

6. उष्मागतिकी [THERMODYNAMICS]

❖ सामान्य परिचय – (उष्मागतिकी : उष्मा का प्रवाह)

- भौतिक व रासायनिक प्रक्रमों के दौरान उष्मा प्रवाह/उर्जा रूपान्तरणों का अध्ययन
- उष्मीय उर्जा के विभिन्न रूपों में परस्पर मात्रात्मक संबंधों का अध्ययन

❖ तंत्र या निकाय :

ब्रम्हाण्ड का वह भाग जिस पर उष्मागतिकीय कारकों जैसे ताप, दाब, उर्जा इत्यादि के प्रभावों का अध्ययन किया जाता है।

❖ परिवेश या परिपार्श्विक :

ब्रम्हाण्ड का वह भाग, जो निकाय के साथ अंतर्क्रिया अर्थात् उर्जा एवं द्रव्य का विनिमय करता है। निकाय+परिवेश = ब्रम्हाण्ड

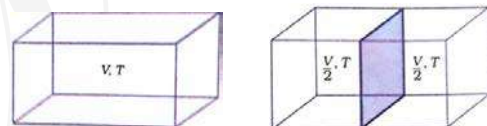
❖ निकाय के प्रकार :

1. **खुला निकाय** : जब निकाय व परिवेश के मध्य उर्जा एवं द्रव्य दोनों का विनिमय होता है, जैसे : खुले पात्र में जल का उबलना
2. **बंद निकाय** : जब निकाय व परिवेश के मध्य उर्जा का विनिमय संभव, परंतु द्रव्य का नहीं, जैसे : बंद बीकर में रखा गर्म जल
3. **विलगित निकाय** : जब निकाय व परिवेश के मध्य उर्जा व द्रव्य दोनों का विनिमय नहीं होता है, जैसे : थर्मस में रखा गर्म जल

❖ निकाय के गुण :

1. विस्तीर्ण गुण या मात्रात्मक गुण [Extensive property] :

निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा/परिमाण पर निर्भर बाह्य गुण, विस्तीर्ण गुण कहलाते हैं जैसे : आयतन, द्रव्यमान, उष्माधारिता, आंतरिक उर्जा आदि।



2. गहन गुण या गुणात्मक गुण [Intensive property] :

ऐसे विशिष्ट गुण जो निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करते परंतु पदार्थ की प्रकृति एवं रासायनिक संघटन पर निर्भर करते हैं, गहन गुण कहलाते हैं जैसे : दाब, ताप, पृष्ठतनाव, श्यानता, द्विध्रुव आघूर्ण, घनत्व, अपवर्तनांक।

नोट : एक मोल पदार्थ की मात्रा हेतु विस्तीर्ण गुण ही गहन गुणों की भांति व्यवहार करने लगते हैं जैसे : आयतन

❖ अवस्था फलन:

उष्मागतिकी निकाय की अवस्था, उसके मापन योग्य गुणों जैसे ताप, दाब, आयतन एवं संघटन द्वारा व्यक्त की जाती है किसी निकाय के मापन योग्य गुणों जैसे : दाब, ताप, आयतन तथा मात्रा, जो तंत्र की अवस्था पर निर्भर करते हैं न कि तंत्र की अवस्था प्राप्ति पथ या विधि पर, अवस्था फलन या चर कहलाते हैं।

$$\text{अवस्था फलन} = \text{अंतिम अवस्था फलन} - \text{प्रारंभिक अवस्था फलन} \quad [\Delta X = X_2 - X_1]$$

❖ आंतरिक उर्जा(U) :

किसी निकाय में उपस्थित पदार्थ के कणों की बंधन, स्थानान्तरण, घूर्णन, गतिज उर्जा इत्यादि का योग ही आंतरिक उर्जा कहलाता है यह एक अवस्था फलन है।

आंतरिक उर्जा की विशेषताएं :

- ✓ आंतरिक उर्जा का मान पदार्थ की प्रकृति, दाब, ताप तथा पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करता है।
 - ✓ निरपेक्ष मान ज्ञात करना संभव नहीं है।
 - ✓ आंतरिक उर्जा पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करती है अतः यह एक मात्रात्मक या विस्तीर्ण गुण है।
 - ✓ आंतरिक उर्जा, तंत्र की प्रारंभिक व अंतिम अवस्था पर ही निर्भर करती है अतः यह एक अवस्था फलन है
- निकाय की प्रारंभिक अवस्था = U_A अंतिम अवस्था = U_B अतः आंतरिक उर्जा में परिवर्तन : $\Delta U = U_B - U_A$

निकाय की आंतरिक उर्जा में परिवर्तन तीन प्रकार से संभव है :

- 1) निकाय पर अथवा निकाय द्वारा कार्य किया गया हो
- 2) निकाय व परिवेश के मध्य उष्मा विनिमय द्वारा
- 3) निकाय व परिवेश के मध्य द्रव्य विनिमय द्वारा

1. कार्य द्वारा निकाय की आंतरिक उर्जा में परिवर्तन : जे.पी. जूल नियम : निकाय पर किया गया निश्चित कार्य, निकाय की अवस्था(आंतरिक उर्जा) में समान परिवर्तन लाता है चाहे कार्य किसी भी प्रकार या प्रक्रम द्वारा किया गया हो।

जे.पी. जूल का प्रयोग

- ✓ रुद्धोष्म निकाय : थर्मस प्लास्क में रखा जल
 - ✓ निकाय की अवस्था में परिवर्तन लाने हेतु दो माध्यम से समान परिमाण में 1KJ कार्य किया गया –
 1. पैंडल द्वारा जल मंथन से यांत्रिक कार्य (1KJ)
 2. निमज्जन छड द्वारा वैद्युत कार्य (1KJ)
 - ✓ निकाय की प्रारंभिक अवस्था = A अतः ताप = T_A , आंतरिक उर्जा = U_A
 - ✓ निकाय की अंतिम अवस्था = B अतः ताप = T_B , आंतरिक उर्जा = U_B
 - ✓ आंतरिक उर्जा में परिवर्तन : $\Delta U = U_B - U_A = W_{ad}$; $[\Delta U = -W_{ad}]$ अतः आंतरिक उर्जा एक अवस्था फलन है।
नोट : रुद्धोष्म प्रक्रम द्वारा निकाय पर किया गया निश्चित कार्य, निकाय की आंतरिक उर्जा में समान परिवर्तन लाता है।
- कार्य के विविध रूप : 1. यांत्रिक कार्य : बाह्य बल के विरुद्ध 2. विद्युत कार्य : वैद्युत बल के विरुद्ध
3. गुरुत्व कार्य : गुरुत्व बल के विरुद्ध 4. दाब – आयतन कार्य : बाह्य दाब के विरुद्ध आयतन परिवर्तन

2. उष्मा विनिमय/स्थानांतरण द्वारा आंतरिक उर्जा में परिवर्तन –

उष्मा : तापान्तर द्वारा भी निकाय की आंतरिक उर्जा में परिवर्तन संभव है, यह उर्जा विनिमय, उष्मा कहलाता है।

- उष्मा का प्रवाह सदैव उच्च ताप से निम्न ताप की ओर होता है अतः उष्मा ताप के रूप में परिवर्तित होती है।
- उष्मा का मान निकाय की अवस्था में परिवर्तन के पथ पर निर्भर करता है अतः उष्मा अवस्था फलन नहीं है।
- उष्मा का मात्रक : कैलोरी (सीजीएस) , जूल (एसआई) , 1 कैलोरी = 4.2 जूल
- उष्मीय चालक पात्र में रखे जल(निकाय) का प्रारंभिक ताप = T_A , अंतिम ताप = T_B
अतः स्थिर आयतन पर निकाय द्वारा अवशोषित उष्मा(तापान्तर) $q_v = T_B - T_A$; $q_v = \Delta U$

उष्मा के प्रकार :

1. धनात्मक उष्मा (+q) : जब उष्मा का प्रवाह परिवेश से निकाय अर्थात् निकाय, परिवेश से उष्मा ग्रहण करता है।
2. ऋणात्मक उष्मा (-q) : जब उष्मा का प्रवाह निकाय से परिवेश अर्थात् निकाय, परिवेश को उष्मा(त्याग) देता है।

3. सामान्य स्थिति (कार्य एवं उष्मा विनिमय द्वारा आंतरिक उर्जा में परिवर्तन) :

उष्मागतिकी का प्रथम नियम : एक विलगित निकाय की उर्जा अपरिवर्तनीय होती है। ब्रम्हांड भी एक विलगित निकाय है अतः ब्रम्हांड की उर्जा अपरिवर्तनीय होती है। इसे उर्जा संरक्षण का नियम भी कहते हैं। अर्थात् उर्जा न तो नष्ट की जा सकती है और न ही उत्पन्न परन्तु उर्जा का रूपान्तरण संभव है।

अतः आंतरिक उर्जा में परिवर्तन, उष्मा विनिमय एवं कार्य के योग के तुल्य होता है। $\Delta U = q + w$

- ✓ स्थिर आयतन पर आंतरिक उर्जा परिवर्तन : $q = q_v$; $\Delta V = 0$; $\Delta U = q_v$
- ✓ स्थिर ताप पर(समतापी अनुत्क्रमणीय प्रक्रम) : $q = -w = 0$; $\Delta U = 0$
- ✓ स्थिर उष्मा पर (रुद्धोष्म उत्क्रमणीय प्रक्रम) : $q = 0$; $\Delta U = w_{ad}$

❖ दाब आयतन कार्य [PV - कार्य] : गैसीय निकाय में प्रसरण या संपीड़न के दौरान संपन्न कार्य दाब आयतन कार्य है।

किसी आदर्श गैसीय निकाय पर दाब आयतन कार्य की व्याख्या :

निकाय : घर्षण रहित पिस्टनयुक्त सिलिण्डर में भरी एक मोल गैस

पिस्टन पर बाह्य दाब : P_{ex}

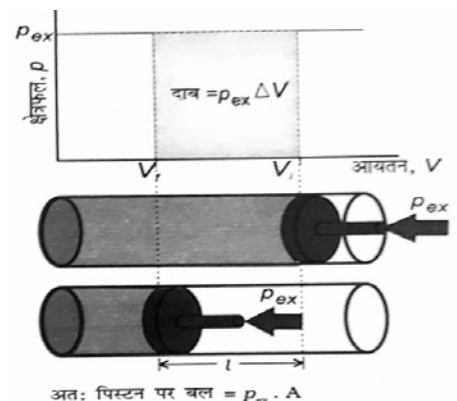
गैसीय निकाय का दाब : P

निकाय का प्रारंभिक आयतन : V_1

निकाय का अंतिम आयतन : V_2

आयतन परिवर्तन : $V_2 - V_1 = \Delta V$

बल = बाह्य दाब X क्षेत्रफल $F = P_{ex} \times A$



यदि पिस्टन द्वारा किया गया कार्य w हो तो $w = P_{ex} \times A \times l$; $A \times l = V$ if $V_2 < V_1$
 अतः $V_2 - V_1 = -\Delta V$
 $w = P_{ex} \times (-\Delta V)$

यदि परिवेश द्वारा निकाय पर संपीडन कार्य किया जाता है तो कार्य धनात्मक होगा।

$$w = -P_{ex} \Delta V = -P_{ex} (V_2 - V_1) \quad V_2 < V_1 \quad [\Delta V = -ve]$$

यदि निकाय द्वारा परिवेश पर प्रसरण कार्य किया जाता है तो कार्य ऋणात्मक होगा।

$$-w = -P_{ex} \Delta V = -P_{ex} (V_2 - V_1) \quad V_2 > V_1 \quad [\Delta V = +ve]$$

उत्क्रमणीय प्रक्रम में गैसीय निकाय का प्रसरण होने पर :

बाह्य दाब का मान निकाय के दाब से अनन्त सूक्ष्म कम जबकि संकुचन अनन्त सूक्ष्म अधिक होगा।

अतः संकुचन के दौरान बाह्य दाब : $P_{ex} = p + dp$

$dp =$ दाब में अनन्त सूक्ष्म कमी या वृद्धि है

प्रसरण के दौरान बाह्य दाब : $P_{ex} = p - dp$

$$P_{ex} = p \pm dp$$

उत्क्रमणीय प्रक्रम में संपीडन या प्रसरण कार्य की गणना :

$w = -P_{ex} \Delta V$ उक्त समीकरण के दोनो पक्षों का V_1 से V_2 की सीमा में समाकलन करने पर

if $P_{ex} = p \pm dp$ (दाब का परिमित पदों में परिवर्तन)

$\Delta V = dv$ (आयतन में अनन्त सूक्ष्म परिवर्तन)

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} (p \pm dp) dv \quad \text{if} \quad p \pm dp \approx p$$

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} (p dv \pm dp \cdot dv) \quad \text{if} \quad dp \cdot dv \approx 0$$

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad \text{if} \quad PV = nRT \quad ; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv$$

$$W_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{if} \quad \ln = 2.303 \log_{10}$$

$$W_{rev} = -2.303 nRT \log_{10} \frac{V_2}{V_1}$$

दाब में परिवर्तन के पदों उत्क्रमणीय कार्य

At constant Temp : $P_1 V_1 = P_2 V_2$ OR $V_2/V_1 = P_1/P_2$

$$W_{rev} = -2.303 nRT \log_{10} \frac{p_1}{p_2}$$

❖ **मुक्त प्रसरण** : किसी गैस का निर्वात में प्रसरण ही मुक्त प्रसरण कहलाता है आदर्श गैसों के मुक्त प्रसरण होने पर उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय दोनों ही कार्य नहीं होता है।

अतः $w = -P_{ex} \Delta V$; $\Delta U = q - P_{ex} \Delta V$; स्थिर आयतन पर $V_1 = V_2$ than $\Delta V = 0$; $q_v = \Delta U$

आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण : स्थिर ताप पर : $q = 0$; $w = 0$; $\Delta U = 0$

✓ समतापी अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए : $\Delta U = 0$; $q = -w$; $q = -P_{ex} (V_2 - V_1)$

✓ समतापी उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए : $q = -w = 2.303 nRT \log_{10} \frac{V_2}{V_1}$

✓ रूद्धोष्म उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए : $q = 0$; $\Delta U = w_{ad}$

❖ **एन्थैल्पी** :

एन्थैल्पी(ग्रीक) का अर्थ : एंथैल्पियन अर्थात गरम करना [To Heat] , निकाय में अंतर्निहित या समाहित उष्मा

स्थिर दाब पर किसी निकाय के उष्मा परिवर्तन को व्यक्त करने वाला उष्मागतिकीय फलन, एन्थैल्पी कहलाता है।

एन्थैल्पी एक अवस्था फलन है, अतः यह प्रक्रम की प्रारंभिक अवस्था(A) व अंतिम अवस्था (B) पर निर्भर करती है।

स्थिर दाब पर दाब-आयतन कार्य के लिए एन्थैल्पी :

उष्मागतिकी प्रथम नियम से — $\Delta U = q_p - P\Delta V$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V \quad \text{if } \Delta U = U_2 - U_1 \quad \& \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

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

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

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad \text{यहां } U, P \text{ \& } V \text{ अवस्था फलन है अतः } (U + PV) = H \text{ [Enthalpy]}$$

$H = U + PV$ किसी निकाय की एन्थैल्पी उसमें निहित कुल उर्जा (आंतरिक उर्जा व दाब-आयतन उर्जा का योग)

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad \text{if } H_2 - H_1 = q_p = \Delta H$$

$$\Delta H = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p \quad [H \text{ \& } q_p \text{ is a state function}]$$

If $V_1 = V_2$ than $\Delta V = 0$; hence $\Delta H = \Delta U$ or $q_p = q_v$

$$\Delta H = -ve \text{ [EXOTHERMIC]}$$

$$\Delta H = +ve \text{ [ENDOTHERMIC]}$$

गैसीय निकायों हेतु एन्थैल्पी व आंतरिक उर्जा में संबंध को व्यक्त करने वाल व्यंजक :-

आदर्श गैस समीकरण से : $PV = nRT$

for Gas A : $PV_A = n_A RT$ (i)

for Gas B : $PV_B = n_B RT$ (ii)

समी0 (ii) - (i) करने पर : $PV_B - PV_A = n_B RT - n_A RT$

$$P(V_B - V_A) = (n_B - n_A) RT \quad \text{if } (V_B - V_A) = \Delta V \quad \& \quad n_B - n_A = \Delta n_g$$

$$P\Delta V = \Delta n_g RT \quad \text{..... (iii)}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad ; \quad P\Delta V = \Delta n_g RT \quad \boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT}$$

❖ **उष्माधारिता** : किसी निकाय द्वारा ग्रहण की गयी उष्मा उस निकाय के ताप में वृद्धि के समानुपाती होती है।

ग्रहण की गई उष्मा \propto तापान्तर

$$q \propto \Delta T \quad ; \quad q = C \Delta T \quad ; \quad C = \text{उष्मा गुणांक(उष्माधारिता)}$$

नोट : निकाय की उष्माधारिता, निकाय के आकार, संघटन, प्रकृति तथा ताप पर निर्भर करती है।

जल की उष्माधारिता उच्च होती है अतः ताप बढ़ाने के लिए बहुत अधिक उर्जा की आवश्यकता होती है।

यदि निकाय द्वारा उष्मा अवशोषण अत्यंत सूक्ष्म हो तो तापान्तर भी अत्यंत सूक्ष्म होगा। अतः $q = C dT$

विशिष्ट उष्मा या विशिष्ट उष्माधारिता : 1gm या इकाई द्रव्यमान वाले पदार्थ का ताप $1^{\circ}\text{C} / 1\text{K}$ बढ़ाने के लिए आवश्यक उष्मा की मात्रा, विशिष्ट उष्मा कहलाती है।

मोलर उष्माधारिता : 1 मोल पदार्थ का ताप $1^{\circ}\text{C} / 1\text{K}$ बढ़ाने के लिए आवश्यक उष्मा मात्रा, मोलर उष्माधारिता कहलाती है।

$$q = c \times m \times \Delta T \quad [c = \text{विशिष्ट उष्मा}, \quad m = \text{mass}]$$

स्थिर दाब व स्थिर आयतन पर उष्माधारिता :

$$(क) \text{ स्थिर दाब पर उष्माधारिता } [C_p] \quad q_p = C_p \Delta T \quad ; \quad q_p = \Delta H \quad ; \quad \Delta H = C_p \Delta T \quad ; \quad C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{or } C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p$$

$$(ख) \text{ स्थिर आयतन पर उष्माधारिता } [C_v] \quad q_v = C_v \Delta T \quad ; \quad q_v = \Delta U \quad ; \quad \Delta U = C_v \Delta T \quad ; \quad C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{or } C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$$

आदर्श गैसीय निकाय के लिए C_p व C_v में संबंध :

एन्थैल्पी समीकरण से : $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ (for 1 mole gas)

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

एक मोल आदर्श गैस के लिए : $PV = RT$ [$n = 1$ mole]

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

$$\Delta H = \Delta U + R\Delta T \quad \text{if } q_p = \Delta H = C_p \Delta T \quad ; \quad q_v = \Delta U = C_v \Delta T$$

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

$$C_p \Delta T = \Delta T(C_v + R) \quad ; \quad C_p = C_v + R \quad ;$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{इसे मेयर समी0 भी कहते हैं।}$$

❖ **आंतरिक उर्जा व एन्थैल्पी का मापन :**

मापन विधि : कैलोरीमिति

सिद्धांत : तापान्तर से उर्जा परिवर्तन का मापन

पात्र : कैलोरीमीटर (ताम्र या स्टील का पात्र)

प्रक्रिया : ताप परिवर्तन द्वारा उत्पन्न उष्मा का मापन दो स्थितियों में किया जाता है।

$$1. \text{ स्थिर आयतन पर } q_v = \Delta U$$

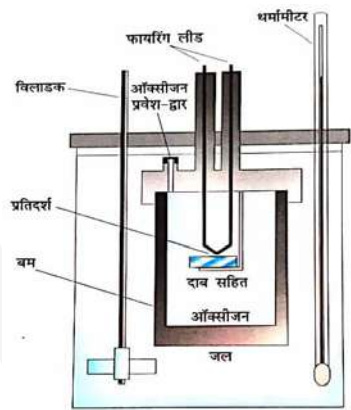
$$2. \text{ स्थिर दाब पर } q_p = \Delta H$$

❖ ΔU का मापन :

- स्थिर आयतन पर उष्मा परिवर्तन का मापन : बम कैलोरीमिति(स्टील) द्वारा
- बम कैलोरीमीटर में रखे प्लेटिनम पात्र में प्रतिदर्श लिया जाता है।
- उच्च दाब पर ऑक्सीजन के प्रवाह व विद्युत वित्सर्जन द्वारा प्रतिदर्श को जलाते हैं।
- पात्र में रखे जल का तापांतर ज्ञात कर लेते हैं
- अतः स्थिर आयतन पर जल द्वारा ग्रहण की गयी उष्मा : $q_v = \Delta U$
- यदि

m	=	पदार्थ की मात्रा
M	=	पदार्थ का मोलर द्रव्यमान
ΔT	=	दहन में हुआ तापान्तर

अतः स्थिर आयतन पर ग्रहण की गई उष्मा : $q_v = \Delta U = C_v \Delta T \frac{M}{m} \text{KJmol}^{-1}$



बम कैलोरीमिति स्थिर आयतन ΔU का मापन

❖ ΔH का मापन :

- स्थिर दाब पर उष्मा परिवर्तन का मापन : सामान्य कैलोरीमिति (थर्मस प्लास्क) द्वारा
- स्थिर दाब पर अवशोषित या उत्सर्जित उष्मा (q_v), अभिक्रिया उष्मा या अभिक्रिया एन्थैल्पी $\Delta_r H$ कहलाती है।
- थर्मस प्लास्क में मिश्रण को रखकर अभि० का तापान्तर ज्ञात कर लेते हैं।
- अतः अभिक्रिया की एन्थैल्पी : $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$



❖ अभिक्रिया एन्थैल्पी या अभिक्रिया उष्मा :

निश्चित ताप व दाब पर 1मोल अभिकारकों को उत्पाद में परिवर्तित करने पर अवशोषित या उत्सर्जित उष्मा की मात्रा, अभिक्रिया उष्मा या एन्थैल्पी कहलाती है।

$$\Delta_r H = \text{उत्पादों की कुल एन्थैल्पी (H}_p\text{)} - \text{अभिकारकों की कुल एन्थैल्पी (H}_R\text{)}$$



अभिक्रिया एन्थैल्पी के आधार पर अभिक्रियाओं के प्रकार :

1. निरपेक्ष अभि० : जब $H_R = H_p$; $\Delta H = 0$
2. उष्माशोषी अभि० : जब $H_R < H_p$; $\Delta H = +ve$
3. उष्माक्षेपी अभि० : जब $H_R > H_p$; $\Delta H = -ve$

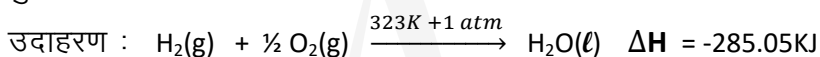
अभिक्रिया एन्थैल्पी का औद्योगिक महत्व :

1. औद्योगिक रासायनिक प्रक्रम में उष्मन या शीतलन प्रक्रिया का निर्धारण
2. साम्य स्थिरांक के लिए तापीय निर्भरता का निर्धारण

❖ उष्मा रासायनिक समीकरण :

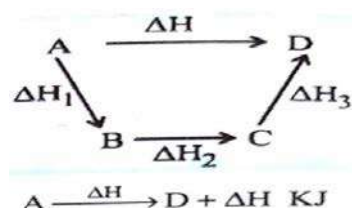
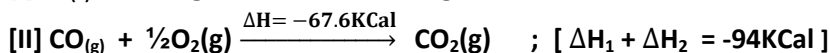
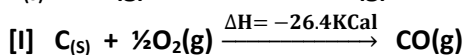
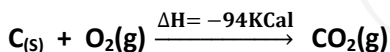
अभिक्रिया का रासा० समी०, जो उष्मीय परिवर्तनों को एन्थैल्पी के रूप में दर्शाता है, उष्मा रासा० समी० कहलाता है।

उष्मा रासा० समी० में प्रयुक्त संकेत : उष्मा J or KJ , अवस्थाओं को s, l, g, अभिकारकों व उत्पादों के रससमीकरणमिति गुणांक मोलो की संख्या द्वारा , ताप को परम ताप में पादाक्षर जबकि दाब को 1 वायु० मूर्धाक्षर द्वारा दर्शाया जाता है।



❖ हैस का नियम : निश्चित ताप व दाब पर अभि० की मानक एन्थैल्पी, सभी पदों की एन्थैल्पी के योग के बराबर होती है।

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots \dots \dots \Delta H_n$$



❖ मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी $[\Delta H^\circ]$:

मानक ताप $[T = 25^\circ\text{C} / 298\text{K}]$ व मानक दाब $[P = 1 \text{ atm}]$ पर अभि० की एन्थैल्पी, मानक अभि० एन्थैल्पी कहलाती है।

☆ संभवन या विरचन एन्थैल्पी $[\Delta_f H^\circ]$:

किसी यौगिक के 1 मोल को उसके अवयवी तत्वों से विरचित करने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, मानक विरचन एन्थैल्पी है

उदाहरण : $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}) \quad \Delta_f H^\circ = -36.4 \text{ KJmol}^{-1}$; $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HI}(\text{g}) \quad \Delta_f H^\circ = +26.4 \text{ KJmol}^{-1}$

नोट : जब संभवन एन्थैल्पी ऋणात्मक हो तो प्रक्रम : उष्माक्षेपी एवं उत्पाद अधिक स्थायी होगा।

जब संभवन एन्थैल्पी धनात्मक हो तो प्रक्रम : उष्माशोषी एवं उत्पाद कम स्थायी होगा।

☆ दहन एन्थैल्पी $[\Delta_c H^\circ]$:

1 मोल पदार्थ के पूर्ण रूप से ऑक्सीकृत होने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, दहन एन्थैल्पी/उष्मा कहलाती है।

उदाहरण :

1 मोल घरेलू गैस(ब्यूटेन) के दहन से 2658 KJ उष्मा मुक्त होती है $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{13}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_c H^\circ = -2658 \text{ KJmol}^{-1}$

1 मोल ग्लूकोज के दहन से 2802 KJ उष्मा मुक्त होती है : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_c H^\circ = -2802 \text{ KJmol}^{-1}$

1 मोल मेथेन के दहन से 890.4 KJ उष्मा मुक्त होती है : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_c H^\circ = -890 \text{ KJmol}^{-1}$

☆ कणन एन्थैल्पी $[\Delta_a H^\circ]$:

1 मोल पदार्थ को पूर्णतः उसके गैसीय अवयवी परमाणुओं में विघटित करने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, कणन एन्थैल्पी है

उदाहरण : $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta_a H^\circ = +435 \text{ KJmol}^{-1}$; $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) \quad \Delta_a H^\circ = +1665 \text{ KJmol}^{-1}$

☆ बंध वियोजन एन्थैल्पी $[\Delta_b H^\circ]$:

किसी गैसीय सहसंयोजक यौगिक के 1 मोल आबंधों को पूर्णतः विघटित कर उत्पाद बनाने में पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन

उदाहरण : $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta_b H^\circ = +435 \text{ KJmol}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) \quad \Delta_b H^\circ = +428 \text{ KJmol}^{-1}$

☆ विलायकन एन्थैल्पी $[\Delta_{\text{sol}} H^\circ]$:

विलेय के एक मोल को विलायक की निश्चित मात्रा में घोलने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, विलायकन एन्थैल्पी कहलाती है

विलायकन एन्थैल्पी = जालक एन्थैल्पी + जलयोजन एन्थैल्पी $[\Delta H^\circ_{\text{sol}} = \Delta H^\circ_{\text{latt}} + \Delta H^\circ_{\text{hyd}}]$

☆ जलयोजन एन्थैल्पी $[\Delta_{\text{hyd}} H^\circ]$:

किसी निर्जलीय पदार्थ के एक मोल को पूर्णतः जलयोजित करने पर उत्सर्जित उष्मा, जलयोजन एन्थैल्पी कहलाती है

उदाहरण : $\text{BaCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \quad \Delta_{\text{hyd}} H^\circ = -29.4 \text{ KJmol}^{-1}$

नोट : अधिकांश आयनिक यौगिकों की विलायकन उर्जा धनात्मक होती है अतः इनकी जल में विलेयता ताप के साथ बढ़ती है परन्तु यदि किसी आयनिक यौगिक की जालक उर्जा उच्च है तो वह अल्पविलेय होगा। जैसे : प्लोराइड, क्लोराइड की अपेक्षा कम विलेय होते हैं

☆ आयनन एन्थैल्पी $[\Delta_i H^\circ]$:

विलयन में दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के 1 मोल के पूर्ण आयनन या वियोजन में

हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, आयनन एन्थैल्पी उदा : ऐसिटिक अम्ल $\Delta_i H^\circ = +2 \text{ KJmol}^{-1}$

☆ उदासीनीकरण एन्थैल्पी $[\Delta H^\circ_{\text{neut}}]$:

अम्ल व क्षार के एक ग्राम तुल्यांक की पारस्परिक क्रिया द्वारा उदासीनीकरण में

हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, उदा : ऐसिटिक अम्ल व सो० हाइड्रॉक्साइड की

उदासीनीकरण उष्मा $\Delta H^\circ_{\text{neut}} = -50 \text{ KJmol}^{-1}$

नोट : प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार के उदासीनीकरण पर उत्सर्जित उष्मा का मान समान होता है।

(केवल आयनित जल बनता है।)

☆ जालक एन्थैल्पी $[\Delta_{\text{latt}} H^\circ]$:

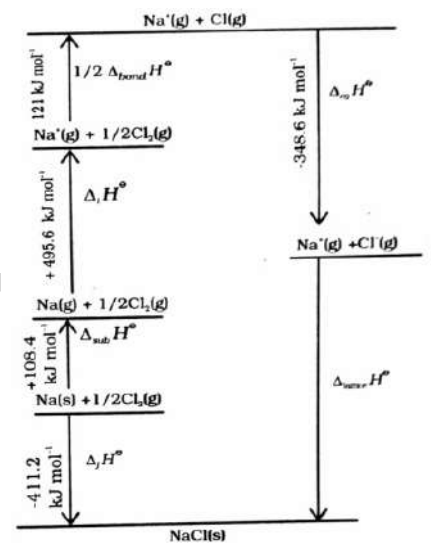
1 मोल आयनिक यौगिक को उसके अवयवी गैसीय आयनों में

विघटित करने पर हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, जालक एन्थैल्पी

उदा० : जालक उर्जा का परोक्ष मान ज्ञात करने की विधि :

बोर्न हेबर चक्र(हैस नियम पर आधारित)

सोडियम क्लोराइड $[\text{NaCl}]$ की जालक उर्जा के निर्धारण हेतु बोर्न हेबर चक्र :



चित्र 6.9 NaCl की जालक एन्थैल्पी के लिए एन्थैल्पी आरेख

☆ **प्रावस्था संक्रमण एन्थैल्पी** [ΔH°] :

किसी पदार्थ के एक अपररूप से दुसरे अपररूप में संक्रमण के दौरान हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, प्रावस्था संक्रमण एन्थैल्पी उदाहरण : एक मोल विषमलंबाक्ष गंधक को एकनताक्ष गंधक में परिवर्तित करने में संक्रमण उष्मा $\Delta H^\circ = +2.5 \text{ KJmol}^{-1}$

☆ **गलन एन्थैल्पी** [$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$] :

स्थिर दाब पर एक मोल ठोस पदार्थ के गलन में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, गलन एन्थैल्पी कहलाती है।

उदाहरण : स्थिर दाब पर एक मोल बर्फ की गलन उष्मा $\Delta H^\circ_{\text{fus}} = +6 \text{ KJmol}^{-1}$ [Endothermic process]

☆ **वाष्पीकरण एन्थैल्पी** [$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$] :

स्थिर ताप व दाब पर एक मोल द्रव को वाष्पीकृत करने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, वाष्पीकरण एन्थैल्पी कहलाती है।

उदाहरण : स्थिर ताप व दाब पर एक मोल जल की वाष्पन उष्मा $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = +40.8 \text{ KJmol}^{-1}$ [Endothermic process]

☆ **उर्ध्वपातन एन्थैल्पी** [$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$] :

एक मोल ठोस पदार्थ को उसके गलनांक से निम्न ताप पर सीधे ही वाष्पीकृत करने में हुआ एन्थैल्पी परिवर्तन, उर्ध्वपातन

उदाहरण : ठोस CO_2 या शुष्क बर्फ की उर्ध्वपातन उष्मा $\Delta H^\circ_{\text{sub}} = +25.2 \text{ KJmol}^{-1}$ [T = 195K] ; **नेथेलीन** $\Delta H^\circ_{\text{sub}} = +72 \text{ KJmol}^{-1}$

❖ **स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम :**

बाह्य साधन के बिना ही जो प्रक्रम संपन्न होने की प्रवृत्ति रखते हैं, स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम कहलाते हैं।

यह एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है अतः इन्हें किसी बाह्य साधन के द्वारा ही उत्क्रमित किया जा सकता है। उदाहरण :

- ✓ द्रवों जैसे जल का उपर से नीचे की ओर स्वतः प्रवाह होना
- ✓ गैसों का उच्च दाब से निम्न दाब की ओर प्रवाह होना
- ✓ धातु की छड के गर्म सिरे से ठण्डे सिरे की ओर उष्मा का प्रवाह
- ✓ विद्युत धारा का उच्च विभव से निम्न विभव की ओर प्रवाह
- ✓ सामान्यतया सभी प्राकृतिक प्रक्रम स्वतः प्रक्रम ही होते हैं।

❖ **उष्मागतिकी का द्वितीय नियम :**

किसी विलगति निकाय में उर्जा परिवर्तन स्थिर रहता है अतः ऐसे निकाय की एंट्रॉपी बढ़ना स्वतः परिवर्तन की वास्तविक दिशा को दर्शाता है इस दौरान धनात्मक एंट्रॉपी परिवर्तन प्रक्रम को स्वतः प्रवर्तित बना देता है।

अर्थात द्वितीय नियम, स्वतः प्रक्रम में एन्ट्रॉपी में वृद्धि को स्पष्ट करता है।

❖ **निरपेक्ष एंट्रॉपी एवं उष्मागतिकी का तीसरा नियम :**

किसी शुद्ध क्रिस्टलीकृत पदार्थ का ताप परम शून्य की ओर अग्रसर होता है तो उसकी एंट्रॉपी भी घटने लगती है।

❖ **एन्ट्रॉपी या अव्यवस्था :**

परम ताप पर उत्क्रमणीय प्रक्रम में निकाय द्वारा अवशोषित या विसरित उष्मा का अनुपात स्थिरांक होता है इसे निकाय की एन्ट्रॉपी कहा जाता है। जैसे : $q_{\text{rev}}/T = \text{स्थिरांक (एन्ट्रॉपी)}$ अतः $q_{\text{rev}}/T = \Delta S$

किसी उत्क्रमणीय प्रक्रम की कुल एन्ट्रॉपी = निकाय की एन्ट्रॉपी + परिपार्श्विक की एन्ट्रॉपी शून्य परिवर्तन

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} ; = [q_{\text{rev}}/T] + [-q_{\text{rev}}/T] = q_{\text{rev}}/T - q_{\text{rev}}/T = 0 \text{ [ZERO]}$$

अतः किसी गैस के उत्क्रमणीय समतापी प्रसरण में निकाय तथा उसके परिपार्श्विक की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन शून्य होता है।

परन्तु अनुत्क्रमणी प्रक्रम में परिपार्श्विक द्वारा दी गई उष्मा व निकाय की अवशोषित उष्मा समान नहीं होती है।

नोट : किसी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम(अनुत्क्रमणीय) की एन्ट्रॉपी बढ़ती जाती है परन्तु उत्क्रमणीय प्रक्रम की एन्ट्रॉपी सदैव स्थिर रहती है यही उष्मागतिकी का द्वितीय नियम है

एन्ट्रॉपी की भौतिक सार्थकता :

- किसी धातु के गर्म सिरे से ठण्डे सिरे की ओर उष्मा के प्रवाह से इलेक्ट्रॉनों की गति से अव्यवस्था बढ़ती है।
- उच्च सान्द्रता वाले विलयन को कम सान्द्रता वाले विलयन के संपर्क में लाने पर विसरण के कारण एन्ट्रॉपी का बढ़ना
- किसी ठोस के गलन में तथा द्रव पदार्थ के वाष्पन के दौरान अणुओं में अव्यवस्था बढ़ना ही एन्ट्रॉपी बढ़ना है।

❖ **गिब्स मुक्त उर्जा :**

स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का निर्धारण करने वाला उष्मागतिकीय अवस्था फलन, गिब्स मुक्त उर्जा कहलाता है। यह एक अवस्था फलन है अर्थात् निकाय की प्रारंभिक तथा अंतिम अवस्था पर ही निर्भर करता है यह एक विस्तीर्ण गुण है अतः निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करता है। किसी निकाय की गिब्स उर्जा (G) , एन्ट्रॉपी (S) तथा एन्थैल्पी(H) में निम्न संबन्ध होता है [$G = H - TS$]

गिब्स हेल्महोल्ट्ज समीकरण : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔG का मान स्थिर दाब व ताप पर स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का निर्धारण करता है।

1. $\Delta G = -ve$ [$\Delta G < 0$] = प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होगा।
2. $\Delta G = +ve$ [$\Delta G > 0$] = प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित होगा।

ΔG का मान ऋणात्मक व धनात्मक निम्न स्थितियों में संभव होगा।

- If $c = -ve$ & $\Delta S = +ve$
- If $\Delta H = -ve$ & $\Delta S = -ve$ अतः $\Delta H > T\Delta S$ [if $\Delta H < T\Delta S$ then $\Delta G = +ve$] = प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित
- If $\Delta H = +ve$ & $\Delta S = +ve$ अतः $\Delta H < T\Delta S$ [if $\Delta H > T\Delta S$ then $\Delta G = +ve$] = प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित
- If $\Delta H = +ve$ & $\Delta S = -ve$ अतः $\Delta G = +ve$ = प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित

गिब्स उर्जा परिवर्तन एवं स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम पर ताप का प्रभाव :

ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ताप का प्रभाव (निष्कर्ष)
-	+	-	सभी तापक्रम पर स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
-	-	- (low temp)	निम्न तापक्रम पर स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
-	-	+ (high temp)	उच्च तापक्रम पर अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
+	+	+ (low temp)	निम्न तापक्रम पर अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
+	+	- (high temp)	उच्च तापक्रम पर स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम
+	-	+ (all temp)	सभी तापक्रम पर अस्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

❖ **गिब्स उर्जा परिवर्तन एवं साम्य स्थिरांक में संबन्ध :**

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$

At equilibrium $\Delta G = 0$; hence $\Delta G^0 = -RT \ln K$; $= -2.303RT \log K$; $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$

.....