ट्रोपी पहले से ही अधिक है। इसलिए ऊष्मा का जुड़ना एन्ट्रोपी में अधिक परिवर्तन नहीं करता है।

खण्ड (B) : एन्ट्रोपी गणना

- $\Delta S_{\text{तन्त्र}}$ की गणना :

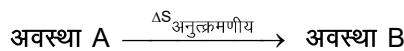


'S' एक अवस्था फलन है, 'ΔS' पथ पर निर्भर नहीं करता है।

$$\therefore \Delta S_{\text{अनुउत्क्रमणीय}} = \Delta S_{\text{उत्क्रमणीय}}$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dq_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T} \quad \text{उत्क्रमणीय पथ}$$

- प्रक्रिया के अन्तर्गत आदर्श गैस के लिए एन्ट्रॉपी की गणना



$$P_1, V_1, T_1 \quad P_2, V_2, T_2$$

यहाँ 'S' अवस्था फलन है। ΔS पथ पर निर्भर नहीं करता है।

$$\Delta S_{\text{अनुक्रमणीय}} = \Delta S_{\text{उत्क्रमणीय तंत्र}} = \int_A^B \frac{dq_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T} \text{ उत्क्रमणीय पथ}$$

प्रथम नियम से

$$du = dQ + dw$$

$$dQ = du - dw$$

उत्क्रमणीय पथ के लिए

$$dq = dq_{\text{उत्क्रमणीय}}$$

$$dq_{\text{उत्क्रमणीय}} = du + P_{\text{गैस}} dV \quad \{P_{\text{बाह्य}} = P_{\text{गैस उत्क्रमणीय}}\}$$

$$\Delta S_{\text{उत्क्रमणीय, तंत्र}} = \int_A^B \frac{du + P_{\text{गैस}} dV}{T}$$

आदर्श गैस के लिए

$$\frac{P_{\text{गैस}}}{T} = \frac{nR}{V} \text{ तथा } du = nC_V dT$$

$$\therefore \Delta S_{\text{तंत्र}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR dV}{V}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{तंत्र}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- $\Delta S_{\text{परिवेश}}$ का परिकलन : चूंकि परिवेश एक अनन्त उष्मीय जलाशय पर है। अतः परिवेश में कोई उष्मा की मात्रा न देने से इसमें प्रक्षोभ होता है, अतः परिवेश के साथ सभी उष्माएं उत्क्रमणीय होती हैं।

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \int \frac{dq_{\text{परिवेश}}}{T}$$

परिवेश के लिए T नियत होता है।

$$\therefore \Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{परिवेश}} = \frac{q_{\text{परिवेश}}}{T}$$

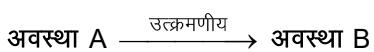
लेकिन ऊर्जा के परिवर्तन के नियमानुसार

$$q_{\text{परिवेश}} = -q_{\text{तंत्र}}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-q_{\text{तंत्र}}}{T}$$

- समतापीय प्रक्रिया :

- (a) उत्क्रमणीय



$$P_1, V_1, T \quad P_2, V_2, T$$

$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

चूंकि $T_1 = T_2$

$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-q_{\text{तंत्र}}}{T}$$

$$du = dq + dw \quad (\text{चूंकि } T_1 = T_2, \text{ अतः } du = 0)$$

$$\therefore dq = -dw$$

$$\therefore q = -w \quad \text{अतः } w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

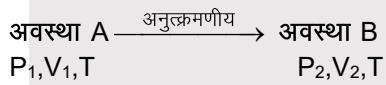
$$q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{तंत्र}} = \frac{-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}}$$

$$= nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

(b) अनुत्क्रमणीय



$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{q_{\text{तंत्र}}}{T}$$

$q_{\text{तंत्र}}$ की गणना उष्मागतिकी के प्रथम नियम(FLOT) द्वारा की जाती है।

$$q_{\text{तंत्र}} = P_{\text{बाह्य}}(V_2 - V_1)$$

$$\therefore \Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{P_{\text{बाह्य}}(V_2 - V_1)}{T}$$

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{-P_{\text{बाह्य}}(V_2 - V_1)}{T}$$

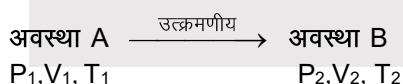
$$= \frac{1}{T} \left[(nRT \ln \frac{V_2}{V_1}) - P_{\text{बाह्य}}(V_2 - V_1) \right]$$

$$= \frac{1}{T} [W_{\text{अनुत्क्रमणीय}} - W_{\text{उत्क्रमणीय}}] > 0$$

अनुत्क्रमणीय गैस का कार्य उत्क्रमणीय कार्य की अपेक्षा कम है।

- रुद्धोषीय प्रक्रम (आइसोएन्ट्रॉपिक प्रक्रम)

(a) उत्क्रमणीय रुद्धोष



$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

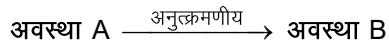
$$TV^{\gamma-1} = \text{नियत}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$(\Delta S)_{\text{तंत्र}} = nC_V \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{q_{\text{तंत्र}}}{T} = 0 \quad (q_{\text{तंत्र}} = 0) \quad \therefore \Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = 0 + 0 = 0$$

(b) अनुक्रमणीय रूद्धोष्म



$$P_1, V_1, T_1 \quad P_2, V_2, T_2$$

अनुक्रमणीय रूद्धोष्म प्रक्रिया में यह समान अवस्था B तक नहीं पहुँचती है। यह केवल उक्तमणीय रूद्धोष्म द्वारा पहुँचती है।

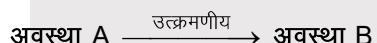
$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad [(T_2)_{\text{irrev}} > (T_2)_{\text{rev}}]$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{q_{\text{तंत्र}}}{T} = 0 \quad \text{अतः } q = 0$$

अनुक्रमणीय प्रसार के लिए ताप में कमी कम होती है। इसलिए कार्य भी कम किया जायेगा। इसलिए अनुक्रमणीय प्रसार की परिस्थिति में ताप में कमी के कारण एन्ट्रॉफी कम होती है। अतः कुल एन्ट्रॉफी बढ़ेगी।

● समदाबीय प्रक्रम :

(a) उक्तमणीय समदाबीय



$$P, V_1, T_1 \quad P, V_2, T_2$$

$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = \int \frac{dq_{\text{उक्तमणीय}}}{T} = \int \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \int \frac{dq_{\text{उक्तमणीय}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-dq_{\text{तंत्र}}}{T} = -nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} = 0$$

(b) अनुक्रमणीय समदाबीय

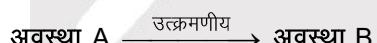
$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = \int \frac{dq_{\text{उक्तमणीय}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-nC_p (T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$$

● समआयतनी प्रक्रम

(a) उक्तमणीय समआयतनी



$$P_1, V, T_1 \quad P_2, V, T_2$$

$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-dq_{\text{sys}}}{T} = -nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} = 0$$

(b) अनुक्रमणीय समआयतनी

$$\Delta S_{\text{तंत्र}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-nC_v (T_2 - T_1)}{T_2}; \quad \Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$$

$$(ii) W_{उत्क्रमणीय} = -2.303nRT \log \frac{V_2}{V_1} = -2.303 \times 1 \times 8.314 \times 298 \times \log \frac{20}{10} = -1781 \text{ J.}$$

(iii) समतापी प्रक्रम के लिए $\Delta U = 0$ तथा गैस द्वारा अवशोषित ऊष्मा है

$$Q_{उत्क्रमणीय} = \Delta U - W = 0 - (-1781) = 1781 \text{ J.}$$

$$\therefore Q_{उत्क्रमणीय} = 1781 \text{ J.} (\because \text{प्रक्रम उत्क्रमणी है})$$

$$(iv) \Delta S_{परिवेश} = -\frac{1781}{298} = -5.76 \text{ J/K.}$$

इस प्रकार तंत्र की एन्ट्रॉपी 5.76 J से बढ़ जाती है तथा परिवेश की एन्ट्रॉपी 5.76 J, से घट जाती है इस प्रकार प्रक्रम उत्क्रमणीय होगा।

(v) $\Delta S_{तंत्र} + \Delta S_{परिवेश} = 0$ उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए

(b) (i) $\Delta S = 5.76 \text{ J/K}$, जो की समान रहेगी क्योंकि S एक अवस्था फलन है।

(ii) $W = 0$ ($\because p_{बाहर} = 0$)

(iii) परिवेश के साथ कोई ऊष्मा स्थानान्तरण नहीं होता है।

(iv) $\Delta S_{परिवेश} = 0$.

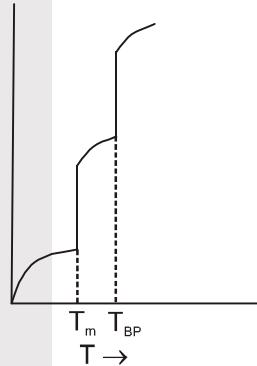
(v) तंत्र तथा परिवेश की एन्ट्रॉपी 5.76 J/K, से बढ़ जाती है अतः हम कह सकते हैं की अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

● ऊष्मा गतिकी का तृतीय नियम:

ताप के परमशून्य मान पर सभी शुद्ध तत्वों व यौगिकों के पूर्ण क्रिस्टल की एन्ट्रॉपी शून्य होती है।

इस प्रकार किसी भी शुद्ध पदार्थ के लिए किसी भी दिये गये ताप पर एन्ट्रॉपी के शुद्ध मान की गणना की जा सकती है। (एन्थैल्पी के अमान्य परम मान पर, मानक अवस्था में S_m^0 (298 K, 1 atm) यह मानक एन्ट्रॉपी S^0 है।

$$\Delta S = S_{T(K)} - S_{0(K)} = \int_0^T \frac{nCdT}{T}$$



● रासायनिक अभिक्रिया के लिए



$$\Delta S_{तंत्र}^0 = (\sum n_i S_m^0)_{उत्पाद} - (\sum n_i S_m^0)_{अभिक्रिया}$$

जहाँ S_m^0 = मानक मोलर एन्ट्रॉपी इसलिए इसकी गणना ऊष्मागतिकीय के तृतीय नियम से की जाती है।

$$\Delta S_{परिवेश} = \frac{-Q_{तंत्र}}{T} = \frac{-\Delta H_{तंत्र}}{T}$$

* 0 K, पर पूर्ण रूप से क्रिस्टलीय पदार्थ के लिए एन्ट्रॉपी = 0

● प्रावस्था रूपान्तरण के लिए

$$\Delta S_{संलयन} = \int \frac{dp}{T} = \frac{1}{T} \int dp = \frac{Q}{T}$$

$$\text{नियत दाब के लिए } \Delta S_{संलयन} = \frac{\Delta H_{संलयन}}{T}$$

$$\text{नियत आयतन के लिए } \Delta S_{संलयन} = \frac{\Delta U_{संलयन}}{T}$$

$$\Delta S_{वाष्प} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$$

$$\text{नियत दाब के लिए } \Delta S_{वाष्प} = \frac{\Delta H_{वाष्प}}{T}$$

$$\text{नियत आयतन के लिए } \Delta S_{वाष्प} = \frac{\Delta U_{वाष्प}}{T}$$

खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा**• गिब्स मुक्त ऊर्जा (G) :**

एक तन्त्र कारक अभिक्रिया की स्वतंत्रता को बताता है जिसे गिब्स के द्वारा बताया गया था इसलिए परिवेश के लिए एन्ट्रॉपी की गणना की आवश्यकता नहीं होती है।

यह नियत दाब पर एक मुक्त ऊर्जा है।

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{तथा } H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP \Rightarrow dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

उष्मागतिकी के प्रथम नियम से

$$dq = dE + PdV$$

$$\text{तथा द्वितीय नियम से, } dq = TdS$$

$$dG = dq + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = - SdT + VdP$$

नियत तापमान पर,

$$dG = VdP$$

$$\text{आदर्श गैस के लिए } V = \frac{nRT}{P}$$

$$dG_m = V_m dP = \frac{RT}{P} dp$$

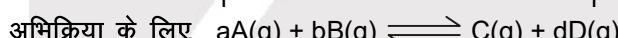
$$\int_1^2 dG_m = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P}$$

$$G_{m_2} - G_{m_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

जहाँ G_m एक मोल के लिए मुक्त ऊर्जा है।

यदि मानक अवस्था में G_{m_1} एक मोल के लिए मुक्त ऊर्जा है व G_{m_2} कोई अन्य प्रावस्था में एक मोल के लिए मुक्त ऊर्जा है।

$$G_m - G_{m_1} = RT \ln \frac{P}{P_1} \quad \& \quad G - G^\circ = nRT \ln \frac{P}{P_1}$$



$$(\Delta G)_{\text{अभिक्रिया}} = (\Sigma \Delta G)_{\text{उत्पाद}} - (\Sigma \Delta G)_{\text{अभिकारक}}$$

$$(\Delta G)_{\text{अभिक्रिया}} = G_C + G_D - G_A - G_B$$

$$G_C - G^\circ_C = cRT \ln \frac{P_C}{P_1} \Rightarrow G_C = G^\circ_C + cRT \ln P_C$$

$$\text{इसी प्रकार, } G_D = G^\circ_D + dRT \ln P_D$$

$$G_A = G^\circ_A + aRT \ln P_A, \quad G_B = G^\circ_B + bRT \ln P_B$$

$$(\Delta G)_{\text{अभिक्रिया}} = (G^\circ_C + cRT \ln P_C) + (G^\circ_D + dRT \ln P_D) - (G^\circ_A + aRT \ln P_A) - (G^\circ_B + bRT \ln P_B)$$

$$= (\Delta G)^\circ_{\text{अभिक्रिया}} + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\Delta G_{\text{अभिक्रिया}} = \Delta G^\circ_{\text{अभिक्रिया}} + RT \ln Q$$

गिब्स हेल्मोल्ट्स समीकरण :

$$dG = VdP - SdT$$

नियत दाब पर

$$dG = - SdT \Rightarrow \left(\frac{dG}{dT} \right)_P = - S \text{ तथा } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = - \Delta S$$

$$\text{तथा } G = H - TS \Rightarrow \frac{G - H}{T} = - S$$

$$\frac{G - H}{T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

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

$$\Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = \Delta S_{\text{तंत्र}} + \Delta S_{\text{परिवेश}}$$

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-Q_{\text{तंत्र}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{तंत्र}}}{T}$$

$$T \Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}} = T \Delta S_{\text{तंत्र}} - \Delta H_{\text{तंत्र}}$$

नया ऊष्मागतिकीय फलन $G = \text{गिब्स मुक्त ऊर्जा}$ (अवस्था फलन तथा एक मात्रात्मक गुण)

$$G_{\text{तंत्र}} = H_{\text{तंत्र}} - TS_{\text{तंत्र}}$$

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

$$\Delta G_{\text{तंत्र}} = \Delta H_{\text{तंत्र}} - T \Delta S_{\text{तंत्र}} \quad \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

समीकरण (i) व (ii) में तुलना करने पर

$$\Delta G_{\text{तंत्र}} = -T \Delta S_{\text{ब्राह्मण्ड}}$$

स्वतंत्रता की नयी परिस्थिति :

- | | | |
|--|---------------|----------------------|
| (i) यदि $\Delta G_{\text{तंत्र}} = (\text{ऋणात्मक}) < 0$ | \Rightarrow | प्रक्रम स्वतः है। |
| (ii) यदि $\Delta G_{\text{तंत्र}} = > 0$ | \Rightarrow | प्रक्रम अस्वतः है। |
| (iii) यदि $\Delta G_{\text{तंत्र}} = 0$ | \Rightarrow | प्रक्रम साम्य पर है। |

इसलिए प्रत्येक ताप पर $\Delta G \neq 0$

$\Delta H_{\text{तंत्र}}$	$\Delta S_{\text{तंत्र}}$	$\Delta G_{\text{तंत्र}} = \Delta H_{\text{तंत्र}} - T \Delta S_{\text{तंत्र}}$
धनात्मक	ऋणात्मक	+
ऋणात्मक	धनात्मक	-
धनात्मक	धनात्मक	ऋणात्मक (उच्च ताप पर)
ऋणात्मक	ऋणात्मक	धनात्मक (उच्च ताप पर)

$\Delta G^\circ = \text{मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन}$:

जब क्रियात्मक किसी मानक परिस्थिति में उत्पाद में परिवर्तित होते हैं तो मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को ΔG° कहते हैं। यह 1 बार पर 1 मोल के लिए दी गई है।

मानक परिस्थिति पर :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ &= \text{दी गई अभिक्रिया के लिए नियत} \end{aligned}$$



$$\Delta G^\circ = (\text{उत्पाद की गिब्स ऊर्जा}) - (\text{क्रियाकारक की गिब्स ऊर्जा})$$

$$\Delta G^\circ = \gamma G_{m,C}^0 + \delta G_{m,D}^0 - \alpha G_{m,A}^0 - \beta G_{m,B}^0, \text{ जहाँ } G_m^0 \text{ तथा } H_m^0 \text{ की गणना नहीं कर सकते हैं।}$$

इसलिए पदार्थ के निर्माण की गिब्स ऊर्जा में इस सम्बन्ध को परिवर्तित कर सकते हैं। निर्माण की मानक गिब्स ऊर्जा

$$\Delta G^\circ = \gamma \Delta G_{f,C}^0 + \delta \Delta G_{f,D}^0 - \alpha \Delta G_{f,A}^0 - \beta \Delta G_{f,B}^0$$

ΔG_f^0 : निर्माण की मानक गिब्स ऊर्जा

ΔG_f^0 (तत्व यदि मानक अवस्था में है तो) = 0

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^0, \text{ उत्पाद } - \Delta G_f^0, \text{ अभिकारक}$$

अभिक्रिया की गति के लिए

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q अभिक्रिया गुणांक, $\Delta G > 0$ पश्चदिशा में जायेगी, $\Delta G < 0$ अग्र दिशा में

साम्यावस्था पर $\Delta G = 0 \quad \therefore Q = K \quad \therefore \Delta G^\circ = -RT \ln K$ (साम्यावस्था पर)

Solved Examples

उदा.10 25°C ताप पर CH₃COOH के लिए K_a 1.754 × 10⁻⁵ है। 50°C पर K_a 1.633 × 10⁻⁵ है CH₃COOH के आयनन के लिए ΔH° तथा ΔS° के मान क्या हैं?

हल. $(\Delta G^{\circ})_{298} = -2.303RT \log K = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log (1.754 \times 10^{-5}) = 27194 \text{ J.}$

$$(\Delta G^{\circ})_{323} = 2.303 \times 8.314 \times 323 \times \log (1.633 \times 10^{-5}) = 29605 \text{ J.}$$

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

$$27194 = \Delta H^{\circ} - 298 \Delta S^{\circ}$$

$$29605 = \Delta H^{\circ} - 323 \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = -1.55 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = -96.44 \text{ J/mol.K}$$

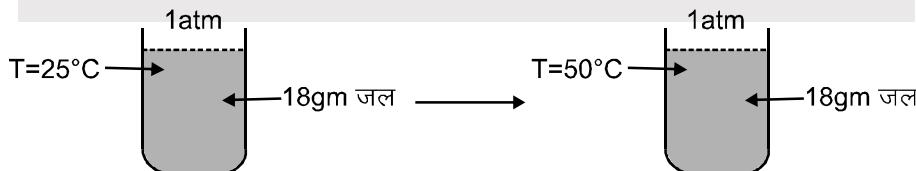
2. ऊष्मा रसायन (THERMOCHEMISTRY) :

खण्ड (A) : रासायनिक अभिक्रिया के लिए ΔU, ΔH & W की गणना

पदार्थ की एन्थैल्पी (ENTHALPY OF A SUBSTANCE) :

- प्रत्येक पदार्थ, निश्चित अवस्था में एन्थैल्पी का नियत मान रखता है। यद्यपि इसकी परिशुद्ध (निश्चित) मान ज्ञात नहीं कर सकते हैं। लेकिन यह एक निश्चित भार रखता है।
- एक मोल पदार्थ की एन्थैल्पी मोलर एन्थैल्पी कहलाती है। किसी निश्चित (व्यक्तिगत) अवस्था के लिए विन्ह दिये जा सकते हैं।
- H_m(पदार्थ). उदाहरण के लिए वायुमण्डलीय, दाब, 398 K ताप पर जल की मोलर एन्थैल्पी निम्न प्रकार दर्शायी जा सकती है H_m (H₂O, g, 398 K, 1 atm) है। सरल शब्दों में पदार्थ की एन्थैल्पी को ऊष्मा नियंताक के रूप में लिया जाता है। तथा अभिक्रिया के दौरान, यह ऊष्मा उत्पन्न हो सकती अथवा अवशोषित हो सकती है।
- आदर्श (मानक) परिस्थितियों पदार्थ की मोलर ऊष्मा धारिता मानक मोलर ऊष्मा धारिता कहलाती है। किसी पदार्थ के लिए आदर्श परिस्थितियों का अर्थ है –
 - गैस के लिए मानक स्थिति दिये गये ताप पर, एक बार आंशिक दाब पर आदर्श गैस है।
 - द्रव के लिए – एक बार दाब, तथा दिये गये ताप पर एक शुद्ध द्रव है।
 - शुद्ध क्रिस्टलीय ठोस के लिए – किसी दिये गये ताप पर एक बार दाब पर, शुद्ध क्रिस्टलीय ठोस है।
 - किसी पदार्थ तथा विलयन में आयन के लिए – किसी दिये गये ताप, पर एक बार दाब पर, स्पीशीज (प्रजाती) की मोललता इकाई होनी चाहिये। (1M सांद्रता भी ली जा सकती है),
- जल वाष्प की 398 K पर मोलर मानक एन्थैल्पी को, H°(H₂O, g, 398 K) के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। तथा द्रव जल की 398 K ताप पर मोलर मानक एन्थैल्पी को, H_m° (H₂O, l, 398 K) के रूप में दर्शाया जाता है।
- हम पदार्थ की वास्तविक एन्थैल्पी की गणना नहीं कर सकते हैं, परन्तु एक अवस्था से दूसरी अवस्था में एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकते हैं।

उदाहरण के लिए :



माना की यदि प्रारम्भिक एन्थैल्पी H_{m,1}⁰, तथा अन्तिम एन्थैल्पी H_{m,2}⁰ है।

$$\text{तब } \Delta H^{\circ} = H_{m,2}^0 - H_{m,1}^0$$

नियत दाब पर 25°C से 50°C ताप परिवर्तन में जोड़ी गई ऊष्मा.

$$= C_P \Delta T = (18 \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}) (25^\circ\text{C}) = 450 \text{ cal}$$

Solved Examples

उदा.11 रासायनिक अभिक्रिया के दौरान ऊष्मा अवशोषित तथा उत्सर्जित क्यों की जाती है?

हल. क्योंकि अभिकारक, अभिक्रिया से पूर्व निश्चित एन्थैल्पी रखते हैं तथा जब यह उत्पाद में परिवर्तित होते हैं। तब यह ऊष्मा के अवशोषण तथा उत्सर्जन के द्वारा भिन्न एन्थैल्पी रखते हैं।

⇒ यदि $H_{\text{उत्पाद}} > H_{\text{अभिकारक}}$

अभिक्रिया ऊष्माशोषी होनी चाहिये। अतः हमे अभिकारकों को अतिरिक्त ऊष्मा देनी पड़ती है जिससे यह उत्पाद में परिवर्तित होते हैं।

⇒ तथा यदि $H_{\text{उत्पाद}} < H_{\text{क्रियाकारक}}$

अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होनी चाहिये। अभिकारकों की अतिरिक्त ऊष्मा, अभिक्रिया के दौरान निकल जाती है।

अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन

$$\Delta H_{\text{अभिक्रिया}} = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{अभिकारक}}$$

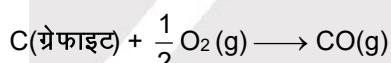
$$\Delta H^{\circ}_{\text{अभिक्रिया}} = H^{\circ}_{\text{उत्पाद}} - H^{\circ}_{\text{अभिकारक}}$$

$$= \text{धनात्मक} - \text{ऊष्माशोषी}$$

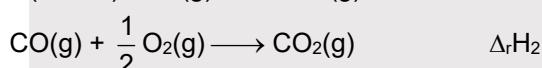
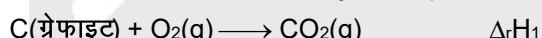
$$= \text{ऋणात्मक} - \text{ऊष्माक्षेपी}$$

खण्ड (B) : मूल तथा किरचॉफ नियम**○ नियत ऊष्मा के योग का हेस का नियम**

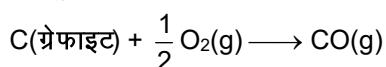
- दी गई रासायनिक अभिक्रिया में उत्सर्जित या अवशोषित ऊष्मा समान होती है यदि प्रक्रम एक चरण में या अधिक चरण में कराया जाये।
- रासायनिक समीकरण एक सामान्य बीजगणित व्यंजक की तरह व्यवहार करती है, तथा आवश्यक समीकरणों को जोड़ कर या घटा कर प्राप्त कर सकते हैं इसी क्रम में दि गई अभिक्रिया की एन्थैल्पी भी परिवर्तित होती है इस प्रकार आवश्यक अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया की एन्थैल्पी दी जाती है।
- Δ_rH एन्थैल्पी के परिवर्तन को बताता है जब समान ताप तथा दाब पर क्रियाकारक (तीर से दायी तरफ उपस्थित पदार्थ), उत्पाद (तीर से बायी तरफ उपस्थित पदार्थ), में परिवर्तित होते हैं यदि अभिक्रिया उत्क्रमणीय है (उत्पाद को बायी तरफ तथा क्रियाकारक को दायी तरफ लिखते हैं) तब अभिक्रिया के लिये Δ_rH समान रहेगा परन्तु इसका चिन्ह परिवर्तित हो जायेगा।
- यह हेस की उपयोगिता को बताता है समतापीय अभिक्रिया के मानों का उपयोग हेस की उपयोगिता को बताता है।
- हेस के नियम के द्वारा अभिक्रिया की एन्थैल्पी का निर्धारण किया गया है जिसको प्रयोगात्मक रूप से ज्ञात करना कठिन है जैसे उदा. अभिक्रिया के लिये Δ_rH का मान



इसकी गणना प्रयोगात्मक रूप से कठिन है निम्न दो अभिक्रियाओं के द्वारा Δ_rH का मान ज्ञात कर सकते हैं



पहली में से दूसरी अभिक्रिया घटाने पर



$$\text{क्रमशः; } \Delta_rH = \Delta_rH_1 - \Delta_rH_2$$

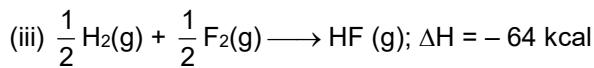
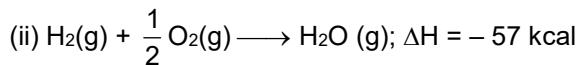
Solved Examples

उदा.12 नियत दाब पर अभिक्रिया की ऊष्मा की गणना कीजिए।

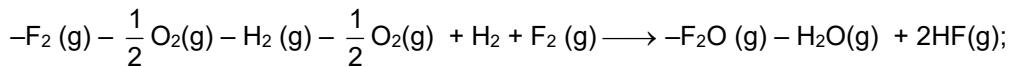


$F_2O(g)$, $H_2O(g)$ तथा $HF(g)$ की संभवन ऊष्मायें क्रमशः 5.5 kcal, -57 kcal तथा 64 kcal हैं।

हल. दिया है, (i) $F_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow F_2O(g); \Delta H = 5.5 \text{ kcal}$



F_2O तथा H_2O (i) तथा (ii) से तथा दी गई समस्या समी. में विपरित ओर उपस्थित है, जबकि HF समीकरण (iii) में तथा दी गई समस्या समी. में समान ओर है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि - समी. (i) - समी. (ii) + 2 × समी. (iii)] हमें प्राप्त होता है।



$$\Delta H = -5.5 - (-57) + 2 \times (-64)$$



○ ऊर्जा तथा अभिक्रिया ऊष्मा में सम्बन्ध (RELATION BETWEEN ENERGY AND ENTHALPY OF A REACTION)

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

जहाँ ΔV_g = अभिकारक से उत्पाद में जाने वाली गैसीय स्पीशीज के रससमीकरणमिति संख्याओं में परिवर्तन है। जब अभिक्रिया के ΔV_g की गणना की जाती है तब यह ध्यान देना चाहिये, की अभिक्रिया के केवल गैसीय संगठकों के रससमीकरणमिति की संख्याओं को गिना जाता है जबकि ठोस तथा द्रव पूर्णतः नगण्य माना जाता है।

किरचॉफ समीकरण (ΔH° का परिवर्तन ताप के साथ)

चूंकि पदार्थ की एन्थैल्पी (मानक एन्थैल्पी), पदार्थ की अवस्था पर निर्भर करती है। एक पदार्थ की एन्थैल्पी का मान समय के साथ परिवर्तित होता है, तथा अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन भी ताप पर निर्भर करता है, जिस पर अभिक्रिया कराई जाती है।

एन्थैल्पी परिवर्तन (या ΔE जिसे नियत आयतन पर अभिक्रिया कराई जाये) को किरचॉफ समीकरण के द्वारा प्रदर्शित करते हैं। $\alpha P + \beta Q \longrightarrow \gamma R + \delta S$

ताप T पर है। अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी ΔH_1° है। तब

$$\Delta H_1^\circ = \gamma H_m^\circ(R, T_1) + \delta H_m^\circ(S, T_1) - \alpha H_m^\circ(P, T_1) - \beta H_m^\circ(Q, T_1)$$

ताप T_2 पर इसकी के समान अभिक्रिया कराई जाती है।

$$\Delta H_2^\circ = \gamma H_m^\circ(R, T_2) + \delta H_m^\circ(S, T_2) - \alpha H_m^\circ(P, T_2) - \beta H_m^\circ(Q, T_2)$$

तब एन्थैल्पी में परिवर्तन (दोनों ताप पर एन्थैल्पी में परिवर्तन)

$$\Delta H^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = \gamma \{H_m^\circ\}(R, T_2) - H_m^\circ(R, T_1) + \gamma \{H_m^\circ\}(\delta, T_2) - H_m^\circ(\delta, T_1) \\ - \alpha \{H_m^\circ\}(P, T_2) - H_m^\circ(P, T_1) - \beta \{H_m^\circ\}(Q, T_2) - H_m^\circ(Q, T_1)$$

$H_m^\circ(R, T_2) - H_m^\circ(R, T_1) = C_{P,R}(T_2 - T_1)$ = नियत दाब पर 1 मोल अभिकारक के ताप को T_1 से T_2 तक बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा

इसी प्रकार

$$H_m^\circ(S, T_2) - H_m^\circ(S, T_1) = C_{P,S}(T_2 - T_1)$$

$$H_m^\circ(P, T_2) - H_m^\circ(P, T_1) = C_{P,P}(T_2 - T_1) \quad \text{तथा} \quad H_m^\circ(Q, T_2) - H_m^\circ(Q, T_1) = C_{P,Q}(T_2 - T_1)$$

$$\text{इसलिए } \Delta H^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = \gamma C_{P,R}(T_2 - T_1) + C_{P,S}(T_2 - T_1) - \alpha C_{P,P}(T_2 - T_1) + C_{P,Q}(T_2 - T_1)$$

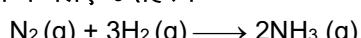
$$= [\gamma C_{P,R} + \delta C_{P,S} - \alpha C_{P,P} - \beta C_{P,Q}] (T_2 - T_1) \\ = \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_P = \gamma C_{P,R} + \delta C_{P,S} - \alpha C_{P,P} - \beta C_{P,Q}$$

= अभिकारक तथा उत्पाद की मोलर ऊष्माधारिता में अन्तर

$$\text{इसलिए } \Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \int \Delta C_P \cdot dT$$

अभिक्रिया के लिए उदाहरण



$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta C_P(T_2 - T_1) \quad \text{जहाँ} \quad \Delta C_P = 2C_{P,N_3} - C_{P,N_2} - 3C_{P,H_2}$$

* नियत आयतन की अभिक्रिया के लिए,

$$\Delta E_2^\circ = \Delta E_1^\circ + \int \Delta C_V \cdot dT$$

खण्ड (C) : संभवन तथा दहन की एन्थैल्पी

- संभवन की एन्थैल्पी (सम्भवन की ऊषा) (**ENTHALPY OF FORMATION**) :

पदार्थ की मोलर एन्थैल्पी का मान सही—सही (परिशुद्ध) मान निकालना संभव नहीं है। यद्यपि यह निम्न विवरण पर आधारित है। विभिन्न पदार्थों की संभवन मानक मोलर एन्थैल्पी का सापेक्ष मान बताया जा सकता है।

- प्रत्येक तत्व की मानक संभवन एन्थैल्पी, इसके संगुणन की स्थायी अवस्था तथा एक वायुमण्डलीय दाब तथा एक विशिष्ट ताप पर शून्य (मान) मानी जाती है। यह विशिष्ट ताप सामान्यतः 25°C लिया जाता है।

कुछ उदाहरण हैं

$$\Delta H_f^\circ (C, \text{ग्रेफाइट}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (O_2, g) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (Br_2, \text{द्रव}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (C, \text{हीरा}) \neq 0$$

$$\Delta H_f^\circ (S, \text{रोम्बिक}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (S, \text{मोनोक्लिनिक}) \neq 0$$

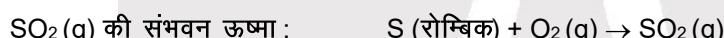
$$\Delta H_f^\circ (P, \text{सफेद}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ (P, \text{काला}) \neq 0$$

- पदार्थ या यौगिक की मानक संभवन ऊषा, मानक ऊषा में परिवर्तन जब एक मोल यौगिक, अपने प्रारम्भिक तत्वों की आवश्यक मात्रा से इसकी स्थायी संगुणीत अवस्था में बनता है। कुछ रासायनिक अभिक्रिया जो यौगिक पदार्थों के निर्माण की संभवन ऊषा सम्बन्धित हैं से नीचे दी गयी हैं।



$$\Delta H_f^\circ (HBr, g) = \sum v_B H_m^0 (B) = H_m^0 (HBr, g) - \frac{1}{2} H_m^0 (H_2, g) - \frac{1}{2} H_m^0 (Br_2, l) \quad \dots(1)$$



$$\Delta H_f^\circ (SO_2, g) = H_m^0 (SO_2, g) - H_m^0 (S, \text{रोम्बिक}) - H_m^0 (O_2, g) \quad \dots(2)$$

परन्तु उपरोक्त अभिक्रियाएँ, अभिक्रिया ऊषा निकालने (गणना करने) के लिए नहीं हैं। क्योंकि विभिन्न पदार्थों की मोलर एन्थैल्पी सही—सही ज्ञात नहीं हैं।

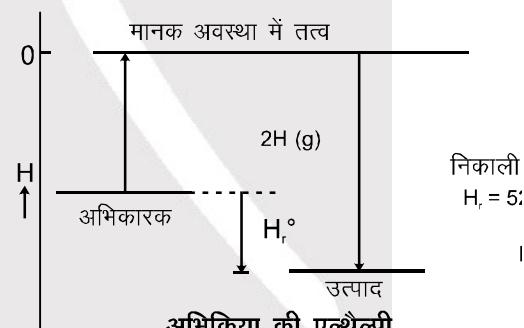
- संभवन की ऊषा से अभिक्रिया की एन्थैल्पी ज्ञात करना :

अभिक्रिया एन्थैल्पी, की गणना की जा सकती है

$$\Delta H_r^\circ = \sum v_B \Delta H_f^\circ \text{उत्पाद} - \sum v_B \Delta H_f^\circ \text{अभिकारक}$$

v_B अभिक्रिया रससमीकरणमिति गुणांक है।

किसी अभिक्रिया के लिए उपरोक्त समीकरण सही है। समान संदर्भ में अभिकारक तथा उत्पाद की अवस्था के लिए उपयोगी है। (चित्र में दर्शाये अनुसारे।



Solved Examples

उदा.13 अभिक्रिया ZnO(s) + CO(g) → Zn(s) + CO₂(g). की मानक एन्थैल्पी की गणना करो।

दिया है कि $\Delta H_f^\circ (ZnO, s) = -350 \text{ KJ / mole}$

$\Delta H_f^\circ (CO_2, g) = -390 \text{ KJ / mole}$

$\Delta H_f^\circ (CO, g) = -110 \text{ KJ / mole}$

हल. $\Delta H^\circ = \{\Delta H_f^\circ(CO_2, g) - (\Delta H_f^\circ (ZnO, s) + \Delta H_f^\circ (CO, g))\}$

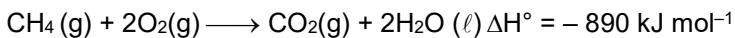
$$\Delta H^\circ = \{-390 + 350 + 110\}$$

$$\Delta H^\circ = 70 \text{ KJ/mole.}$$

○ दहन की एन्थैल्पी (दहन की ऊषा) (ENTHALPY OF COMBUSTION) :

यह वह ऊषा परिवर्तन जब एक मोल यौगिक आवश्यक ऑक्सीजन की मात्रा से संयुक्त होकर उनकी स्थायी अवस्था के उत्पाद बनाते हैं।

उदाहरण के लिये : मेथेन की 298K पर मानक दहन ऊषा – 890 kJ mol⁻¹ है। यह निम्न अभिक्रिया बताते हैं।

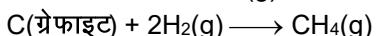


298 K पर मेथेन की मानक दहन ऊषा निम्न प्रकार लिखी जा सकती है।

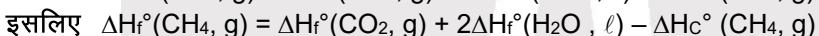
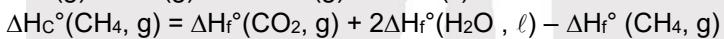


- दहन की एन्थैल्पी की सूचनाएँ प्रयोगात्मक रूप से निर्धारित कर सकते हैं।

- इस प्रकार आकड़ों की सहायता से, यौगिक के सम्भवन की एन्थैल्पी का निर्धारण कर सकते हैं अन्यथा दूसरे तरीके से इसकी गणना कठिन या असम्भव है। $\text{CH}_4(\text{g})$ के सम्भवन की एन्थैल्पी:

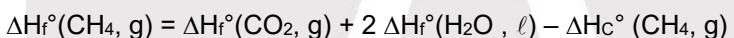


सबसे पहले C तथा हाइड्रोजन का संयोजन तेजी से नहीं होता है, तथा दूसरा यदि उत्पाद बनता है तो अन्तिम उत्पाद पूर्ण रूप से मेथेन के सम्भवन की एन्थैल्पी को मेथेन के दहन की एन्थैल्पी के माध्यम से अप्रत्यक्ष रूप से निकाल सकते हैं।



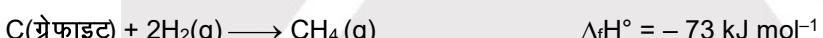
- CO_2 तथा H_2O के सम्भवन की एन्थैल्पी को कार्बन तथा हाइड्रोजन के दहन के द्वारा प्रयोगात्मक रूप से से ज्ञात कर सकते हैं।

इस प्रकार $\Delta H_c^\circ (\text{CH}_4, \text{g})$ के मापित मान के द्वारा CH_4 के सम्भवन की एन्थैल्पी की गणना की जाती है। यह मान है –



$$= [-393 + 2(-285) - (-890)] \text{ kJ mol}^{-1} = -73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

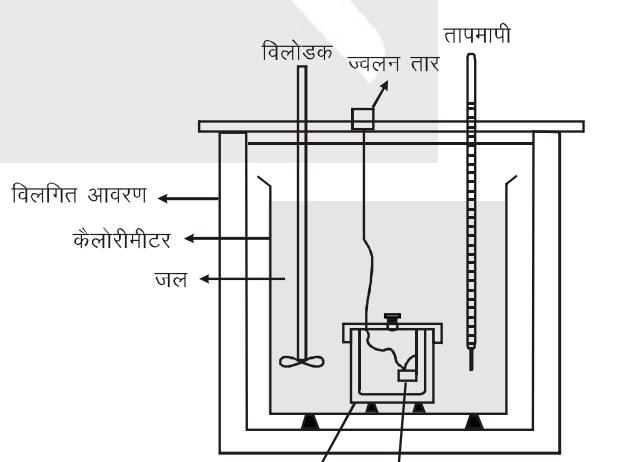
या तीनों रासायनिक समीकरणों को जोड़कर हम इसे प्राप्त कर सकते हैं।



○ दहन एन्थैल्पी (ऊषा) का मापन (MEASUREMENT OF ENTHALPY OF COMBUSTION) :

किसी भी ज्ञात द्रव्यमान के यौगिक की दहन की ऊषा का सामान्य: बंद स्टील के पात्र (इसे बॉन्च केलोरीमीटर कहते हैं) में मापन किया जाता है जो कि लगभग 30 बार दाब पर ऑक्सीजन से भरा होता है केलोरीमीटर ज्ञात द्रव्यमान के जल से घिरा होता है यह सम्पूर्ण प्रायोगिक व्यवस्था एक विलगित आवरण द्वारा घिरी होती है जो की ऊषा को बाहर से अंदर तथा तंत्र से बाहर जाने को रोकता है। जैसे की चित्र में दर्शाया गया है। पदार्थ के नमूने को विद्युत स्पार्क द्वारा जलाया जाता है तथा दहन अभिक्रिया करवायी जाती है निकलने वाली ऊषा जल तथा कैलोरीमीटर का ताप बढ़ाने के उपयोग में आती है।

यदि कैलोरी मीटर तथा सभी संगठनों की कुल ऊषा धारिता = C , ताप में वृद्धि = ΔT तब निकलने वाली ऊषा = $q = C\Delta T$ यह ऊषा द्रव्यमान m के कारण है।



दहन ऊषा के निर्धारण के लिए बॉन्च कैलोरीमीटर

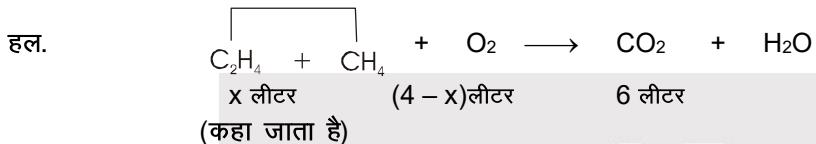
यदि पदार्थ 1 मोल हो तब निकलने वाली ऊष्मा = $\left(\frac{M}{m}\right)q = \Delta E_C^\circ c$ (निश्चित आयतन अभिक्रिया) अब ΔH_C° की निम्न

प्रकार से गणना की जा सकती है। $\Delta H_C^\circ = \Delta E_C^\circ + \Delta n_g RT$ जहाँ Δn_g दहन प्रक्रिया की संतुलित रासायनिक अभिक्रिया में गैसीय स्पीसीज के रसायनमिति संख्या में परिवर्तन है।

Solved Examples

उदा.14 4 लीटर एथीलीन तथा मेथेन का मिश्रण 25°C ताप पर दहन करने पर 6 ली. CO₂ गैस उत्पन्न करता है एक लीटर गैस मिश्रण को जलाने पर मुक्त ऊर्जा की मात्रा ज्ञात कीजिये। एथीलीन तथा मेथेन की दहन की ऊष्माये 5°C पर क्रमशः – 1464 तथा –976 kJ mol⁻¹ हैं।

4 lit.



या x मोल $(4 - x)$ मोल 6 मोल

C परमाणु के लिये POAC लगाने पर

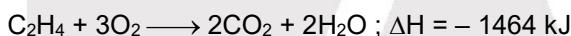
$$2 \times x + 1 \times (4 - x) = 1 \times 6; x = 2 \text{ लीटर}$$

इस प्रकार C₂H₄ का आयतन = 2 lit. तथा CH₄ का आयतन = 2 लीटर

$$1 \text{ लीटर मिश्रण में } C_2H_4 \text{ का आयतन} = \frac{2}{4} = 0.5 \text{ लीटर}$$

$\therefore 1 \text{ लीटर मिश्रण में } CH_4 \text{ का आयतन} = 1 - 0.5 = 0.5 \text{ लीटर}$

C₂H₄ तथा CH₄ के लिए ऊष्मा रासायन अभिक्रिया है।



25°C ताप पर ΔH के मान दिये हैं, सर्वप्रथम हम 25°C ताप पर किसी भी गैस के 1 मोल का आयतन ज्ञात करते हैं। (माना कि दाब 1 atm है)

$$25^\circ\text{C ताप पर प्रतिमोल आयतन} = \frac{298}{273} \times 22.4 = 24.4 \text{ लीटर}$$

$$\text{इस प्रकार } 0.5 \text{ लीटर } C_2H_4 \text{ के दहन में उत्पन्न ऊष्मा} = -\frac{1464}{24.4} \times 0.5 = -30 \text{ kJ}$$

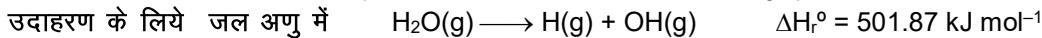
$$\text{तथा } 0.5 \text{ लीटर } CH_4 \text{ के दहन में उत्पन्न ऊष्मा} = \frac{976}{24.4} \times 0.5 = -20 \text{ kJ}$$

$$\therefore 1 \text{ लीटर मिश्रण के दहन में उत्पन्न कुल ऊष्मा की मात्रा} = -30 + (-20) = -50 \text{ kJ.}$$

खण्ड (D) : बन्ध एन्थैल्पी विधि तथा अनुनादी ऊर्जा

○ बंध एन्थैल्पी (BOND ENTHALPIES) :

गैसीय यौगिक में उपस्थित सभी प्रकार बंध के वियोजन से गैसीय अवस्था में मुक्त परमाणु अवस्था अथवा मूलक निर्माण में आवश्यक औसत ऊर्जा को बंध वियोजन ऊर्जा या एन्थैल्पी कहते हैं। जबकि बंध वियोजन ऊष्मा वह आवश्यक ऊष्मा है जो एक विशिष्ट यौगिक के दिये गये बंध के वियोजन में काम आती है उदाहरण के लिए – H बंध के वियोजन की एन्थैल्पी आणविक स्पीशीज की प्रकृति पर निर्भर करती है, जहाँ से H परमाणु पृथक होता है।



जबकि हाइड्रॉक्साइड मूलक में O–H बंध को तोड़ने के लिए भिन्न ऊष्मा की मात्रा की आवश्यक होती है।



ΔH_{OH} बंध एन्थैल्पी को उपरोक्त दोनों मानों के औसत से परिभाषित किया जाता है।

$$\Delta H_{OH} = \frac{501.87 \text{ mol}^{-1} + 423.38 \text{ kJ mol}^{-1}}{2} = 462.625 \text{ kJ mol}^{-1}$$

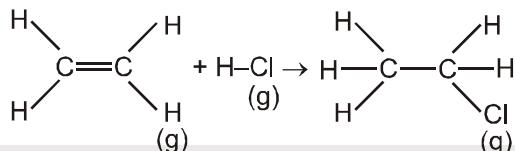
द्विपरमाणवीय अणु जैसे H_2 की परिस्थिति में, बंध ऊष्मा बंध वियोजन एन्थैल्पी के समान होती है क्योंकि प्रत्येक वियोजन निम्न अभिक्रिया का पालन करते हैं।



इस प्रकार, किसी परमाणु युग्म के लिए दी गई बंध ऊष्मा अणुओं की निश्चित संख्या के लिए बंध वियोजन ऊष्मा के मान को औसत के रूप में दी जाती है जिनमें परमाणु के युग्म उपस्थित होते हैं।

- बंध ऊष्माओं से एक अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया ऊष्मा का परिकलन :

माना की गैसीय अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन



बंध एन्थैल्पी ऑकड़ों से आवश्यक ऊष्मा का परिकलन निम्न प्रकार कर सकते हैं :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \left(\text{अभिकारकों का गैसीय परमाणु में } \right) - \left(\text{उत्पादों का गैसीय परमाणु में } \right) \\ &\quad \left(\text{बदलने के लिए आवश्यक ऊष्मा} \right) - \left(\text{बदलने के लिए आवश्यक ऊष्मा} \right) \\ &= [4\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-Cl}]_R + [-5\Delta H_{C-H} - \Delta H_{C-C} - \Delta H_{C-Cl}]_P \\ &= (\Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-Cl}) - (\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-C} + \Delta H_{C-Cl})\end{aligned}$$

संक्रमण की ऊष्मा (एन्थैल्पी) (ENTHALPY OF TRANSITION) :

संक्रमण की एन्थैल्पी वह ऊष्मा परिवर्तन है जब एक मोल एक अपररूप दूसरे अपररूप में परिवर्तित होता है।

उदाहरण के लिये	$C(\text{ग्रेफाइट}) \rightarrow C(\text{हीरा})$	$\Delta H_{trs}^0 = 1.90 \text{ kJ mol}^{-1}$
यदि	$C(\text{ग्रेफाइट}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_C^0 = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$
तथा	$C(\text{हीरा}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_C^0 = -395.41 \text{ kJ mol}^{-1}$
घटाने पर	$C(\text{ग्रेफाइट}) \rightarrow C(\text{हीरा})$	$\Delta H_{trs}^0 = 1.90 \text{ kJ mol}^{-1}$

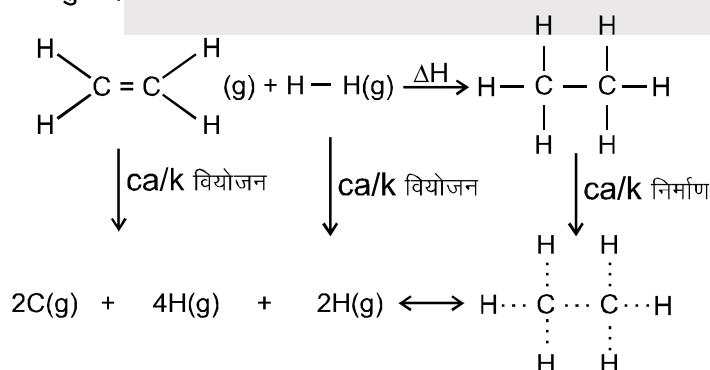
Solved Examples

उदा.15 नीचे दिये गये बन्ध एन्थैल्पी के मानों का उपयोग कर अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करो।



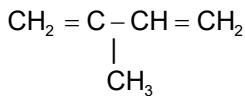
सूचना :	बंध	बन्ध एन्थैल्पी
	$C - C$	336 kJ mol^{-1}
	$C = C$	606 kJ mol^{-1}
	$C - H$	410 kJ mol^{-1}
	$H - H$	431 kJ mol^{-1}

हल. चित्रानुसार, हम समीकरण को निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं।



$$\begin{aligned}\Delta H_r &= (4\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-H}) - (6\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-C}) = (4 \times 410 + 606 + 336) - (6 \times 410 + 336) \\ &= 2677 - 2796 = -119 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

उदा.16 नीचे दिये गये बन्ध एन्थैल्पी के मानों का उपयोग कर गैसीय आइसोप्रीन के सम्भवन की एन्थैल्पी की गणना करो।



सूचना C-H बन्ध की बन्ध एन्थैल्पी = 413.38 kJ mol⁻¹
 C-C बन्ध की बन्ध एन्थैल्पी = 347.69 kJ mol⁻¹
 C=C बन्ध की बन्ध एन्थैल्पी = 615.05 kJ mol⁻¹
 कार्बन (ग्रेफाइट) के उधर्वातन की एन्थैल्पी = 718.39 kJ mol⁻¹
 H₂(g) के वियोजन की एन्थैल्पी = 435.97 kJ mol⁻¹

हल. आइसोप्रीन के लिए, हम निम्न रूप रखते हैं।

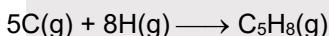


विधि-1 : जिसमें ऊर्जा मुक्त होती है।

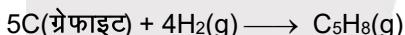
$$[2(-347.69) + (-615.05) + 8(-413.38)] \text{ kJ mol}^{-1} = 5232.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ताकि $\Delta_f H$ (गैसीय परमाणुओं से) = + 5232.52 kJ mol⁻¹

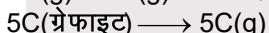
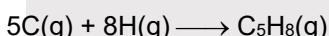
इससे सम्बन्धित अभिक्रिया



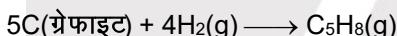
परन्तु इस अभिक्रिया से सम्बन्धित $\Delta_f H$ का मान निम्न होगा।



इसे निम्न रूपान्तरण से प्राप्त कर सकते हैं।



इनको जोड़ने पर, हम प्राप्त करते हैं।



$$\Delta_f H_1 = -5232.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H = ?$$

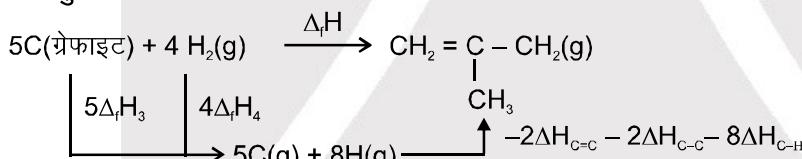
$$\Delta_f H_2 = -5232.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_3 = 5 \times 718.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_4 = 4 \times 435.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H = 103.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

विधि-2 : चित्रानुसार गणना करने पर निम्न प्राप्त होता है।



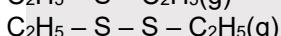
हेस के नियम के अनुसार, हम प्राप्त करते हैं।

$$\Delta_f H = 5\Delta H_3 + 4\Delta H_4 - 2\Delta H_{\text{C=C}} - 2\Delta H_{\text{C-C}} - 8\Delta H_{\text{C-H}} \\ = (5 \times 718.39 + 4 \times 435.97 - 2 \times 615.05 - 2 \times 347.69 - 8 \times 413.38) \text{ kJ mol}^{-1} = 103.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

उदा.17 निम्न आकड़ों से बन्ध की S-S बन्ध एन्थैल्पी की गणना करो।



$$\Delta_f H^\circ = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\circ = -201 \text{ kJ mol}^{-1}$$



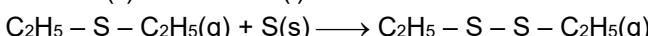
$$\Delta_f H^\circ = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हल. दिया है :

विधि-1 : (i) $4\text{C(s)} + 5\text{H}_2\text{(g)} + \text{S(s)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5\text{(g)}$ $\Delta_f H^\circ = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$

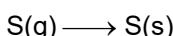
(ii) $4\text{C(s)} + 5\text{H}_2\text{(g)} + 2\text{(s)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5\text{(g)}$ $\Delta_f H^\circ = -201 \text{ kJ mol}^{-1}$

समीकरण (ii) को समीकरण (i) से घटाने पर



$$\Delta_f H^\circ = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इसे जोड़ने पर निम्न समीकरण प्राप्त होती है।



$$\Delta_f H^\circ = -222 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हमें प्राप्त होता है

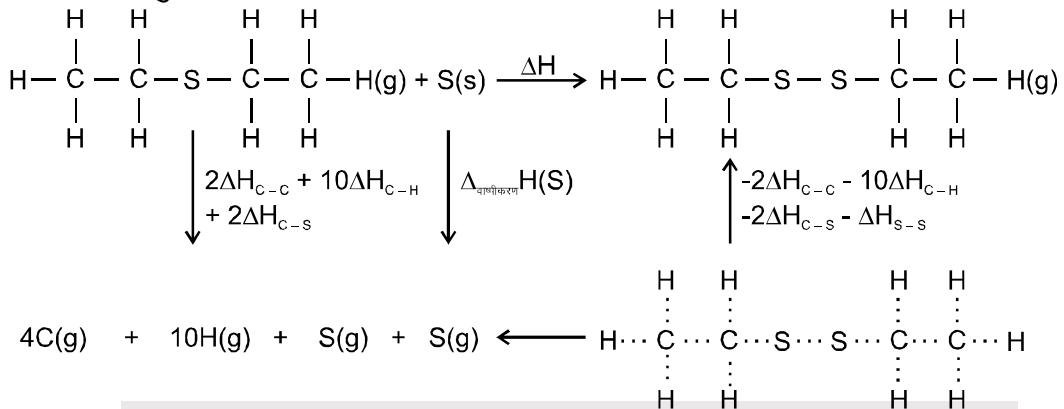


$$\Delta_f H^\circ = -276 \text{ kJ mol}^{-1}$$

S-S बन्ध बनने के कारण 276 KJ की ऊर्जा मुक्त होती है।

इसलिए S-S बन्ध की बन्ध एन्थैल्पी 276 KJ mol⁻¹ है।

विधि-2: चित्रानुसार, हम निम्न गणना को प्रदर्शित कर सकते हैं : –



हेस के नियम के अनुसार

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0 &= \text{बन्ध वियोजन से सम्बन्धित एन्थैल्पी} - \text{बन्ध बनने से सम्बन्धित एन्थैल्पी} \\ &= [2\Delta H_{C-C} + 10\Delta H_{C-H} + 2\Delta H_{C-S} + \Delta \text{वाष्णीकरण } H(S)] + [-2\Delta H_{C-C} - 10\Delta H_{C-H} - 2\Delta H_{C-S} - \Delta H_{S-S}] \\ &= \Delta \text{वाष्णीकरण } H^\circ(S) - \Delta H_{S-S}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{या } \Delta H_{S-S} &= \Delta_{\text{वाष्णीकरण}}H^\circ(S) - \Delta H^\circ \\
 &= \Delta_{\text{वाष्णीकरण}}H^\circ(S) - [\Delta fH^\circ(C_2H_5 - S - S - C_2H_5) - \Delta fH^\circ(C_2H_5 - S - C_2H_5)] \\
 &= [222 - \{-201 - (-174)\}] \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= 276 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

अनुनादी ऊर्जा (Resonance energy) :

अनुनाद के स्थायित्व के कारण अनुनाद संकर निम्नतम ऊर्जा रखता है, जिससे अनुनाद संकर तथा अनुनादी संरचना की ऊर्जाओं में भिन्नता आ जाती है।

$$\Delta H^\circ_{\text{अनुनाद}} = \Delta H^\circ_{\text{f, प्रायोगिक}} - \Delta H^\circ_{\text{f, सैद्धान्तिक}}$$

$$= \Delta H^\circ_{\text{दहन, सैद्धान्तिक}} - \Delta H^\circ_{\text{दहन, प्रायोगिक}}$$

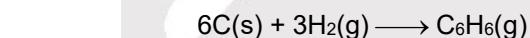
Solved Examples

उदाहरण 18: निम्न मानो (परिकलनों) की सहायता से बेंजीन की संभवता की गणना कीजिये। माना की कोई अनुनाद नहीं है।

$$\text{बंध ऊर्जाये } \quad C - C = 83 \text{ kcal} \quad C = C = 140 \text{ kcal} ; \quad C - H = 99 \text{ kcal}$$

C की परमाण्वीकरण ऊष्मा = 170.9 kcal, H की परमाण्वीकरण ऊष्मा = 52.1 kcal

हल. हमें निम्न अभिक्रिया के लिए ΔH का मान ज्ञात करना है:



अभिकारको के लिए

6 मोल C के परमाण्वीकरण की ऊष्मा = 6×170.9 kcal

6 मोल H के परमाण्वीकरण की ऊष्मा = $6 \times 52.1 \text{ kcal}$

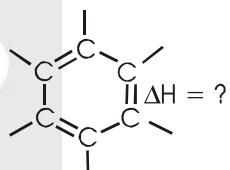
उत्पादों के लिए 6 मोल C – H बंधों की संभवन ऊष्मा =

$$3 \text{ मोल } C-C \text{ बंधों की संभवन ऊष्मा} = -3 \times 83$$

3 मोल C = C बंधों की में संभवन ऊष्मा = $-3 \times$

योग करने पर हमें C_6H_6 की संभवन ऊष्मा प्राप्त होती है।

$$\Delta_f H = 6 \times 170.9 + 6 \times 52.1 - 6 \times 99 - 3 \times 83 - 3 \times 1$$



खण्ड (E) : विलयन तथा वार्न हैबर चक्रण की एन्थैल्पी

○ विलयन की समाकलित एन्थैल्पी (Integral of solution) :

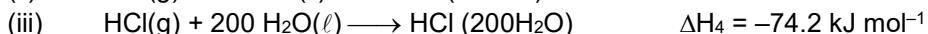
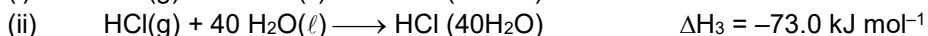
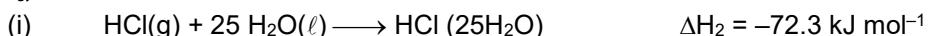
दी गई सान्द्रता पर विलयन की समाकलित एन्थैलपी, एन्थैलपी परिवर्तन है जब विलेय के मोल को विलायक की निश्चित मात्रा में मिलाकर इच्छित सान्द्रता का विलयन बनाया जाता है।

जब 1 मोल विलेय को अलग—अलग मात्रा के विलायक में मिलाने पर विलयन की समाकलित एन्थैल्पी इस प्रकार हुई



यह बताती है कि जब 1 मोल HCl गैस को 10 मोल पानी में मिलाया जाता है तो मुक्त ऊर्जा 69.5 KJ होती है।

दूसरा अन्य मान



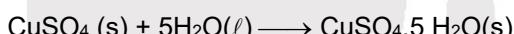
जब विलायक की मात्रा स्पष्ट नहीं की जाये तब अधिक मात्रा की समीकरण ली जाती है जैसे समीकरण (iv)

○ जलयोजन की ऊष्मा (एन्थैल्पी) (Enthalpy of hydration) :

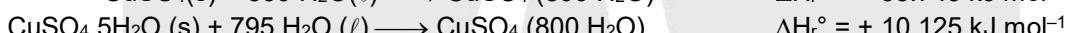
जलयोजन की ऊष्मा को निम्न दो प्रकार से प्रयुक्त किया जा सकता है।

● अनार्द्ध या आंशिक आर्द्ध यौगिकों के जलयोजन की ऊष्मा :

अनार्द्ध आंशिक रूप से आर्द्ध यौगिकों की जलयोजन की ऊष्मा वह ऊष्मा परिवर्तन है जब यह जल की आवश्यक मात्रा के साथ संयोग करके नये जलयोजित स्थायी यौगिक बनाते हैं उदाहरण के लिये क्यूप्रिक सल्फेट का जलयोजन निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।



इस प्रकार की अभिक्रिया में ऊष्मा का उत्पन्न होना लगभग अपरिवर्तनीय होता है इसलिए ΔH का मान ऋणात्मक है।



घटाने पर हमें प्राप्त होता है।

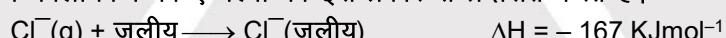


● गैसीय आयन के विलायकन की एन्थैल्पी :

किसी गैसीय आयन के हाइड्रोजन की एन्थैल्पी, यह एन्थैल्पी परिवर्तन है जब 1 मोल गैसीय आयन को जलीय आयन रूप में जल के आधिक्य में घोला जाता है।

नियमानुसार, H^+ (जलीय) के सम्भवन की मानक एन्थैल्पी को शून्य के बराबर लिया जाता है।

Cl^- गैसीय आयन के विलायकन की एन्थैल्पी को इस प्रकार से प्रदर्शित करते हैं।



खण्ड (F) : उदासीनीकरण की एन्थैल्पी

- ऊष्मा की वह निकलने वाली मात्रा जब एक ग्राम तुल्यांक अम्ल को एक ग्राम तुल्यांक क्षार द्वारा पूर्णतः उदासीन किया जाता है।

अथवा

- जब एक अम्ल, क्षार द्वारा उदासीन होता है। तब एक मोल जल के निर्माण में मुक्त ऊष्मा की मात्रा उदासीनीकरण ऊष्मा कहलाती है।

अथवा

- उदासीनीकरण की एन्थैल्पी को इस प्रकार बता सकते हैं कि 1 मोल H^+ जलीय विलयन में 1 मोल OH^- के साथ मिलकर अवियोजित जल बनाते हैं।



याद रखने योग्य बिन्दु :

- प्रबल अम्ल (SA) + प्रबल क्षार (SB) के लिए उदासीनीकरण ऊष्मा का मान हमेशा -13.7 kcal/mol अथवा -57.1 kJ/mol के बराबर होता है।

- अन्य दूसरे अम्ल व क्षार संयोग के लिए उदासीनीकरण ऊष्मा का मान -13.7 kcal/mol अथवा -57.1 kJ/mol से कम होता है।

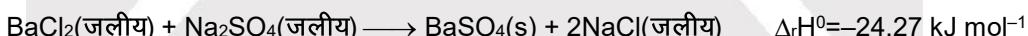
- दुर्बल वैद्यतुअपघटय के आयनन की ऊषा (एन्थैल्पी) (Enthalpy of Ionization of weak electrolyte):
 - जब कभी कोई दुर्बल अम्ल या क्षार किसी प्रबल क्षार या अम्ल के साथ अभिकृत होता है तब ऊषा 7.1 kJ/mol से कम मुक्त होती है।
 - ऐसा इसलिए होता है क्योंकि यह अम्ल या क्षार, विलयन में पूर्णतः आयनित नहीं होते हैं कुछ अभिक्रिया ऊषा, दुर्बल अम्लों व क्षारों के आयनन में काम में आ जाती है। यह ऊषा, आयनन की ऊषा (एन्थैल्पी) कहलाती है उदाहरण है।
- $\text{HCN} + \text{Na}^+\text{OH}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+\text{OH}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^\circ = -49 \text{ kJ mol}^{-1}$
- आयनन की एन्थैल्पी की निम्न प्रकार से गणना कर सकते हैं HCN के द्वारा दुर्बल अम्ल का उदासीनीकरण होता है इसे दो पदों में बता सकते हैं।
- | | | |
|------------|---|--|
| आयनन | $\text{HCN} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ | $\Delta H^\circ_1 = x$ |
| उदासीनीकरण | $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta H^\circ_2 = -57.1 \text{ kJ/mole}$ |
- इन दो पदों को जोड़कर पूर्ण समीकरण बनाई जाती है।
- | | | |
|-----------|---|--|
| निश्चय ही | $\text{HCN} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-$ | $\Delta H^\circ = -12 \text{ kJ/mole}$ |
|-----------|---|--|
- $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$
 $\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ - \Delta H^\circ_2 = [-12 - (-57.1)] = 45.1 \text{ kJ/mole}$
- दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के लिए आयनन की एन्थैल्पी जितनी अधिक होगी, अम्ल या क्षार उतना कमजोर होगा।

Solved Examples

- उदा.19 HCl का NaOH से उदासीनीकरण की एन्थैल्पी – 57.1 KJ/mol तथा NH₄OH के लिए – 51.1 KJ/mol है तो NH₄OH के वियोजन की एन्थैल्पी की गणना करो।
- हल. दिया है : $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{OH}(\text{जलीय}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{जलीय}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\Delta H = -51.1 \text{ kJ/mole}$
- उदासीनीकरण में दो पद लिये जा सकते हैं :
- | | | |
|-----------------|---|--------------------------------------|
| (i) आयनन | $\text{NH}_4\text{OH}(\text{जलीय}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{जलीय})$ | $\Delta H_1 = ?$ |
| (ii) उदासीनीकरण | $\text{H}^+(\text{जलीय}) + \text{OH}^-(\text{जलीय}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$ | $\Delta H_2 = -57.1 \text{ kJ/mole}$ |
- इस प्रकार $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$
 इसलिये $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 = -51.1 \text{ kJ/mol} + 57.1 \text{ kJ mol}^{-1} = 6.0 \text{ kJ/mol}$

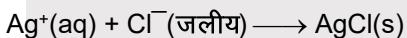
अवक्षेपण की ऊषा (एन्थैल्पी) (ENTHALPY OF PRECIPITATION) :

अवक्षेपण की ऊषा वह ऊषा परिवर्तन है जब 1 मोल अवक्षेप बनता है उदाहरण के लिये



Solved Examples

- उदा.20 25°C पर अभिक्रिया के लिए ΔH° की गणना करो।



दिया गया है, $\Delta f H^\circ (\text{Ag}^+, \text{जलीय}) = 105 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta f H^\circ (\text{Cl}^-, \text{जलीय}) = -167 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $\Delta f H^\circ (\text{AgCl}, \text{s}) = -127 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

- हल. अभिक्रिया के लिए, $\text{Ag}^+(\text{जलीय}) + \text{Cl}^-(\text{जलीय}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

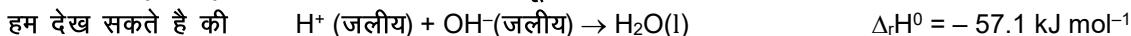
$$\text{हम रखते हैं, } \Delta H^\circ = \Delta f H^\circ (\text{AgCl}, \text{s}) - \Delta f H^\circ (\text{Ag}^+, \text{जलीय}) - \Delta f H^\circ (\text{Cl}^-, \text{जलीय}) \\ = [-127 - 105 - (-167)] \text{ kJ mol}^{-1} = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

○ आयन के निर्माण की ऊषा (एन्थैल्पी) (ENTHALPY OF FORMATION OF IONS) :

वह ऊषा परिवर्तन जब 1 मोल जलयोजित आयन, इसकी मानक स्थायी तत्त्वीय अवस्था से बनाता है



चिन्हों से, H^+ (जलीय) की मानक संभवन ऊष्मा का शून्य मान लिया जाता है।



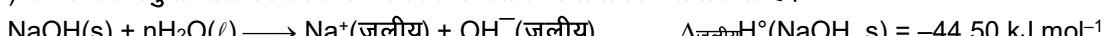
$$\text{इस अभिक्रिया के लिए } \Delta H^\circ = \Delta f H^\circ (H_2O, l) - \{\Delta f H^\circ (H^+, \text{ जलीय}) + \Delta f H^\circ (OH^-, \text{ जलीय})\}$$

अतः $25^\circ C$, ताप पर हमें प्राप्त होता है

$$\Delta f H^\circ (H^+, \text{ जलीय}) + \Delta f H^\circ (OH^-, \text{ जलीय}) = \Delta f H^\circ (H_2O, l) - \Delta f H^\circ$$

$$\text{इस प्रकार } \Delta f H^\circ (OH^-, \text{ जलीय}) = \{-286.1 - (-57.1)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -229.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- इन आयनों की संभवन एन्थैल्पी शुद्ध यौगिक विलयन के H^+ व OH^- आयन तथा दूसरे आयनों के निर्माण की संभव एन्थैल्पी से प्राप्त कर सकते हैं जादाहरण के लिये Na^+ के निर्माण की एन्थैल्पी $NaOH$ के अन्तर्गत तनुता के विलयन की एन्थैल्पी तथा निर्माण की एन्थैल्पी से मापीत कर सकते हैं।
- $NaOH(s)$ के अन्तर्गत तनुता वाले विलयन के संभवन के लिये रासायनिक अभिक्रिया है।



उपरोक्त अभिक्रिया में दोनों तरफ जल की समान मात्रा उपस्थित है दोनों एन्थैल्पी कोई कुल परिणाम नहीं देती है अतः

$$\Delta_{\text{जलीय}} H^\circ (NaOH, s) = \Delta f H^\circ (Na^+, \text{ जलीय}) + \Delta f H^\circ (OH^-, \text{ जलीय}) - \Delta f H^\circ (NaOH, s)$$

$$\begin{aligned} \text{या } \Delta f H^\circ (Na^+, \text{ जलीय}) &= \Delta_{\text{जलीय}} H^\circ (NaOH, s) - \Delta f H^\circ (OH^-, \text{ जलीय}) + \Delta f H^\circ (NaOH, s) \\ &= [-44.50 - (-229.99) + (-425.61)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -240.12 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- इसी प्रकार से $NaCl$ (जलीय) या HCl (जलीय) से Cl^- (जलीय) की निर्माण की एन्थैल्पी का निर्धारण कर सकते हैं इसको सूची || में अंकित किया गया है किसी आयनिक अभिक्रिया एन्थैल्पी में परिवर्तन इन आयनिक एन्थैल्पी के संभवन तथा यौगिक के संभवन की एन्थैल्पी पर निर्भर करते हैं।

Solved Examples

उदा.21 $H_2O(l)$ सम्भवन की एन्थैल्पी -285 kJ mol^{-1} तथा एक प्रबल अम्ल तथा एक प्रबल क्षार के उदासीनीकरण की एन्थैल्पी 55 kJ mol^{-1} है। OH^- आयन के सम्भवन की एन्थैल्पी क्या है?

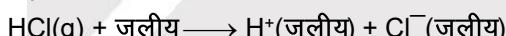
हल. दिया गया है, $H^+(जलीय) + OH^-(जलीय) \longrightarrow H_2O(l)$

$$\Delta_f H \quad 0 \quad -285 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{उदासीनी}} H = \Delta_f H(H_2O, l) - \Delta_f H(OH^-, \text{ जलीय})$$

$$\begin{aligned} \text{इस प्रकार, } \Delta_f H(OH^-, \text{ aq}) &= \Delta_f H(H_2O, l) - \Delta_{\text{उदासीनी}} H \\ &= [-285 - (-55)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -230 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

उदा.22 जब $25^\circ C$ पर एक मोल HCl गैस को अधिक पानी में घोला जाता है तो एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करो। अवस्था में परिवर्तन है।



$$\text{दिया है : } \Delta_f H^\circ (HCl, g) = -92 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ तथा } \Delta_f H^\circ (Cl^-, \text{ aq}) = -167 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हल. अभिक्रिया के लिए, $HCl(g) + \text{जलीय} \longrightarrow H^+(जलीय) + Cl^-(aq)$

$$\text{हम रखते हैं, } \Delta H^\circ = \Delta f H^\circ (Cl^-, \text{ जलीय}) - \Delta f H^\circ (HCl, g)$$

$$\Delta H^\circ = [-167 - (-92)] \text{ kJ mol}^{-1} = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

MISCELLANEOUS SOLVED EXAMPLES

1. "a" के पदों में ऊर्जा की वह मात्रा ज्ञात कीजिए, जो कि पदार्थ के ताप में K से 5 K तक वृद्धि करने के लिए आवश्यक है। कम ताप पर $C_p = aT^3$ है।

हल. $q = \int nC_p \cdot dT = \int naT^3 \cdot dT$

$$= na \left[\frac{T^4}{4} \right]_3^5 = \frac{na}{4} [(5)^4 - (3)^4] = \frac{na[625 - 81]}{4}$$

$$q = 136 \text{ na. उत्तर.}$$

2. 0°C ताप पर एक ऊर्जीय रूप विलगित एक पात्र में 100 ग्राम जल रखा है। 0°C ताप पर जब जल के ऊपर की वायु को बाहर निकाल लिया जाता है, तब कुछ जल जम जाता है तथा कुछ वाष्णीकृत हो जाता है। जब पात्र में जल शेष नहीं रहता है, तब बनने वाली बर्फ के भार की गणना कीजिये 0°C ताप पर जल के वाष्णीकरण की गुप्त ऊष्मा = $2.10 \times 10^6 \text{ J/kg}$ तथा बर्फ के गलन की गुप्त ऊष्मा = $3.36 \times 10^5 \text{ J/kg}$ है।

हल. जल का कुल द्रव्यमान = M = 100 ग्राम

$$0^\circ\text{C} \text{ जल की वाष्णीकरण की गुप्त ऊष्मा}$$

$$= L_1 = 21.0 \times 10^6 \text{ J/Kg}$$

$$= \text{बर्फ के गलन की गुप्त ऊष्मा} = L_2 = 3.36 \times 10^5 \text{ J/Kg}$$

$$\text{माना, बर्फ का बनने वाला द्रव्यमान} = m$$

$$\text{तो, जल का वाष्णीकृत द्रव्यमान} = M - m$$

$$\text{जल को बर्फ में बनने के लिए ली गई ऊष्मा} = mL_2$$

$$\text{अतः, } mL_2 = (M - m) L_1 \text{ या } m = 86.2 \text{ ग्राम [उत्तर. 86.2 ग्राम]}$$

3. एक नियत बाह्य दाब 2.1 वायुमण्डल के विरुद्ध एक आदर्श गैस के 4 लीटर से 6 लीटर तक प्रसार में किये गये कार्य का उपयोग 293 K पर 1 मोल जल को गर्म करने में किया जाता है। यदि जल की विशिष्ट ऊष्मा $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है तो जल का अन्तिम ताप क्या है?

हल. $w = -2.1 [6 - 4] = -2.1 \times 2$

$$= 4.2 \text{ atm} \times \text{lit.} = 4.2 \times 101.325 \text{ J}$$

यह कार्य जल को ऊष्मा प्रदान करने के लिए प्रयोग में लिया गया

$$\text{विशिष्ट ऊष्मा H}_2\text{O} = 4.2 \frac{\text{J}}{\text{gram} \cdot \text{K}}$$

$$1 \text{ मोल के लिए} = 4.2 \times 18 = 75.6 \text{ J}$$

$$4.2 \times 101.325 = 75.6 [T - 293]$$

$$5.63 = T - 293$$

$$T = 298.63 \text{ K}$$

$$\text{उत्तर. } 298.63 \text{ K}$$

4. 0°C तथा 4.6 mm Hg दाब पर 1 मोल बर्फ नियत ताप तथा दाब पर जलवाष्ण में बदल जाता है। यदि बर्फ के गलन की गुप्त ऊष्मा 80 cal/g तथा 0°C पर द्रव के वाष्णन की गुप्त ऊष्मा 596 cal/gram है और बर्फ का आयतन, पानी (वाष्ण) की तुलना में नगण्य है तो ΔH तथा ΔE की गणना करो।

हल. मोलों की संख्या = 1 मोल

$$T = 273 \text{ K.}$$

$$Pv = nRT.$$

$$\frac{4.6}{760} v = 1 \times 0.082 \times 273$$

$$v = 3699 \text{ lit} \approx [3700 \text{ lit}]$$

$$\text{गलन की गुप्त ऊष्मा} = 80 \text{ cal/gram वाष्णीकरण की गुप्त ऊष्मा} = 596 \text{ cal/gram}$$

$$\Delta H = 80 \times 18 + 596 \times 18 = [80 + 596] \times 18$$

$$\Delta H = 12168 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta E - P [V_2 - V_1]$$

$$12168 = \Delta E + \frac{4.6}{760} [3700 - 1]$$

$$\Rightarrow \Delta E = 12168 - \frac{4.6}{760} \times 3699 \times 24.24$$

$$= 12168 - 542.72 = 11625.28 \text{ cal.}$$

उत्तर. 12168 cal, 11627.28 cal

5. Ag के लिए \bar{C}_P ($\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) $24 + 0.006 T$ द्वारा दिया गया है। यदि 1 वायुमण्डल दाब पर सिल्वर के 3 मोल का ताप 27°C से 927°C तक बढ़ाया जाता है तो ΔH की गणना करो।

हल. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (24 + 0.006T) dT$

$$\Delta H = 24 (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} 0.006 (T_2^2 - T_1^2) \text{ J mol}^{-1}$$

For 3 mol, $\Delta H = 76950 \text{ Ans. 76950}$

6. निम्न सूचना का उपयोग करते हुए 100 ml के द्रव बेन्जीन के सम्पूर्ण दहन के अन्तर्गत निकलने वाली ऊष्मा की गणना करो।

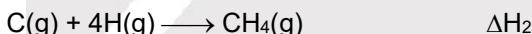
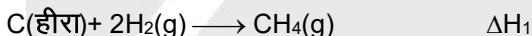
- (i) 18 ग्राम ग्रेफाइट के सम्पूर्ण दहन में निकलने वाली ऊर्जा 590 KJ है।
- (ii) 1 लीटर पानी के सभी अणुओं का H_2 तथा O_2 में वियोजन के लिए आवश्यक ऊर्जा 15889 KJ है।
- (iii) द्रव बेन्जीन के संभवन की ऊष्मा की गणना 50 kJ/mol है।
- (iv) $\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$ का घनत्व = 0.87 gm/ml है।

हल.

- (i) $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) ; \Delta H_f^\circ = -393.33 \text{ KJ/mol}$
- (ii) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell) ; \Delta H_f^\circ = -286 \text{ KJ/mol}$
- (iii) $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + \frac{15}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- ∴ $\Delta H^\circ = [6(-393.33) + 3(-286)] - 50 = -3268 \text{ KJ}$
87 ग्राम बेन्जीन से निकलने वाली ऊष्मा = **3645 KJ**

उत्तर. 3645 KJ

7. निम्न समीकरण के लिए



बताइये कि—

- (A) $\Delta H_1 = \Delta H_2$
(C) $\Delta H_1 < \Delta H_2$

- (B) $\Delta H_1 > \Delta H_2$
(D) $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta_{\text{vap}}\text{H(C)} + \Delta_{\text{diss}}\text{H(H}_2\text{)}$

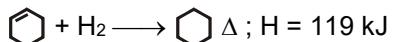
उत्तर. (B)

8. 25°C ताप पर साइक्लोहेक्सेन (ℓ) और बेन्जीन (ℓ) के निर्माण की मानक मोलर एन्थैल्पी क्रमशः -156 और $+49 \text{ KJ mol}^{-1}$ है। 25°C ताप पर साइक्लोहेक्सेन के हाइड्रोजनीकरण की मानक एन्थैल्पी -119 KJ mol^{-1} है, निम्न दिये गये आँकड़ों का उपयोग करते हुये बताइये कि बेन्जीन की अनुनादी ऊर्जा का परिमाण क्या होगा।

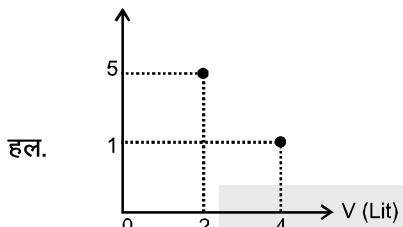
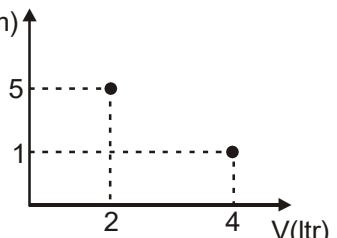
हल. 3-कार्बन-कार्बन द्विबन्ध के एन्थैल्पी निर्माण

$$= \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{H}) = -156 - (+49) \text{ KJ} = -205 \text{ KJ.}$$

दिया गया है कि

बेन्जीन वलय में 3 द्विबन्ध के एन्थैल्पी निर्माण का सैद्धान्तिक मान = $3 \times (-119) \text{ KJ} = -357 \text{ KJ}$.∴ बेन्जीन की अनुनादी ऊर्जा = $-357 - (-205) \text{ KJ} = -152 \text{ KJ mole}^{-1}$

9. निम्न ग्राफ एकल-प्रसार प्रक्रम को दर्शाता है, तब निकाय द्वारा किया गया का $P(\text{atm})$ है।
 (A) – 9104 J
 (B) – 202.6 J
 (C) – 506 J
 (D) – 101.3 J

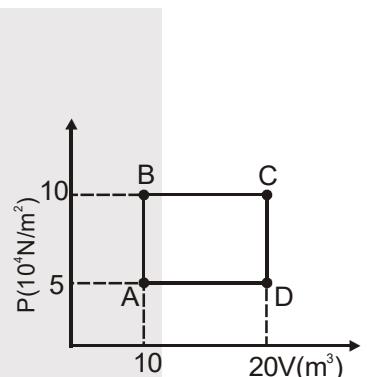


Ans. (B)

$$W = -P_{\text{वाह्य}}(V_2 - V_1) = -1 \times 2 \times 101.325 \text{ J} = -202.6 \text{ J}$$

10. 2 kg हीलियम के नमूने को (आदर्श मानते हुए ABC प्रक्रम में लिया जाता है तथा एक अलग नमूने में समान 2 kg गैस को ADC प्रक्रम में काम में लेते हैं तब A तथा B अवस्था का ताप निम्न होगा (दिया गया $R = 8.3 \text{ जूल/मोल K}$):

- (A) $T_A = 120.5 \text{ K}$, $T_B = 120.5 \text{ K}$
 (B) $T_A = 241 \text{ K}$, $T_B = 241 \text{ K}$
 (C) $T_A = 120.5 \text{ K}$, $T_B = 241 \text{ K}$
 (D) $T_A = 241 \text{ K}$, $T_B = 482 \text{ K}$



हल. $\frac{0.5 \times 10^5}{1.01 \times 10^5} \times 10 \times 10^3 = \frac{2 \times 1000}{2} \times 0.082 T_A$

$$\frac{1}{1.01} = 0.082 T_A$$

$$T_A = 120.5$$

स्थिर दाब : $\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$; $T_B = \frac{P_B \cdot T_A}{P_A} = \frac{10}{5} \times 120.5 = 241 \text{ K}$.

उत्तर. (C)

11. गैसीय नमूने के समतापीय प्रसार में सही संबंध है (IUPAC के नये नियमानुसार w (कार्य) को चिन्ह के साथ मानिये [समान प्रारंभिक व अंतिम अवस्थाओं के मध्य उत्क्रमणीय व अनुक्रमणीय प्रक्रम संपन्न होते हैं।

- (A) $w_{\text{rev}} > w_{\text{irrev}}$ (B) $w_{\text{irrev}} > w_{\text{rev}}$ (C) $q_{\text{rev}} < q_{\text{irrev}}$ (D) अनुमान नहीं लगा सकते

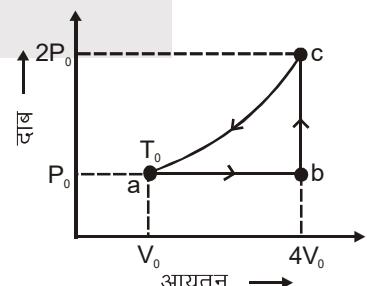
उत्तर. (B)

12. एक परमाणुक आदर्श गैस का 1 मोल चित्र में दर्शाये गये चक्र के अनुसार गुजरता है। पथ abc के अनुदिश गैस a से c के अनुदिश प्रसारित होती है तो आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन क्या है :

- (A) $3 P_0 V_0$
 (C) $4.5 R T_0$
 (B) $6 R T_0$
 (D) $10.5 R T_0$

Sol. बिन्दु C पर $Pv = nRT$
 $2P_0 \times 4V_0 = 1 \times RT_c$

$$T_c = \left[\frac{8P_0 V_0}{R} \right]$$



बिन्दु a पर

$$P_0 V_0 = 1 \times R T_0$$

$$T_0 = \frac{P_0 V_0}{R}; \quad T_C = 8 T_0$$

आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन = $[nC_v dT]$

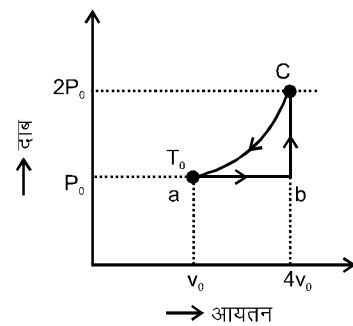
$$\text{पथ } a \text{ से } b \text{ के लिए} = 1 \times \frac{3}{2} R \times [3T_0] = \frac{9}{2} R T_0$$

$$\text{पथ } b \text{ से } c \text{ के लिए} = 1 \times \frac{3}{2} R \times [4T_0] = 6T_0 R$$

$$\text{कुल परिवर्तन} = \frac{9}{2} R T_0 + 6R T_0 = \frac{21 R T_0}{2} = 10.5 R T_0.$$

अतः आन्तरिक ऊर्जा में कुल परिवर्तन

$$\Delta U = 10.5 R T_0$$



उत्तर. (D)

13. गैस का एक निश्चित द्रव्यमान 1 atm के नियत बाह्य दाब के विरुद्ध (1L, 10 atm) से (4L, 5 atm) तक प्रसारित होता है। यदि गैस का प्रारम्भिक ताप 300 K है तथा प्रक्रम की ऊष्मा धारिता 50 J/°C है, तब प्रक्रम के दौरान एन्थैल्पी परिवर्तन होगा। (1L atm \approx 100 J)

$$(A) \Delta H = 15 \text{ kJ} \quad (B) \Delta H = 15.7 \text{ kJ} \quad (C) \Delta H = 14.4 \text{ kJ} \quad (D) \Delta H = 14.7 \text{ kJ}$$

$$\text{हल. } \Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \text{ & } \Delta E = q + W = (50 \times 300 - 3 \times 100) \text{ J} [\text{as } T_f = 2 \times 300 \text{ K} = 600 \text{ K}] = 14.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 14700 + 10 \times 100 = 15700 \text{ J} = 15.7 \text{ kJ.}$$

उत्तर. (B)

14. एक मोल एक परमाणुक आदर्श गैस 1 atm के नियत बाह्य दाब के विरुद्ध समतापी रूप से प्रसारित होती है। इसका प्रारम्भिक आयतन 1L से उस अवस्था तक बढ़ता है जहाँ अन्तिम दाब, बाह्य दाब के बराबर हो जाता है। यदि गैस का प्रारम्भिक तापमान 300 K है तो इस प्रक्रम में निकाय की कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान निम्न होगा। [$R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

$$(A) 0 \quad (B) R \ln(24.6) \quad (C) R \ln(2490) \quad (D) R \ln(24.6)$$

$$\text{हल. } \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = R \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = R \ln\left(\frac{300R}{1 \text{ L} \times 1 \text{ atm}}\right) = R \ln(24.6) \quad \text{उत्तर. (B)}$$

15. एक आदर्श क्रिस्टलीय ठोस के लिए $C_{p.m.} = aT^3$, जहाँ a नियतांक है। यदि 10K पर $C_{p.m.}$ का मान 0.42 J/K-mol है, तो 10K पर मोलर एन्ट्रॉपी निम्न है।

$$(A) 0.42 \text{ J/K-mol} \quad (B) 0.14 \text{ J/K-mol} \quad (C) 4.2 \text{ J/K-mol} \quad (D) \text{शून्य}$$

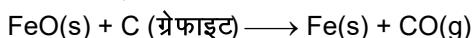
$$\text{हल. } 0.42 = a(10)^3 \Rightarrow a = 0.42 \times 10^{-3}$$

$$S_m = \int_0^{10} \frac{C_{p.m.}}{T} dT = \int_0^{10} aT^2 = \frac{a}{3}[10^3 - 0] = \frac{0.42}{3} = 0.14 \text{ J/K-mol} \quad \text{उत्तर. (B)}$$

16. निम्नलिखित दिए गए आँकड़ों से

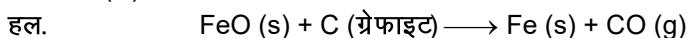
पदार्थ	$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$S^\circ (\text{J/mol K})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$
FeO(s)	-266.3	57.49	-245.12
C (ग्रेफाइट)	0	5.74	0
Fe(s)	0	27.28	0
CO(g)	-110.5	197.6	-137.15

वह ताप ज्ञात कीजिए जिस पर निम्न अभिक्रिया स्वतः होती है।



$$(A) 298 \text{ K} \quad (B) 668 \text{ K} \quad (C) 966 \text{ K}$$

(D) ΔG° धनात्मक है अतः अभिक्रिया कभी भी स्वतः नहीं होगी।

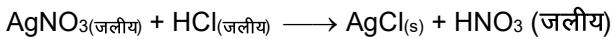


$$(1) \quad \Delta H = 0 + [-110.5] - (-266.3) \\ = 110.5 + 266.3 = +155.8 \text{ kJ/mole}$$

$$(2) \quad \Delta S = 27.28 + 197.6 - 57.49 - 5.74 = 161.65 \text{ J/mole}$$

$$(3) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \\ T \times 161.65 \times 10^{-3} = 155.8 \quad \Rightarrow \quad T = 963.8 \text{ K} \quad \text{उत्तर. (C)}$$

17. यदि Ag^+ (अनन्त तनुता), NO_3^- (अनन्त तनुता), Cl^- (अनन्त तनुता) और $\text{AgCl}_{(s)}$ के लिए ΔH_f° क्रमशः 105.579, -207.36, -167.159 तथा -127.068 हैं तब अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करो :



(A) 21.471 KJ/mol (B) 145.688 KJ/mol (C) 65.488 KJ/mol (D) कोई नहीं

हल. $\Delta H^\circ_{\text{अभिक्रिया}} = [\Delta H_f^\circ(\text{AgCl}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{NO}_3^-)] - [\Delta H_f^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{NO}_3^-) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta H_f^\circ(\text{H}^+)]$
 $= -127.068 - [105.579 - 167.159] = 65.488 \text{ KJ/mol.}$ उत्तर. (C)

18. जब 25 ग्राम जल को 1 वायुमण्डलीय नियत बाह्य दाब के विरुद्ध 373 K पर वाष्ठित किया जाता है तो वायुमण्डलीय के विरुद्ध किये गये कार्य की गणना करो ऐसा माना गया कि वाष्ठ पूर्ण रूप से गैस नियमों का पालन करती है। दिया गया है वाष्ठन की मोलर एन्थैल्पी 9.72 kcal/mole है। उपरोक्त प्रक्रम में आन्तरिक ऊर्जा का परिवर्तन क्या है।

(A) 1294.0 cals, 11247 cals (B) 921.4 cals, 11074 cals
(C) 1024.8 cals, 12470.6 cals (D) 1129.3 cals, 10207 cals

हल. H_2O के मोल = 1.39

$$Pv = nRT$$

$$1 \times v = 1.39 \times 0.082 \times 373$$

$$v = 42.80.$$

$$w = P_{\text{ext.}} dv = 1 \times [42.80] \text{ atm} \times \text{lit.}$$

$$= -42.80 \times 101.325 \text{ J} = -\frac{42.80 \times 101.325}{4.2} \text{ cal} = 1024.8 \text{ cal.}$$

$$\Delta H = \Delta E + [P\Delta v]. = 12470.6 \text{ cal/s.}$$

उत्तर. (C)