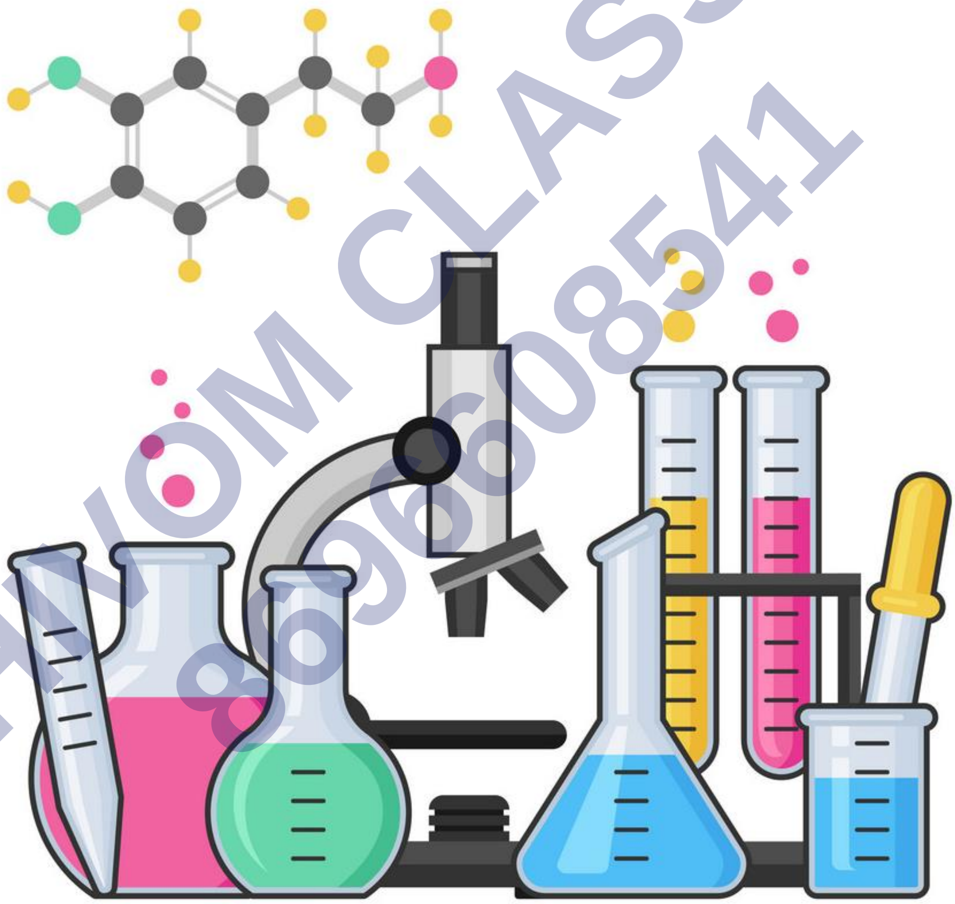
रसायन विज्ञान

अध्याय-6: ऊष्मागतिकी



SHIVOM CLASSES 8696608541

निकाय एवं परिवेश

निकाय अथवा तंत्र ब्रह्माण्ड का वह भाग जिसका चयन ऊष्मागतिकीय अध्ययन के लिए किया जाता है, उसे निकाय या तंत्र कहते हैं।

निकाय, ब्रह्माण्ड के शेष भाग से वास्तविक या काल्पनिक सीमाओं द्वारा पृथक् होता है। ऊष्मागतिकीय अध्ययन के प्रेक्षण निकाय पर ही किए जाते हैं।

परिवेश :- निकाय के अतिरिक्त ब्रह्माण्ड का शेष भाग परिवेश कहलाता है।

सामान्यतः समष्टि का वह क्षेत्र जो निकाय के आस - पास होता है उसे परिवेश के अन्तर्गत लिया जाता है, निकाय तथा परिवेश दोनों को मिलाकर ब्रह्माण्ड कहा जाता है।

निकाय + परिवेश = ब्रह्माण्ड निकाय में होने वाले परिवर्तनों से निकाय के अतिरिक्त सम्पूर्ण ब्रह्माण्ड प्रभावित नहीं होता है।

इसीलिए प्रायोगिक कार्यों के लिए ब्रह्माण्ड का वही भाग परिवेश के रूप में लिया जाता है
जो निकाय से क्रिया करता है।

उदाहरण- एक बीकर में उपस्थित दो पदार्थ A तथा B के मध्य अभिक्रिया का ऊष्मागतिकीय अध्ययन करना है तो अभिक्रिया मिश्रण तंत्र होगा तथा ब्रह्माण्ड का शेष भाग (बीकर सहित) परिवेश होगा।

संघटन के आधार पर निकाय

- समगी निकाय तथा
- विषमांगी निकाय।

1. **समांगी निकाय :-** जब किसी निकाय में उपस्थित सभी पदार्थ समान प्रावस्था में होते हैं। अर्थात् निकाय के प्रत्येक भाग का रासायनिक संघटन समान होता है तो इसे समांगी निकाय कहते हैं।

   उदाहरण, शुद्ध ठोस, शुद्ध द्रव-घुलनशील द्रवों का मिश्रण, शुद्ध गैस या गैसों के मिश्रण।

2. **विषमांगी निकाय :-** जब किसी निकाय में दो या दो से अधिक प्रावस्थाएँ उपस्थित होती हैं तो इसे विषमांगी निकाय कहते हैं।

   उदाहरण, अघुलनशील द्रवों का मिश्रण, किसी पदार्थ के कोलाइडी विलयन।, जो निकाय से क्रिया करता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

निकाय के प्रकार :- द्रव्य तथा ऊर्जा के संरचण के आधार पर निकाय तीन प्रकार के होते हैं

- खुला निकाय
- बन्द निकाय
- विलगित निकाय

1. **खुला निकाय :-** ऐसा निकाय जो अपने परिवेश से ऊर्जा तथा द्रव्य दोनों का विनिमय कर सके, खुला निकाय कहलाता है।

   उदाहरण, एक खुले बीकर में रखा गर्म जल

2. **बन्द निकाय :-** वह निकाय जो अपने परिवेश से ऊर्जा का विनिमय तो कर सकता है लेकिन द्रव्य का नहीं, उसे बन्द निकाय कहते हैं।

   उदाहरण, एक बंद पात्र में रखा गर्म जल (जलवाष्प तंत्र)

3. **विलगित निकाय :-** वह निकाय जो अपने परिवेश से ऊर्जा तथा द्रव्य दोनों का ही विनिमय नहीं करता है, उसे विलगित निकाय कहते हैं।

   उदाहरण, थर्मस फ्लास्क में रखा गर्म जल (जलवाष्प निकाय)

निकाय के गुण

ऊष्मागतिकी द्रव्य के परिमाणात्मक व्यवहार से सम्बन्धित है। अतः ऐसे गुण जो तंत्र के परिमाण से उत्पन्न होते हैं, उनको तन्त्र के स्थूल गुण कहते हैं।

उदाहरण : दाब, आयतन, तापमान, पृष्ठ तनाव, श्यानता, घनत्व आदि। स्थूल गुणों को निम्न दो प्रकारों में विभाजित किया जा सकता है।

1. **सघन गुण :-** ये ऐसे गुण हैं , जिनका मान निकाय तंत्र में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है।

   उदाहरण :- दाब, ताप, घनत्व, विशिष्ट ऊष्मा, पृष्ठ तनाव, अपवर्तनांक, श्यानता, गलनांक, क्वथनांक, आयतन प्रतिमोल, सान्द्रता आदि।

2. **विस्तृत गुण :-** वे गुण जो निकाय तंत्र में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते हैं, विस्तृत गुण कहलाते हैं।

   उदाहरण :- कुल द्रव्यमान, आयतन, आन्तरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी आदि। ये योगशील प्रकृति के गुण होते हैं।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

यदि किसी विस्तृत गुण को प्रतिमोल या प्रतिग्राम में दर्शाते हैं तो यह सघन गुण में परिवर्तित हो जाता है। जैसे द्रव्यमान तथा आय विस्तृत गुण हैं।

निकाय तंत्र की अवस्था तथा अवस्था परिवर्तन

वे स्थूल गुण जो निकाय तंत्र की स्थिति को निर्धारित करते हैं , उन्हें अवस्था परिवर्ती या अवस्था फलन या ऊष्मागतिक पैरामीटर कहते हैं।

अवस्था गुणों में परिवर्तन निकाय तंत्र की प्रारम्भिक तथा अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है। यह उस विधि से स्वतंत्र रहता है जिनके द्वारा यह परिवर्तन किया जाता है।

दूसरे शब्दों में कह सकते हैं कि, अवस्था गुण प्रक्रम के पदों पर निर्भर नहीं करते हैं।

उदाहरण : दाब, आयतन, ताप, एन्थैल्पी, एण्ट्रॉपी, मुक्त ऊर्जा।

ऊष्मागतिक साम्य

जब किसी निकाय के स्थूल गुण जैसे दाब , ताप इत्यादि में समय के साथ कोई परिवर्तन नहीं होता तो वह तंत्र ऊष्मागतिक साम्य में होता है।

ऊष्मागतिक साम्य में तीन प्रकार के साम्य निहित होते हैं

- रासायनिक साम्य
- यांत्रिक साम्य
- तापीय साम्य

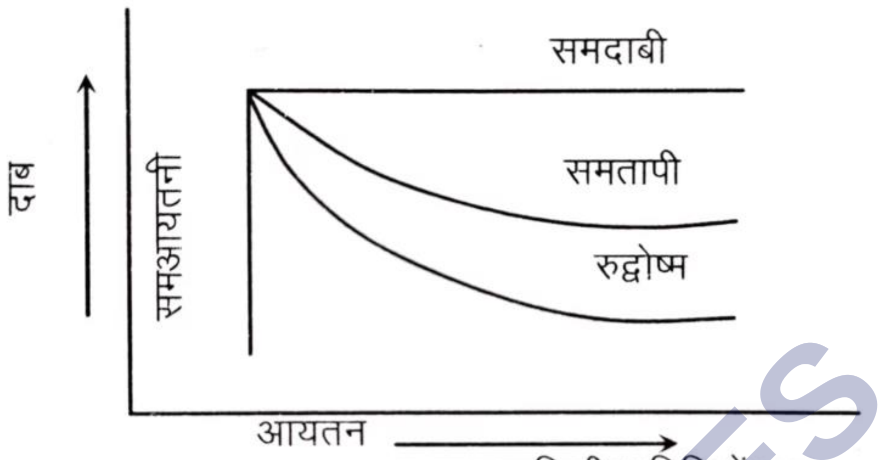
1. **रासायनिक साम्य :-** वह साम्य जिसमें समय के साथ विभिन्न प्रावस्थाओं का संघटन अपरिवर्तित रहता है अर्थात् पदार्थों की सान्द्रताओं में कोई परिवर्तन नहीं होता, उसे रासायनिक साम्य कहते हैं।
2. **यांत्रिक साम्य :-** वह साम्य जिसमें तंत्र का एक भाग, दूसरे भाग पर कोई यांत्रिक कार्य नहीं करता है उसे यांत्रिक साम्य कहते हैं। यांत्रिक साम्य में पूरे निकाय में दाब समान रहता है।
3. **तापीय साम्य :-** वह तंत्र जिसके सभी भागों का ताप समान होता है तो वह तंत्र तापीय साम्य में होता है। तापीय साम्य में तंत्र के एक भाग से दूसरे भाग में ऊष्मा का प्रवाह नहीं होता है।

ऊष्मागतिक प्रक्रम

वह प्रक्रिया जिसके द्वारा किसी निकाय की अवस्था में होता है उसे ऊष्मागतिक प्रक्रम कहते हैं।

निकाय की अवस्था में परिवर्तन निम्नलिखित प्रक्रमों द्वारा किया जा सकता है

SHIVOM CLASSES 8696608541
SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



चार आधारभूत ऊष्मागतिकीय विधियों का
ग्राफिकल प्रस्तुतीकरण

1. **समतापीय प्रक्रम :-** इस प्रक्रम को समतापी इसलिये कहते हैं , क्योंकि इसमें ताप स्थिर रहता है अर्थात् प्रचालन स्थिर ताप पर किया गया है।

   समतापी प्रक्रम के लिये $dT = 0$, अतः $AE = 0$

2. **रुद्धोष्म प्रक्रम :-** यदि प्रक्रम ऐसी परिस्थितियों में होता है कि तंत्र तथा उसके वातावरण में ऊष्मा का कोई विनिमय नहीं हो पाता है, तो वह रूद्धोष्म प्रक्रम कहलाता है।

   निकाय ऊष्मीय विलगित होता है अर्थात् $dQ = 0$, यह निकाय को रोधी पात्र में रखकर किया जा सकता है, अर्थात् थर्मस फ्लास्क में।

3. **समदाबीय प्रक्रम :-** वह प्रक्रम जिसमें दाब सम्पूर्ण परिवर्तन के दौरान हमेशा स्थिर रहता है , अर्थात् $dP = 0$ समदाबीय प्रक्रम कहलाता है।

4. **समआयतनिक प्रक्रम :-** वह प्रक्रम जिसमें सम्पूर्ण परिवर्तन के दौरान आयतन हमेशा स्थिर रहता है, अर्थात् $dV = 0$, समआयतनिक प्रक्रम कहलाता है।

5. **चक्रीय प्रक्रम :-** जब तंत्र अनेक प्रक्रमों से होता हुआ अपनी प्रारम्भिक अवस्था में आ जाता है तो इसे चक्रीय प्रक्रम कहते हैं , इसमें $dE = 0$ तथा $dH = 0$ होता है।

6. **उत्क्रमणीय प्रक्रम :-** उत्क्रमणीय प्रक्रम वह होता है, जिसमें विपरीत परिवर्तन इस प्रकार से होते हैं कि अग्र प्रक्रम के किसी भाग में हुए सभी परिवर्तन, प्रतीप प्रक्रम में पूर्ण रूप से विपरीत हो जाते हैं, तथा परिवेश या प्रक्रम में भाग ले रही किसी भी वस्तु में कोई परिवर्तन शेष नहीं रहता है

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

7. अनुत्क्रमणीय प्रक्रम :- जब प्रक्रम एक ही पद में प्रारम्भिक अवस्था से अन्तिम अवस्था में घटित होता है और यह स्वतः उत्क्रमित नहीं होता है, तो इसे अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहते हैं अनुत्क्रमणीय प्रक्रम में एण्ट्रॉपी की मात्रा बढ़ती है। अनुत्क्रमणीय प्रक्रम , स्वतः प्रकृति का होता है। सभी प्राकृतिक प्रक्रम अनुत्क्रमणीय प्रकृति के होते हैं।

आन्तरिक ऊर्जा

प्रत्येक निकाय में ऊर्जा की एक निश्चित मात्रा होती है जो कि निकाय में उपस्थित पदार्थ की प्रकृति, ताप तथा दाब इत्यादि पर निर्भर करती है।

आन्तरिक ऊर्जा (U): “प्रत्येक तंत्र के अन्दर ऊर्जा की कुछ निश्चित मात्रा होती है, जिसे आंतरिक ऊर्जा कहते हैं।

$U = U_{\text{संक्रमण}} + U_{\text{घूर्णन}} + U_{\text{कम्पन}} + U_{\text{बंधन}} + U_{\text{इलेक्ट्रॉनिक}} + \ldots\ldots$

किसी निकाय में उपस्थित पदार्थ के कणों (परमाणु, अणु या आयन) की स्थानान्तरण, घूर्णन, कम्पन गतिज ऊर्जा तथा उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों एवं नाभिकों की ऊर्जा को सम्मिलित रूप से निकाय की आन्तरिक ऊर्जा कहते हैं। अथवा किसी निकाय की रासायनिक वैद्युत तथा यांत्रिक ऊर्जा के योग को आन्तरिक ऊर्जा कहते हैं।

U की इकाई – अर्ग (CGS में) , या जूल (SI में) होती है। **1 जूल = 10^7 अर्ग**

आन्तरिक ऊर्जा को U द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। पदार्थ की प्रकृति, ताप तथा दाब जिन पर निकाय की ऊर्जा निर्भर करती है , निकाय की अवस्था निर्धारित करते हैं।

अतः आन्तरिक ऊर्जा निकाय की अवस्था पर निर्भर करती है न कि अवस्था परिवर्तन के पथ पर।

अतः आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है।

अवस्था फलन :- किसी निकाय के वे मूलभूत गुण (ऊष्मागतिक गुण) जो निकाय (तंत्र) की अवस्था को निर्धारित करते हैं, उन्हें अवस्था फलन कहते हैं

आन्तरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान ज्ञात करना संभव नहीं है क्योंकि यह अनेक अनिर्धारित कारकों पर निर्भर करती है लेकिन ऊष्मागतिकी में आन्तरिक ऊर्जा के निरपेक्ष मान (परम मान) की आवश्यकता नहीं होती है केवल अवस्था परिवर्तन के कारण होने वाला आन्तरिक ऊर्जा परिवर्तन ही महत्त्वपूर्ण होता है, जिसे आसानी से ज्ञात किया जा सकता है।

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

यदि प्रारम्भिक अवस्था (A) तथा अन्तिम अवस्था (B) में किसी निकाय की आन्तरिक ऊर्जा क्रमश : U_A तथा U_B है तो आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ($\triangle U$) = $U_B - U_A$

आन्तरिक ऊर्जा के मुख्य लक्षण

1. आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है अर्थात् यह केवल निकाय की प्रारम्भिक तथा अन्तिम अवस्था पर निर्भर करती है न कि उस पथ पर जिसके द्वारा परिवर्तन हुआ है।
2. आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ($\triangle U$) एक बीजगणितीय राशि है अतः इसका मान धनात्मक ($+\triangle U$) या ऋणात्मक ($-\triangle U$) हो सकता है।
3. निकाय द्वारा ऊर्जा अवशोषित करने पर इसे ($+\triangle U$) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा इस स्थिति में निकाय की ऊर्जा में वृद्धि होती है।
4. लेकिन निकाय द्वारा ऊर्जा उत्सर्जित करने पर इसे ($-\triangle U$) द्वारा प्रदर्शित करते हैं तथा इस स्थिति में निकाय की ऊर्जा में कमी होती है।
5. आन्तरिक ऊर्जा , निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करती है , अतः यह एक मात्रात्मक गुण (विस्तीर्ण गुण) है।
6. किसी चक्रीय प्रक्रम में आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन शून्य होता है। अतः $\triangle U = 0$
7. आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा केवल ताप का फलन है।
8. तंत्र की आंतरिक ऊर्जा पदार्थ की मात्रा उसकी रासायनिक प्रकृति, ताप , दाब तथा आयतन पर निर्भर करती है।

कार्य

जब किसी निकाय की अवस्था में परिवर्तन किया जाता है तो निकाय की ऊर्जा भी परिवर्तित होती है। इस ऊर्जा परिवर्तन को कार्य द्वारा व्यक्त किया जाता है।

जब निकाय द्वारा परिवेश पर कार्य किया जाता है तो निकाय की आन्तरिक ऊर्जा कम हो जाती है। इसके विपरीत यदि परिवेश द्वारा निकाय पर कार्य किया जाता है तो निकाय की आन्तरिक ऊर्जा बढ़ जाती है।

यदि उपरोक्त परिवर्तनों में ऊष्मा का स्थानान्तरण नहीं होता है। अर्थात् ये रुद्धोष्म प्रक्रम है तो निकाय पर किया गया कार्य, निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करता है। अर्थात् $\triangle U = W_{ad}$

कार्य हमेशा किसी बाह्य बल के विरुद्ध होता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

कार्य निम्नलिखित प्रकार के होते हैं मुख्यतः

- **यांत्रिक कार्य :-** किसी यांत्रिक बल के विरुद्ध किया गया कार्य यांत्रिक ऊर्जा कहलाता है।
- **विद्युत कार्य :-** विद्युत बल के विरुद्ध किया गया कार्य विद्युत कार्य कहलाता है।
- **गुरुत्वीय कार्य :-** जब गुरुत्वीय बल के विरुद्ध कार्य किया जाता है तो इसे गुरुत्वीय बल कहा जाता है।

SI मात्रक में कार्य को जूल में तथा CGS मात्रक में इसको अर्ग में व्यक्त किया जाता है।

ऊष्मा

ऊष्मा, ऊर्जा का ही एक रूप है तथा वह ऊर्जा विनिमय जो ताप में अन्तर के कारण होता है उसे ऊष्मा कहते हैं तथा इसे q द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

1. ऊष्मा का प्रवाह तब ही होता है जब निकाय की अवस्था में परिवर्तन हो।
2. ऊष्मा परिवर्तन के प्रभाव को ताप के रूप में देखा जा सकता है।
3. ऊष्मा का प्रवाह हमेशा उच्च ताप से निम्न ताप की ओर होता है।
4. के समान ऊष्मा भी एक बीजगणितीय राशि है अतः इसका मान भी धनात्मक या ऋणात्मक हो सकता है।
5. जब निकाय परिवेश से ऊष्मा ग्रहण करता है तो इसे + q से तथा जब निकाय परिवेश को ऊष्मा प्रदान करता है, तो इसे -q से दर्शाया जाता है।
6. ऊष्मा का मान निकाय के अवस्था परिवर्तन के पथ पर निर्भर करता है अतः ऊष्मा अवस्था फलन नहीं है।
7. ऊष्मा का SI मात्रक जूल (J), तथा CGs मात्रक कैलोरी Cal.) होता है। 1 Cal = 4.2 J

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम

यह ऊर्जा संरक्षण का नियम है तथा यह नियम रॉबर्टमेयर व हेल्महोल्ट्ज द्वारा दिया गया था। इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है, और न ही इसे नष्ट किया जा सकता है।

यद्यपि एक प्रकार की ऊर्जा को दूसरी प्रकार की ऊर्जा में परिवर्तित किया जा सकता है। इस नियम का कोई अपवाद नहीं है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अन्य कथन निम्नलिखित है

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

- ब्रह्माण्ड की कुल ऊर्जा निश्चित होती है अर्थात् किसी निकाय तथा उसके परिवेश की कुल ऊर्जा स्थिर रहती है।
- किसी प्रक्रम में यदि ऊर्जा के किसी रूप की निश्चित मात्रा लुप्त होती है तो उसके तुल्य मात्रा में ऊर्जा दूसरे रूप में उत्पन्न हो जाती है।
- एक विलगित निकाय की ऊर्जा स्थिर होती है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप

किसी निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि दो प्रकार से की जा सकती है – निकाय को ऊष्मा देकर तथा निकाय पर कार्य करके।

माना कि किसी गैसीय निकाय की प्रारम्भिक अवस्था में उसकी आन्तरिक ऊर्जा U1 है, यह निकाय ऊष्मा की कुछ मात्रा (q) अवशोषित करता है तथा इस पर कार्य (w) किया जाता है। इसकी आन्तरिक ऊर्जा U_2 हो जाती है। अतः निकाय की ऊर्जा में वृद्धि

$\triangle U = U_2 - U_1$

तथा $\triangle U = q + w$ यह समीकरण ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप है। यहाँ q तथा w अवस्था फलन नहीं है लेकिन $\triangle U$ एक अवस्था फलन है।

1. जब निकाय द्वारा प्रसार कार्य किया जाता है तो

   $W = -P\triangle V$

   अतः $\triangle U = q - p\triangle V$

   या $q = \triangle U - p\triangle V$

2. जब निकाय पर कार्य किया जाता है अर्थात् संपीडन कार्य होता है , तो

   $W = P\triangle V$

   अतः $AU = q + P\triangle V$

   $q = AU - P\triangle V$

3. एक विलगित निकाय में यदि ऊष्मा या कार्य के रूप में ऊर्जा परिवर्तन न हो तब w = 0 तथा q = 0 अत : $\triangle U = 0$

4. समआयतनीय प्रक्रम के लिए $\triangle V = 0$ अतः $q = \triangle U$ या $q_v = \triangle U$ अर्थात् स्थिर आयतन पर निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा से केवल निकाय की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

NCERT SOLUTIONS

अभ्यास (पृष्ठ संख्या 156-157)

प्रश्न 1 सही उत्तर चुनिए-

ऊष्मागतिकी अवस्था फलन एक राशि है-

a. जो ऊष्मा-परिवर्तन के लिए प्रयुक्त होती है।
b. जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।
c. जो दाब-आयतन कार्य की गणना करने में प्रयुक्त होती है।
d. जिसका मान केवल ताप पर निर्भर करता है।

उत्तर-

b. जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।

प्रश्न 2 सही उत्तर चुनिए-

एक प्रक्रम के रुद्रोष्म परिस्थितियों में होने के लिए-

a. $\triangle T=0$
b. $\triangle p=0$
c. $q=0$
d. $w=0$

उत्तर-

c. $q=0$

प्रश्न 3 सही उत्तर चुनिए-

सभी तत्वों की एन्थैल्पी उनकी सन्दर्भ-अवस्था में होती है-

a. इकाई

SHIVOM CLASSES 8696608541

b. शून्य

c. <0

d. सभी तत्त्वों के लिए भिन्न होती है।

उत्तर-

b. शून्य

प्रश्न 4 सही उत्तर चुनिए-

मेथेन के दहन के लिए $\Delta U^{\ominus}$ का मान -XkJ-mol-1 है। इसके लिए $\Delta H^{\ominus}$ का मान होगा-

a. $= \Delta U^0$

b. $> \Delta U^0$

c. $< \Delta U^0$

d. = 0

उत्तर-

c. $< \Delta U^0$

स्पष्टीकरण:

मेथेन के दहन के लिए सन्तुलित समीकरण होगी-

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta n_g = (n_p - n_r)_g$$

$$= 1 - 3 = -2$$

$$\text{अतः } \Delta H^{\ominus} = \Delta n_g RT = -x - 2RT$$

अतः $\Delta H^{\ominus} < \Delta U^{\ominus}$, अतः विकल्प (iii) $< \Delta U^{\ominus}$ सही उत्तर है।

प्रश्न 5 सही उत्तर चुनिए-

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

SHIVOM CLASSES 8696608541

मेथेन, ग्रेफाइट एवं डाइहाइड्रोजन के लिए 298K पर दहन एन्थैल्पी के मान क्रमशः -890.3kJ-mol^{-1},-393.5kJ-mol^{-1} एवं -285.8kJ-mol^{-1} हैं। CH_4(g) की विरचन एन्थैल्पी क्या होगी?

a. -74.8 kJ mol^{-1}
b. -52.27 kJ mol^{-1}
c. +74.8 kJ mol^{-1}
d. +52.26 kJ mol^{-1}

उत्तर-

a. -74.8 kJ mol^{-1}

स्पष्टीकरण

दिया है,

$$CH_4(g) + 2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l); \Delta H = -890KJmol^{-1}$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g); \Delta H = -393.5KJmol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l); \Delta H = -285.8KJmol^{-1}$$

उद्देश्य- $C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g); \Delta H = ?$

समीकरण (ii) + 2 × समी. (iii) - समी. (i) वांछित समीकरण देते है।

$$\Delta H = -393.5 + 2(-285.8) - (-890.3)KJmol^{-1}$$

$$= -74.8KJmol^{-1}$$

अतः विकल्प (a) सही उत्तर है।

प्रश्न 6 सही उत्तर चुनिए-

एक अभिक्रिया A + B → C + D + q के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक पाया गया। यह अभिक्रिया सम्भव होगी-

a. उच्च ताप पर

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

b. केवल निम्न ताप पर

c. किसी भी ताप पर नहीं

d. किसी भी ताप पर

उत्तर-

d. किसी भी ताप पर

स्पष्टीकरण

यहाँ $\triangle H = -ve$ तथा $\triangle S = +ve$.$\triangle G = \triangle H - T\triangle S$; अभिक्रिया के स्वतः प्रवर्तित होने के लिए $\triangle G = -ve$ होनी चाहिए जोकि किसी भी ताप पर हो सकती है अर्थात् विकल्प (d) सही है।

प्रश्न 7 एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आन्तरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

उत्तर- दिया है, $q = +701J, w = -394J, \triangle U = ?$

उष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार,

$$\triangle U = q + w = +701J + (-394J) = 307J$$

अर्थात् निकाय की आतंरिक ऊर्जा 307 J बढ़ती है।

प्रश्न 8 एक बम कैलोरीमीटर में $NH_2CN(s)$ की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं $\triangle U$ का मान-742.7kJ-mol^{-1} पाया गया (298K पर)। इस अभिक्रिया के लिए 298K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए-

उत्तर- दिए गए समीकरण के लिए,

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$\triangle n = (1+1) - \left(\frac{3}{2}\right) = +\frac{1}{2}\text{mol}$$

$$\triangle H = \triangle U + \triangle nRT$$

$$\triangle H = -742.7 + \left(\frac{1}{2} \times 8314 \times 10^{-3} \times 298\right)$$

$$(\because R = 8.314 \times 10^{-3} KJmol^{-1}K^{-1})$$

$$= -741.5KJmol^{-1}$$

प्रश्न 9 60.0g ऐलुमिनियम का ताप 35ºC से 55ºC करने के लिए कितने kJ ऊष्मा की आवश्यकता होगी? Al की मोलर ऊष्माधारिता 24 $Jmol^{-1}K^{-1}$ हैI

उत्तर- पदार्थ के n मोलो के लिए,

$$q = n \times C_m \times \triangle t$$

इस परिस्थिति में, $n = \frac{60.0}{27} = 2.22mol$

$$C_m = 24Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$= 24 \times 10^{-3}KJmol^{-1}K^{-1}$$

$$\triangle T = (273+55) - (273+35) = 20K$$

तथा $q = 2.22 \times 24 \times 10^{-3} \times 20$

$$= 1.07KJ$$

प्रश्न 10 10.0ºC पर 1 मोल जल की बर्फ-10ºC पर जमाने पर एन्थैल्पी-परिवर्तन की गणना कीजिए।

$\triangle_{fus}H = 6.03KJmol^{-1} 0^\circ C$ पर,

$C_p[H_2O(l)] = 75.3Jmol^{-1} K^{-1}$

$C_p[H_2O(s)] = 36.8 \ Jmol^{-1}K^{-1}$

उत्तर- △Htotal= (10ºC पर 1 मोल जल → 0ºC पर 1 मोल जल)

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

+(0ºC पर 1 मोल जल → 0ºC पर 1 मोल बर्फ)

+(0ºC पर 1 मोल बर्फ → -10ºC पर 1 मोल बर्फ)

$= C_p[H_2O(l)] \times \triangle T + \triangle H_{freezing} + C_p[H_2O(s)] \times \triangle T$

= $(75.3J\ mol^{-1}k^{-1})(-10k) + (-6.03KJmol^{-1}) + (36.8J\ mol^{-1}K^{-1})(-10K)$

= $-753J\ mol^{-1}\ -6.03kJ\ mol^{-1}\ -398J\ mol^{-1}$

= $-0.753kJ\ mol^{-1}\ -6.03\ kJ\ mol^{-1}\ -0.368\ kJmol^{-1}$

= $-7.151kJ\ mol^{-1}$

प्रश्न 11 CO_2 की दहन एन्थैल्पी –393.5kJ-mol^{-1} है। कार्बन एवं ऑक्सीजन से 35.2g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिए।

उत्तर- सम्बंधित समीकरण निम्न्वत् है

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_2(g)\ \Delta H = -393.5kJ\ mol^{-1}$$

$$1mol = 44g$$

उत्सर्जित ऊष्मा जब 44g CO_2 निर्मित होती है = 393.5kJ

$$\therefore 35.3gCO_2 \text{ निर्मित होने पर निर्मुक्त ऊष्मा} = \frac{393.5}{44} \times 35.2kJ$$

= 314.8kJ

प्रश्न 12 CO(g), CO_2(g), N_2O(g) एवं N_2O_4(g) की विरचन एन्थैल्पी क्रमशः-110, -393, 81 एवं 9.7kJ mol^{-1} हैं। अभिक्रिया $N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$ के लिए $\triangle_rH$ का मान ज्ञात कीजिए।

उत्तर-

$$\Delta_rH = \sum \Delta_fH_{(\text{उत्पाद})} - \sum \Delta_fH_{\text{अभिकारक}}$$

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$= \{\Delta_f H([N_2O(g)] + 3\Delta_f H[CO_2(g)]\}$$
$$- \{\Delta_f H[N_2O_4(g]) + 3 \times \Delta_f H[CO(g)]\}$$
$$= \{81 + [3 \times (-393)]\} - \{9.7 + 3 \times (-110)\}$$
$$= \{-1098 - (-320.3)\}$$
$$= -777.7\text{kJ}$$

प्रश्न 13

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g); \Delta_r H^\ominus = -92.4\text{kJ mol}^{-1}$$

गैस की मानक विरचन एन्थैल्पी क्या है?

उत्तर-

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \longrightarrow NH_{3(g)}$$
$$\Delta_f H^\ominus[NH_3(g)] = \frac{1}{2}\Delta_r H^\ominus = \frac{1}{2} \times (-92.4)$$
$$= -46.2\text{kJmol}^{-1}$$

प्रश्न 14 निम्नलिखित आँकड़ों से $CH_3OH(l)$ की मानक-विरचन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए-

$$CH_3OH(I) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(I); \Delta_r H^\ominus$$
$$= -726\text{kJ mol}^{-1}$$

C (ग्रैफ़ाइट) $+O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}; \Delta_c H^\ominus = -393\text{kJ mol}^{-1}$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O(I); \Delta_f H^\ominus = -286\text{kJ mol}^{-1}$$

उत्तर- दिए गए आँकड़ो के अनुसार,

$$\Delta_f H^\ominus[(CO_2)(g)] = -393\text{kJmol}^{-1}$$
$$\Delta_r H^\ominus = \sum \Delta_f H^\ominus_{(\text{उत्पाद})} - \sum \Delta_f H^\ominus_{(\text{अभिकारक})}$$

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$= \triangle_r H^\ominus = \{\triangle_f H^\ominus[CO_2(g)] + 2 \times \triangle_f H^\ominus[H_2O(l)]\}$$
$$- \{\triangle_f H^\ominus[CH_3OH(l)] + \tfrac{3}{2} \times \triangle_f H^\ominus[O_2(g)]\}$$

$$= -726 = \{-393 + 2 \times (-286)\}$$
$$- \left\{\triangle_f H^\ominus[CH_3OH(l)] + \tfrac{3}{2} \times 0\right\}$$

$$= -726 = (-965) - \triangle_f H^\ominus[CH_3OH(l)]$$

$$= \triangle_f H^\ominus[CH_3OH(l)] = -726 - 965$$

$$= -239 kJ mol^{-1}$$

प्रश्न 15 $CCl_3(g) \rightarrow C(g) + 4Cl(g)$ अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-परिवर्तन ज़ात कीजिए एवं CCl_3 में C - Cl की आबन्ध एन्थैल्पी की गणना कीजिए-

$$\triangle_{vap} H^\ominus(CCl_4) = 30.5 kJ\ mol^{-1}.$$

$$\triangle_f H^\ominus(CCl_4) = -135.5 kJ\ mol^{-1}.$$

$\triangle_a H^\ominus(C) = -715.0 kJ\ mol^{-1}$, यहाँ $\triangle_a H^0$ कणन एन्थैल्पी है।

$$\triangle_a H^\ominus(Cl_2) = 242 kJ\ mol^{-1}$$

उत्तर- दिए गए आँकड़ो निम्नवत् प्रस्तुत किए जा सकते है-

$$CCl_{4(l)} \longrightarrow CCl_4(g); \triangle_{vap} H^\ominus = 30.5 kJ\ mol^{-1} \quad \ldots(1)$$

$$C_{(s)} + 2Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4 l; \triangle_f H^\ominus = -135.5 kJ\ mol^{-1} \quad \ldots(2)$$

$$C(s) \longrightarrow C(g); \triangle_a H^\ominus = 715.0 kJmol^{-1} \ldots(3)$$

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g); \triangle_a H^\ominus = 242 kJmol^{-1} \quad \ldots(4)$$

वांछित समीकरण निम्न है-

$$CCl_4(g) \longrightarrow C(g) + 4Cl(g), \triangle H = ?$$

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

समी. (iii) + 2 × समी. (iv) - समी. (i) - समी. (ii) से

$$\Delta H = 715.0 + (2 \times 242) - 30.5 - (-135.5)$$

$$= 1304 kJmol^{-1}$$

CCl_4 में C-Cl की आबंध एन्थैल्पी (औसत मान) = $\frac{1304}{4}$

$$= 326 kJmol^{-1}$$

प्रश्न 16 एक विलगित निकाय के लिए △U = 0, इसके लिए △S क्या होगा?

उत्तर- यहाँ △U का मान शून्य है जिसका तात्पर्य है कि यहाँ ऊर्जा कारक की कोई भूमिका नहीं है। △U = 0 दोनों पर प्रक्रम तभी स्वत: प्रवर्तित हो सकता है जब एंट्रॉपी कारक प्रक्रम कराने में सहायक हो अर्थात् △S का मान धनात्मक (+ve) होगा।

प्रश्न 17 298K पर अभिक्रिया 2A+ B → c के लिए।

$\Delta H = 400 kJ\ mol^{-1}$ एवं $\Delta S = 0.2 kJK^{-1} mol^{-1}$

ΔH एवं ΔS को ताप-विस्तार में स्थिर मानते हुए बताइए कि किस ताप पर अभिक्रिया स्वत: होगी?

उत्तर- सर्वप्रथम इस ताप की गणना करते है, जिस पर अभिक्रिया साम्यावस्था में होगी अर्थात् △G = 0

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

$$\therefore 0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$= T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{400}{0.2}$$

$$= 2000K$$

अभिक्रिया के स्वतः प्रवर्तित होने के लिए △G ऋणात्मक होना चाहिए, अतः T, 2,000K से अधिक होना चाहिए।

प्रश्न 18 अभिक्रिया $2Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ के लिए △H एवं △SQ के चिह्न क्या होंगे?

SHIVOM CLASSES 8696608541

उत्तर- दी गयी अभिक्रिया में आबन्ध निर्माण होता है, अतः ऊर्जा निर्मुक्त होती है अर्थात् $\triangle H$ ऋणात्मक होता है। पुनः 2 मोल परमाणुओं की याद्दच्छिकता (randomness) 1 मोल अणुओं से अधिक होती है, अतः याद्दच्छिकता घटती है अर्थात् $\triangle SQ$ ऋणात्मक होगा।

प्रश्न 19 अभिक्रिया $2A(g) + B(g) \rightarrow 2D(g)$ के लिए $\triangle U^{\ominus} = -10.5kJ$ एवं $\triangle S^{\ominus} = -44.1JK^{-1}$ अभिक्रिया के लिए $\triangle G^{\ominus}$ की गणना कीजिए और बताइए कि क्या अभिक्रिया स्वत:प्रवर्तित हो सकती है?

उत्तर- दी गई अभिक्रिया के लिए,

$$\triangle n = 2 - (2 + 1) = -1$$

$$\triangle H^{\ominus} = \triangle U^{\ominus} + \triangle nRT$$

$$= -10.5 + (-1) \times 8.314 \times 10 - 3 \times 298$$

$$= -12.98kJ$$

($\because$ सभी पदार्थों के लिए मानक परिस्थिति में $R = 8.314 \times 10^{-3} kJmol^{-1}K^{-1}, T = 298K$)

अतः $\triangle G^{\ominus} = \triangle H^{\ominus} - T\triangle S^{\ominus}$

$$= -12.98 - [298 \times (-44.1 \times 10^{-3})]$$

$$= 0.162J$$

चूँकि $\triangle G^{\ominus}$ का मान धनात्मक आता है, अतः अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित नहीं होगी।

प्रश्न 20 300K पर एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। $\triangle G^{\ominus}$ का मान क्या होगा? ($R = 8.314JK^{-1}mol^{-1}$)

उत्तर-

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$\triangle G^{\ominus} = -2.303RT \log K$$

$$\therefore \triangle G^{\ominus} = -2.303 \times 8.314 \times 300 \times \log 10$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 300 \times 1$$

$$= -5744.1J$$

$$= -5.744kJ$$

प्रश्न 21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के आधार पर NO(g) तथा NO_2(g) के ऊष्मागतिकी स्थायित्व पर टिप्पणी कीजिए-

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO_{(g)}\ ;\ \triangle_r H^{\ominus} = 90kJ\ mol^{-1}$$

$$NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)\ ;\ \triangle_r H^{\ominus} = -74kJ\ mol^{-1}$$

उत्तर- NO(g) के निर्माण में ऊर्जा अवशोषित होती है, अत: NO(g) अस्थायी है। चूंकि दूसरी अभिक्रिया में ऊर्जा निर्मुक्त होती है, अत: NO_2(g) स्थायी है .अत: अस्थायी NO(g) स्थायी NO_2(g) में परिवर्तित होती है।

प्रश्न 22 जब 1.00 मोल H_2O(l) को मानक परिस्थितियों में विरचित किया जाता है, तब परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की गणना कीजिए। ($\triangle fH^{\ominus} = -286kJ\ mol^{-1}$)

उत्तर-

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l); \triangle_f H^{\ominus}$$
$$= 286kJmol^{-1}$$

समीकरण के अनुसार 1mol H_2O(l), निर्मित होता है तथा 286kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। यह ऊष्मा परिवेश द्वारा अवशोषित कर ली जाती है।

$$q_{surr} = +286kJmol^{-1}$$

अत: परिवेश में एन्ट्रापी परिवर्तन,

$$\triangle S = \frac{q_{surr}}{T} = \frac{286}{298}$$

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$= 0.9597 kJk^{-1} mol^{-1}$$

$$= 959.7 kJmol^{-1}$$

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)