ईकाई – VI

रासायनिक ऊष्मागतिकी

1. कार्य, आन्तरिक ऊर्जा

2. एन्थैल्पी, ऊष्माधारिता

3. हैस का नियम

4. ऊष्मा रसायन एवं विभिन्न प्रकार की ऊष्माएं

5. प्रक्रम की अनुत्क्रमणीयता

6. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

7. ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

8. गिब्स मुक्त ऊर्जा

ऊष्मागतिकी – ऊष्मागतिकी के अन्तर्गत ऊष्मा के प्रवाह का अध्ययन किया जाता है। इसमें ऊष्मा का ऊर्जा के अन्य रूपों से पारस्परिक सम्बन्धों का अध्ययन किया जाता है। उदाहरण के लिए यांत्रिक ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा, रासायनिक ऊर्जा आदि ऊर्जा के रूपों का एक–दूसरे में रूपान्तरण। इसलिए इसे ऊर्जा प्रक्रम भी कह सकते हैं।

यह नियम किसी सिद्धान्त पर आधारित न होकर मानव के अनुभवों पर आधारित हैं। इस कारण से ऊष्मा गतिकी को यथार्थ विज्ञान (Exact Science) भी कहते हैं।

रसायन विज्ञान में ऊष्मागतिकी के जिस रूप का अध्ययन किया जाता है, उसमें रासायनिक पदार्थों के भौतिक रूपान्तरों तथा रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप होने वाला ऊर्जा परिवर्तन सामिल है।

ऊर्जा, ऊष्मा एवं जूल का नियम

कार्य करने की क्षमता – ऊर्जा

यह स्पष्ट है कि ऊष्मा ऊर्जा को पूर्ण रूप से कार्य में रूपान्तरित नहीं किया जा सकता है। इसी को आधार बनाते हुए जूल ने निम्न नियम दिया –

$$W \alpha H \qquad (1)$$

अधति कार्य उत्पन्न ऊष्मा के समानुपाति होता है।

$$W = JH$$

जहाँ W = कार्य का परिमाण

H = ऊष्मा का परिमाण

J = जूल नियतांक

जल $H = 1$ तो $W = J$

अतः जूल के नियम को निम्न प्रकार से भी परिभाषित कर सकते हैं –

''एक कैलोरी ऊष्मा उत्पन्न करने के लिए किए गए कार्य को जूल कहते हैं।''

1 कैलोरी = 4.185 जूल = 4.185×10^7 अर्ग

ऊष्मागतिकी के चार प्रमुख आधारभूत नियम

(a) **शून्य नियम (Zeroth Law)** – इस नियम के अनुसार यदि दो वस्तुएं P व Q किसी तीसरी वस्तु R के साथ पृथक–पृथक ऊष्मीय साम्य में हो तो P व Q को एक साथ रखने पर वे भी परस्पर ऊष्मीय साम्य में होती हैं।

(b) **प्रथम नियम** – ब्रह्माण्ड़ की कुल ऊर्जा नियत होती है।

(c) **द्वितीय नियम** – ब्राह्माण्ड़ की एन्ट्रपी (अव्यवस्था) बढ़ रही है।

(c) **तृतीय नियम** – पूर्ण क्रिस्टलीय पदार्थ की परम शून्य ताप पर एन्ट्रापी शून्य होती है।

विभिन्न ऊष्मागतिक पदों की परिभाषाएँ

तंत्र (निकाय) – ब्रह्माण्ड़ का एक हिस्सा जिसका ऊष्मागतिक अध्ययन करते हैं एवं यह भाग परिपार्शर्विक के साथ मिलकर ब्रह्माण्ड़ की रचना करता है।

परिपार्शर्विक – निकाय. परिपार्शर्विक (Surroundings) ब्रह्माण्ड़।

विलगित तंत्र (Irolated System) वह निकाय जो अपने परिपार्शर्विक (Surroundings) से ऊष्मा एवं पदार्थ (Matter) का विनियम नहीं करता हो, उदाहरण थमस में रखा जल।

खुला तंत्र – वह निकाय जो पदार्थ एवं ऊष्मा दोनों का परिपार्शर्विक (Surroundings) से आदान–प्रदान करता हो, उदाहरण ग्लास में रखा गर्म जल।

बंद तंत्र – वह निकाय जो अपने परिपार्शर्विक (Surroundings) से केवल ऊष्मा का आदान–प्रदान करता हो उदाहरण एक बंद पात्र में रखा गर्म जल।

तंत्र अवस्था – वे चर जो किसी तंत्र की अवस्था को पूर्ण रूप से व्यक्त करने के लिए आवष्यक हों – अवस्था चर कहलाते हैं। उदाहरण ताप, दाब, आयतन, संघटन।

जब किसी तंत्र के लिए इन चरों का मान निश्चित कर दिया जाता है तो तंत्र एक निश्चित अवस्था में होती है। तंत्र के ये गुण उसकी प्रारम्भिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं।

निकाय (तंत्र) के गुण

मात्रात्मक (विस्तीर्ण गुण) – निकाय के वे गुण जिनका मान द्रव्यमान पर निर्भर करता है। उदाहरण आयतन, द्रव्यमान, ऊर्जा, ऊष्मा की मात्रा, ऊष्माधारिता, आन्तरिक ऊर्जा, एन्ट्रापी आदि।

विशिष्ट गुण (मात्रा स्वतंत्र) – निकाय के वे गुण जो पदार्थ की मात्रा (द्रव्यमान) पर निर्भर नहीं करते है। उदाहरण दाब, ताप, घनत्व, सान्द्रता, पृष्ठतनाव, अपवर्तनांक, विशिष्ट ऊष्माधारिता ।

ऊष्मागतिक प्रक्रम के प्रकार

वह संक्रिया जिसके द्वारा निकाय की अवस्था परिवर्तित होती है–प्रक्रम कहलाती है।

(a) **समतापी प्रक्रम** – वह प्रक्रम जिसमें ताप समान रहे अर्थात $dT=0$

यदि प्रक्रम ऊष्मारोषी हो तो ऊष्मा परिपार्श्विक (Surroundings) से ली जाएगी एवं यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी हो तो ऊष्मा परिपाइर्विक को दी जाएगी।

(b) **रूद्रोष्म प्रक्रम** – ऐसा प्रक्रम जिसमें निकाय एवं परिपार्श्विक के मध्य ऊष्मा का कोई आदान–प्रदान नहीं होता है, रूदोष्म प्रक्रम कहलाता है अर्थात् $dq=0$

यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो ताप में बढ़ोतरी एवं यदि प्रक्रम ऊष्माक्षोषी है तो ताप में कमी हो जाती है।

(c) समदाबी प्रक्रम – वह प्रक्रम जिसमें दाब स्थिर रहे अर्थात् , उदाहरण $25^{o}C$ ताप, मोल जल का वायुमण्डलीय दाब (वा.दा.) का $100^{0}c$ एवं 1 वा.दा. पर वाष्प में परिवर्तन।

(d) **समआयतनिक प्रक्रम** – ऐसा प्रक्रम जिसमें आयतन स्थिर रहे अर्थात $dV=0$ उदाहरण बम्ब कैलोरीमीटर में किसी पदार्थ का दहन समआयतनिक प्रक्रम है।

(e) चक्रीय प्रक्रम – यदि कोई तंत्र प्रारम्भिक अवस्था से शुरू होकर अंतिम अवस्था तक जाकर पुनः प्रारम्भिक अवस्था को प्राप्त करता है, तो वह प्रक्रम चक्रीय प्रक्रम कहलाता है।

(f) **पथ** – निकाय के प्रारम्भिक अवस्था से अंतिम अवस्था तक पहुंचाने वाला माध्यम को पथ कहते हैं।

(g) **उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय प्रक्रम** – यदि किसी प्रक्रम में प्रेरक बल का मान प्रतिरोधी बल से अनन्त सूक्ष्म मात्रा में अधिक हो तो वह प्रक्रम उत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है। यह प्रक्रम अनन्त सूक्ष्म गति से सम्पन्न होता है।

उदाहरण बोल्टीय सैल से सूक्ष्म मात्रा में धारा प्रवाह उत्क्रमणीय प्रक्रम में यह माना जाता है कि तंत्र अपने परिपार्श्विक के साथ सदैव साम्यावस्था में रहता है। यदि प्रक्रम बहुत तीव्र गति से सम्पन्न होता है अर्थात् प्रेरक एवं प्रतिरोधी बल में बहुत अधिक अंतर होता है तो ऐसा प्रक्रम अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है। इस प्रक्रम के दौरान निकाय अपने परिपार्श्विक के साथ साम्य अवस्था में नहीं रहता है।

उदाहरण गैसों का आपस में मिश्रित होना, दूध से दही बनना, गैसों का शून्य में प्रसार आदि।

कार्य तथा ऊष्मा की धारणा

कार्य तथा ऊष्मा के सम्बन्ध में निम्नलिखित तथ्य महत्वपूर्ण हैं –

1. कार्य एवं ऊष्मा निकाय की सीमा पर उत्पन्न होते हैं एवं इस दौरान निकाय की अवस्था में परिवर्तन भी होना चाहिए।
2. कार्य एवं ऊष्मा को परिपार्श्विक पर हुए प्रभाव के द्वारा मापा जा सकता है।
3. कार्य एवं ऊष्मा के बीजीय राशि होने के कारण इनका मान धनात्मक एवं ऋणात्मक हो सकता है।
4. कार्य एवं ऊष्मा दोनों अवस्था परिवर्तन के दौरान पथ पर निर्भर करते हैं अर्थात् ये अवस्था फलन की श्रेणी में नहीं आते हैं। इसलिए इन्हें ऊष्मागतिक राशियों के तुल्य नहीं माना जा सकता है। ऊष्मागतिक राशियां वे राशियां होती है जो अवस्था परिवर्तन के दौरान पथ पर निर्भर नहीं करती हैं।

कार्य – जब किसी तंत्र की अवस्था में परिवर्तन होता है तो ऊर्जा में जो परिवर्तन होता है, उसे कार्य द्वारा व्यक्त करते हैं।

यदि तंत्र द्वारा परिपार्श्विक पर कार्य किया जाता है तो तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा कम हो जाती है एवं यदि इसके विपरीत तंत्र पर परिपार्श्विक द्वारा कार्य किया जाता है तो तंत्र की आंतरिक ऊर्जा बढ़ जाती है। वैद्युत कार्य, यांत्रिक कार्य, गुरूत्व कार्य – कार्य के उदाहरण है।

प्रसार कार्य (दाब–आयतन कार्य) – हम जानते हैं कि ठोस तथा द्रव में प्रसार कार्य गैसों की तुलना में अत्यन्त कम होता है। इस कारण से प्रसार कार्य की गणना के लिए गैसों का उदाहरण लिया जाता है। इसलिए इस प्रसार कार्य को दाब–आयतन कार्य भी कहते है।

यदि W का कार्य V_1 व V_2 किसी गैस के प्रारम्भिक व अंतिम आयतन एवं dVआयतन में अल्प परिवर्तन तथा दाब का P से व्यक्त करें ता काय W –

$$\int_{V1}^{V2} PdV \qquad (6)$$

(अ) जब प्रतिरोधी दाब स्थिर हो (P नियत)

$$W = P[V_2-V_1]$$

(ब) जब प्रतिरोधी दाब शून्य हो (P=0)

$$W = 0$$

(स) जब गैस का आयतन स्थिर हो (V= नियत, dV=0)

$$W = 0$$

अधिकतम कार्य तथा उत्क्रमणीयता

हम जानते हैं कि आदर्श गैस के n मोल के लिए

$$PV=nRT \qquad (7)$$

समीकरण (7) से P का मान समीकरण (6) में रखने पर

$$W = \int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{max} = 2.303\ nRT \log \frac{V2}{V1} \qquad (8)$$

ऊष्मा – ऊष्मा ऊर्जा का ही एक रूप है। तंत्र की अवस्था में परिवर्तन होने पर ऊष्मा का प्रवाह होता है। ऊष्मा का प्रवाह की दिषा उच्च ताप से निम्न ताप की ओर होती है। जब कोई निकाय परिपार्शर्विक से ऊष्मा ग्रहण करता है तो ऊष्मा का मान धनात्मक एवं यदि निकाय से ऊष्मा का स्थानान्तरण परिपार्शर्विक को होता है तो ऊष्मा का मान ऋणात्मक होता है। कार्य एवं ऊष्मा दोनों ही Inexact differential हैं।

ब्रह्य ऊर्जा – यह स्थितिज य गतिज ऊर्जा का कुल योग होती है। रासायनिक परिवर्तनों में बाह्य ऊर्जा का कोई महत्व नहीं होने के कारण ऊष्मागतिकी में इसकी उपेक्षा की जाती है।

आन्तरिक ऊर्जा – किसी निकाय की स्थानान्तरण, धूर्णन, कम्पन, इलेक्ट्रोनीय एवं नाभिक ऊर्जा को आन्तरिक ऊर्जा के रूप में व्यक्त करते है। इसे जूल (J) या किलो जूल (KJ) से व्यक्त करते है।

आन्तरिक ऊर्जा का मान तंत्र की अवस्था पर निर्भर होने के कारण, इसे (आन्तरिक ऊर्जा) अवस्था फलन भी कहते हैं। इसका मान रासायनिक पदार्थ की प्रकृति (संघटन), ताप, दाब, आयतन आदि के द्वारा निर्धारित किया जाता है। चूंकि आन्तरिक ऊर्जा कई अनिर्धारित करकों यथा इलेक्ट्रान संख्या, विन्यास, नाभिकीय ऊर्जा, अणुओं की विभिन्न गतियों पर निर्भर करती है, अतः आन्तरिक ऊर्जा का वास्तविक परिमाण ज्ञात नहीं कर सकते हैं। माना प्रारम्भिक अवस्था A में आन्तरिक ऊर्जा E_Aको व अवस्था B में E_B से व्यक्त हों तब

$$\Delta E = E_B - E_A$$

ऊष्मागति का प्रथम नियम

'' ऊर्जा को न तो उत्पन्न कर सकते हैं न ही नष्ट किया जा सकता है– ऊर्जा को एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है'' दूसरे शब्दों में

''ब्रह्माण्ड की कुल ऊर्जा स्थिर है'' अथवा ''ऐसा युक्ति बनाना संभव नहीं है जिस पर बिना ऊर्जा व्यय किए कार्य को प्राप्त किया जा सके।''

प्रथम नियम का गणितीय निरूपण

$$q = \Delta E + W$$

अर्थात किसी निकाय को दी गई ऊषमा, उस निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि एवं निकाय द्वारा कार्य करने में प्रयुक्त होती है।

जब निकाय में सूक्ष्म परिवर्तन हो तब

$$dq = dE + dW$$

जहाँ q = निकाय को दी गई ऊष्मा

E = निकाय की आन्तरिक ऊर्जा

W = निकाय द्वारा किया गया कार्य

यदि निकाय पर कार्य किया जाता है तो कार्य (W) का मान ऋणात्मक लिखते हैं

$$dq = dE - dW$$

एक विलगित तंत्र में ऊर्जा परिवर्तन

हम जानते हैं कि विलगति तंत्र के लिए

$$q = 0 \text{ अतः } \Delta E = W$$

अर्थात् तंत्र द्वारा कार्य करने में निकाय की आन्तरिक ऊर्जा व्यय होगी।

चक्रीय प्रक्रम में ऊर्जा परिवर्तन

हम जानते हैं कि चक्रीय प्रक्रम के लिए

$$\Delta E = 0$$

अतः $q = W$

चक्रीय प्रक्रम में अवशोषित की गई ऊर्जा, निकाय के द्वारा कार्य करने के काम में आती है।

तंत्र की एन्थैल्पी या पूर्ण ऊष्मा

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम से

$$\Delta E = E_B - E_A = q - W \quad (10)$$

जहाँ $W = P\Delta V$ होता है

यदि तंत्र की अवस्था में परिवर्तन नियत आयतन (V= नियत, dV=0) पर किया जाए तब समीकरण (10) से

$$\Delta E = q_v \quad (11)$$

यदि तंत्र की अवस्था में परिवर्तन स्थिर दाब पर किया जाता है तो समीकरण (10) से

$$\Delta E = q_p - W$$

अथवा $$\Delta E = q_p - P\Delta V \quad (12)$$

जहाँ q_p= स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा है यदि तंत्र की प्रारम्भिक अवस्था में आयतन V_B हो तो समीकरण (12) के अनुसार

$$E_B - E_A = q_p - P\,(V_B - V_A) \quad (13)$$

$$(E_B + PV_b) - (E_A + PV_A) = q_p \quad (14)$$

समीकरण (14) में बायीं ओर कोष्ठक में बंद राशि को पूर्ण ऊष्मा अथवा एन्थैल्पी कहते हैं। इसे H से व्यक्त करते हैं।

$$H = E + PV$$

समीकरण (15) से मान समीकरण (14) में रखने पर

$$H_B - H_A = q_p$$

अथवा $$\Delta H = q_p \quad (16)$$

चूंकि E, P तथा V अवस्था फलन हैं अतः समीकरण (15) के अनुसार एन्थैल्पी भी अवस्था फलन होगा। इसी प्रकार ΔH व q_p भी अवस्था फलन होगा।

समीकरण (12) व (16) से

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad (17)$$

अतः किसी निकाय के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि एवं निकाय द्वारा किए गए कार्य का योग होती है।

ऊष्माधारिता – ऊष्मा का वह मान जो किसी पदार्थ का ताप 1^0C बढ़ा दे, उस पदार्थ की ऊष्मा धारिता कहलाती है।

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} \qquad (18)$$

जहां C = ऊष्मा धारिता

स्थिर आयतन पर ऊष्माधारिता

$$C = \frac{q_v}{T_2 - T_1} \qquad - (19)$$

समीकरण (11) के अनुसार $q_v = \Delta E$

अतः $C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T} \qquad (20)$

अथवा $\Delta E = C_v \Delta T \qquad (21)$

स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता

$$C_p = \frac{q_P}{T_2 - T_1} \qquad (22)$$

हम जानत हैं कि समीकरण (16) से $\Delta H = q_p$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad \Delta E = C_p \Delta T \quad (23)$$

C_p व C_v में सम्बन्ध

$$C_p - C_v = R$$

जहाँ R गैस नियतांक है। C_p का मान C_v से अधिक होता है क्योंकि C_p में निकाय द्वारा किया गया कार्य भी अतिरिक्त रूप से शामिल होता है।

ऊष्मा रसायन . भौतिक विज्ञान की वह शाखा जिसमें रासायनिक अभिक्रियाओं में होने वाला ऊष्मा परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है, ऊष्मा रसायन कहलाती है।

यदि अभिक्रिया नियत दाब पर सम्पन्न होती है तो अभिक्रिया ऊष्मा को ΔE_से एवं यदि नियत आयतन पर सम्पन्न होती है तो अभिक्रिया ऊष्मा को ΔH के द्वारा व्यक्त करते हैं। उदाहरण –

$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$; $\Delta H = -184$ KJ

$C(S) + O_2(g) = CO_2(g)$; $\Delta E = -393$ KJ

एक वायुमण्डलीय दाब एवं 25^0 C (298 K) को मानक अवस्था के लिए आवश्यक दाब एवं ताप मानते हैं।

संभवन ऊष्मा – एक मोल उत्पाद को उसके सहायक तत्वों (अभिकारकों) से बनाने में हुआ ऊष्मा परिवर्तन (अवशोषित अथवा उत्सर्जित) संभवन ऊष्मा कहलाती है। उदाहरण –

C (ग्रेफाइट) $+ 2H_2(g) = CH_4(g)$

$\Delta H^0_{298} = —\ 74$ KJ

दहन ऊष्मा – किसी पदार्थ के एक मोल को पूर्णतया आक्सीकृत करने में हुए ऊष्मा परिवर्तन को दहन ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण –

$$C_6H_6\ (l) + 15/2\ 0_2\ (g) \longrightarrow 6CO_2\ (g) + 3H_2O\ (l)$$

$$\Delta H^0_{298} = -780\ KJ$$

दहन ऊष्मा का मान अभिकारकों की भौतिक अवस्था, अपररूप आदि पर निर्भर करता है। दहन ऊष्मा का निर्धारण बम्ब कैलोरीमीटर की सहायता से किया जाता है।

विलयन ऊष्मा – एक मोल पदार्थ को जल (आधिक्य) में घोलने पर होने वाला ऊष्मा परिवर्तन, विलयन की ऊष्मा कहलाता है।

$HCl\ (g) + aq = HCl\ (aq);\ \Delta H = -75\ KJ$

$NaCl\ (s) + aq = NaCl\ (aq)\ ;\ \Delta H = 9.5\ KJ$

तनुकरण ऊष्मा – पूर्ण ऊष्मा में वह परिवर्तन जो विलयन की एक सान्द्रता को दूसरी सान्द्रता तक तनु करने पर उत्पन्न होता है, तनुकरण की ऊष्मा कहलाता है।

$HCl\ (g) + 10H_2O(l) = HCl\ (10H_20)\ ;\ \Delta H = -69\ KJ$

$HCl\ (g) + 25H_2O(l) = HCl\ (25H_2O)\ ;\ \Delta H = -72\ KJ$

स्पष्ट है कि HCl के 10 ml जल में घुले विलयन को 15 मोल जल द्वारा तनु करने पर लगगभ — 3KJ ऊष्मा मुक्त होती है जिसे तनुकरण की ऊष्मा कहते हैं।

जलयोजन ऊष्मा – जल 1 मोल जल रहित लवण में जल डालते है, तो इसके फलस्वरूप जलयोजित लवण बनने में हुआ ऊष्मा परिवर्तन जलयोजन ऊष्मा कहलाता है।

$CuSO_4\ (s) + 5H_2O(l) = CuSO_45H_2O(s)\ ;\ \Delta H = -79\ KJ$

प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा – जब पदार्थ की एक अवस्था दूसरी अवस्था में रूपान्तरित होती है तो होने वाला ऊष्मा परिवर्तन–प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा कहलाता है। उदाहरण

$$C\ (\text{हीरा}) = C\ (\text{ग्रेफाइट});\ \Delta H = -1.89\ KJ$$

उपर्युक्त उदाहरण में कार्बन का एक अपररूप (हीरा) दूसरे अपररूप (हीरा) दूसरे अपररूप (ग्रेफाइट) में रूपान्तरित हो रहा हे अतः इस परिवर्तन में हुआ ऊष्मा परिवर्तन संक्रमण ऊष्मा कहलाता है।

इसी प्रकार S (विषमलम्बाक्ष) = S (एकनताक्ष) ;$\Delta H = 2.9$ KJ

गलन की ऊष्मा – एक मोल पदार्थ को ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में रूपान्तरित करने में हुआ ऊष्मा परिवर्तन गलन की ऊष्मा कहलाता है। उदाहरण

$$H_2O\,(s) = H_2O\,(l)\,;\,\Delta H = 6\ KJ$$

वाष्पन की ऊष्मा – एक मोल द्रव के निश्चित ताप व दाब पर गैसीय प्रावस्था में परिवर्तित होने पर हुआ ऊष्मा परिवर्तन वाष्पन की ऊष्मा कहलाता है।

$$H_2O\,(l) = H_2O\,(g)\,;\,\Delta H = 44\ KJ$$

ऊर्ध्वपातन की ऊष्मा – एक मोल ठोस पदार्थ के सीधे ही वाष्पीय प्रावस्था में परिवर्तित होने पर हुआ ऊष्मा कहलाता है।

उदाहरण– कपूर को गर्म करने पर सीधे ही गैसीय अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। $\Delta H_{\text{ऊर्ध्व}} = \Delta H_{\text{गलन}} + \Delta H_{\text{वाष्पन}}$

हैस का नियम – कोई भी रासायनिक प्रक्रम दो या दो से अधिक विधियों द्वारा सम्पन्न हो सकता है, परन्तु प्रक्रम में होने वाला ऊष्मा परिवर्तन समान होगा।

बन्ध की पूर्ण ऊष्मा या बन्ध ऊर्जा –

एक मोल पदार्थ के अणुओं के मध्य बन्ध को तोडने के लिए आवश्यक ऊर्जा, उस बन्ध के लिए बंध ऊर्जा कहलाती है। उदाहरण –

$$Cl_2\,(g) = 2Cl\,(g)\,;\,\Delta H = 243\ KJ$$

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम

''ऊष्मा स्वयं निम्न ताप की वस्तु से उच्च ताप की वस्तु की ओर प्रवाहित नहीं हो सकती है''

गणितीय रूप – किसी निकाय द्वारा उत्क्रमणीय रूप से अवशोषित की गई ऊष्मा एवं परमताप जिस पर कि ऊष्मा का अवशोषण हुआ है – इन दोनों का अनुपात एन्ट्रोपी परिवर्तन कहलाता है।

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T}$$

एन्ट्रोपी में परिमित (finite) परिवर्तन के लिए

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{rev}}{T}$$

ऊर्जा के समान एन्ट्रोपी भी एक अवस्था फलन है।

स्वतः अथवा अनुत्क्रमणीय प्रक्रम

यदि प्रेरक एवं प्रतिरोधी बल में अधिक अन्तर है तो ऐसी प्रक्रम को अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहते है। समस्त प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय (स्वतः) प्रक्रम के अन्तर्गत आते हैं। उदाहरण –

1. एक गैस का उच्च दाब से निम्न दाब की ओर प्रसारित होना।
2. विद्युत धारा का उच्च विमान से निम्न विभव की ओर प्रसारित होना।
3. ऊष्मा का गर्म हिस्से से ठण्डे हिस्से की ओर प्रसारित होना।
4. जल का उच्च तल से निम्न तल की ओर प्रवाह।

मुक्त ऊर्जा एवं मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

हम जानते हैं कि $G = H - TS$ (1)

जहां $G =$ गिब्स मुक्त ऊर्जा

H = एन्थैल्पी, T = परमताप

S = एन्ट्रापी

इसी प्रकार $H = E + PV$ (2)

समीकरण (1) व (2) से

$G = E+PV - TS$ (3)

गिब्स मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन करने पर समीकरण (3) को निम्न प्रकार से लिख सकते है (नियत ताप व दाब पर)–

समीकरण (5) व (6) से (4) को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है

$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$ (7)

हम जानते हैं कि

अतः $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (8)

समीकरण (8) गिब्स हेलम्होलटज समीकरण कहलाती है।

किसी अभिक्रिया की स्वतः घटित होने की शर्त

किसी रासायनिक अभिक्रिया के स्वतः घटित होने के लिए निम्न दो शर्तों का पालन आवश्यक है–

1. निकाय के लिए ΔS का मान धनात्मक
2. ΔG का मान ऋणात्मक

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

ΔG = (-ive) ऋणात्मक प्रक्रम स्वतः सम्पन्न

ΔG = (0) शून्य प्रक्रम साम्य में होगा

ΔG = (+ive) धनात्मक प्रक्रम अग्र दिशा में सम्पन्न नहीं होगा।

इसी प्रकार गिब्स मुक्त ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक में निम्न सम्बन्ध होता है–

$\Delta G^0 = - RT \ln k$

ΔG^0 = मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा

K = साम्य स्थिरांक

प्रश्न पत्र

1. अन्तरिक्ष यान में हाइड्रोजन–ऑक्सीजन ईंधन सेलों का प्रयोग किया जाता है।

   (a) ऊष्मा तथा प्रकाश के लिए शक्ति संभरण करने के लिए

   (b) दाब के लिए शक्ति संभरण करने क लिए

   (c) ऑक्सीजन के लिए

   (d) जल के लिए

2. कुछ बैटरियाँ पुनः आवेशित करने योग्य हैं

   (a) शुष्क सेल बैटरी (b) सीसा संचायन सेल

   (c) निकिल कैडमियम सेल (d) लीथियम बैटरी

   (v) ईंधन सेल

3. पारा (मरकरी) बैटरी में कैथोड.....का बना होता है

   (a) Zn (b) स्टील के सम्पर्क में ZnO

   (c) HgO के सम्पर्क में स्टील (d) HgO के सम्पर्क में Zn

4. मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रो विभव शून्य होता है क्योंकि

   (a) हाइड्रोजन सरलता से ऑक्सीकृत हो जाती है

   (b) इलेक्ट्रोड विभव को शून्य माना जाता है

   (c) इलेक्ट्रोन परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन होता है

   (d) हाइड्रोजन सबसे हल्का तत्व होता है

5. नर्नस्ट समीकरण सम्बन्धित है

   (a) इलेक्ट्रोड विभव तथा विलयन में आयनिक सान्द्रता से

   (b) साम्य स्थिरांक तथा आयनों की सांद्रता से

   (c) मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा सेल के वि.वा. बल से

   (d) उपरोक्त में से कोई नहीं

6. यदि फेरस सल्फेट के एक विलयन में Cu धातु की एक पत्ती डाल दी जाये, तो है

(a) कॉपर अवक्षेपित हो जायेगा (b) आयरन अवक्षेपित हो जायेगा

(c) कॉपर धुल जायेगा (b) कोई अभिक्रिया नहीं होगी

7. वैद्युत रासायनिक श्रेणी के विषय में से कौन सा कथन असत्य है

(a) यह तत्वों का बढ़ते या घटते मानक इलेक्ट्रोड अपचयन विभव के क्रम का प्रदर्शन है

(b) यह धातुओं की सापेक्षित क्रियाशीलता की तुलना नहीं करती

(c) यह ऑक्सीकारकों की सापेक्षिता शक्ति की तुलना करती है

(d) H_2, केन्द्र में स्थित तत्व है

8. जस्ता ताँबे (कॉपर) को इसके लवण के विलयन से विस्थापित करता है क्योंकि

(a) जस्ते का परमाणु क्रमांक कॉपर से अधिक होता है

(b) जस्ता लवण, तांबे लवण की तुलना में जल में अधिक विलेय है

(c) जस्ते की गिब्स मुक्त ऊर्जा तांबे से कम होती है

(b) जस्ता, विद्युत रासायनिक श्रेणी में तांबे से ऊपर स्थित है

9. अभिक्रिया सतत होती है, यदि सेल विभव है

(a) धनात्मक (b) ऋणात्मक

(c) शून्य (d) अनंत

10. निम्न में से कौन विलयन में से ...कॉपर विस्थापित नहीं कर सकता

(a) *Fe* (b) *Au*

(c) *Hg* (d) *Ag*