

ऊर्जा विज्ञान

प्राक्कथन

प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा का विनिमय होता है। रासायनिक पदार्थों के मध्य ऊर्जा के विनिमय का अध्ययन ही रासायनिक 'ऊर्जा विज्ञान' कहलाता है।

इस अध्याय में ऊष्मागतिकी एवं ऊष्मा-रसायन के नियम, अभिक्रिया की ऊष्मा के प्रकार, एण्ट्रॉपी की अवधारणा तथा मुक्त ऊर्जा के बारे में अध्ययन किया जाता है।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित रखती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें तथा समझें ऐसा करने से इनसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

अध्याय *ऊर्जा विज्ञान* में कुल प्रश्नों की संख्या हैं

(i) अध्याय में उदाहरण	11
(ii) हल सहित उदाहरण	15
अध्याय में कुल प्रश्नों की संख्या	26

1. INTRODUCTION ::

रासायनिक अभिक्रियाएँ, ऊर्जा परिवर्तन से सम्बन्धित होती हैं। कुछ अभिक्रियाएँ जैसे आक्सीकरण, जलयोजन इत्यादि ऊर्जा निर्माण से संबंधित होती हैं जबकि अन्य जैसे जल अपघटन, आयनीकरण इत्यादि ऊर्जा ग्रहण से सम्बन्धित होती हैं।

यह ऊर्जा परिवर्तन बन्ध विखण्डन तथा बन्ध निर्माण से संबंधित होता है। अर्थात् किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में क्रियाकारक अणुओं के बन्ध विखण्डित होकर (ऊर्जा ग्रहण), उत्पादक अणुओं के बन्ध निर्माण (ऊर्जा उत्सर्जन) करते हैं।

2. CHEMICAL ENERGETICS ::

विज्ञान की वह शाखा जिसमें रासायनिक अभिक्रिया के दौरान होने वाले ऊर्जा में परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है उष्मीय रसायन कहलाती है। जबकि उष्मीय ऊर्जा तथा उसके स्थानान्तरण के बारे में अध्ययन करना उष्मागतिकी कहलाती है।

3. ENERGY ::

सामान्यतः कार्य करने की क्षमता ही ऊर्जा कहलाती है या उष्मा के स्थानान्तरण की क्षमता ही ऊर्जा है। यह मुख्यतः दो प्रकार की होती है।

(i) **गतिज ऊर्जा** : यह किसी भी वस्तु की गति से सम्बन्धित ऊर्जा है तथा इसका परिमाण किसी भी वस्तु के द्रव्यमान 'm' तथा वेग 'u' पर निर्भर करता है।

$$\text{अर्थात् : K.E.} = \frac{1}{2} mu^2$$

(ii) **स्थितिज उर्जा** : किसी भी वस्तु की स्थिति से सम्बन्धित ऊर्जा स्थितिज ऊर्जा कहलाती है।

3.1 ऊर्जा की इकाई

(i) ऊर्जा की SI पद्धति में इकाई "जूल" (J) है :

1 जूल - किसी भी 2 kg के कण जो कि माना 1m/s की गति से गतिशील है, में निहित गतिज ऊर्जा (K.E.) 1 जूल होगी।

(ii) ऊर्जा की व्यवसायिक इकाई = कैलोरी

1 कैलोरी : ऊर्जा की वह मात्रा जो कि 1g जल का तापमान 1°C बढ़ाने में (14.5°C से 15.5°C तक) प्रयुक्त होती है, 1 कैलोरी कहलाती है

$$1 \text{ कैलोरी} = 4.18 \text{ जूल}$$

4. TERMS USED IN THERMODYNAMICS ::

4.1 निकाय (System) :

ब्रह्माण्ड का वह विशेष भाग जिसकी वास्तविक या काल्पनिक सीमायें हो तथा जिसमें दाब (P) तथा ताप (T) इत्यादि का अध्ययन किया जा सके।

4.2 वातावरण (Surrounding) :

निकाय के सीमाओं से जुड़ता हुआ ब्रह्माण्ड का शेष भाग वातावरण कहलाता है

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

4.3 निकाय के प्रकार

(i) **समांगी निकाय** : वह निकाय जिसकी सर्वत्र एक जैसी प्रकृति हो, तथा जो कि एक ही तरह की प्रावस्था का बना हुआ हो।

(ii) **विषमांगी निकाय** : वह निकाय जिसकी सर्वत्र एक जैसी प्रकृति नहीं हो तथा जो कि एक से अधिक प्रावस्था का बना हुआ हो।

4.4 निकाय के अन्य प्रकार

(i) **खुला निकाय** : वह निकाय जिसमें द्रव्यमान तथा ऊर्जा दोनों का विनिमय वातावरण के साथ सम्भव हो। जैसे - पानी का किसी खुले पात्र में उबलना।

(ii) **बन्द निकाय** : वह निकाय जिसमें ऊर्जा का वातावरण के साथ विनिमय तो सम्भव हो लेकिन द्रव्यमान का विनिमय सम्भव नहीं हो।

जैसे : किसी सीलड ट्यूब में द्रव को गर्म करना।

(iii) **विलगित निकाय (Isolated system)** : वह निकाय जिसमें न तो ऊर्जा, न ही द्रव्यमान का विनिमय वातावरण के साथ सम्भव हो।

जैसे : बन्द ऊष्मीय फ्लास्क में द्रव।

4.5 निकाय के गुण

(i) **Intensive properties** : किसी निकाय के वे गुण जो कि निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा पर निर्भर नहीं करते।

जैसे : ताप, दाब, घनत्व इत्यादि।

(ii) **Extensive properties** : किसी निकाय के वे गुण जो कि निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा पर निर्भर करते हैं।

जैसे : द्रव्यमान, आयतन, ऊर्जा इत्यादि।

4.6 अवस्था फलन :

मूलभूत गुण जैसे दाब, आयतन, ताप, ऊर्जा, ऊष्मीय परिवर्तन, एन्ट्रोपी इत्यादि जो कि किसी भी निकाय की अवस्था को प्रदर्शित करती है अवस्था फलन कहलाती है।

5. THERMODYNAMIC PROCESS ::

5.1 समतापीय प्रक्रम

- सम्पूर्ण अध्ययन के दौरान निकाय के तापमान में कोई परिवर्तन नहीं होता।
- अर्थात् $dT = 0$ तथा $dE = 0$

5.2 रुद्धोष्म प्रक्रम

- वह प्रक्रम जिसमें ऊष्मा का वातावरण तथा निकाय के मध्य कोई विनिमय नहीं होता।
- अर्थात् $q = 0$
- इस प्रक्रम को किसी भी निकाय की सीमाओं को Insulation करके प्राप्त किया जा सकता है।

5.3 चक्रीय प्रक्रम

- वह प्रक्रम जिसमें सम्पूर्ण कार्यों के पश्चात् पुनः प्रारम्भिक अवस्था को प्राप्त किया जा सके।
- अर्थात् $\Delta E = 0$ तथा $\Delta H = 0$

5.4 समआयतनिक प्रक्रम

- वह प्रक्रम जिसमें निकाय का आयतन सम्पूर्ण अध्ययन के दौरान निश्चित (नियत) रहता है।
- अर्थात् $\Delta V = 0$

5.5 समदाबीय प्रक्रम

- वह प्रक्रम जिसमें निकाय का दाब नियत रहता है।
- अर्थात् $\Delta P = 0$

5.6 उत्क्रमणीय प्रक्रम

वह प्रक्रम जिसमें निकाय के किसी एक भाग में होने वाले सम्पूर्ण परिवर्तन उत्क्रमणीय हो जाये जबकि प्रक्रम को ठीक विपरीत दिशा में चलाया जाये। यह प्रक्रम में बहुत धीमी गति के साथ परिवर्तन से सम्बन्धित होता है

5.7 अनुत्क्रमणीय प्रक्रम

वह प्रक्रम जिसमें निकाय के किसी एक भाग में होने वाले सम्पूर्ण परिवर्तन उत्क्रमणीय नहीं हो। यह प्रक्रम में बहुत तेजी के साथ परिवर्तन से सम्बन्धित होता है।

5.8 कार्य तथा ऊष्मा की प्रकृति

कार्य : यह सामान्यतः दो फलनों के गुणनफल को व्यक्त करता है।

$$W = \text{तीव्रता गुणांक} \times \text{क्षमता गुणांक}$$

$$\text{जैसे यान्त्रिक कार्य} = \text{बल (F)} \times \text{विस्थापन (d)}$$

$$\text{वैद्युत कार्य} = \text{विभवान्तर (E)} \times \text{आवेश प्रवाह (Q)}$$

$$\text{प्रसरण कार्य} = \text{दाब (P)} \times \text{आयतन में परिवर्तन (\Delta V)}$$

5.9

कार्य की इकाईयाँ : C.G.S. में = अर्ग

M.K.S. पद्धति में = जूल या न्यूटन × मीटर

5.10 चिन्ह पद्धति

(i) निकाय द्वारा किया गया कार्य $\Rightarrow (-ve)$ ऋणात्मक

(ii) निकाय पर किया गया कार्य $\Rightarrow (+ve)$ धनात्मक

नोट :

(i) कार्य एक अवस्था फलन नहीं है क्योंकि किया गया कार्य पथ पर निर्भर करता है।

(ii) **ऊष्मा:** यह ऊर्जा के एक निकाय से दूसरे निकाय में स्थानान्तरित होने वाली मात्रा को प्रदर्शित करती है।

निकाय द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा $\Rightarrow \Delta H = +ve$

निकाय द्वारा उत्सर्जित ऊष्मा की मात्रा $\Rightarrow \Delta H = -ve$

6. INTERNAL ENERGY (E) ::

आन्तरिक ऊर्जा बहुत सारी ऊर्जाओं से सम्बन्धित होती है जैसे घूर्णन ऊर्जा, स्थितिज ऊर्जा, अन्तः आकर्षण ऊर्जा, कम्पन ऊर्जा, इत्यादि

आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है तथा यह निकाय की अवस्था पर निर्भर करता है लेकिन निकाय यह अवस्था किस प्रक्रम द्वारा प्राप्त कर रहा है इस पर निर्भर नहीं करता।

अर्थात् आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन (ΔE)

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

$\Delta E =$ धनात्मक जबकि $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$ यह निरूपित करता है कि निकाय वातावरण से ऊर्जा प्राप्त कर रहा है।

जबकि $\Delta E =$ ऋणात्मक अर्थात् $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$ अर्थात् निकाय वातावरण को ऊर्जा दे रहा है।

एक रासायनिक अभिक्रिया में

$$\Delta E = E_{\text{product}} - E_{\text{reactant}}$$

जैसे $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

$$\text{अतः } \Delta E = E_{H_2O} - [E_{H_2} + \frac{1}{2} E_{O_2}]$$

6.1 आन्तरिक ऊर्जा के गुण

- यह एक Extensive गुण है तथा पदार्थ की मात्रा व पदार्थ की भौतिक अवस्था पर निर्भर करता है।
- किसी भी चक्रीय प्रक्रम के दौरान आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन शून्य होता है।

6.2 ऊष्माक्षेपी तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ

निम्न अभिक्रिया का अवलोकन कीजिए

क्रियाकारक → उत्पाद

6.2.1 ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया :

वह अभिक्रिया जिसके दौरान ऊष्मा का उत्सर्जन होता है ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया कहलाती है। अर्थात् ऊष्मा का प्रवाह निकाय से वातावरण की तरफ होता है।

अर्थात् $E_{\text{Product}} < E_{\text{Reactant}}$ अर्थात् $\Delta E = -ve$

जैसे - दहन अभिक्रिया

6.2.2 ऊष्माशोषी अभिक्रिया

वह अभिक्रिया जिसके दौरान ऊष्मा का अवशोषण होता है अर्थात् ऊष्मा का प्रवाह वातावरण से निकाय की तरफ होता है।

अर्थात् $E_{\text{Product}} > E_{\text{Reactant}}$ अर्थात् $\Delta E = \text{धनात्मक}$

जैसे : बर्फ का पिघलना।

7. FIRST LAW OF THERMODYNAMICS ::

- ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम द्रव्यमान संरक्षण का नियम भी कहलाता है।
- इस नियम का प्रतिपादन सर्वप्रथम मेयर तथा हेल्म होल्टज ने किया था।
- इसके अनुसार किसी भी प्रकार की ऊर्जा का उत्पादन तब तक असंभव है जब तक कि किसी भी अन्य प्रकार की ऊर्जा का समान मात्रा में खर्च न हो।
या सम्पूर्ण ब्रह्माण्ड की ऊर्जा हमेशा संरक्षित रहती है।
या ऊर्जा को न तो उत्पादित किया जा सकता है, न ही नष्ट किया जा सकता है लेकिन इसे एक प्रकार से दूसरे प्रकार में परिवर्तित किया जा सकता है।
माना कि किसी भी निकाय को Q ऊष्मा दी जाती है तथा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ΔE तथा इससे सम्बन्धित कार्य W है तो ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम $Q = \Delta E - W$

7.1 एन्थैल्पी (H) तथा एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH)

यह दाब व आयतन के गुणनफल तथा आन्तरिक ऊर्जा के योग को निरूपित करती है अर्थात्

$$H = E + PV$$

लेकिन अन्य शब्दों में किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में नियत दाब तथा नियत ताप पर ऊष्मा में होने वाले परिवर्तन को एन्थैल्पी कहते हैं।

जहां H – एन्थैल्पी E – आन्तरिक ऊर्जा
P – दाब V – आयतन है

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार

$$q = \Delta E + W \quad \text{या} \quad q = \Delta E + P\Delta V$$

या $q = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1)$

या $q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$

या $q = H_2 - H_1 = \Delta H$

रासायनिक अभिक्रिया में

$$\Delta H = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{क्रियाकारक}}$$

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

अर्थात् किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन उस अभिक्रिया के नियत दाब व नियत आयतन पर ऊष्मा में परिवर्तन को प्रदर्शित करता है।

7.2 ΔH तथा ΔE में सम्बन्ध

$$H = E + PV \quad \text{या} \quad \Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

नियत दाब पर

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \Delta H = \Delta E + (\Delta n) RT$$

जहां $\Delta n =$ गैसीय मोलों में परिवर्तन है।

7.3 अभिक्रिया की एन्थैल्पी

किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactant}}$$

स्थिति I : जब $H_P > H_R$ $\Delta H = +ve$

तथा निकाय द्वारा ऊष्मा अवशोषित की जायेगी अर्थात् अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी।

स्थिति II : जब $H_P < H_R$ अर्थात् $\Delta H = -ve$

तथा निकाय द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित की जायेगी अर्थात् अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होगी

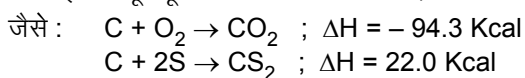
ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया ΔE या $\Delta H = -ve$

ऊष्माशोषी अभिक्रिया ΔE या $\Delta H = +ve$

8.3 ऊष्मीय अभिक्रिया के प्रकार

(a) निर्माण की ऊष्मा या निर्माण की एन्थेल्पी

यह एन्थेल्पी में वह परिवर्तन है जब किसी पदार्थ के एक मोल इसके मूलभूत तत्वों से सीधे बनते हैं।



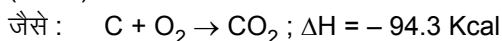
मानक ऊष्मा एन्थेल्पी : (ΔH_f^0)

25°C तथा एक वायुमण्डलीय दाब पर किसी यौगिक की ऊष्मीय एन्थेल्पी उस यौगिक की मानक ऊष्मा एन्थेल्पी कहलाती है।

नोट : 25°C तथा 1 atm पर किसी शुद्ध तत्व की एन्थेल्पी इस तत्व की सर्वाधिक स्थायी अवस्था में शून्य होती है।

(b) दहन की ऊष्मा

यह ऊष्मीय एन्थेल्पी में वह परिवर्तन है जब किसी पदार्थ के एक मोल ऑक्सीजन की उपस्थिति में पूर्णतया जल (Burnt) जाते हैं।



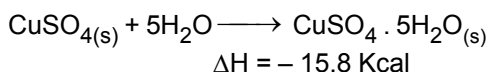
(c) विलयन की ऊष्मा

यह ऊष्मीय एन्थेल्पी में वह परिवर्तन है जब किसी पदार्थ के एक मोल जल के आधिक्य में घुल जाते हैं अतः और अधिक तनुकरण पर कोई ऊष्मा परिवर्तन नहीं होता है।
जैसे : $\text{KCl(s)} + \text{जलीय} \rightarrow \text{KCl}_{(\text{aq})} ; \Delta H = 4.4 \text{ KCal}$

(d) जलयोजन की ऊष्मा

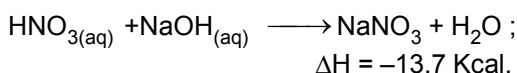
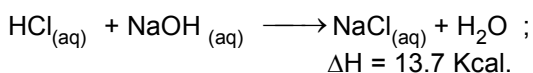
यह ऊष्मीय एन्थेल्पी में वह परिवर्तन जब किसी निर्जलीय पदार्थ के एक मोल जल के विशिष्ट मोलों से संयुक्त होकर पूर्णतया जलयोजित हो जाता है।

जैसे :



(e) उदासीनीकरण की ऊष्मा

यह ऊष्मीय एन्थेल्पी में वह परिवर्तन है जब एक अम्ल के एक ग्राम तुल्यांक तनु विलयन में 1 ग्राम तुल्यांक क्षार से पूर्णतया उदासीन हो जाते हैं।

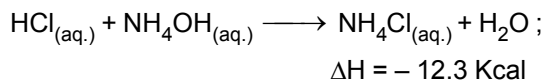


इस प्रकार यह स्पष्ट है कि निर्माण की ऊष्मा -13.7 K cal होती है।

लेकिन जब दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षार या प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षार या दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार प्रत्येक के एक ग्राम तुल्यांक को क्रिया करने दिया जाये तो,

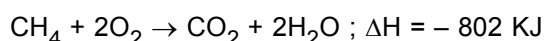
उदासीनीकरण की ऊष्मा का मान 13.7 K Cal से कम होता है।

उदाहरण-



Examples based on Thermochemical Equation

उदा.4 4.50g ग्राम मथेन के पूर्ण रूप से दहन से कितनी उष्मा उत्पन्न होगी जबकि दाब को नियत रखा जाये। दिया हुआ है

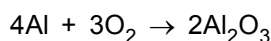


हल \therefore 16g CH_4 के दहन से ऊष्मा प्राप्त होती है = -802KJ

\therefore 4.5 g CH_4 के दहन से उष्मा प्राप्त होगी

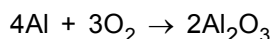
$$= \frac{-802 \times 4.5}{16} = 225.6 \text{ KJ}$$

उदा.5 Al_2O_3 के लिए ΔH_f^0 का मान -1670 KJ है। तो निम्न अभिक्रिया के लिए ΔH की गणना कीजिए।



हल दिया है $2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 ; \Delta H = -1670\text{KJ}$

उपरोक्त समीकरण को 2 से गुणा करने पर



$$\Delta H = 2 \times (-1670) = -3340\text{KJ}$$

उदा.6 आयोडीन वाष्प तथा ठोस की विशिष्ट ऊष्माओं के मान क्रमशः 0.031 तथा 0.055 Cal/g है। यदि 200° ताप पर आयोडीन की उर्ध्वपातन उष्मा का मान 24Cal/g हो तो इसका मान 250°C ताप पर कितना होगा।

हल $\text{I}_2(\text{solid}) \rightarrow \text{I}_2(\text{vapour}) ;$

$$\Delta H = 24 \text{ Cal/g } 200^\circ\text{C ताप पर}$$

$$\Delta C_p = C_{p(\text{उत्पाद})} - C_{p(\text{क्रियाकारक})}$$

$$\Delta C_p = 0.031 - 0.055 = -0.024 \text{ Cal/g}$$

$$\therefore \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 - 24 = -0.024 (523 - 473)$$

$$\therefore \Delta H_2 = 22.8 \text{ Cal/g}$$

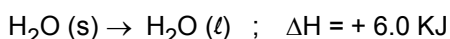
उदा.7 200ml व 0.1M H_2SO_4 के जब 200 ml व 0.2 M KOH के साथ संयुग्मित करने पर 2.3 KJ ऊष्मा उत्पन्न होती है तो विलयन के लिए उदासीनीकरण की ऊष्मा की गणना कीजिए।

हल H_2SO_4 का M तुल्यांक = $200 \times 0.1 \times 2 = 40$
 KOH का M तुल्यांक = $200 \times 0.2 = 40$
 $\therefore H_2SO_4$ के 40 M तुल्यांक तथा KOH के 40 M तुल्यांक को मिलाने पर उत्पन्न ऊष्मा = 2.3 KJ
 $\therefore H_2SO_4$ के 1000 M तुल्यांक तथा KOH के 1000 तुल्यांक को मिलाने पर उत्पन्न ऊष्मा = $\frac{2.3 \times 1000}{40}$
 KJ = 57.5 KJ

9. ENERGETICS OF PHASE TRANSITION ::

9.1 संलयन की एन्थैल्पी

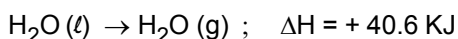
यह ऊष्मीय एन्थैल्पी में वह परिवर्तन है (सदैव बढ़ता है जैसे $\Delta H = +ve$) जब किसी पदार्थ के एक मोल इसके जमाव बिन्दु पर पूर्ण रूप से ठोस अवस्था से द्रव अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं।



संलयन का उत्क्रमण जैसे द्रव का ठोस में रूपान्तरण जमाव कहलाता है तथा प्रक्रम के दौरान एन्थैल्पी परिवर्तन तुल्यांक मात्रा की कमी दर्शाता है।

9.2 वाष्पन की एन्थैल्पी

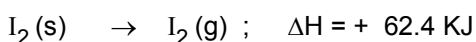
यह ऊष्मीय एन्थैल्पी में वह परिवर्तन है (सदैव घटता है जैसे $\Delta H = -ve$) जब किसी पदार्थ के एक मोल इसके क्वथनांक पर पूर्ण रूप से द्रव अवस्था से वाष्प अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं।



वाष्पन का विपरीत संघनन कहलाता है।

9.3 ऊर्ध्वपातन की ऊष्मा

यह ऊष्मीय एन्थैल्पी में वह परिवर्तन है (सदैव बढ़ता है जैसे $\Delta H = +ve$) जब एक मोल किसी ठोस के इसके गलनांक से कम ताप पर सीधे ही गैसीय अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं।



9.4. संक्रमण की ऊष्मा

यह ऊष्मीय एन्थैल्पी में वह परिवर्तन है जब किसी पदार्थ के एक मोल इसके संक्रमण ताप पर एक अपर रूप (allotropic) से दूसरे में पूर्णतया परिवर्तित हो जाते हैं।

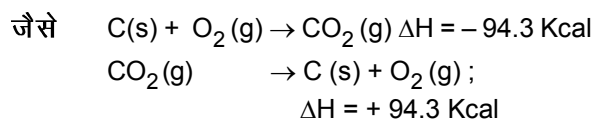
उदाहरण:



10. LAWS OF THERMOCHEMISTRY ::

10.1 लेवेशियर तथा ला-प्लासे का नियम

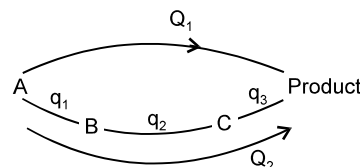
किसी भी यौगिक के विघटन से संयुग्मित एन्थैल्पी का गणनात्मक मान, उस यौगिक के निर्माण से संयुग्मित एन्थैल्पी के बराबर होता है लेकिन चिन्ह विपरीत होता है



10.2 स्थिर उष्मीय योग का हेस का नियम (Hess's Law)

इसके अनुसार किसी अभिक्रिया में कुल ऊष्मा परिवर्तन उस अभिक्रिया के विभिन्न पदों में निहित ऊष्मा परिवर्तन के योग के बराबर होता है

जैसे



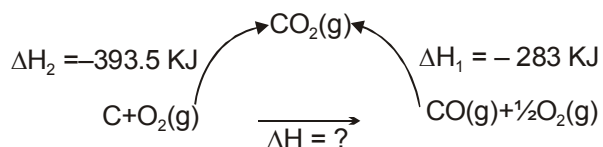
$$\Delta H = q_1 + q_2 + q_3 = Q_2$$

अतः हेस के नियमानुसार $Q_1 = Q_2$

10.2.1 हेस के नियम के अनुप्रयोग

1. अभिक्रियाओं की एन्थैल्पी की गणना:

जैसे



$$\text{तब } \Delta H_2 = \Delta H + \Delta H_1$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$= -393.5 - (-283)$$

$$= -110.5 \text{ KJ}$$

2. बन्ध ऊर्जा की गणना करना

किसी भी गैसीय अणु में बन्ध विखण्डन में प्रयुक्त ऊर्जा बन्ध ऊर्जा या बन्ध वियोजन ऊर्जा कहलाती है।

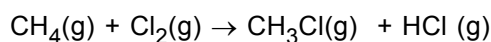
[अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन] =

[क्रियाकारकों की बन्ध ऊर्जाओं का योग]

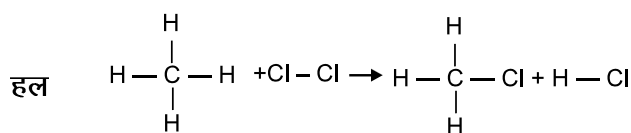
- [उत्पादों की बन्ध ऊर्जाओं का योग]

Examples based on Bond energy

उदा.8 निम्न अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए

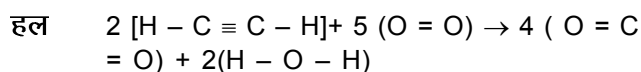
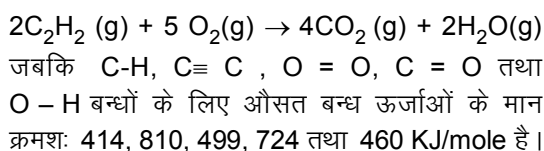


C - H, C - Cl, Cl - Cl, H - Cl की बन्ध ऊर्जा क्रमशः 412, 338, 242, 431 kJ/mol है



$$\begin{aligned} \Delta H &= [\text{क्रियाकारकों की बन्ध ऊर्जाओं का योग}] \\ &\quad - [\text{उत्पादों की बन्ध ऊर्जाओं का योग}] \\ &= [4(\text{C}-\text{H}) + 1(\text{Cl}-\text{Cl}) - \{3(\text{C}-\text{H}) \\ &\quad + 1(\text{C}-\text{Cl}) + 1(\text{H}-\text{Cl})\}] \\ &= 412 + 242 - 338 - 431 \\ &= -115 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

उदा.9 निम्न अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) की गणना कीजिए



उपरोक्त अभिक्रिया में 4 $\text{C}-\text{H}$ बन्ध, 2 $\text{C}\equiv\text{C}$ बन्ध, 5 $\text{O}=\text{O}$ बन्धों का विखण्डन हो रहा है, तथा 8 $\text{C}=\text{O}$ व 4 $\text{O}-\text{H}$ बन्धों का निर्माण हो रहा है। अतः

$$\begin{aligned} \Delta H &= [\text{बन्ध विखण्डन में आवश्यक कुल ऊर्जा}] \\ &\quad - [\text{बन्ध निर्माण में दी गई कुल ऊर्जा}] \\ &= [4\Delta H_{\text{C}-\text{H}} + 2\Delta H_{\text{C}\equiv\text{C}} + 5\Delta H_{\text{O}=\text{O}}] \\ &\quad - [8\Delta H_{\text{C}=\text{O}} + 4\Delta H_{\text{O}-\text{H}}] \\ &= (4 \times 414 + 2 \times 810 + 5 \times 499) - (8 \times 724 \\ &\quad + 4 \times 460) \\ &= 5771 - 7632 = -1861 \text{ KJ} \end{aligned}$$

11. FUEL AND SOURCES OF ENERGY ::

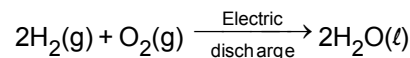
- (1) जीवाश्म ईंधन : कोयला, तेल व प्राकृतिक गैस जो वर्तमान में ऊर्जा के प्रमुख स्रोत हैं। जीवाश्म ईंधन कहलाते हैं।
- (2) जल विद्युतीय शक्ति
- (3) भूतापीय शक्ति
- (4) नाभिकीय ऊर्जा
- (5) सौर ऊर्जा

12. SPONTANEOUS PROCESS ::

प्रकृति में वास्तविक रूप से होने वाले प्रक्रम ही प्राकृतिक प्रक्रम कहलाते हैं। ये प्रक्रम सर्वदा साम्य की ओर जाने का प्रयत्न करते हैं। प्रकृतिक प्रक्रमों में होने वाला परिवर्तन स्वतः परिवर्तन कहलाता है। तन्त्र में होने वाले वे सभी परिवर्तन जो बिना किसी बाह्य कारक की सहायता से होते हैं स्वतः परिवर्तन कहलाते हैं।

कोई भी स्वतः होने वाला वास्तविक परिवर्तन अनुउत्क्रमणीय होता है **उदाहरण :**

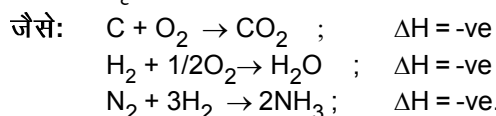
- (i) जिन्हे प्रारम्भ करने की आवश्यकता नहीं होती
 - (1) जल का वाष्पन $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - (2) शक्कर का जल में पूर्ण रूप से घुलकर विलयन बनाना इत्यादि।
- (ii) जिन्हे प्रारम्भ करने की आवश्यकता होती है।
 - (1) जैसे हाइड्रोजन का ऑक्सीजन गैस से क्रिया करके जल का बनाना परन्तु इसमें प्रारम्भ में क्रिया प्रारम्भ करने के लिए वैद्युत धारा प्रवाहित करनी पड़ेगी।



12.1 स्वतः प्रक्रम ज्ञात करने के तरीके

(I) ΔH द्वारा स्वतः प्रक्रम ज्ञात करना :

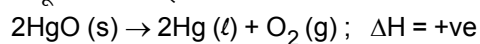
वह प्रक्रम जिसमें निकाय की ऊष्मा घटती है (अर्थात् ऊष्माक्षेपी प्रक्रम) स्वतः प्रक्रम होता है क्योंकि प्रत्येक निकाय की उच्च ऊर्जा स्तर से निम्न ऊर्जा स्तर की तरफ जाने की प्रवृत्ति होती है।



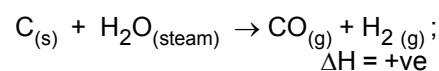
परन्तु कोई भी प्रक्रम स्वतः प्रक्रम है या नहीं यह केवल निकाय की ऊष्मा के आधार पर नहीं निकाल सकते हैं क्योंकि कुछ प्रक्रम ऐसे भी हैं जिनमें यह नियम असफल हो जाता है।

उदाहरण :

(i) मरक्यूरिक ऑक्साइड का विघटन



(ii) जल गैस का निर्माण



(II) यादृच्छिकता (entropy) द्वारा स्वतः प्रक्रम ज्ञात करना

स्वतः प्रक्रम वाले निकाय अधिकतम विचलन या यादृच्छिकता दर्शाते हैं। अर्थात् वह प्रक्रम जिनमें कणों की यादृच्छिक गति बढ़ती है, स्वतः प्रक्रम कहलाते हैं। कुछ उष्माक्षेपी प्रक्रम भी यादृच्छिकता के कारण स्वतः प्रक्रम होते हैं।

उदाहरण : (i) NH_4NO_3 की घुलनशील प्रकृति :-

घुलनशीलता के अन्तर्गत आयन क्रिस्टल जालक संरचना में दृढ़ता से बंधे होते हैं तथा विलयन संरचना में आयन किसी भी दिशा में जाने के लिए मुक्त होते हैं जिससे निकाय की यादृच्छिकता बढ़ती है।

(ii) जल का वाष्पन

वाष्पन के दौरान, जल के अणुओं की गति जल स्तर के अन्दर प्रतिरोधात्मक होती है जबकि रिक्त स्थान पर मुक्त होती है जिसके कारण निकाय की यादृच्छिकता बढ़ती है।

13. ENTROPY (S) ::

स्वतः प्रक्रम निकाय की यादृच्छिकता पर निर्भर करता है अर्थात् यादृच्छिकता बढ़ने पर प्रक्रम स्वतः प्रक्रम होता है। इसी यादृच्छिकता को उष्मीय फलन के रूप में एन्ट्रोपी कहते हैं।

13.1 एन्ट्रोपी के मुख्य बिन्दु

- (1) एन्ट्रोपी में परिवर्तन $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$
एन्ट्रोपी परिवर्तन केवल निकाय की प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्था पर निर्भर करता है न कि पूरे पथ के गुणों पर।
- (2) जब $\Delta S = +ve$ (धनात्मक) - यादृच्छिकता बढ़ेगी
 $\Delta S = -ve$ (ऋणात्मक) - यादृच्छिकता घटेगी
- (3) किसी भी पदार्थ के लिए
 $S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}}$
- (4) परम शून्य ताप पर अर्थात् 0°K ताप पर किसी भी शुद्ध क्रिस्टल की एन्ट्रोपी शून्य होती है
- (5) गणितीय रूप से

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

जहां q_{rev} = निकाय को T ताप पर प्रदान की गई उष्मा है

- (6) एन्ट्रोपी परिवर्तन की ईकाई J/K mol है
- (7) निकाय में अणुओं की गति के लिए जितना अधिक रिक्त स्थान होगा, एन्ट्रोपी का मान उतना ही अधिक होगा उदाहरण - गैस का प्रसारण, घुलनशीलता इत्यादि
- (8) अणुओं की संख्या बढ़ने के साथ-साथ एन्ट्रोपी का मान भी बढ़ता जाता है।
जैसे - NH_4Cl का NH_3 तथा HCl में विघटन
- (9) निकाय का ताप बढ़ने के साथ-साथ अणु की गति भी बढ़ती जाती है अर्थात् निकाय की यादृच्छिकता बढ़ती है अतः एन्ट्रोपी भी बढ़ेगी।

13.2 स्वतः प्रक्रम ज्ञात करने की मूलभूत पद्धति :

किसी भी निकाय के अणुओं की प्रकृति स्वतः प्रक्रम की है या नहीं यह दो नियम पर निर्भर करती है

- (1) निकाय की ऊष्मा घटनी चाहिए ($\Delta H = -ve$)
- (2) यादृच्छिकता बढ़नी चाहिए।

गिब्स (Gibbs) ने एक नया अवस्था फलन (G) दिया जिसमें उसने H तथा S दोनों के मान को एक सम्बन्ध द्वारा मिला दिया।

वह है $G = H - TS$

जहां G = गिब्स की मुक्त ऊर्जा है

अतः मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन (ताप नियत)

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

शर्तें :

- (1) यदि ΔG ऋणात्मक है, तो अभिक्रिया स्वतः अग्र दिशा में होगी
- (2) यदि ΔG शून्य है तो अभिक्रिया साम्य पर है
- (3) यदि ΔG धनात्मक है तो अभिक्रिया स्वतः नहीं है लेकिन अग्र दिशा में होगी -

ΔH	ΔS	ΔG	अभिक्रिया के गुण
-	+	सदैव ऋणात्मक	सभी तापों पर अभिक्रिया स्वतः होगी
+	-	सदैव धनात्मक	सभी तापों पर अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी
-	-	निम्न ताप पर ऋणात्मक तथा उच्च ताप पर धनात्मक	निम्न ताप पर स्वतः तथा उच्च ताप पर स्वतः नहीं होगी
+	+	निम्न ताप पर धनात्मक उच्च ताप पर ऋणात्मक	निम्न ताप पर स्वतः नहीं तथा उच्च ताप पर स्वतः होगी

13.3 मानक मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन

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

उष्मागतिकी का द्वितीय नियम :

इसके अनुसार सभी स्वतः परिवर्तनों (प्राकृतिक) के दौरान ब्रह्माण्ड की एन्ट्रोपी हमेशा बढ़ती है।

या ब्रह्माण्ड की ऊर्जा संरक्षित रहती है जबकि किसी भी प्राकृतिक या स्वतः प्रक्रम में ब्रह्माण्ड की एन्ट्रोपी सदैव बढ़ती है।

ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम :

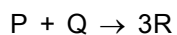
सभी शुद्ध क्रिस्टलीय ठोसों की एन्ट्रोपी का मान परम शून्य ताप पर शून्य होता है। इसके अनुसार

- (1) किसी भी प्रक्रम द्वारा किसी भी तन्त्र के ताप को परम शून्य तक घटाना असम्भव होता है।

- (2) किसी भी दाब पर तथा परम शून्य ताप पर प्रत्येक क्रिस्टलीय ठोस की एन्ट्रोपी उष्मागतिकीय साम्य पर शून्य होती है।

$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ}_{(\text{product})} - \sum S^{\circ}_{(\text{reactant})}$$

उदा.10 गैसीय ऊष्माशोषी अभिक्रिया :



327°C ताप पर स्वतः (spontaneously) सम्पन्न होती है, क्योंकि-

- (A) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ (B) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$
 (C) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$ (D) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$

हल. (B)

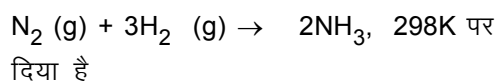
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

किसी ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए $\Delta H =$ धनात्मक
 [कम अणु \rightarrow अधिक अणु], $\Delta S =$ धनात्मक

$\therefore T\Delta S > \Delta H$, तथा $\Delta G =$ ऋणात्मक

अतः अभिक्रिया स्वतः होती है।

उदा.11 निम्न अभिक्रिया के लिए मानक मुक्त ऊर्जा की गणना कीजिए-



$$\Delta H^\circ = -92.4 \text{ KJ तथा } \Delta S^\circ = -198.3 \text{ JK}^{-1}$$

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

$$= -92.4 - 298 \times (-198.3) \times 10^{-3}$$

$$= -33.306 \text{ KJ}$$

हल सहित उदाहरण

उदा.1 एक निकाय 150 जूल ऊष्मा ग्रहण करके वातावरण पर 100 जूल कार्य करता है। तो निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ज्ञात कीजिए -

- (A) 100 J (B) 50 J
(C) 25 J (D) 150 J

(Ans. B)

हल. $W = -100\text{J}$, $q = 150\text{J}$

$$\therefore q = \Delta E - W$$

$$\therefore 150 = \Delta E - (-100)$$

$$= 150 - 100$$

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

उदा.2 एक गैस 200J ऊष्मा अवशोषण के पश्चात, बाह्य दाब 1.5 atm पर 0.5 लीटर आयतन से 1.0 लीटर आयतन तक प्रसारित होती है। तो आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ज्ञात कीजिए -

- (A) 124 J (B) 224 J
(C) 114 J (D) 154 J

(Ans. B)

हल. $W = -P\Delta V$

$$= -1.5 (1 - 0.5)$$

$$= -0.75 \text{ atm-litre}$$

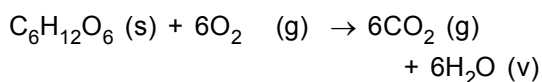
$$q = 200\text{ J}$$

$$\therefore q = \Delta E - W$$

$$200 = \Delta E - (-0.75 \times 101)$$

$$\Delta E = 124.25 \text{ Joule}$$

उदा.3 नियत दाब तथा 17°C ताप पर अभिक्रिया



की ऊष्मा -651 Kcal है तो नियत आयतन पर तथा 17°C ताप पर अभिक्रिया की ऊष्मा कितनी होगी -

- (A) - 554.5 Kcal (B) - 654.5 Kcal
(C) - 354.5 Kcal (D) - 154.5 Kcal

(Ans. B)

हल. $\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$

दिया है

$$\Delta H = -651 \times 10^3 \text{ cal.}, R = 2 \text{ cal.}$$

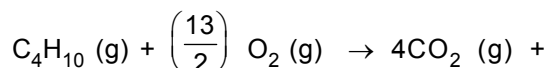
$$T = 290 \text{ K and } \Delta n = 6 + 6 - 6 = 6$$

$$\therefore \Delta E = -651 \times 10^3 - 6 \times 2 \times 290$$

$$= -654480 \text{ cal}$$

$$= -654.5 \text{ Kcal}$$

उदा.4 माना कि एक खाना पकाने वाली गैस के सिलेण्डर में 112kg आइसोब्यूटेन भरी है तथा आइसो ब्यूटेन का दहन निम्न अभिक्रिया अनुसार होता है -



यदि कोई परिवार 15000 KJ उर्जा प्रति दिन खर्च करता है तो गैस सिलेण्डर कितने दिन चलेगा ?

- (A) 22 दिन (B) 28 दिन
(C) 32 दिन (D) 34 दिन

(Ans. D)

हल. $\therefore 58 \text{ g आइसो ब्यूटेन ऊर्जा देता है} = 2658 \text{ KJ}$

$$\therefore 11.2 \times 10^3 \text{ g आइसो ब्यूटेन देगा}$$

$$= \frac{2658 \times 11.2 \times 10^3}{58} \text{ KJ} = 513268.9 \text{ KJ}$$

$$\text{प्रति दिन ऊर्जा की आवश्यकता} = 15000 \text{ KJ}$$

$$\therefore \text{गैस सिलेण्डर चलेगा} = \frac{513268.9}{15000} = 34 \text{ दिन}$$

उदा.5 273K ताप पर 1 मोल बर्फ के पिघलने पर एन्ट्रॉपी परिवर्तन ज्ञात कीजिए जबकि $\Delta H_f^\circ = 6.025 \text{ KJ/mole}$ हैं -

- (A) 11.2 JK⁻¹ mol⁻¹
(B) 22.1 JK⁻¹ mol⁻¹
(C) 15.1 JK⁻¹ mol⁻¹
(D) 5.1 JK⁻¹ mol⁻¹

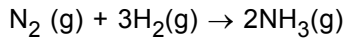
(Ans. B)

हल

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T} = \frac{6025}{273}$$

$$= 22.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

उदा.6 निम्न अभिक्रिया के लिए मानक मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन ज्ञात कीजिए जबकि तापमान 298 K हो



दिया है ΔG°_f का मान $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ व $\text{NH}_3(\text{g})$ के लिए क्रमशः 0, 0 तथा $-16.66 \text{ KJ mol}^{-1}$ है।

- (A) -11.22 KJ (B) -22.22 KJ
(C) -33.32 KJ (D) -44.44 KJ

(Ans. C)

हल. $\Delta G^\circ = 2 \times \Delta G^\circ_{\text{NH}_3} - \Delta G^\circ_{\text{N}_2} - (\Delta G^\circ_{\text{H}_2} \times 3)$
 $= 2 \times (-16.66) - 0 - 0$
 $= -33.32 \text{ KJ}$

उदा.7 27°C ताप तथा नियत दाब पर किसी गैसीय अभिक्रिया $2\text{A}_2(\text{g}) + 5\text{B}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{A}_2\text{B}_5(\text{g})$

के लिये ऊष्मा परिवर्तन का मान -50160 J है, तो अभिक्रिया के लिए आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन (ΔE) ज्ञात कीजिए जबकि $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ है

- (A) -34689 J (B) -37689 J
(C) -27689 J (D) -38689 J

(Ans. B)

हल $2\text{A}_2(\text{g}) + 5\text{B}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{A}_2\text{B}_5(\text{g}); \Delta H$
 $= -50160 \text{ J}$

$$\Delta n = 2 - (5 + 2) = -5 \text{ mol.}$$

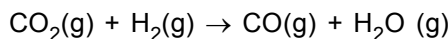
$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n) RT$$

$$-50160 = \Delta E + (\Delta n) RT$$

$$\Delta E = -50160 - (-5)(8.314)(300)$$

$$= -50160 + 12471 = -37689 \text{ J}$$

उदा.8 निम्न अभिक्रिया के लिए मानक एन्थैल्पी में परिवर्तन ज्ञात कीजिए जबकि



दिया है

ΔH_f° का मान $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ तथा $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ के लिए क्रमशः -393.5 , -110.5 तथा -241.8 KJ/mol है।

- (A) -31.2 KJ (B) -21.2 KJ
(C) -11.2 KJ (D) -41.2 KJ

(Ans. D)

हल $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reactants})$

$$= [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = [-241.8 - 110.5] - [-393.5 + 0]$$

$$= -352.3 + 393.5 = +41.2 \text{ KJ}$$

उदा.9 जब हाइड्रोजन गैस के 2 मोल 25°C ताप पर समतापीय रूप से 15 से 50 लीटर तक प्रसरित होती है तो किये गये कार्य की गणना करें-

हल. हम जानते हैं,

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

$$= 2.303 \times 2 \times 2 \times 298 \times \log \frac{50}{15}$$

$$= -1436 \text{ calories.}$$

उदा.10 25°C ताप पर 1 मोल द्रव बेन्जीन के दहन के लिये स्थिर दाब पर अभिक्रिया की ऊष्मा निम्न प्रकार दी जाती है $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + 7 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\Delta H = -780980 \text{ cal}$.

स्थिर आयतन पर अभिक्रिया की ऊष्मा क्या होगी

हल. हम जानते हैं,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

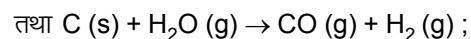
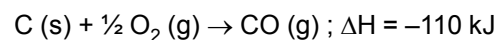
$$\text{यहां, } \Delta n_g = 6 - 7.5 = -1.5$$

$$\text{इस प्रकार, } \Delta E = \Delta H - n_g RT$$

$$= -780980 - (-1.5) \times 2 \times 298$$

$$= -78090 \text{ calories.}$$

उदा.11 निम्न अभिक्रिया से ΔH के मानों से,



$$\Delta H = 132 \text{ kJ.}$$

1273 K पर लाल तप्त कोक पर ऑक्सीजन तथा भाप के मिश्रण को प्रवाहित करने पर मिश्रण का मोल संगठन ज्ञात कीजिए, अभिक्रिया का ताप स्थिर रखा जाता है।

हल. प्रश्न में हम देखते हैं कि प्रथम अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है तथा द्वितीय ऊष्माशोषी। इस प्रकार, यदि ऑक्सीजन तथा भाप (H_2O) का मिश्रण कौक पर से प्रवाहित किया जाये तथा उस समय ताप में कोई परिवर्तन न हो तो दोनों अभिक्रियाओं का ΔH संगठन आंकिक रूप से बराबर होना चाहिए। प्रथम अभिक्रिया में $\frac{1}{2}$ मोल O_2 खपत होकर 110 kJ ऊर्जा मुक्त करते हैं जबकि द्वितीय अभिक्रिया में 1 मोल भाप (H_2O) के लिए 132 kJ ऊर्जा अवशोषित की जाती है।

\therefore 132 kJ मुक्त करने के लिये आवश्यक O_2 के मोल

$$= \frac{0.5}{110} \times 132 = 0.6$$

उदा.12 समान मोलरता के 200 ml KOH तथा 200 ml HNO₃ को साथ मिश्रित किया जाता है तो 3.426 kJ ऊष्मा मुक्त होती है। प्रत्येक विलयन की मोलरता की गणना करो -

हल. माना KOH तथा HNO₃ विलयनों की मोलरता = x है।

∴ x मोल KOH विलयन के 200 ml

$$= \frac{200}{1000} \times x \text{ मोल OH}^- \text{ आयन}$$

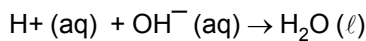
$$= 0.2 \times x \text{ मोल OH}^- \text{ आयन}$$

इसी प्रकार,

x मोल HNO₃ विलयन के 200 ml

$$= \frac{200}{1000} \times x \text{ मोल H}^+ \text{ आयन}$$

$$= 0.2 \times x \text{ मोल H}^+ \text{ आयन}$$



$$0.2 \quad 0.2 \times \quad 0.2 \times$$

1 मोल H₂O के निर्माण के दौरान मुक्त ऊष्मा

$$= 57.1 \text{ kJ}$$

∴ 0.2 x मोल के निर्माण के दौरान मुक्त ऊष्मा

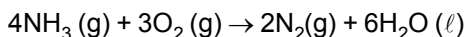
$$= 57.1 \times 0.2 \times x \text{ kJ}$$

मुक्त ऊष्मा है = 3.426 kJ

∴ 57.1 × 0.2 × x = 3.426 kJ

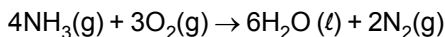
$$\text{या } x = \frac{3.426}{57.1 \times 0.2} = 0.3 \text{ मोल}$$

उदा.13 298 K पर निम्न अभिक्रिया के लिए ऊष्मा परिवर्तन की गणना करो



298 K पर NH₃(g) तथा H₂O(ℓ) की निर्माण की ऊष्माएँ क्रमशः -46.0 तथा -286.0 KJ mol⁻¹ है।

हल. निम्न अभिक्रिया के लिए



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{उत्पाद}) - \Delta H^\circ_f (\text{क्रियाकारक})$$

$$= \{6\Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O} (\ell)] + \Delta H^\circ_f [\text{N}_2 (\text{g})]\}$$

$$- \{4\Delta H [\text{NH}_3 (\text{g})] + 3\Delta H_f [\text{O}_2 (\text{g})]\}$$

$$\Delta H^\circ_f [\text{H}_2\text{O} (\ell)] = -286.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f [\text{NH}_2 (\text{g})] = 0 \text{ तथा } \Delta H^\circ_f [\text{N}_2 (\text{g})]$$

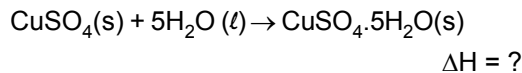
$$= 0 \text{ (by convention)}$$

$$\Delta H^\circ = \{6(-286) + 2(0)\} - \{4(-46.0) + 3(0)\}$$

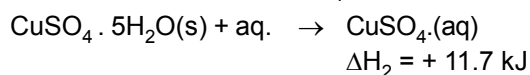
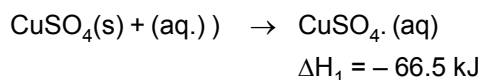
$$= -1716 + 184 = -1532 \text{ kJ}$$

उदा.14 निर्जलीय CuSO₄ तथा जलयोजित CuSO₄·5H₂O की घुलन ऊष्मा क्रमशः -66.5 तथा 11.7 kJ mol⁻¹ है। CuSO₄ से CuSO₄·5H₂O की जलयोजन की ऊष्मा की गणना करो-

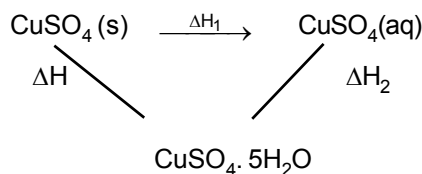
हल. आवश्यक समीकरण है :



दिया है



जलयोजन का प्रक्रम निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है



हेस के नियम के अनुसार

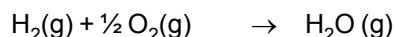
$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -66.5 - 11.7 = -78.2 \text{ KJ}$$

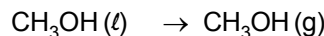
उदा.15 निम्न अभिक्रियाओं के प्रतिमोल एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS) की गणना करो -

(a) 298 K पर ईंधन सेल में हाइड्रोजन का दहन



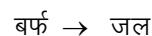
$$\Delta H = -241.6 \text{ kJ}, \Delta G = -228.4 \text{ kJ}$$

(b) मेथेनॉल का इसके सामान्य क्वथनांक पर वाष्पन



$$\Delta H_{\text{vap}} = 23.9 \text{ kJ}, \text{क्वथनांक} = 338 \text{ K}$$

(c) बर्फ का इसके सामान्य गलनांक पर संगलन



$$\Delta H_{\text{संगलन}} = 6.025 \text{ kJ}, \text{गलनांक} = 0^\circ\text{C}$$

हल. (a) अभिक्रिया के अनुसार

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ or } \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

दिया है $\Delta G = -228.4 \text{ kJ}$, $\Delta H = -241.6 \text{ kJ}$

तथा $T = 298 \text{ K}$

मानों को घटाने से, हमें प्राप्त होता है

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{(-241.6\text{kJ}) - (-228.4\text{kJ})}{298\text{K}} \\ &= -0.0443 \text{ kJ K}^{-1} \text{ या } = -44.3 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

(b) वाष्पन पदार्थ की द्रव तथा वाष्प अवस्था के बीच की साम्यावस्था प्रदर्शित करती है।

इस अवस्था में $\Delta G = 0$ अतः

$$\Delta H = T\Delta S \text{ या } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

यहाँ $\Delta H = 23.9 \text{ kJ}$, $T = 338 \text{ K}$

$$\therefore \Delta S = \frac{23.9\text{kJ}}{338\text{K}} = 0.070 \text{ kJ K}^{-1} = 70 \text{ JK}^{-1}$$

(c) संगलन (Fusion) बर्फ तथा जल के मध्य की साम्य अवस्था प्रदर्शित करता है इस अवस्था पर, $\Delta G = 0$ अतः

$$\Delta H = T\Delta S \text{ या } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

यहाँ $\Delta H = 6.025 \text{ kJ}$ तथा $T = 273 \text{ K}$

$$\Delta S = \frac{6.025\text{kJ}}{273\text{K}} = 0.0220 \text{ kJ K}^{-1} = 22 \text{ JK}^{-1}$$