ऊष्मागतिकी (Thermodynamics)

ऊष्मागतिकी :- भौतिक रसायन की वह शाखा जिसमें किसी भौतिक एवं रासायनिक परिवर्तन के फलस्वरूप ऊर्जा की मात्रा का अध्ययन किया जाता है, ऊष्मागतिकी कहलाती है।

(1) निकाय अथवा तन्त्र (System) → ब्रह्माण्ड का वह विशेष , वास्तविक या काल्पनिक भाग जिसे ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चुना जाता है System कहलाता है।

(2) परिवेश (Surrounding) → निकाय को छोड़कर, उसके चारों ओर का वह क्षेत्र जो निकाय को ऊर्जा तथा द्रव्यमान दोनों का आदान प्रदान कर सकता है, परिवेश कहलाता है।
[SYSTEM]----> परिवेश

निकाय के प्रकार (Types of System) →
निकाय उपकार के होते हैं।

(i) खुला अथवा विवृत निकाय (Open System) → वह निकाय जो अपने परिवेश से ऊर्जा तथा द्रव्यमान दोनों का आदान- प्रदान कर सकता है, खुला निकाय कहलाता है।
Ex: खुले बीकर में रखा गर्म पानी

(ii) बन्द अथवा संवृत निकाय (Close System) → वह निकाय जो अपने परिवेश से आदान-प्रदान ऊर्जा का कर सकता है परन्तु

BoardStudy

द्रव्यमान का नहीं, बन्द निकाय कहलाता है।
Ex: एक बन्द पात्र में भरा गर्म जल।

(iii) विलगित निकाय (Isolated System) → वह निकाय जो अपने परिवेश से ऊर्जा तथा द्रव्यमान दोनों में से किसी का आदान-प्रदान नहीं करता है, विलगित निकाय कहलाता है।
Ex: थरमस में भरा गर्म जल।

विस्तीर्ण तथा अविस्तीर्ण गुण → (मात्रात्मक एवं मात्रा स्वतंत्र गुण)
वे गुण जो निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते हैं, विस्तीर्ण गुण कहलाते हैं।
Ex: आयतन, द्रव्यमान, ऊष्मा धारिता, एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी आदि।
वे गुण जो निकाय में उपस्थित पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करते हैं, अविस्तीर्ण गुण कहलाते हैं।
Ex→ ताप, दाब, घनत्व, द्विध्रुव आघूर्ण, क्वथनांक,हिमांक आदि।

ऊष्मा गतिक प्रक्रम → जब कोई ऊष्मा गतिक तन्त्र एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित हो जाता है तो उस परिवर्तन को ऊष्मागतिक प्रक्रम कहते हैं।
यह निम्न प्रकार का होता है।

(i) समतापीय प्रक्रम → समतापीय प्रक्रम में निकाय का ताप स्थिर रहता है अर्थात $dT=0$.
(ii) रुद्धोष्म प्रक्रम → रुद्धोष्म प्रक्रम में ऊष्मा का आदान-प्रदान नहीं होता है अर्थात $dq=0$.

(iii) समदाबीय प्रक्रम → समदाबीय प्रक्रम में निकाय का दाब स्थिर रहता है अर्थात dp=0.

(iv) सम आयतनिक प्रक्रम → सम आयतनिक प्रक्रम में आयतन नहीं बदलता है अर्थात dv=0.

अवस्था फलन → निकाय का वह गुण जिसका मान केवल निकाय की वर्तमान अवस्था पर निर्भर करता है ना कि उस विधि पर जिसके द्वारा वह अवस्था प्राप्त हुई है। अवस्था फलन कहलाती है।
Ex: आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी, ताप इत्यादि अवस्था फलन हैं।

ऊष्मा गतिकी का प्रथम नियम→ ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को कई प्रकार से परिभाषित किया गया है। इसे ऊर्जा संरक्षण का नियम भी कहते हैं। जिसके अनुसार- "ऊर्जा न तो उत्पन्न की जा सकती है और न ही नष्ट की जाती है। यद्यपि इसे एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता

तथा

किसी विलगित निकाय की सम्पूर्ण ऊर्जा स्थिर रहती है यद्यपि यह एकरूप से दूसरे रूप में परिवर्तित की जाती है।"
यदि किसी निकाय को q ऊर्जा दी जाती है तो यह ऊष्मा निकाय की आंतरिक ऊर्जा E1 से E2 तथा परिवेश पर W कार्य करने के बराबर होती है।

$$q = (E2 - E1) + W$$

$$q = \Delta E + W$$

$$\Delta E = q - W$$

यह ऊष्मा गतिकी के प्रथम नियम का गणितीय सूत्र है।

Where- ΔE = आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन

q = निकाय द्वारा उत्सर्जित या अवशोषित ऊष्मा

(-) (+)

Note

(i) यदि कार्य निकाय से पर किया जाता है तो W = -ve

(ii) यदि कार्य निकाय द्वारा किया जाता है तो W = +ve होगा

Q.1 किसी प्रक्रम में निकाय पर 650 जूल कार्य किया जाता है तथा निकाय 240 जूल ऊष्मा उत्सर्जित करता है तो प्रक्रम के लिए आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन का मान क्या होगा।

$W = 650J$, $q = -240J$

$\Delta E = q - W$

$\therefore$ कार्य निपकाय रकिया जाता है अतः कार्य धनात्मक होगा

$\Delta E = q + W$

$\Delta E = -240 + 650$

$\Delta E = 410$ J.

Q.2 किसी निकाय को 40J ऊष्मा देने पर निकाय द्वारा 8J कार्य किया गया तो निकाय की आंतरिक ऊर्जा वृद्धि की गणना करो।

$W = 8J$, $q = 40J$

$\Delta E = q - W$

$\Delta E = 40 - 8$

$\Delta E = 32$ J

Q.3 किसी प्रक्रम में निकाय द्वारा 710 J ऊष्मा अवशोषित की जाती है और निकाय पर 205 J कार्य किया जाता है तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन की गणना कीजिए।

$q = 710J$, $W = -205\ J$

$\Delta E = q - W$

$\Delta E = 710 + 205$

$\Delta E = 915\ J$

Q.4 एक प्रक्रम में किसी निकाय 1200 कैलोरी ऊष्मा अवशोषित करता है और पर वायुमण्डल के विपरीत प्रसारित होकर 2100 कैलोरी कार्य करता है निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन की गणना करो।

$q = 1200$ कैलोरी , $W = 2100$ कैलोरी

$\Delta E = q - W$

$\Delta E = 1200 - 2100$

$\Delta E = -900$ कैलोरी

अतः निकाय की आंतरिक ऊर्जा में 900 cal की कमी होगी/

एन्थैल्पी (अंश ऊष्मा या पूर्ण ऊष्मा) → "स्थिर दाब पर किसी निकाय की एन्थैल्पी उसकी आन्तरिक ऊर्जा E तथा pV के योग के बराबर होती है।" इसे H से प्रदर्शित करते है।

$H = E + pV$

एन्ट्रॉपी → "एन्ट्रॉपी किसी निकाय की अव्यवस्था या अनियमितता की माप है।" यह एक ऊष्मागतिक गुण है,जो निकाय की अवस्था पर निर्भर करता है। इसे S से प्रदर्शित करते हैं।

यदि किसी निकाय की प्रारंभिक तथा अन्तिम अवस्थाओं की एन्ट्रॉपी S1 व S2 तथा एन्ट्रॉपी परिवर्तन
ΔS हो तो-

$$\Delta S = S2 - S1$$

Note

जो निकाय जितना अधिक अव्यवस्थित होता है उसकी एन्ट्रॉपी भी उतनी ही अधिक होती है अतः ठोसों की एन्ट्रॉपी सबसे कम, द्रवों की उससे अधिक जबकि गैस की सबसे अधिक होती है।

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम → इस नियम को कई प्रकार से परिभाषित किया गया है-

(1) प्रकृति में सभी स्वतः परिवर्तन अनुत्क्रमणीय होते हैं।

(2) बिना बाह्य कार्य किये ठंडी वस्तु से गर्म वस्तु की ओर ऊष्मा का प्रवाह स्वयं नहीं हो सकता है।

3) प्रत्येक स्वतः प्रवृत्ति प्रक्रम में ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी बढती है।"

$\Delta Sani = \Delta Ssys + \Delta Ssurr > 0$

ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम → इस नियमानुसार - परमशून्य ताप पर किसी पूर्ण क्रिस्टलीय पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य होती है।

निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(1) अभिक्रिया की ऊष्मा :- ऊष्मा की वह मात्रा जो किसी रासायनिक समीकरण द्वारा प्रदर्शित पदार्थों की ग्राम अणु मात्राओं की शर्तो अभिक्रिया होने पर अवशोषित या उत्सर्जित होती है, अभिक्रिया की ऊष्मा कहलाती है।

Ex: (i) $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94300$ Cal

(ii) $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43200$ Cal

2. मानक अभिक्रिया ऊष्मा :- मानक ताप (25°C) तथा मानक दाब (1 वायुमण्डल) की परिस्थिति में अभिक्रिया की जो ऊष्मा प्राप्त होती है, मानक अभिक्रिया ऊष्मा कहलाती है।

3. उत्पादन ऊष्मा अथवा संभवन ऊष्मा :- किसी यौगिक के अपने ही तत्वों से 1 ग्राम अणु बनाने में जितने कैलोरी ऊष्मा अवशोषित / उत्सर्जित होती है। उस यौगिक की संभवन ऊष्मा कहलाती है।

Ex: $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94300$ Cal

अतः CO_2 की उत्पादन ऊष्मा 94300 cal है।

4. दहन ऊष्मा → किसी यौगिक या तत्व के ग्राम अणु को पूर्ण दहन करने पर जो ऊष्मा उत्पन्न होती है उसे दहन ऊष्मा कहते हैं।

Ex: i) $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94300$ cal

ii) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 21000$ cal

अतः CH_4 तथा C की दहन ऊष्मायें क्रमशः 21000 cal तथा 94300 cal हैं।

(5) उदासीनीकरण ऊष्मा → किसी अम्ल के ग्राम तुल्यांकी भार को किसी क्षार के ग्राम तुल्यांकी भार द्वारा तनु विलयन में उदासीन करने पर जो ऊष्मा उत्पन्न होती है, उदासीनीकरण ऊष्मा कहलाती है।

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + 13.7$ Kcal.

BoardStudy

6. विलयन की ऊष्मा :- जब किसी पदार्थ के ग्राम अणु घोल को इतने अधिक विलायक में घोला जाय कि और अधिक विलायक मिलाने पर उत्पन्न या अव- शोषित ऊष्मा की मात्रा अपरिवर्तित रहे तो ऊष्मा की
यह मात्रा विलयन की ऊष्मा कहलाती है।

$KCl(s) + H_2O \rightarrow KCl(aq) - 4.4\ Kcal / Mole$

ऊष्मा रसायन के नियम → ऊष्मा रसायन के दो नियम है।

1. लेवॉसिर तथा लाप्लास का नियम
2. हैंस का नियम

1. लेवॉसिये तथा लाप्लास का नियम :- "किसी यौगिक को उसके तत्वों में विघटित करने के लिए आवश्यक ऊष्मा अथवा उस यौगिक को उसके तत्वों से बनाने पर उत्सर्जित ऊष्मा बराबर होती है।"

Ex. $CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g)\ ,\ \Delta H = +94\ Kcal$

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ,\ \Delta H = -94\ Kcal$

2. हैस का नियम → हैस के नियमानुसार कोई रासायनिक प्रक्रिया सीधे एक पद में कराई जाये या अनेक मध्यवर्ती पदों में परन्तु अभिक्रिया द्वारा अवशोषित या उत्सर्जित ऊष्मा की कुल मात्रा समान रहती है।

A q1 B

q2 q3

C D

q2

माना किसी निश्चित ताप व दाब पर पदार्थ A को B में दो प्रकार से परिवर्तित कर सकते हैं।

(I) किसी पदार्थ को A से B में सीधे परिवर्तित करने पर ऊष्मा उत्सर्जित होती है।

A → B + q1

(II) माना A का B में परिवर्तन निम्न मध्यवर्ती पदों में होता है।

A → C + q1,

C → D + q2

D → B + q3

∴ कुल ऊष्मा Q2 = q1 + q2 + q3

अतः हैस के नियमानुसार

ऊष्मा धारिता → किसी निकाय का ताप 1°C बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा को निकाय की ऊष्मा धारिता कहते हैं। इसे C से प्रदर्शित करते हैं। यदि किसी निकाय को q ऊष्मा देने पर ताप T1 से बढ़कर T2 हो जाता है तो ऊष्मा धारिता -

$$C = q / T2 - T1 = q / \Delta T$$

स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (Cv) → स्थिर आयतन पर किसी गैस के इकाई द्रव्यमान का ताप 1° बढ़ाने के

लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता पड़ती है। उसे स्थिर आयतन पर उस गैस की ऊष्मा धारिता (Cv) कहते हैं।

$$qv = Cv . \Delta T$$

$$Cv = qv / \Delta T$$

Note- स्थिर आयतन पर किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा उसकी आंतरिक ऊर्जा के बराबर होती है।

$qv = Cv\ \Delta T = \Delta E$

स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता (Cp)-

स्थिर दाब पर किसी गैस के इकाई द्रव्यमान का ताप 1°C बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे स्थिर दाब पर उस गैस की ऊष्मा धारिता (Cp) कहते हैं।

$$qp = Cp\ .\ \Delta T$$

$$Cp = qp\ /\ \Delta T$$

Note- स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा एन्थैल्पी के बराबर होती है।

$qp = Cp\ \Delta T = \Delta H$

Cp तथा Cv में सम्बन्ध → हम जानते हैं कि -

$qv = Cv\Delta T = \Delta E$ ----(1)

$qp = Cp\Delta T = \Delta H$ ----(2)

1 मोल आदर्श के गैस के लिए एन्थैल्पी

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

$\Delta H = \Delta E + R\Delta T$ ----- (3) $(\because PV = R\Delta T)$

समी० (1) तथा (2) से ΔE तथा ΔH के मान समी० में रखने पर

$$Cp\Delta T = Cv\Delta T + R\Delta T$$

$$Cp = Cv+R$$

$$Cp - Cv = R$$

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियायें → वे अभिक्रियायें जिनमें ऊष्मा उत्सर्जित या उत्पन्न होती है ऊष्माक्षेपी अभिक्रियायें कहती है।

Ex: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 23.4$ Kcal

या

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H = -23.4$ Kcal

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94.3$ Kcal

ऊष्माशोषी अभिक्रियायें → वे अभिक्रियायें जिनमें ऊष्मा अव-शोषित होती है ऊष्माशोषी अभिक्रियायें कहलाती है।

Ex: (i) $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43.2$ Kcal

(OR)

$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$, $\Delta H = 43.2$ Kcal

(ii) $C + 2S \rightarrow CS_2 - 19.8$ Kcal

Exercise →

Q.1 ΔH तथा ΔE में सम्बन्ध का समी॰ लिखिए। अपना एन्थैल्पी तथा ऊर्जा परिवर्तन में क्या सम्बन्ध है?

Ans

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

$$P\Delta V = W$$

$$\Delta H = \Delta E + W$$

Q.2 विश्व की समस्त ऊर्जा का मान स्थिर है परन्तु एन्ट्रॉपी का मान सदैव उच्चतम की ओर बढ़ता जाता है। इस कथन की पुष्टि कीजिए।

Ans:- ऊर्जा संरक्षण सिद्धान्त के अनुसार ऊर्जा न तो उत्पन्न कीजा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है। यद्यपि इसे एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है। यही कारण है कि विश्व की समस्त ऊर्जा का मान स्थिर है। जबकि ब्रह्माण्ड में सभी स्वतः परिवर्तित प्रक्रियायें होती है जो कि अनुत्क्रमणीय होती है जिससे एन्ट्रॉपी का मान उच्चत्म की ओर बढ़ता है।

ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के आधार पर एन्ट्रॉपी की व्याख्या कीजिए।

ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियमानुसार -

"जब भी कोई स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम सम्पन्न होता है तो ब्रह्माण्ड की कुल एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है। सभी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम अनुत्क्रमणीय होते है इसलिए इनकी एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।"

Q.3 ठोस से द्रव बनाते समय एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है जबकि गैस से द्रव से गैस बनते समय भी एन्ट्रॉपी में वृद्धि कम माता में होती है समझाइये।

Ans :- ठोस पदार्थों में अवयवी कण अत्यधिक व्यवस्थित होते हैं जबकि द्रव तथा गैसों में अवयवी कण अव्यवस्थित अवस्था में होते है। यह अंतर अवस्था गैसों में अधिक होती है।

चूंकि व्यवस्थित से अव्यवस्थित अवस्था लाने के लिए अव्यवस्थित से अव्यवस्थित अवस्था लाने की अपेक्षा अधिक
ऊर्जा की आवश्यकता होती है। यही कारण है कि ठोस से द्रव बनते समय एन्ट्रॉपी अधिक जबकि द्रव से गैस बनते समय एन्ट्रॉपी में कम वृद्धि होती है।