യൂണിറ്റ് 6

താപഗതികം

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ:

- വ്യൂഹം, ചുറ്റുപാടുകൾ എന്നിവ നിർവചിക്കാൻ കഴിയും.
- വിവൃതവ്യൂഹം (open system), സംവൃതവ്യൂഹം (closed system), ഏകാന്തവ്യൂഹം (isolated system) എന്നിവ വേർതിരിച്ചറിയാൻ സാധിക്കും.
- ആന്തരികോർജം (internal energy), പ്രവൃത്തി (work), താപം (heat) എന്നിവ വിശദീകരിക്കാൻ സാധിക്കും.
- താപഗതികത്തിലെ ഒന്നാം നിയമം പ്രസ്താവിക്കാനും അതിനെ ഗണിതരൂപത്തിൽ സൂചിപ്പിക്കാനും കഴിയും.
- രാസവ്യൂഹങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഊർജ മാറ്റങ്ങളെ പ്രവൃത്തിയുടെയും താപത്തിന്റെയും സംഭാവനകളായി കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.
- U, H എന്നീ അവസ്ഥാഫലനങ്ങൾ (state functions) വിശദീകരിക്കാൻ സാധിക്കും.
- ΔU, ΔH എന്നിവയെ ബന്ധപ്പെടുത്താൻ കഴിയും.
- ΔU, ΔH എന്നിവ പരീക്ഷണത്തിലൂടെ കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.
- ΔH നെ സംബന്ധിക്കുന്ന പ്രാമാണിക അവസ്ഥകൾ (standard states) നിർവചിക്കാൻ സാധിക്കും.
- വിവിധതരം പ്രക്രിയകളുടെ ΔH കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.
- ഹെസ്സി (Hess) ന്റെ സ്ഥിരതാപസങ്കലനനിയമം പ്രസ്താവിക്കാനും പ്രയോഗിക്കാനും കഴിയും.
- പരിമാണസ്ഥിത (Extensive)-വിശിഷ്ട (Intensive) ഗുണധർമങ്ങളെ വേർതിരിച്ചറിയാൻ കഴിയും.
- സ്വയംപ്രാവർത്തികയും (spontaneous), അല്ലാത്തതുമായ (non-spontaneous) പ്രക്രിയകളെ നിർവചിക്കാൻ സാധിക്കും.
- എൻട്രോപി (entropy) യെ താപഗതിക അവസ്ഥാഫലനമായി (Thermodynamic state function) വിശദീകരിക്കാനും അത് സ്വയംപ്രാവർത്തികത (spontaneity) കണ്ടെത്താൻ പ്രയോഗിക്കാനും കഴിയും.
- ഗിബ്സ് ഊർജവ്യതിയാനം (ΔG) വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയും.
- ΔG യും സ്വയംപ്രാവർത്തികതയും തമ്മിലും, ΔG യും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും തമ്മിലുമുള്ള ബന്ധം സ്ഥാപിക്കാൻ സാധിക്കും.

"ഇതിന്റെ അടിസ്ഥാനാശയങ്ങളുടെ പ്രയോഗക്ഷമതയുടെ ചട്ടക്കൂടിൽ നിന്ന് എനിക്ക് ബോധ്യമാകുന്നത്, പ്രപഞ്ചത്തിന്റെ ഉള്ളടക്കവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഒരിക്കലും തള്ളിക്കളയാനാകാത്ത ഏക ഭൗതികസിദ്ധാന്തം ഇത് മാത്രമാണ് എന്നാണ്"

– ആൽബർട്ട് ഐൻസ്റ്റീൻ

തന്മാത്രകളിൽ ശേഖരിച്ചിരിക്കുന്ന രാസോർജം, താപോർജമായി പുറത്തേക്ക് വരുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ നമുക്ക് പരിചിതമാണ്. പാചകവാതകം, മീഥെയ്ൻ, കൽക്കരി തുടങ്ങിയവയുടെ ജ്വലനം അതിനുദാഹരണമാണ്. എന്നാൽ ഒരു യന്ത്രത്തിനുള്ളിലെ ഇന്ധന ജ്വലനം രാസോർജത്തെ യാന്ത്രികോർജമാക്കി മാറ്റുമ്പോൾ, ഡ്രൈസെൽ പോലെയുള്ള ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളിൽ അത് വൈദ്യുതോർജമായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. വ്യത്യസ്ത ഊർജരൂപങ്ങൾ തമ്മിൽ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നുവെന്നും, അനുകൂലസാഹചര്യങ്ങളിൽ ഒരു ഊർജരൂപത്തെ മറ്റൊന്നായി മാറ്റാമെന്നും, മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച ഉദാഹരണങ്ങൾ വ്യക്തമാക്കുന്നു. ഇത്തരത്തിലുള്ള ഊർജ പരിവർത്തനങ്ങളാണ് താപഗതികം എന്ന ശാഖയുടെ പഠനവിഷയം. കുറച്ചു തന്മാത്രകൾ ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന സൂക്ഷ്മവ്യൂഹങ്ങളിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമായി, വളരെയധികം തന്മാത്രകൾ ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന സ്ഥൂലവ്യൂഹങ്ങളിൽ സംഭവിക്കുന്ന ഊർജമാറ്റങ്ങളാണ് താപഗതികത്തിലെ നിയമങ്ങൾ കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നത്. ഈ ഊർജമാറ്റങ്ങൾ എങ്ങനെ സാധ്യമാകുന്നുവെന്നതോ അതിന്റെ നിരക്ക് (വേഗത) എത്രയെന്നതോ അല്ല, മറിച്ച് വ്യൂഹത്തിന്റെ ആദ്യത്തെയും അവസാനത്തെയും അവസ്ഥകളാണ് താപഗതികത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനം. ഒരു വ്യൂഹം സന്തുലനത്തിലായിരിക്കുകയോ, ഒരു സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് മറ്റൊന്നിലേയ്ക്ക് നീങ്ങുകയോ ചെയ്യുന്ന അവസരങ്ങളിൽ മാത്രമാണ് താപഗതികത്തിലെ നിയമങ്ങൾ പ്രയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്നത്. സമയമാറ്റത്തിനനുസരിച്ച് സ്ഥൂലസ്വഭാവങ്ങളായ താപനില, മർദം എന്നിവയ്ക്ക് മാറ്റമില്ലാത്ത അവസ്ഥയാണ് ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ സന്തുലനാവസ്ഥ. ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെയുള്ള ചില ചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങളിലേക്ക് താപഗതികത്തിലൂടെ എങ്ങനെയെത്തിച്ചേരാൻ കഴിയുമെന്നാണ് ഈ യൂണിറ്റിലുള്ളത്.

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ അഥവാ പ്രക്രിയയിൽ സംഭവിക്കുന്ന ഊർജമാറ്റം കണക്കാക്കുന്നതെങ്ങനെ? ആ പ്രക്രിയ സാധ്യമാകുമോ ഇല്ലയോ?

ഒരു രാസപ്രക്രിയയെ നയിക്കുന്നതെന്താണ്?

ഒര രാസപ്രക്രിയ എത്രത്തോളം സാധ്യമാകും?

6.1 താപഗതികാവസ്ഥ (Thermodynamic state)

രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും, അവയോടനുബന്ധിച്ചുള്ള ഊർജമാറ്റങ്ങളുമാണ് നമുക്ക് പരിഗണിക്കേണ്ടത്. അങ്ങനെയുള്ള ഊർജമാറ്റങ്ങളുടെ അളവ് കണക്കാക്കണമെങ്കിൽ, നമ്മുടെ നിരീക്ഷണത്തിലുള്ള വ്യൂഹത്തെ മറ്റു പ്രാപഞ്ചികഭാഗങ്ങളിൽ നിന്ന് വേർതിരിച്ച് കാണേണ്ടതുണ്ട്.

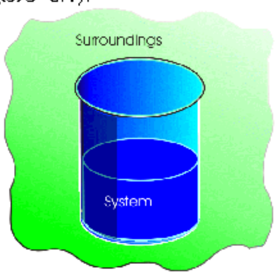
6.1.1 വ്യൂഹവും അതിന്റെ ചുറ്റുപാടും (The system and the surroundings)

താപഗതികത്തിൽ **'വ്യൂഹം'** എന്നതുകൊണ്ടർത്ഥമാക്കുന്നത് പരീക്ഷണനിരീക്ഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുന്ന പ്രാപഞ്ചികഭാഗത്തെയാണ്. വ്യൂഹം ഒഴികെയുള്ള പ്രപഞ്ചഭാഗമാണ് 'ചുറ്റുപാട്'. മറ്റൊരു തരത്തിൽ വീക്ഷിച്ചാൽ, വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും ചേർന്നതാണ് പ്രപഞ്ചം.

പ്രപഞ്ചം = വ്യൂഹം + ചുറ്റുപാട്

എന്നാൽ ഒരു വ്യൂഹത്തിൽ നടക്കുന്ന മാറ്റങ്ങൾ, വ്യൂഹമൊഴികെയുള്ള മുഴുവൻ പ്രപഞ്ചത്തെയും ബാധിക്കുന്നില്ല. അതുകൊണ്ട് എല്ലാ പ്രായോഗിക ആവശ്യങ്ങൾക്കും, **ചുറ്റുപാട്** എന്നത് വ്യൂഹവുമായി പരസ്പര ഇടപെടൽ സാധ്യമായ പ്രാപഞ്ചികഭാഗമാണെന്ന് കരുതാം. സാധാരണയായി വ്യൂഹത്തെ ചുറ്റി സമീപത്ത് നിൽക്കുന്ന ത്രിമാനതലമാണ് ആ വ്യൂഹത്തിന്റെ ചുറ്റുപാട്.

ഉദാഹരണമായി, ഒരു ബീക്കറിൽ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന A, B എന്നീ പദാർഥങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനമാണ് നാം പഠിക്കുന്നതെങ്കിൽ, ബീക്കറും അതിനുള്ളിലെ പദാർഥങ്ങളും ചേർന്നതാണ് വ്യൂഹം. ആ ബീക്കർ സറിതി ചെയ്യുന്ന മുറിയെ ചുറ്റുപാടെന്നു വിളിക്കാം (ചിത്രം 6.1).



ചിത്രം 6.1 വ്യൂഹവും അതിന്റെ ചുറ്റുപാടും.

ബീക്കർ, ടെസ്റ്റ്ട്യൂബ് തുടങ്ങിയ ഭൗതികമായ അതിരുകൾകൊണ്ട് വ്യൂഹത്തെ നിർവചിച്ചിട്ടുണ്ടാകാം. മറ്റുചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ വ്യൂഹത്തെ വ്യക്തമാക്കിയിട്ടുള്ളത്, ത്രിമാനതലത്തിലെ ഒരു നിശ്ചിത ഉള്ളളവ് സൂചിപ്പിക്കുന്ന കാർട്ടീഷ്യൻ നിർദേശാങ്കങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ടുമാകാം. വ്യൂഹത്തെ ചുറ്റുപാടുമായി വേർതിരിക്കുന്ന യഥാർഥമോ സാങ്കല്പികമോ ആയ ഒരു ഭിത്തിയുണ്ടെന്ന് കരുതേണ്ടത് ആവശ്യമാണ്. ഇപ്രകാരം വ്യൂഹത്തെ ചുറ്റുപാടിൽ നിന്ന് വേർതിരിച്ചു നിർത്തുന്ന ഭിത്തിയെ വ്യൂഹത്തിന്റെ **അതിർത്തി** എന്നു വിളിക്കാം. വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കും പുറത്തേക്കുമുള്ള ദ്രവ്യത്തിന്റെയും ഊർജത്തിന്റെയും എല്ലാ ചലനങ്ങളെയും നിയന്ത്രിക്കാനും നിരീക്ഷിക്കാനും ഈ രൂപകല്പന മൂലം സാധ്യമാകുന്നു.

6.1.2 വിവിധതരം വ്യൂഹങ്ങൾ

വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കും പുറത്തേക്കുമുള്ള ദ്രവ്യത്തിന്റെയും ഊർജത്തിന്റെയും ചലനത്തെ ആധാരമാക്കി, അതിനെ പലതായി തരംതിരിക്കാം.

1. തുറന്നവ്യൂഹം (Open system)

ഒരു തുറന്ന വ്യൂഹത്തിൽ, വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ ദ്രവ്യവും ഊർജവും വിനിമയം ചെയ്യാൻ കഴിയും [ചിത്രം 6.2 (a)]. ചാലകതയുള്ള ഒരു വസ്തു കൊണ്ട് നിർമിച്ച പാത്രത്തിൽ തുറന്നു വച്ചിട്ടുള്ള അഭികാരകങ്ങൾ തുറന്ന വ്യൂഹത്തിനുദാഹരണമാണ്. ഇവിടെ അതിർത്തി എന്നത് ബീക്കറും, അഭികാരകങ്ങളും ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഒരു സാങ്കൽപികപ്രതലമാണ്.

2. അടഞ്ഞവ്യൂഹം (Closed system)

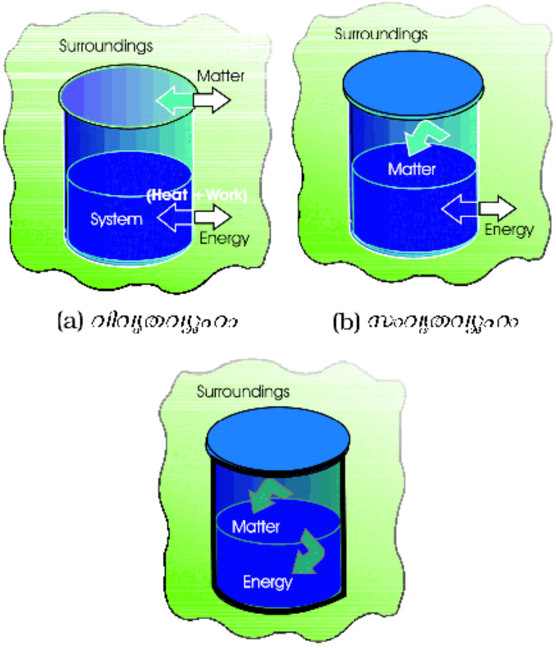
സംവൃതവ്യൂഹത്തിന്റെ കാര്യത്തിൽ വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ ദ്രവ്യവിനിമയം സാധ്യമല്ല, എന്നാൽ ഊർജവിനിമയം സാധ്യമാണ് [ചിത്രം 6.2 (b)]. ചാലകതയുള്ള ഒരു വസ്തു കൊണ്ട് (ഉദാ: കോപ്പർ, സ്റ്റീൽ) നിർമിച്ച പാത്രത്തിൽ അടച്ചുവച്ചിട്ടുള്ള അഭികാരകങ്ങൾ സംവൃതവ്യൂഹത്തിനുദാഹരണമാണ്*.

3. ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹം (Isolated system)

ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിൽ വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ ദ്രവ്യത്തിന്റെയോ ഊർജത്തിന്റെയോ വിനിമയം സാധ്യമല്ല [ചിത്രം 6.2 (c)]. അഭികാരകങ്ങൾ ഒരു തെർമോ ഫ്ളാസ്കിലോ, അടച്ച ചാലകതയില്ലാത്ത പാത്രത്തിലോ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത് ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിന് ഉദാഹരണമാണ്.

---

* *അഭികാരകത്തെ മാത്രം വ്യൂഹമായി കരുതിയാൽ, ബീക്കറിന്റെ ഭിത്തി അതിർത്തിയായി മാറും.*



(a) വിവൃതവ്യൂഹം (b) സംവൃതവ്യൂഹം

(c) ഒറ്റപ്പെട്ടവ്യൂഹം

ചിത്രം 6.2 *വിവൃത, സംവൃത, ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹങ്ങൾ*

6.1.3 വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ (The State of the system)

ഉപയോഗപ്രദമായ കണക്കുകൂട്ടലുകൾ സാധ്യമാകണമെങ്കിൽ, മർദം (p), ഉള്ളളവ് അഥവാ വ്യാപ്തം (V), താപനില (T), വ്യൂഹത്തിന്റെ സംഘടനം (composition) എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ വ്യക്തമാക്കിക്കൊണ്ട്, വ്യൂഹത്തെ സംബന്ധിച്ച് വിശദീകരിക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഒരു മാറ്റം സംഭവിക്കുന്നതിന് മുമ്പും, അതിനുശേഷവും വ്യൂഹത്തെ സംബന്ധിച്ച് വിശദാംശങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കേണ്ടതുണ്ട്. ബലതന്ത്രത്തിൽ ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ പൂർണമായും സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, വ്യൂഹത്തിലെ ഓരോ മാസ് ബിന്ദുവിന്റെയും ഒരു നിശ്ചിതസമയത്തെ പ്രവേഗവും സ്ഥാനവും ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ടാണ്. ഇത് നിങ്ങൾ ഭൗതികശാസ്ത്രപഠനത്തിൽ നിന്ന് ഓർമിക്കുന്നുണ്ടാകും. താപഗതികത്തിൽ, ഇതിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തവും ലളിതവുമായ സങ്കല്പത്തിലൂടെയാണ് 'വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ' എന്നത് അവതരിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളത്. വ്യൂഹത്തിന്റെ അളക്കാൻ പറ്റുന്ന ശരാശരി സ്വഭാവഗുണങ്ങൾ ആണ് കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നത് എന്നതിനാൽ ഓരോ കണത്തിന്റെയും ചലനം സംബന്ധിച്ച വിശദമായ അറിവ് ഇവിടെ ആവശ്യമില്ല. **അവസ്ഥാഫലനങ്ങൾ** (state function) അഥവാ **അവസ്ഥാചരങ്ങൾ** (state variables) ഉപയോഗിച്ചാണ് നാം ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്.

ഒരു താപഗതികവ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് അതിന്റെ അളക്കാൻ പറ്റുന്ന അഥവാ സ്ഥൂലമായ ഗുണങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചാണ്. ഒരു വാതകത്തിന്റെ അവസ്ഥ സൂചിപ്പിക്കാൻ അതിന്റെ മർദം (p), വ്യാപ്തം (V), താപനില (T), മോൾ എണ്ണം (n) തുടങ്ങിയവയുടെ മൂല്യം ഉപയോഗിക്കുന്നു. P, V, T തുടങ്ങിയ ചരങ്ങളെ **അവസ്ഥാചരങ്ങൾ** (state variables), അഥവാ **അവസ്ഥാഗുണങ്ങൾ** എന്നുവിളിക്കുന്നു. കാരണം, ഇവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥയെ മാത്രമാണ്. മറിച്ച്, ആ അവസ്ഥയിൽ എങ്ങനെയെത്തിയെന്നതിനെയല്ല, ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഒരു നിശ്ചിത എണ്ണം ഗുണങ്ങൾ മാത്രമേ സ്വതന്ത്രമായി വ്യത്യാസപ്പെടുത്താൻ കഴിയൂ എന്നതിനാൽ ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ പൂർണമായും നിർവചിക്കുന്നതിന് എല്ലാ ഗുണങ്ങളുടെയും മൂല്യം നൽകണമെന്നില്ല. എത്രയെണ്ണത്തിന്റെ മൂല്യം നൽകണമെന്നത് വ്യൂഹത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഒരു തവണ, ഈ കുറഞ്ഞ എണ്ണം സ്ഥൂലഗുണങ്ങൾ ഏതൊക്കെയെന്ന് നിജപ്പെടുത്തിയാൽ മറ്റു ഗുണങ്ങൾക്ക് നിശ്ചിത മൂല്യങ്ങൾ തനിയേ ലഭിച്ചുകൊള്ളും.

ചുറ്റുപാടിന്റെ അവസ്ഥ ഒരിക്കലും പൂർണമായും സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയില്ല; പ്രായോഗികമായി അതിന്റെ ആവശ്യകതയുമില്ല.

6.1.4 ആന്തരികോർജം (The Internal Energy) ഒരു അവസ്ഥാഫലനം എന്ന നിലയിൽ

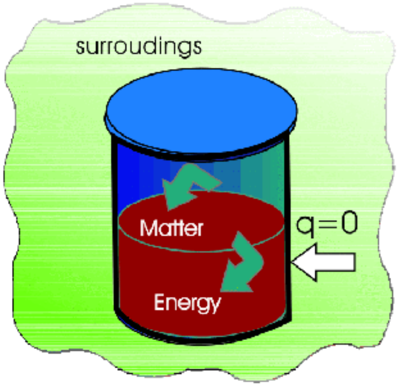
നമ്മുടെ പരിഗണനയിലുള്ള രാസവ്യൂഹം ഊർജം നേടുകയോ നഷ്ടപ്പെടുത്തുകയോ ചെയ്യുന്നതിനെ സംബന്ധിച്ച് ചർച്ചചെയ്യുമ്പോൾ, ആ വ്യൂഹത്തിന്റെ ആകെ ഊർജത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന ഒരു അളവ് പരിചയപ്പെടുത്തേണ്ടിവരും. അത് നിങ്ങൾക്ക് ചിന്തിക്കാൻ കഴിയുന്ന രാസ, വൈദ്യുത, യാന്ത്രിക അഥവാ മറ്റെന്തെങ്കിലും തരത്തിലുള്ളതോ ആയ വ്യൂഹത്തിന്റെ ഊർജപരിമാണങ്ങളുടെയെല്ലാം ആകെത്തുകയായ ഊർജമാണ്. താപഗതികത്തിൽ നമുക്ക് അതിനെ വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം (Internal Energy, U) എന്നു വിളിക്കാം. ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം വ്യത്യാസപ്പെടാനുള്ള സാധ്യതകൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

- താപം വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കോ പുറത്തേക്കോ കടക്കുമ്പോൾ.
- വ്യൂഹത്തിലേക്ക് പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുകയോ, വ്യൂഹം പ്രവൃത്തി ചെയ്യുകയോ ചെയ്യുമ്പോൾ.
- ദ്രവ്യം വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കോ പുറത്തേക്കോ കടക്കുമ്പോൾ.

ഭാഗം 6.1.2-ൽ ഉള്ളതുപോലെ ഇത്തരം വ്യൂഹങ്ങളെ തരംതിരിക്കാം.

(a) പ്രവൃത്തി (work)

ഒരു പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നതുമൂലം ആന്തരികോർജ ത്തിലുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസം നമുക്കാദ്യം പരിശോധിക്കാം. ഒരു തെർമോ ഫ്ളാസ്കിലോ (Thermos Flask) താപരോധിയായ ബീക്കറിലോ എടുത്തിട്ടുള്ള കുറച്ച് ജലത്തെ വ്യൂഹമായി പരിഗണിക്കുന്നു. ഇത്തരം സംവിധാനം താപത്തെ വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കോ അതിൽ നിന്ന് പുറത്തേക്കോ അതിന്റെ അതിർത്തിയിലൂടെ വിനിമയം ചെയ്യാൻ അനുവദിക്കില്ല. ഇങ്ങനെയുള്ള വ്യൂഹങ്ങളെ **രുദ്ധതാപീയ** (adiabatic) വ്യൂഹങ്ങളെന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒരു രുദ്ധതാപവ്യൂഹം ഒരവസ്ഥയിൽ നിന്ന് മറ്റൊരു അവസ്ഥയിലേക്ക് മാറ്റപ്പെടുന്നതിന് കാരണമായ പ്രക്രിയയെ രുദ്ധതാപ പ്രക്രിയ (Adiabatic process) എന്നുവിളിക്കുന്നു. അതായത്, വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ താപവിനിമയം ഇല്ലാതെ നടക്കുന്ന പ്രക്രിയയാണ് രുദ്ധതാപ പ്രക്രിയ. ഇവിടെ വ്യൂഹത്തെയും ചുറ്റുപാടിനെയും വേർതിരിക്കുന്ന ഭിത്തിയെ രുദ്ധതാപഭിത്തി എന്നുവിളിക്കുന്നു. (ചിത്രം 6.3)



ചിത്രം 6.3 അതിർത്തിയിലൂടെ താപവിനിമയം സാധ്യമല്ലാത്ത ഒരു രുദ്ധതാപവ്യൂഹം.

ഈ വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജത്തിൽ മാറ്റം വരുത്തുന്നതിനുവേണ്ടി നമുക്ക് ഇതിലേക്ക് ഒരു പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നത് പരിഗണിക്കാം. വ്യൂഹത്തിന്റെ പ്രാരംഭാവസ്ഥ, അവസ്ഥ A-യും താപനില T_A-യും ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. അവസ്ഥ A-യിലെ ആന്തരികോർജത്തെ U_A എന്നുവിളിക്കാം. ഈ വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥയ്ക്ക് രണ്ട് വ്യത്യസ്ത മാർഗങ്ങളിൽ മാറ്റം വരുത്താൻ കഴിയും.

ഒന്നാമത്തെ മാർഗം :

യാന്ത്രികപ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നു. ഉദാഹരണമായി, 1kJ-ന് തുല്യമായ യാന്ത്രികപ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്ന തരത്തിൽ ചെറുതുഴച്ചക്രം കറക്കി ജലത്തെ മഥനം ചെയ്യുന്നു. വ്യൂഹം എത്തിച്ചേർന്ന പുതിയ അവസ്ഥയെ അവസ്ഥ B എന്നുവിളിക്കാം. അപ്പോഴുള്ള താപനില T_B എന്ന് കരുതുക. $T_B > T_A$ ആണെന്ന് കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്; താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം, $\Delta T = T_B - T_A$. അവസ്ഥ Bയിൽ ആന്തരികോർജം U_B ആണെങ്കിൽ ആന്തരികോർജത്തിലെ വ്യത്യാസം, $\Delta U = U_B - U_A$.

രണ്ടാമത്തെ മാർഗം:

ഒന്നാമത്തെ മാർഗത്തിൽ ചെയ്തതിന് തുല്യമായ അളവ് വൈദ്യുത പ്രവൃത്തി (അതായത് 1kJ) ഒരു 'നിമഞ്ജനതാപിനി' (immersion heater) ഉപയോഗിച്ച് ചെയ്തശേഷം വ്യൂഹത്തിന്റെ താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം നിരീക്ഷിക്കുന്നു. ഈ വ്യത്യാസം മുൻമാർഗത്തിൽ ഉണ്ടായതിന് തുല്യമായ $T_B - T_A$ ആണെന്ന് കണ്ടെത്താൻ നമുക്ക് കഴിയും.

യഥാർഥത്തിൽ, മുകളിൽ പരാമർശിച്ച വിധത്തിലുള്ള നിരവധി പരീക്ഷണങ്ങൾ 1840-50 കാലഘട്ടങ്ങളിൽ ജെ.പി.ജൂൾ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ നടത്തുകയുണ്ടായി. അവയിൽ നിന്ന് അദ്ദേഹം എത്തിച്ചേർന്ന നിഗമനം ഇപ്രകാരമാണ്. വ്യൂഹത്തിലേക്ക് ഒരു നിശ്ചിത പ്രവൃത്തി ചെയ്യുമ്പോൾ, അത് ഏത് മാർഗത്തിൽക്കൂടിയാണെന്നതിനെ ആശ്രയിക്കാതെ, (irrespective of path) വ്യൂഹത്തിൽ ഒരേ അവസ്ഥാവ്യത്യാസമാണ് ഉണ്ടാകുന്നത്. താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം പോലെ അത് അളന്ന് ബോധ്യപ്പെടാനും കഴിയും.

അതുകൊണ്ട്, ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ പ്രത്യേക അവസ്ഥയിൽ, ആന്തരികോർജത്തിന് (U) സവിശേഷമായ ഒരു മൂല്യം ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നും, ഒരവസ്ഥയിൽ നിന്ന് മറ്റൊന്നിലേക്ക് വ്യൂഹം മാറ്റപ്പെടുവാൻ കാരണമാകുന്ന രുദ്ധതാപപ്രവൃത്തിയുടെ അളവ്, രണ്ടവസ്ഥയിലുമുള്ള U-ന്റെ മൂല്യങ്ങളുടെ വ്യത്യാസത്തിന് (ΔU) തുല്യമായിരിക്കുമെന്നും മനസിലാക്കാം.

അതായത് $\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad}$

ഇക്കാരണത്താൽ, ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം, U എന്നത് ഒരു അവസ്ഥാഫലനം ആണെന്നുപറയാം.

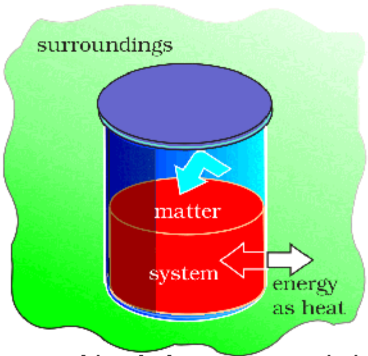
IUPAC സമ്പ്രദായമനുസരിച്ച്, W_{ad} എന്നതിന്റെ പോസിറ്റീവ് ചിഹ്നം (positive sign) സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നത് പുറമേ നിന്ന് വ്യൂഹത്തിലേക്കാണ് എന്നതാണ്. തൽഫലമായി വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം വർധിക്കുന്നു. അതുപോലെ വ്യൂഹം തന്നെയാണ് പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നതെങ്കിൽ അതിന്റെ മൂല്യത്തിന് നെഗറ്റീവ് ചിഹ്നം (negative sign) ചേർക്കുന്നു. ഇതുമൂലം വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം കുറയുന്നു.

നിങ്ങൾക്ക് പരിചിതമായ മറ്റുചില അവസ്ഥാഫലനങ്ങളുടെ പേര് പറയാൻ കഴിയുമോ? ചില സാധാരണ അവസ്ഥാഫലനങ്ങളാണ് V, p, T എന്നിവ.

ഉദാഹരണമായി ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ താപനില $25^{0}C$-ൽ നിന്ന് $35^{0}C$-ലേക്ക് ഉയർത്തിയാൽ, താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം, $35°C–25°C = +10°C$, വ്യൂഹത്തെ നേരെ $35°C$-ലേക്കുയർത്തിയാലും, ആദ്യം കുറച്ച് തണുപ്പിച്ച ശേഷം അവസാന താപനിലയിലെത്തിച്ചാലും, താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം $+10°C$ തന്നെയായിരിക്കും. അതായത് T എന്നത് ഒരു അവസ്ഥാഫലനമാണ്; അതിന്റെ വ്യതിയാനം, പ്രക്രിയ ഏതു മാർഗത്തിൽകൂടി നടക്കുന്നു എന്നതിനെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. മറ്റൊരുദാഹരണമായി ഒരു കുളത്തിലെ ജലത്തിന്റെ വ്യാപ്തം (ഉള്ളളവ്, V) എന്നത് ഒരു അവസ്ഥാഫലനമാണ്. കാരണം ജലം നിറയുന്നത് ഏതുമാർഗത്തിലൂടെ എന്നതിന് പ്രസക്തിയില്ല; അത് മഴമൂലമോ, കുഴൽക്കിണറിൽ നിന്നോ, രണ്ടുംകൂടിയോ ആകാം. പക്ഷേ ജലത്തിന്റെ വ്യാപ്തത്തിലുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസം തുല്യമായിരിക്കും.

(b) താപം (Heat)

ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജം വ്യത്യാസപ്പെടുത്താനുള്ള മറ്റൊരു മാർഗം, വ്യൂഹത്തിനുള്ളിലേക്കോ പുറത്തേക്കോ പ്രവൃത്തിരഹിതമായി താപം വിനിമയം ചെയ്യുക എന്നതാണ്. താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം കൊണ്ട് വിനിമയം സാധ്യമാകുന്ന ഈ ഊർജരൂപമാണ് താപം (q) എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ഭാഗം 6.1.4 (a) യിൽ പരാമർശിച്ചിട്ടുള്ള അതേ താപനില വ്യത്യാസം (അതേ ആദ്യ-അവസാന അവസ്ഥകൾ) വ്യൂഹത്തിനുണ്ടാക്കാൻ രുദ്ധതാപഭിത്തികൾക്കുപകരം താപചാലനഭിത്തികളിലൂടെയുള്ള താപോർജവിനിമയംമൂലം സാധ്യമാകുന്നത് നമുക്ക് പരിഗണിക്കാം.



ചിത്രം 6.4 അതിർത്തിയിലൂടെ താപവിനിമയം സാധ്യമാകുന്ന ഒരു വ്യൂഹം.

താപചാലനഭിത്തിയുള്ള (ഉദാ: ചെമ്പ് കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ) ഒരു പാത്രത്തിൽ T_A താപനിലയിലുള്ള ജലം എടുക്കുന്നു. അതിനെ T_B താപനിലയിലുള്ള ഒരു വലിയ താപീയസംഭരണിയിൽ ഇറക്കി വയ്ക്കുന്നു. വ്യൂഹം (ജലം) ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന താപം (q), താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം T_B-T_A-യിൽ നിന്ന് കണക്കുകൂട്ടാൻ കഴിയും. സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ, പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുന്നില്ല എന്നതുകൊണ്ട് ഇവിടെയുണ്ടാകുന്ന ആന്തരികോർജവ്യതിയാനം, $\Delta U = q$ ആയിരിക്കും.

IUPAC സമ്പ്രദായമനുസരിച്ച്, ചുറ്റുപാടിൽ നിന്ന് വ്യൂഹത്തിലേക്കാണ് താപം മാറ്റപ്പെടുന്നതെങ്കിൽ, q-ന് പോസിറ്റീവ് മൂല്യവും (+) വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജത്തിന് വർധനവും മറിച്ച് വ്യൂഹത്തിൽ നിന്ന് താപം ചുറ്റുപാടിലേക്കാണ് മാറ്റപ്പെടുന്നതെങ്കിൽ q-ന് നെഗറ്റീവ് മൂല്യവും (-) വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരികോർജത്തിന് കുറവും ആയിരിക്കും ഉണ്ടാവുക.

(c) പ്രവൃത്തിയും താപവും ഒരുമിച്ചുള്ള വിനിമയം

പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നതിനോടൊപ്പം താപവിനിമയവും സാധ്യമാക്കിക്കൊണ്ട് ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ അവസ്ഥ വ്യത്യാസപ്പെടുന്ന കാര്യം പരിഗണിക്കാം. ഇവിടെ നമുക്ക് ആന്തരികോർജത്തിന്റെ വ്യത്യാസം ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെ രേഖപ്പെടുത്താം.

$$\Delta U = q + w \qquad (6.1)$$

ഒരു പ്രത്യേക അവസ്ഥാവ്യത്യാസത്തെ സംബന്ധിച്ച്, q, w എന്നിവയുടെ വില അവസ്ഥാ വ്യത്യാസം സാധ്യമാകുന്ന മാർഗത്തെ ആശ്രയിച്ച് വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. എന്നാൽ, $q + w = \Delta U$ എന്നത് ആദ്യ, അവസാന അവസ്ഥകളെ മാത്രം ആശ്രയിക്കുന്നു. അത് അവസ്ഥാവ്യത്യാസം സാധ്യമാകുന്ന മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. താപമായോ പ്രവൃത്തിയായോ ഊർജവിനിമയം സാധ്യമല്ലെങ്കിൽ (ഒറ്റപ്പെട്ടവ്യൂഹം), അതായത് $q = 0$ ഉം $w = 0$ ഉം ആയാൽ $\Delta U = 0$. ആയിരിക്കും.

സമവാക്യം 6.1, അതായത് $\Delta U = q + w$ എന്നത് **താപഗതികത്തിലെ ഒന്നാം നിയമത്തിന്റെ** ഗണിതരൂപമാണ്. ഈ നിയമത്തെ നമുക്ക് ഇപ്രകാരം പ്രസ്താവിക്കാം.

'ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിന്റെ ഊർജം സ്ഥിരമായിരിക്കും'

ഇത് സാധാരണയായി ഊർജസംരക്ഷണനിയമം എന്ന നിലയിലും പ്രസ്താവിക്കാം. അതായത്, 'ഊർജം നിർമിക്കുവാനോ നശിപ്പിക്കുവാനോ സാധ്യമല്ല'.

കുറിപ്പ്: ആന്തരികോർജം എന്ന താപഗതികഗുണവും, വ്യാപ്തം എന്ന യാന്ത്രികഗുണവും തമ്മിൽ സ്വഭാവത്തിൽ വലിയ അന്തരമുണ്ട്. ഒരു വ്യൂഹം ഒരു നിശ്ചിത അവസ്ഥയിലായിരിക്കുമ്പോൾ അതിന്റെ വ്യാപ്തം (ഉള്ളളവ്) കേവലമായ (absolute) മൂല്യത്തിലൂടെ സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയും. പക്ഷേ ആന്തരികോർജത്തിന് കേവലമായ ഒരു മൂല്യം കണ്ടെത്തി സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയില്ല. എങ്കിലും വ്യൂഹത്തിനുണ്ടാകുന്ന ആന്തരികോർജവ്യത്യാസം ΔU അളക്കാൻ നമുക്ക് കഴിയും.

പ്രശ്നം 6.1

താഴെത്തന്നിട്ടുള്ള സാഹചര്യങ്ങളിൽ ആന്തരികോർജത്തിനുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസം എന്തെന്നെഴുതുക.

(i) വ്യൂഹം ചുറ്റുപാടിൽ നിന്ന് താപം സ്വീകരിക്കുന്നില്ല പക്ഷേ വ്യൂഹത്തിൽ പ്രവൃത്തി (w) ചെയ്യപ്പെടുന്നു. ഏതുതരം ഭിത്തിയാണ് വ്യൂഹത്തിനുള്ളത്?

(ii) വ്യൂഹത്തിലേക്ക് പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുന്നില്ല, പക്ഷേ, 'q' അളവ് താപം വ്യൂഹത്തിൽ നിന്ന് പുറത്ത് ചുറ്റുപാടിലേക്ക് മാറ്റപ്പെടുന്നു. ഏതുതരം ഭിത്തിയാണ് വ്യൂഹത്തിനുള്ളത്?

(iii) w അളവ് പ്രവൃത്തിവ്യൂഹം ചെയ്യുന്നു. ഒപ്പം q അളവ് താപം വ്യൂഹത്തിന് നൽകുന്നു. ഇത് ഏതു തരം വ്യൂഹമാണ്?

ഉത്തരം

(i) $\Delta U = w_{ad}$, ഭിത്തി രുദ്ധതാപീയം ആണ്.

(ii) $\Delta U = -q$, താപചാലനഭിത്തി

(iii) $\Delta U = q - w$, സംവൃതവ്യൂഹം

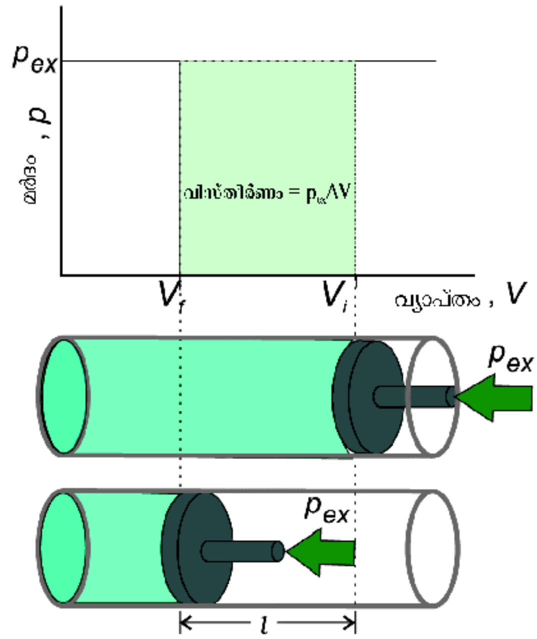
6.2 പ്രയോഗതലങ്ങൾ

പല രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും നടക്കുമ്പോൾ, യാന്ത്രിക പ്രവൃത്തി ചെയ്യാൻ കഴിയുന്ന വാതകങ്ങളോ താപമോ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കപ്പെടുന്നുണ്ട്. ഇത്തരം മാറ്റങ്ങളെ അളന്നു തിട്ടപ്പെടുത്തുക എന്നത് വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. ഒപ്പം പ്രവൃത്തി, താപം എന്നിവയെ ആന്തരികോർജവുമായി ബന്ധപ്പെടുത്തുക എന്നതിനും പ്രാധാന്യമുണ്ട്. അത് എങ്ങനെയെന്ന് നോക്കാം.

6.2.1 പ്രവൃത്തി (work)

ആദ്യം തന്നെ നാം ശ്രദ്ധ നൽകേണ്ടത്, ഒരു വ്യൂഹത്തിന് ചെയ്യാൻ കഴിയുന്ന പ്രവൃത്തിയുടെ സ്വഭാവം എങ്ങനെയായിരിക്കുമെന്നതിലാണ്. ഇവിടെ നമുക്ക് യാന്ത്രികപ്രവൃത്തി (mechnical work), അതായത് മർദ-വ്യാപ്തപ്രവൃത്തി (presence-volume work) മാത്രം പരിഗണിക്കാം.

മർദ-വ്യാപ്ത പ്രവൃത്തി മനസിലാക്കുന്നതിന് ഒരു മോൾ ആദർശവാതകം പരിഗണിക്കുക. ഇത് ഘർഷണരഹിതപിസ്റ്റൺ ഘടിപ്പിച്ച ഒരു സിലിണ്ടറിൽ നിറച്ചിരിക്കുന്നു. വാതകത്തിന്റെ ആകെ വ്യാപ്തം 'V_i'-ഉം ആന്തരികമർദ്ദം 'p' യും ആണ്. ബാഹ്യ മർദ്ദം p_{ex} എന്നത് ആന്തരികമർദ്ദം p-യേക്കാൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ പിസ്റ്റൺ സിലിണ്ടറിനുള്ളിലേക്ക് നീങ്ങുന്നു. ആന്തരികമർദ്ദം p_{ex}ന് തുല്യമാകുന്നതുവരെ ഇതു നടക്കുന്നു. ഇത് ഒറ്റഘട്ടത്തിൽ നടക്കുന്ന മാറ്റമാണെന്നും അവസാനവ്യാപ്തം V_f ആണെന്നും കരുതുക. ഇപ്രകാരം വാതകത്തെ സങ്കോചിപ്പിക്കുന്ന പ്രക്രിയയിൽ 'A' ഛേദതലപരപ്പളവുള്ള പിസ്റ്റൺ 'l' ദൂരം ചലിക്കുന്നു [ചിത്രം 6.5 (a)].



ചിത്രം 6.5 : (a) ഒരു സിലിണ്ടറിലെടുത്തിട്ടുള്ള ആദർശ വാതകത്തെ, p_{ex} എന്ന സ്ഥിരബാഹ്യമർദ്ദത്താൽ സങ്കോചിപ്പിക്കുമ്പോൾ (ഒറ്റ ഘട്ടത്തിൽ) ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തി ഷെയ്ഡ് ചെയ്ത ഭാഗത്തിന്റെ പരപ്പളവിനു തുല്യമാണ്.

ഇവിടെയുണ്ടാകുന്ന വ്യാപ്തവ്യത്യാസം = $l \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

$$\text{മർദ്ദം} = \frac{\text{ബലം}}{\text{പ്രതലപരപ്പളവ്}}$$ എന്ന് നമുക്കറിയാം,

അതുകൊണ്ട് പിസ്റ്റണിൽ അനുഭവപ്പെടുന്ന ബലം = $p_{ex} . A$

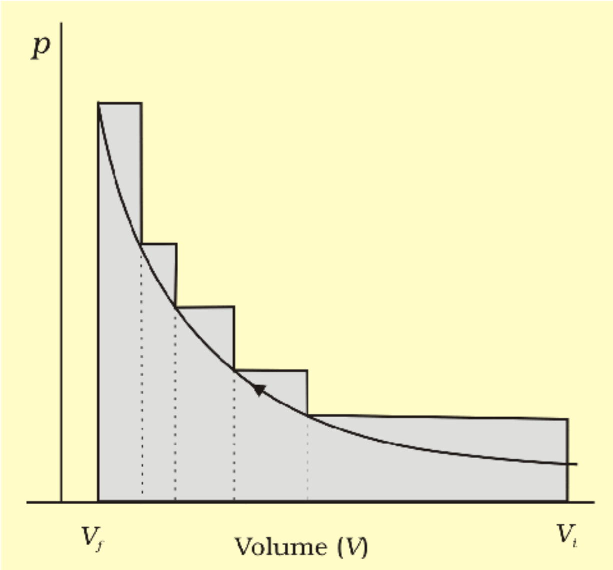
പിസ്റ്റൺ ചലിക്കുന്നതുമൂലം വ്യൂഹത്തിൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തി, w ആണെങ്കിൽ, w = ബലം × ദൂരം = $p_{ex} . A . l$

$$= p_{ex} . (-\Delta V) = - p_{ex} \Delta V = - p_{ex} (V_f - V_i) \qquad (6.2)$$

ഈ സമവാക്യത്തിൽ നെഗറ്റീവ് ചിഹ്നം ആവശ്യമായി വരുന്നത്, കീഴ്‌വഴക്കമനുസരിച്ചുള്ള പ്രവൃത്തിയുടെ ചിഹ്നം ശരിയാകുന്നതിനാണ്. അതായത് വ്യൂഹത്തിനുമേൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തി പോസിറ്റീവ് ആണ്. ഇവിടെ സങ്കോചിപ്പിക്കൽ പ്രവൃത്തി നടക്കുമ്പോൾ പ്രവൃത്തിവ്യൂഹത്തിനുമേൽ ചെയ്യപ്പെടുന്നു. അപ്പോൾ $(V_f - V_i)$ എന്നത് നെഗറ്റീവും, നെഗറ്റീവ് സംഖ്യ നെഗറ്റീവ് കൊണ്ട് ഗുണിക്കപ്പെടുമ്പോൾ പോസിറ്റീവും

ആകും. അങ്ങനെ പ്രവൃത്തിയ്ക്ക് ലഭ്യമാകുന്ന ചിഹ്നം പോസിറ്റീവ് ആകുന്നു.

മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച സങ്കോചിപ്പിക്കൽ പ്രക്രിയയിൽ ചെലുത്തപ്പെടുന്ന മർദം സ്ഥിരമല്ലാതെവരുകയും, മാറ്റം സംഭവിക്കുന്നത് കുറെയധികം നിശ്ചിതമായ എണ്ണം ഘട്ടങ്ങളിലൂടെയാവുകയും ചെയ്യുമ്പോൾ, വാതകത്തിനുമേൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തി എന്നത് ഓരോ ഘട്ടത്തിലും ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തികളുടെ ആകെത്തുകയായിരിക്കും. ഇത് $-\Sigma p \Delta V$ യ്ക്ക് തുല്യമായിരിക്കും [ചിത്രം 6.5 (b)].



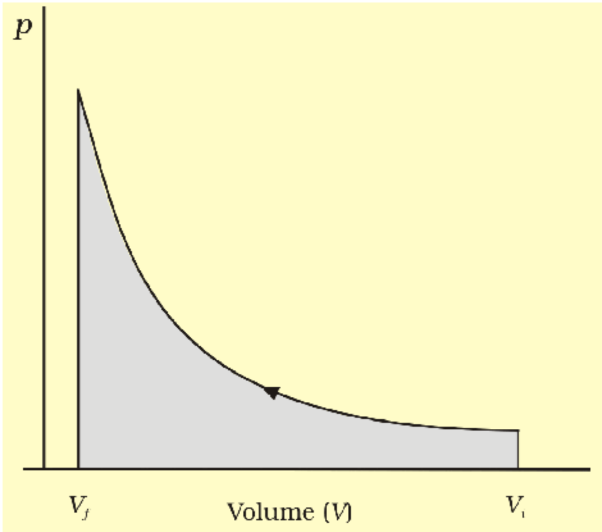
ചിത്രം 6.5 (b): മർദം സ്ഥിരമല്ലാത്തപ്പോഴുള്ള p-V ഗ്രാഫ്. V_i എന്ന ആദ്യ വ്യാപ്തത്തിൽ നിന്ന്, V_f എന്ന അന്തിമ വ്യാപ്തത്തിലേക്ക് നിശ്ചിത ഘട്ടങ്ങളിലൂടെ നടക്കുന്ന സങ്കോചിപ്പിക്കൽ പ്രക്രിയ. വാതകത്തിൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തിയുടെ അളവ് നിറഭേദം ചെയ്ത ഭാഗത്തിന്റെ വിസ്തീർണത്തിന് തുല്യമാണ്,

മർദം സ്ഥിരമല്ലാതിരിക്കുകയും എന്നാൽ പ്രക്രിയ നടക്കുമ്പോൾ വ്യത്യാസപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നുവെന്നു കരുതുക. അത് എല്ലായ്പ്പോഴും ആന്തരിക മർദത്തേക്കാൾ നാമമാത്ര അളവ് കൂടുതലായിരിക്കുമെന്നും കരുതുക. ഇങ്ങനെയുള്ള സങ്കോചിപ്പിക്കലിന്റെ ഓരോ ഘട്ടത്തിലും വാതകത്തിന്റെ വ്യാപ്തത്തിൽ dV എന്ന നാമമാത്ര അളവ് കുറവുണ്ടാകുന്നു. ഇപ്രകാരമുള്ള പ്രക്രിയയിൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തി താഴെ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് കണക്കാക്കാം.

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \qquad (6.3)$$

ഇവിടെ ഓരോ ഘട്ടത്തിലും p_{ex} എന്നത്, സങ്കോചിപ്പിക്കലിനെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം $(p_{in} + dp)$ എന്നായിരിക്കും. [ചിത്രം 6.5. (c)]. ഇതുപോലെയുള്ള സാഹചര്യത്തിൽ ഒരു വികാസപ്രക്രിയയുടെ കാര്യത്തിൽ ബാഹ്യമർദം എല്ലായ്പ്പോഴും വ്യൂഹത്തിന്റെ മർദത്തേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. $p_{ex} = (p_{in} - dp)$ നമുക്കിവയെ പൊതുവെ $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$ എന്ന് രേഖപ്പെടുത്താം. ഇങ്ങനെയുള്ള പ്രക്രിയകളെ ഉഭയദിശീയ (reversible) പ്രക്രിയകളെന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഒരു പ്രക്രിയ അഥവാ മാറ്റം, ഉഭയദിശീയം എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നത്, അതിനെ ഏതു നിമിഷത്തിലും ഒരു നാമമാത്ര വ്യത്യാസത്തിലൂടെ എതിർദിശയിലേക്ക് സംഭവ്യമാക്കാൻ കഴിയുമ്പോഴാണ്. ഒരു ഉഭയദിശീയ പ്രക്രീയ നടക്കുന്നത് സംവേദനക്ഷമമല്ലാത്തവിധം സാവധാനത്തിലായിരിക്കും (infinitely slowly). ഇവിടെ വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ എല്ലായ്പ്പോഴും ഏതാണ്ട് സന്തുലനത്തിലായിരിക്കും. അനന്ത എണ്ണം സന്തുലനാവസ്ഥകളിലൂടെയായിരിക്കും പ്രക്രിയ കടന്നുപോകുന്നത്. ഉഭയദിശീയം അല്ലാത്ത പ്രക്രിയകളെ ഏകദിശീയപ്രക്രിയകൾ (irreversible process) എന്നുവിളിക്കുന്നു.



ചിത്രം 6.5 (c) V_i-ൽ നിന്നും V_f ലേക്കുള്ള സങ്കോചത്തിൽ, മർദം സ്ഥിരമല്ലാതിരിക്കുകയും, അനന്തമെണ്ണം ഘട്ടങ്ങളിലൂടെ അത് മാറുകയും ചെയ്യുമ്പോഴുള്ള p.V-ഗ്രാഫ്. (ഉഭയദിശാ (reversible) സാഹചര്യത്തിൽ വാതകത്തിനുമേൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവൃത്തിയുടെ അളവ് ഷെയ്ഡ് ചെയ്തിട്ടുള്ള ഭാഗത്തിന്റെ വിസ്തീർണത്തിന് തുല്യമാണ്.

പ്രവൃത്തിയെ **വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരമർദവുമായി** ബന്ധപ്പെടുത്തിയാൽ പരിഹരിക്കാൻ കഴിയുന്ന പ്രശ്നങ്ങൾ രസതന്ത്രത്തിൽ നാം അഭിമുഖീകരിക്കാറുണ്ട്. ഒരു **ഉഭയദിശീയപ്രക്രിയ**യുടെ സാഹചര്യങ്ങളിൽ പ്രവൃത്തിയും വ്യൂഹത്തിന്റെ ആന്തരമർദവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം ഉണ്ടാക്കുന്നതിന് സമവാക്യം 6.3 ചുവടെ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളതുപോലെ എഴുതിയാൽ മതി.

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -\int_{V_i}^{V_f} (p_{in} \pm dp) dV$$

$dp \times dV$ എന്നത് തീരെ ചെറുതായതിനാൽ പരിഗണിക്കേണ്ടതില്ല. അതിനാൽ, ഇത്തരത്തിൽ എഴുതാം.

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in} dV \qquad (6.4)$$

ഇവിടെ, വാതകമർദം, (p_{in} എന്നത് p എന്നെഴുതാം), അതിന്റെ വ്യാപ്തവുമായുള്ള ബന്ധം ആദർശവാതക സമവാക്യത്തിന്റെ സഹായത്താൽ എഴുതിയാൽ n മോൾ വാതകത്തിന് i.e., $pV = nRT$, $\Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$

അതുകൊണ്ട്, സറിരതാപനിലയിൽ (സമതാപ പ്രക്രിയ) ഈ രീതിയിൽ എഴുതാം.

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303\, nRT \log \frac{V_f}{V_i} \qquad (6.5)$$

സ്വതന്ത്രവികാസം (Free expansion):

ഒരു വാതകം ശൂന്യതയിലേക്ക് ($p_{ex} = 0$) വികസിക്കുന്നതിനെയാണ് സ്വതന്ത്രവികാസം എന്നുവിളിക്കുന്നത്. പ്രക്രിയ ഉഭയദിശീയം ആയാലും ഏകദിശീയം ആയാലും, ഒരു ആദർശവാതകത്തിന്റെ സ്വതന്ത്ര വികാസം നടക്കുമ്പോൾ പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുന്നില്ല (സമവാക്യം 6.2, 6.3).

സമവാക്യം 6.1-നെ പ്രക്രിയയുടെ സ്വഭാവത്തിനനുസരിച്ച് വ്യത്യസ്തരീതികളിൽ എഴുതാം.

$w = -p_{ex}\Delta V$ (6.2) എന്നത് സമവാക്യം 6.1-ൽ പ്രയോഗിച്ചാൽ

$$\Delta U = q - p_{ex}\Delta V$$

പ്രക്രിയനടക്കുന്നത് സറിരവ്യാപ്ത ($\Delta V = 0$) ത്തിലായാൽ,

$$\Delta U = q_V$$

ഇവിടെ അധോലിഖിതം (subscript) ആയി q_V-ൽ ഉള്ള 'V' സൂചിപ്പിക്കുന്നത് സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ നൽകപ്പെടുന്ന താപം എന്നതാണ്.

ഒരു ആദർശവാതകത്തിന്റെ സമതാപ-സ്വതന്ത്ര വികാസം (Isothermal and free expansion of an Ideal gas)

ഒരു ആദർശവാതകത്തിന് ശൂന്യതയിലേക്ക് സമതാപ (T=സ്ഥിരസംഖ്യ) വികാസം നടക്കുമ്പോൾ, $w = 0$. കാരണം, $p_{ex} = 0$ ആണ്. അതോടൊപ്പം പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ ജൂൾ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ $q = 0$ എന്നു കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്. അതുകൊണ്ട്, $\Delta U = 0$

$\Delta U = q + w$ എന്ന സമവാക്യം (സമവാക്യം 6.1) ഏകദിശീയം ആയതും, ഉഭയദിശീയം ആയതുമായ സമതാപമാറ്റങ്ങൾക്കായി താഴെപ്പറയും പ്രകാരം പ്രകടിപ്പിക്കാം:

1. സമതാപ ഏകദിശീയമാറ്റത്തിന്,
   $q = -w = p_{ex}(V_f \quad V_i)$

2. സമതാപ ഉഭയദിശീയമാറ്റത്തിന്,
   $$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$
   $$= 2.303\, nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

3. രുദ്ധതാപമാറ്റത്തിന്, $q = 0$,
   $\Delta U = w_{ad}$

പ്രശ്നം 6.2

10 atm മർദത്തിലുള്ള രണ്ട് ലിറ്റർ ആദർശ വാതകത്തിന് ശൂന്യതയിലേക്ക് സമതാപവികാസം നടന്ന് അതിന്റെ വ്യാപ്തം 10 ലിറ്റർ ആയി മാറുന്നു. ഈ പരീക്ഷണത്തിൽ ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവെത്ര? ഈ വികാസ പ്രക്രിയയിൽ ചെയ്യുന്ന പ്രവൃത്തിയുടെ അളവെത്ര?

ഉത്തരം

നമുക്കറിയാം, $q = -w = p_{ex}(10 - 2) = 0(8) = 0$

അതായത് ഇവിടെ പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നില്ല; താപം ആഗിരണം ചെയ്യുന്നില്ല.

പ്രശ്നം 6.3

മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച അതേ വികാസം പരിഗണിക്കുക. പക്ഷേ ഇവിടെ 1 atm എന്ന സ്ഥിരബാഹ്യ മർദത്തിനെതിരെയാണ് വികാസം നടക്കുന്നത്.

ഉത്തരം

$q = -w = p_{ex}(8) = 8$ litre-atm

പ്രശ്നം 6.4

മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച അതേവികാസം, 10 ലിറ്റർ എന്ന അന്തിമവ്യാപ്തത്തിലേക്ക് റിവേഴ്സിബിൾ ആയി നടക്കുന്നു.

ഉത്തരം

$$q = -w = 2.303 \text{ nRT} \log \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 2.303 \times 1 \times 0.08206 \times 298 \times \log \frac{10}{2}$$

$$= 2.303 \times 0.08206 \times 298 \times \log 5$$

$$= 2.303 \times 0.08206 \times 298 \times 0.6990$$

$$= 39.366 \text{ L atm}$$

6.2.2 എൻഥാൽപി, H (Enthalpy)

(a) പ്രയോജനപ്രദമായ ഒരു പുതിയ അവസ്ഥാ ഫലനം (A useful new state function)

സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ നടക്കുന്ന പ്രക്രിയയിൽ ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ് ആന്തരികോർജത്തിലെ വ്യത്യാസത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. അതായത് $\Delta U = q_V$. എന്നാൽ, മിക്ക അവസരങ്ങളിലും ഒരു സ്ഥിരഅന്തരീക്ഷമർദത്തിൽ ഫ്ളാസ്ക്കുകളിലോ ടെസ്റ്റ്ട്യൂബുകളിലോ നടത്തുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ, സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിലല്ല നടക്കുന്നത്. ഈ സാഹചര്യങ്ങളിൽ പ്രയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഉചിതമായ ഒരു പുതിയ അവസ്ഥാഫലനം നിർവചിക്കപ്പെടേണ്ടത് ആവശ്യമാണ്.

സ്ഥിരമർദത്തിൽ നടക്കുന്ന പ്രക്രിയയ്ക്കുവേണ്ടി നമുക്ക് സമവാക്യം 6.1 ഇപ്രകാരം എഴുതാൻ കഴിയും:

$\Delta U = q_p - p\Delta V$ ഇവിടെ q_p എന്നത് ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവും $-p\Delta V$ എന്നത് വ്യൂഹം ചെയ്യുന്ന വികാസപ്രവൃത്തിയുമാണ്.

വ്യൂഹത്തിന്റെ ആദ്യാവസ്ഥ 1-ഉം അന്തിമാവസ്ഥ 2-ഉം ആയാൽ, മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച സമവാക്യം ഇങ്ങനെയാകും:

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$$

ഇതിനെ പുനഃക്രമീകരിച്ചാൽ,

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad (6.6)$$

ഇപ്പോൾ നമുക്ക്, മറ്റൊരു താപഗതികഗുണമായ എൻഥാൽപി, H (enthalpy; ഗ്രീക്ക് പദം enthalpien ചൂടാക്കുക അഥവാ ഉള്ളടക്കതാപം) എന്നതിനെ ഇപ്രകാരം നിർവചിക്കാം:

$$H = U + PV \qquad (6\text{-}7)$$

അതുകൊണ്ട് സമവാക്യം 6.6 എന്നത്,

$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ എന്നായിത്തീരുന്നു.

q എന്നത് മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്ന ഫലനമാണെങ്കിലും H എന്നത് ഒരു അവസ്ഥാഫലനമാണ്. കാരണം അത് U,P,V എന്നീ അവസ്ഥാഫലനങ്ങളെയാണ് ആശ്രയിക്കുന്നത്. അതുകൊണ്ട് ΔH/മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. അപ്രകാരം പരിശോധിച്ചാൽ q_p മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ലെന്ന് കാണാം.

സ്ഥിരമർദത്തിൽ നടക്കുന്ന നിയതമായ (finite) മാറ്റങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച് സമവാക്യം 6.7 നമുക്കിങ്ങനെ എഴുതാം:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$$

p സ്ഥിരമായതുകൊണ്ട്,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (6.8)$$

ഇവിടെ പ്രധാനമായും മനസിലാക്കേണ്ട വസ്തുത, സ്ഥിരമർദത്തിൽ ഒരു വ്യൂഹം താപം ആഗിരണം ചെയ്യുമ്പോൾ യഥാർഥത്തിൽ നാം അളക്കുന്നത് എൻഥാൽപിയിലുള്ള വ്യത്യാസമാണ്.

$\Delta H = q_p$ എന്നത് സ്ഥിരമർദത്തിൽ വ്യൂഹം ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന താപം ആണെന്ന് ഓർമിക്കുക.

പ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോൾ താപം പുറത്തേക്ക് വിടുന്ന താപമോചകപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് ΔH നെഗറ്റീവും, ചുറ്റുപാടിൽ നിന്നു താപം ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന താപശോഷകരാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് ΔH പോസിറ്റീവുമായിരിക്കും.

സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ ($\Delta V = 0$), $\Delta U = q_V$, അതുകൊണ്ട് സമവാക്യം 6.8 എന്നത് $\Delta H = \Delta U = q_V$ എന്നാകുന്നു.

ഖരപദാർഥങ്ങൾ മാത്രമോ അഥവാ ദ്രാവകപദാർഥങ്ങൾ മാത്രമോ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന വ്യൂഹത്തിന്റെ ΔH, ΔU എന്നിവ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം പരിഗണനാർഹമല്ല. കാരണം, ഖരങ്ങളോ ദ്രാവകങ്ങളോ, താപനില വർധിക്കുന്നതിനുസരിച്ച് പരിഗണിക്കത്തക്ക വ്യാപ്തവ്യത്യാസം പരിഗണാർഹമല്ല. എന്നാൽ വാതകങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന വ്യൂഹത്തെ സംബന്ധിച്ച് ഈ വ്യത്യാസം പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. വാതകങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തെ നമുക്ക് പരിഗണിക്കാം.

വാതകാഭികാരകങ്ങളുടെ ആകെ വ്യാപ്തം V_Aയും, വാതക ഉല്പന്നങ്ങളുടെ ആകെ വ്യാപ്തം V_Bയും, വാതകാഭികാരകങ്ങളുടെ മോൾ എണ്ണം n_A യും

വാതക ഉല്പന്നങ്ങളുടെ മോൾ എണ്ണം n_Bയും ആയാൽ, മർദവും താപനിലയും സ്ഥിരമായിരിക്കുമ്പോൾ, ആദർശവാതകനിയമപ്രകാരം,

$pV_A = n_A RT$ യും

$pV_B = n_B RT$ യും ആയിരിക്കും

അതിനാൽ $pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A)RT$

അഥവാ, $p\ (V_B - V_A) = (n_B - n_A)\ RT$

$$p\ \Delta V = \Delta n_g RT \quad (6.9)$$

ഇവിടെ Δn_g സൂചിപ്പിക്കുന്നത്; വാതക ഉല്പന്നങ്ങളുടെ മോൾ എണ്ണത്തിൽ നിന്ന് വാതകാഭികാരകങ്ങളുടെ മോൾ എണ്ണം കുറവ് ചെയ്തത് എന്നാണ്.

സമവാക്യം 6.9-ൽ നിന്ന് $p\Delta V$യുടെ വില സമവാക്യം 6.8–ലേക്ക് ആരോപിച്ചാൽ,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (6.10)$$

ΔUൽ നിന്ന് ΔHകണക്കാക്കുന്നതിനും നേരെ തിരിച്ചുള്ള കണക്കുകൂട്ടലിനും സമവാക്യം 6.10 ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

പ്രശ്നം 6.5

ജലബാഷ്പം ആദർശസ്വഭാവം കാണിക്കുന്നുവെന്ന് കരുതിയാൽ, 1 mol ജലബാഷ്പത്തിന് 1 ബാർമർദത്തിലും 100°C താപനിലയിലുമുള്ള ബാഷ്പീകരണത്തിനുവേണ്ട മോളാർ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം 41kJ mol^{-1}-ഉം 1 ബാർമർദത്തിലും 0°C ലും ഉള്ള ദ്രവീകരണഎൻതാൽപി വ്യത്യാസം 6kJ mol^{-1} ഉം ആണ്. എങ്കിൽ, 1 ബാർ മർദത്തിലും 100°C താപനിലയിലും 1 mol ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പീകരണം നടക്കുമ്പോൾ ആന്തരികോർജ വ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക:

ഉത്തരം

സൂചിപ്പിക്കപ്പെട്ട മാറ്റം : $H_2O\,(l) \rightarrow H_2O\,(g)$

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

അഥവാ, $\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$. വിലകൾ നൽകിയാൽ

$$\Delta U = 41.00\ kJ\ mol^{-1} - 1 \times 8.3\ J\ mol^{-1}K^{-1} \times 373\ K$$

$$= 41.00\ kJ\ mol^{-1} - 3.096\ kJ\ mol^{-1}$$

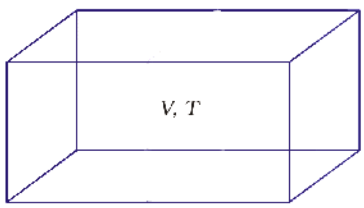
$$= 37.904\ kJ\ mol^{-1}$$

(b) പരിമാണസ്ഥിതവും വിശിഷ്ടവും ആയ ഗുണധർമങ്ങൾ (Extensive and Intensive Properties)

താപഗതികത്തിൽ പരിമാണസ്ഥിത-വിശിഷ്ടഗുണധർമങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം വ്യക്തമാക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. പരിമാണസഹിതഗുണ ധർമമെന്നത് ഒരു വ്യൂഹത്തിലെ ദ്രവ്യപരിമാണത്തെ അല്ലെങ്കിൽ വലിപ്പത്തെ ആശ്രയിക്കുന്ന ഗുണധർമമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന്: മാസ്, വ്യാപ്തം, ആന്തരികോർജം, എൻഥാൽപി, താപധാരിത എന്നിവ പരിമാണസ്ഥിത ഗുണധർമങ്ങളാണ്.

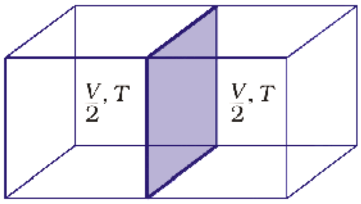
ഒരു വ്യൂഹത്തിലെ ദ്രവ്യപരിമാണത്തെ അല്ലെങ്കിൽ വലിപ്പത്തെ ആശ്രയിക്കാത്ത ഗുണധർമങ്ങളെയാണ് വിശിഷ്ടഗുണധർമങ്ങൾ എന്നുവിളിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, താപനില, സാന്ദ്രത, മർദം എന്നിവ വിശിഷ്ടഗുണധർമങ്ങളാണ്. മോളാർ ഗുണധർമം 'χ_m' എന്നത് ആ വ്യൂഹത്തിലുള്ള ഒരു മോൾ പദാർഥത്തിന്റെ χ-എന്ന പരിമാണസഹിതഗുണധർമമാണ്.

ദ്രവ്യത്തിന്റെ അളവ് n ആണെങ്കിൽ $\chi_m = \frac{\chi}{n}$ എന്നത് ദ്രവ്യത്തിന്റെ അളവിനെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. വിശിഷ്ടഗുണധർമങ്ങൾക്ക് മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് മോളാർ വ്യാപ്തം, V_m, മോളാർതാപധാരിത, C_m എന്നിവ. പരിമാണസഹിത-വിശിഷ്ടഗുണധർമങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം മനസിലാക്കാൻ, V വ്യാപ്തമുള്ള ഒരു സംഭരണയിൽ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന, T താപനിലയിലുള്ള ഒരു വാതകം പരിഗണിക്കാം [ചിത്രം 6.6 (a)]. എന്നാൽ ചിത്രം 6.6 (b) കാണുന്നതുപോലെ വ്യാപ്തം യഥാർഥ വ്യാപ്തത്തിന്റെ നേർപകുതി ആകത്തക്കരീതിയിൽ വിഭജിച്ചാൽ, ഓരോ ഭാഗത്തിന്റെയും വ്യാപ്തം $V/2$ ആവുകയും, എന്നാൽ താപനില (T) യിൽ മാറ്റമില്ലാതെ തുടരുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 6.6 (a) വ്യാപ്തം V യും താപനില T യും ആയിട്ടുള്ള വാതകം

വ്യാപ്തം പരിമാണസ്ഥിതഗുണധർമവും, താപനില വിശിഷ്ട ഗുണധർമവും ആണെന്ന് ഇതിൽ നിന്ന് മനസിലാക്കാം.



ചിത്രം 6.6 (b), സംഭരണി വേർതിരിച്ചപ്പോൾ, നേർപകുതി വ്യാപ്തം ആയ വാതകം

(c) താപധാരിത (Heat Copacity)

ഈ ഭാഗത്ത്, ഒരു വ്യൂഹത്തിലേക്ക് വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ് എങ്ങനെ അളക്കാമെന്നു നോക്കാം. വ്യൂഹം താപത്തെ ആഗിരണം ചെയ്യുന്നുവെങ്കിൽ, അതിന്റെ താപനില ഉയരുന്നതായി കാണാം.

താപനിലയിലെ വർധന, വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവിന് ആനുപാതികമായിരിക്കും.

$q = \text{ഗുണാങ്കം} \times \Delta T$

ഗുണാങ്കത്തിന്റെ വില വ്യൂഹത്തിന്റെ വലിപ്പം, സംഘടനം, സ്വഭാവം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ച സമവാക്യത്തെ നമുക്കിങ്ങനെയും എഴുതാം.

$q = C\ \Delta T$

ഗുണാങ്കമായ 'C'-യെ താപധാരിത എന്നുവിളിക്കുന്നു.

ഇപ്രകാരം, വ്യൂഹവുമായി വിനിമയം ചെയ്യുന്ന താപം അളക്കാൻ, താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം കണ്ടെത്തുന്നതിലൂടെ സാധ്യമാകും; വ്യൂഹത്തിന്റെ താപധാരിത അറിയണമെന്നുമാത്രം

Cയുടെ മൂല്യം കൂടുതലാണെങ്കിൽ, ഒരു നിശ്ചിത താപം വ്യൂഹത്തിന് നൽകുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന താപനിലയിലെ വർധനവ് കുറവായിരിക്കും. ജലത്തിന്റെ താപധാരിത വളരെ കൂടുതലാണ്. അതിനാൽ ജലത്തിന്റെ താപനില ഉയർത്താൻ ധാരാളം ഊർജം ആവശ്യമാണ്.

Cയുടെ മൂല്യം പദാർഥത്തിന്റെ അളവിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ മോളാർ താപധാരിത, $C_m = \left(\dfrac{C}{n}\right)$ എന്നത് ഒരു മോൾ പദാർഥത്തിന്റെ താപധാരിതയാണ്. അത് ഒരു മോൾ പദാർഥത്തിന്റെ താപനില ഒരു ഡിഗ്രി സെൽഷ്യസ് (അല്ലെങ്കിൽ ഒരു കെൽവിൻ) ഉയർത്തുന്നതിനാവശ്യമായ താപത്തിന്റെ പരിമാണമാണ്. ഒരു യൂണിറ്റ് മാസ് പദാർഥത്തിന്റെ താപനില ഒരു ഡിഗ്രി സെൽഷ്യസ് (ഒരു കെൽവിൻ) ഉയർത്തുന്നതിനാവശ്യമായ താപപരിമാണമാണ് വിശിഷ്ടതാപം അഥവാ വിശിഷ്ട താപധാരിത. ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ (വ്യൂഹത്തിന്റെ) താപനില ഉയർത്തുന്നതിനാവശ്യമായ താപത്തിന്റെ അളവ് കണക്കാക്കുന്നതിന്, പദാർഥത്തിന്റെ വിശിഷ്ട താപധാരിത c, മാസ് m, താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം ΔT എന്നിവതമ്മിൽ ഗുണിച്ചാൽ മതി.

അതായത്,

$$q = c \times m \times \Delta T = C\ \Delta T \qquad (6.11)$$

(d) ഒരു ആദർശവാതകത്തിന്റെ C_p യും C_v യും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം (The relationship between C_p and C_v for an ideal gas)

സ്ഥിര വ്യാപ്തത്തിൽ, താപധാരിത C എന്നതിന് C_v എന്നും, സ്ഥിരമർദത്തിൽ അതിനെ C_p എന്നും സൂചിപ്പിക്കാം. നമുക്ക് ഇവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം എങ്ങനെയെന്ന് നോക്കാം.

സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ, താപം, q ന് വേണ്ടിയുള്ള സമവാക്യം, $q_V = C_V\,\Delta T = \Delta U$

സ്ഥിരമർദത്തിൽ, $q_p = C_p \Delta T = \Delta H$

ഒരു ആദർശവാതകത്തെ സംബന്ധിച്ച് C_pയും C_vയും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം നമുക്ക് ഇപ്രകാരം നിർധാരണം ചെയ്യാം:

ഒരു മോൾ ആദർശവാതകത്തിന്, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$$= \Delta U + \Delta(\text{R}T)$$

$$= \Delta U + \text{R}\Delta T$$

$$\therefore\ \Delta H = \Delta U + \text{R}\ \Delta T \qquad (6.12)$$

ΔH , ΔU എന്നിവയുടെ വില നൽകിയാൽ,

$$C_p \Delta T = C_V \Delta T + \text{R}\Delta T$$

$$C_p = C_V + \text{R}$$

$$C_p - C_V = \text{R} \qquad (6.13)$$

6.3 ΔU, ΔH എന്നിവയുടെ അളക്കൽ : കലോറിമിതി (Measurement of ΔU and ΔH: Calorimetry)

കലോറിമിതി എന്നുവിളിക്കുന്ന പരീക്ഷണാധിഷ്ഠിതമായ സങ്കേതികമാർഗങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചാണ് രാസ-ഭൗതികമാറ്റങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഊർജമാറ്റങ്ങൾ അളക്കാൻ കഴിയുന്നത്. കലോറിമിതിയിൽ ഒരു നിശ്ചിതവ്യാപ്തം ദ്രാവകത്തിൽ ഇറക്കി വച്ചിട്ടുള്ള, കലോറിമീറ്റർ എന്ന പാത്രത്തിലാണ് പ്രക്രിയകൾ നടത്തുന്നത്. കലോറിമീറ്റർ മുങ്ങിയിരിക്കുന്ന ദ്രാവകത്തിന്റെ താപധാരിത, കലോറിമീറ്ററിന്റെ താപധാരിത എന്നിവ അറിയാമെങ്കിൽ, പ്രക്രിയ നടക്കുമ്പോൾ വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയും. പരീക്ഷണത്തിൽ നിന്ന് താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം മാത്രം കണ്ടെത്തിയാൽ മതി. രണ്ട് വ്യത്യസ്ത സാഹചര്യങ്ങളിൽ താപത്തിന്റെ അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാം.

(i) സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ, q_v

(ii) സ്ഥിരമർദത്തിൽ, q_p

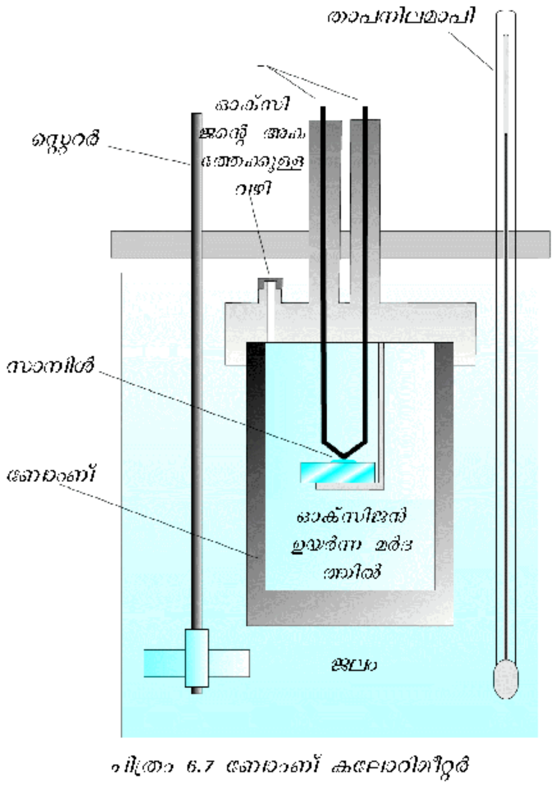
(a) ΔU അളക്കൽ (ΔU measurements)

രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച് സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപം അളക്കുന്നത് ബോംബ് കലോറിമീറ്റർ (ചിത്രം 6.7) ഉപയോഗിച്ചാണ്. ഇവിടെ ഒരു സ്റ്റീൽബോംബ് (steel bomb), ജലതാപകത്തിൽ (water-bath) താഴ്ത്തിവച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയെല്ലാം കൂടി ചേർന്ന സജ്ജീകരണമാണ് കലോറിമീറ്റർ. ചുറ്റുപാടിലേക്ക് താപനഷ്ടം സംഭവിക്കുന്നില്ല എന്നത് ഉറപ്പാക്കാനാണ് സ്റ്റീൽ ബോംബ്, ആവരണ ജലതാപകത്തിൽ താഴ്ത്തിവയ്ക്കുന്നത്. ജ്വലന സാധ്യതയുള്ള ഒരു പദാർഥം, ശുദ്ധ ഓക്സിജൻ കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ട്, സ്റ്റീൽ ബോംബിനുള്ളിൽ കത്തിക്കുന്നു. ബഹിർഗമിക്കുന്ന താപം ബോംബിനുചുറ്റുമുള്ള ജലം ആഗിരണം ചെയ്യുന്നു. അതിന്റെ താപനില നിരീക്ഷിച്ചെഴുതുന്നു. ബോംബ് കലോറിമീറ്റർ സീലു ചെയ്തിട്ടുള്ളതിനാൽ അതിന്റെ വ്യാപ്തം വ്യത്യാസപ്പെടുന്നില്ല. അതായത് ജ്വലനപ്രവർത്തനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഊർജമാറ്റം അളക്കുന്നത് സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിലാണ്. ഇത്തരം സാഹചര്യങ്ങളിൽ, ബോംബ് കലോറിമീറ്ററിനുള്ളിൽ, സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ പ്രക്രിയ നടക്കുന്നതിനാൽ പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുന്നില്ല. വാതകങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളാണെങ്കിൽപ്പോലും $\Delta V=0$ ആയതിനാൽ പ്രവൃത്തി ചെയ്യപ്പെടുന്നില്ല. കലോറിമീറ്ററിനുള്ളിലെ പ്രവർത്തനം പൂർണമാകുമ്പോൾ അതിന്റെ താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം എത്രയെന്നളക്കുകവഴി, q_v കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ഇതിന് സമവാക്യം 6.11 ഉപയോഗിച്ചാൽ മതി; കലോറിമീറ്ററിന്റെ താപധാരിതയും അറിയണം.

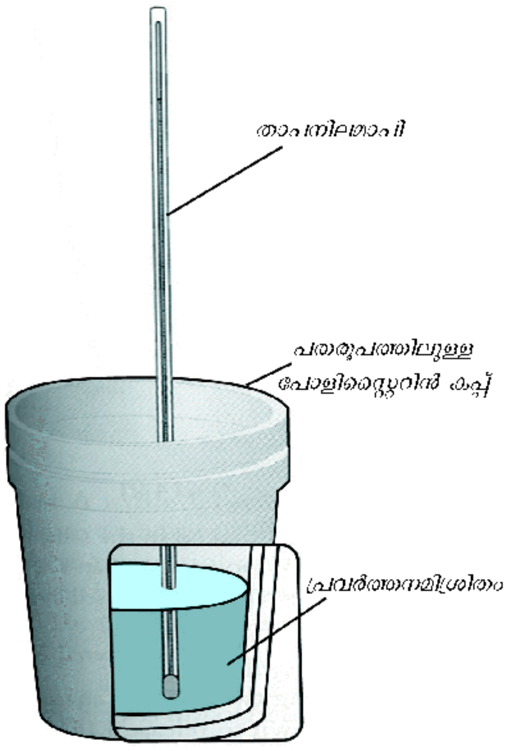
(b) ΔH അളക്കൽ (ΔH measurements)

സ്ഥിരമർദത്തിലുള്ള താപവ്യത്യാസം സാധാരണയായി (അന്തരീക്ഷമർദത്തിൽ) അളക്കുന്നത് ചിത്രം 6.8 ൽ കാണിച്ചിട്ടുള്ളതുപോലെയുള്ള കലോറിമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചാണ്. നമുക്കറിയാം, $\Delta H=q_p$, (സ്ഥിരമർദത്തിൽ) ആണെന്നും അതുകൊണ്ട് സ്ഥിരമർദത്തിൽ വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപം q_p പ്രതിപ്രവർത്തനതാപം (heat of reaction) അഥവാ പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപി, (enthalpy of reaction) $\Delta_r H$ എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

ഒരു താപമോചകപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി പുറത്തേക്ക് വരുന്ന താപത്തെ വ്യൂഹം ചുറ്റുപാടിലേക്ക് നഷ്ടപ്പെടുത്തുന്നു. q_p യ്ക്ക് ഋണമൂല്യമാതിനാൽ $\Delta_r H$ നും ഋണമൂല്യം തന്നെയായിരിക്കും. ഇതേപോലെ ഒരു താപശോഷകരാസപ്രവർത്തനത്തിൽ q_p യ്ക്കും $\Delta_r H$ നും ധനമൂല്യമായിരിക്കും (+).



ചിത്രം 6.7 ബോംബ് കലോറിമീറ്റർ



ചിത്രം 6.8 സ്ഥിരമർദത്തിലുള്ള (അന്തരീക്ഷമർദത്തിൽ) താപവ്യത്യാസം അളക്കാനുള്ള കലോറിമീറ്റർ

പ്രശ്നം 6.6

ഒരു സ്റ്റീൽ ബോംബ് കലോറിമീറ്ററിൽ 298K-ൽ ആവശ്യത്തിലധികം ഓക്സിജന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ 1g ഗ്രാഫൈറ്റ് ജ്വലന വിധേയമാകുന്നു. 1 atm മർദത്തിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമവാക്യം, C (graphite) + O_2 (g) $\rightarrow$ CO_2 (g) എന്നാണ്. പ്രക്രിയ നടക്കുമ്പോൾ താപനില 298 K-ൽ നിന്ന് 299 K- ആയി ഉയരുന്നു. ബോംബ് കലോറിമീറ്ററിന്റെ താപധാരിത 20.7kJ/K ആയാൽ 298K-ലും 1 atm മർദത്തിലും ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം എത്ര?

ഉത്തരം

പ്രതിപ്രവർത്തന മിശ്രിതത്തിൽ നിന്നു ലഭ്യമാകുന്ന താപം q-ഉം, C_v എന്നത് കലോറിമീറ്ററിന്റെ താപധാരിതയും ആയാൽ, കലോറിമീറ്റർ ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ്,

$q = C_V \times \Delta T$

പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ് വ്യൂഹത്തിൽ നഷ്ടമാകുന്ന താപത്തിന്റെ അളവിന് തുല്യമാണ്. പക്ഷേ എതിർചിഹ്നമായിരിക്കും. കാരണം വ്യൂഹത്തിനു നഷ്ടമാകുന്ന താപമാണ് കലോറിമീറ്റർ നേടുന്ന താപം.

$$q = -C_V \times \Delta T = -20.7\ kJ/K \times (299-298)K$$
$$= -20.7\ kJ$$

(ഇവിടെ നെഗറ്റീവ് ചിഹ്നം സൂചിപ്പിക്കുന്നത് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ താപമോചകസ്വഭാവമാണ്)

അങ്ങനെ, 1g ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ ജ്വലനത്തിന് $\Delta U = -20.7$ kJ

1mol ഗ്രാഫൈറ്റാണ് ജ്വലനവിധേയമാകുന്നതെങ്കിൽ,

$$\Delta U = \frac{12.0\ g\ mol^{-1} \times (-20.7\ kJ)}{1\ g}$$

$= -2.48 \times 10^2$ kJ mol^{-1}

$\Delta n_g = 0$ ആയതുകൊണ്ട്

$\Delta H = \Delta U = -2.48 \times 10^2$ kJ mol^{-1}

6.4 ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം, $\Delta_r H$-പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി (Reaction enthalpy)

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ അഭികാരകങ്ങൾ ഉല്പന്നങ്ങളായി മാറുന്നു. അതിനെ നമുക്ക്

അഭികാരകങ്ങൾ $\rightarrow$ ഉല്പന്നങ്ങൾ

എന്നു കാണിക്കാം.

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തോടനുബന്ധിച്ചുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപിയിലുള്ള വ്യത്യാസത്തെ പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇതിനെ $\Delta_r H$ എന്ന പ്രതീകത്താൽ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

$\Delta_r H$ = (ഉല്പന്നങ്ങളുടെ ആകെ എൻഥാൽപി)– (അഭികാരകങ്ങളുടെ ആകെ എൻഥാൽപി)

$$= \sum_i a_i H_{ഉല്പന്നങ്ങൾ} - \sum_i b_i H_{അഭികാരകങ്ങൾ} \qquad (6.14)$$

ഇവിടെ $\sum$ (സിഗ്മ) എന്ന അടയാളം 'തുക കാണുക' എന്നതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. a_i , b_i എന്നിവ യഥാക്രമം ഉല്പന്നങ്ങളുടെയും അഭികാരകങ്ങളുടെയും, സമീകൃതസമവാക്യത്തിലെ ഗുണാങ്കങ്ങൾ (stoichiometric coefficients) ആകുന്നു. ഉദാഹരണമായി,

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

എന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ച്,

$$\Delta_r H = \sum_i a_i H_{ഉല്പന്നങ്ങൾ} - \sum_i b_i H_{അഭികാരകങ്ങൾ}$$

$= [H_m (CO_2, g) + 2H_m (H_2O, l)] - [H_m (CH_4, g) + 2H_m (O_2, g)]$,

H_m എന്നത് മോളാർഎൻഥാൽപി ആണ്.

എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം എന്നത് വളരെ ഉപകാരപ്രദമായ ഒരു പരിമാണ (quantity) മാണ്. ഈ പരിമാണം എത്രയെന്നറിയുന്നതുമൂലം ഒരു വ്യാവസായിക രാസപ്രവർത്തനം നടത്തുമ്പോൾ എത്രത്തോളം ചൂടാക്കണം അഥവാ തണുപ്പിക്കണം (ഒരു നിശ്ചിത മർദത്തിൽ) എന്ന് മുൻകൂട്ടി നിശ്ചയിക്കാൻ കഴിയും. സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കത്തിന് താപനിലയിലുള്ള ആശ്രിതത്വം കണക്കാക്കുന്നതിനും ഇത് ആവശ്യമാണ്.

(a) പ്രാമാണിക പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപി (Standard enthalpy of reactions)

പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ എൻഥാൽപി എന്നത്, ആ രാസപ്രവർത്തനം, നടക്കുന്ന സാഹചര്യങ്ങളെ

ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട്, ചിലപ്രാമാണിക സാഹചര്യങ്ങൾ വ്യക്തമാക്കുക എന്നത് ആവശ്യമാണ്. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രാമാണിക പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി എന്നത്, പങ്കെടുക്കുന്ന എല്ലാ പദാർഥങ്ങളും അവയുടെ പ്രമാണ അവസ്ഥകളിലായിരിക്കുമ്പോഴുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസമാണ്.

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ, ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ പ്രമാണഅവസ്ഥ എന്നത് 1 bar മർദത്തിലുള്ള അതിന്റെ ശുദ്ധമായ രൂപമാണ്. ഉദാഹരണമായി, 298 K-ൽ ദ്രാവക എഥനോളിന്റെ പ്രമാണഅവസ്ഥ എന്നത്, 1 bar മർദത്തിലുള്ള ശുദ്ധമായ ദ്രാവക എഥനോളാണ്. അതുപോലെ 500 K-ൽ ഖര ഇരുമ്പിന്റെ പ്രമാണ അവസ്ഥ എന്നത്, 1bar മർദത്തിലുള്ള ശുദ്ധ ഇരുമ്പാണ്. സാധാരണയായി ദത്തങ്ങൾ (data) സ്വീകരിക്കുന്നത് 298K താപനിലയിലാണ്.

പ്രാമാണികസാഹചര്യങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കാൻ ΔH എന്നതിന്റെ വലതുവശത്ത് മുകളിലായി '0' എന്ന അടയാളം ചേർത്താൽ മതി. **i.e.,** ΔH^0

(b) പ്രാവസ്ഥാരൂപാന്തരണം നടക്കുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം (Enthalpy changes during phase transformations)

പ്രാവസ്ഥാരൂപാന്തരണങ്ങൾ സംഭവിക്കുന്നതിനോടൊപ്പം ഊർജമാറ്റങ്ങളും ഉണ്ടാകും. ഉദാഹരണം: മഞ്ഞ് ഉരുകുന്നതിന് താപോർജം വേണം. സാധാരണയായി ഈ ദ്രവീകരണം നടക്കുന്നത് സ്ഥിരമർദത്തിലാണ് (അന്തരീക്ഷമർദം). പ്രാവസ്ഥ മാറുമ്പോൾ താപനില സ്ഥിരമായി നിൽക്കുന്നു (at 273 K).

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l); \Delta_{fus}H^\theta = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ഇവിടെ $\Delta_{fus}H^\theta$ എന്നത് പ്രമാണഅവസ്ഥയിൽ ഉള്ള ദ്രവീകരണഎൻഥാൽപി (Enthalpy of fusion) യാണ്. ജലം ഖരീഭവിക്കുകയാണെങ്കിൽ, ഈ പ്രക്രിയ എതിർദിശയിൽ നടക്കുകയും താപം ചുറ്റുപാടിലേക്ക് ബഹിർഗമിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പ്രമാണഅവസ്ഥയിൽ ഒരു മോൾ പദാർഥം ദ്രവീകരിക്കപ്പെടുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തെ പ്രാമാണിക ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപി അഥവാ മോളാർ ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപി, $\Delta_{fus}H^\theta$ എന്നുവിളിക്കുന്നു.

ഒരു ഖരപദാർഥം ദ്രാവകമായി മാറുന്നത് താപശോഷക പ്രക്രിയയാണ്. അതുകൊണ്ട് ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപികൾ പോസിറ്റീവാണ്. ജലം ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുന്നതിന് താപം ആവശ്യമാണ്. സ്ഥിരമർദത്തിലും സ്ഥിര താപനിലയായ തിളനിലയിലും (T_b) ജലത്തിന്റെ പ്രാമാണിക ബാഷ്പീകരണ എൻഥാൽപി $\Delta_{vap}H^0$, + 40.79KJ mol^{-1} ആണ്.

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g); \Delta_{vap}H^\theta = + 40.79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

പ്രമാണമർദത്തിലും (1bar) സ്ഥിരതാപനിലയിലും ഒരു മോൾദ്രാവകം ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് പ്രാമാണികബാഷ്പീകരണ എൻഥാൽപി അഥവാ മോളാർബാഷ്പീകരണ എൻഥാൽപി, $\Delta_{vap}H^\theta$.

ഉത്പതനം (sublimation) എന്നത് ഒരു ഖരപദാർഥം നേരിട്ട് ബാഷ്പാവസ്ഥയിലേക്കു മാറുന്നതാണ്. ഖര CO_2 ('dry ice') 195K താപനിലയിൽ ഉത്പതനത്തിന് വിധേയമാകുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം, $\Delta_{sub}H^\theta$=25.2 kJ mol^{-1}; ഇത്പോലെ വളരെ സാവധാനം ഉത്പതനത്തിന് വിധേയമാകുന്ന നാഫ്തലീനെ സംബന്ധിച്ച്, $\Delta_{sub}H^0 = 73.0$ kJ mol^{-1}.

പ്രാമാണിക ഉത്പതനഎൻഥാൽപി, $\Delta_{sub}H^0$ എന്നത്, പ്രമാണമർദത്തിലും (1bar) ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിലും ഒരു മോൾ ഖരപദാർഥം ഉത്പതനവിധേയമാകുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ്.

എൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തിന്റെ മൂല്യം, പ്രാവസ്ഥാരൂപാന്തരണത്തിനു വിധേയമാകുന്ന പദാർഥത്തിലെ തന്മാത്രാന്തരബലങ്ങളുടെ ശക്തിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന്, ദ്രാവകാവസ്ഥയിൽ ശക്തമായ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്താൽ ജലതന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ ദൃഢമായി ബന്ധിതമായിരിക്കുന്നു. അസെറ്റോൺ പോലെയുള്ള ഒരു ഓർഗാനിക് ദ്രാവകത്തെ സംബന്ധിച്ച് തന്മാത്രാന്തര ദ്വിധ്രുവ- ദ്വിധ്രുവ ആകർഷണ ബലങ്ങൾ തീർത്തും ദുർബലമാണ്. അതിനാൽ ഒരു മോൾ ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പീകരണത്തിനാവശ്യമായതിനേക്കാൾ വളരെ കുറഞ്ഞ താപം മതിയാകും ഒരു മോൾ അസെറ്റോണിന്റെ ബാഷ്പീകരണം നടക്കാൻ. ചില പദാർഥങ്ങളുടെ ദ്രവീകരണത്തിന്റെയും ബാഷ്പീകരണത്തിന്റെയും പ്രാമാണികഎൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തിന്റെ വിലകൾ പട്ടിക 6.1-ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 6.1 ദ്രവീകരണത്തിന്റെയും ബാഷ്പീകരണത്തിന്റെയും പ്രാമാണികഎൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങൾ.

പദാർഥം	T_f/K	$\Delta_{fus}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	T_b/K	$\Delta_{vap}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
N_2	63.15	0.72	77.35	5.59
NH_3	195.40	5.65	239.73	23.35
HCl	159.0	1.992	188.0	16.15
CO	68.0	6.836	82.0	6.04
CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
CCl_4	250.16	2.5	349.69	30.0
H_2O	273.15	6.01	373.15	40.79
NaCl	1081.0	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

(T_f , T_b എന്നിവ യഥാക്രമം ദ്രവണാങ്കം, തിളനില എന്നിവയാണ്)

പ്രശ്നം 6.7

ഒരു നീന്തൽക്കുളത്തിൽ നിന്ന് പുറത്തേക്കു വരുന്ന നീന്തൽക്കാരൻ 18g ഭാരമുള്ള ജലപാടയാൽ ആവരണം ചെയ്യപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. 298 K-ൽ ഈ ജലാവരണം ബാഷ്പീകരിക്കുന്നതിന് എത്ര താപം നൽകേണ്ടി വരും? 298 K -ൽ ബാഷ്പീകരണ ആന്തരികോർജം കണക്കാക്കുക.

298 K -ൽ ജലത്തിന്റെ

$\Delta_{vap}H^0 = 44.01$ kJ mol^{-1}

ഉത്തരം

ബാഷ്പീകരണപ്രക്രിയയെ നമുക്കിപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം:

$$18\,g\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{ബാഷ്പീകരണം}} 18\,g\,H_2O(g)$$

18 g ജലത്തിലെ മോൾ എണ്ണം

$$= \frac{18\,\text{g}}{18\,\text{g mol}^{-1}} = 1\,\text{mol}$$

298 K ൽ 18 g ജലത്തെ ബാഷ്പീകരിക്കാനാവശ്യമായ താപം

$$= n \times \Delta_{vap}H^0$$
$$= (1\ \text{mol}) \times (44.01\ \text{kJ mol}^{-1})$$
$$= 44.01\ \text{kJ}$$

$$\Delta_{vap}U^0 = \Delta_{vap}H^0 - p\Delta V = \Delta_{vap}H^0 - \Delta n_g RT$$

(നീരാവി ആദർശവാതകത്തെപോലെ പെരുമാറുമെന്ന് കരുതുക.)

$$\Delta_{vap}H^0 - \Delta n_g RT = 44.01\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$-(1)(8.314\ JK^{-1}mol^{-1})(298K)(10^{-3}\text{kJ J}^{-1})$$

$$\Delta_{vap}U^0 = 44.01\ \text{kJ mol}^{-1} - 2.48\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$= 41.53\ \text{kJ mol}^{-1}$$

പ്രശ്നം 6.8

ജലബാഷ്പത്തിന് ആദർശവാതക സ്വഭാവമാണെന്ന് കരുതിയാൽ, 100^{0}C ലും 1 bar മർദത്തിലുള്ള 1 mol ജലം 0^{0}C ൽ ഐസ് ആയി മാറുമ്പോഴുള്ള ആന്തരികോർജവ്യതിയാനം കണക്കാക്കുക. ഐസിന്റെ ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപി 6.00 kJ mol^{-1} ഉം ജലത്തിന്റെ താപധാരിത 4.2 Jg^{-1}°C^{-1} ഉം ആകുന്നു.

ഉത്തരം

മാറ്റങ്ങൾ ഇപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം:

ഘട്ടം 1 : 1 mol (l, 100°C) → 1mol H_2O(l, 0°C); $\Delta H = \Delta H_1$

ഘട്ടം 2 : 1 mol H_2O (l, 0°C) → 1 mol H_2O (s, 0°C) $\Delta H = \Delta H_2$

ആകെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം $\Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = -(18 \times 4.2 \times 100)\ \text{J mol}^{-1}$$
$$= -7560\ \text{J mol}^{-1} = -7.56\ \text{k J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -6.00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta H = -7.56\ \text{kJ mol}^{-1} + (-6.00\ \text{kJ mol}^{-1})$$
$$= -13.56\ \text{kJ mol}^{-1}$$

പട്ടിക 6.2 298K-ലുള്ള ചില പദാർഥങ്ങളുടെ പ്രാമാണിക മോളാർരൂപീകരണ എൻഥാൽപികൾ ($\Delta_f H^0$)

പദാർഥം	$\Delta_f H^\ominus$/ (kJ mol^{-1})	പദാർഥം	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})
$Al_2O_3(s)$	-1675.7	HI(g)	+26.48
$BaCO_3(s)$	-1216.3	KCl(s)	-436.75
$Br_2(l)$	0	KBr(s)	-393.8
$Br_2(g)$	+30.91	MgO(s)	-601.70
$CaCO_3(s)$	-1206.92	$Mg(OH)_2(s)$	-924.54
C ഡയമണ്ട്	+1.89	NaF(s)	-573.65
C ഗ്രാഫൈറ്റ്	0	NaCl(s)	-411.15
CaO(s)	- 635.09	NaBr(s)	-361.06
$CH_4(g)$	-74.81	NaI(s)	-287.78
$C_2H_4(g)$	52.26	$NH_3(g)$	-46.11
$CH_3OH(l)$	-238.86	NO(g)	+ 90.25
$C_2H_5OH(l)$	-277.69	$NO_2(g)$	+33.18
$C_6H_6(l)$	+ 49.0	$PCl_3(l)$	-319.70
CO(g)	-110.53	$PCl_5(s)$	-443.5
$CO_2(g)$	-393.51	$SiO_2(s)$ ക്വാർട്ട്സ്	-910.94
$C_2H_6(g)$	-84.68	$SnCl_2(s)$	-325.1
$Cl_2(g)$	0	$SnCl_4(l)$	-511.3
$C_3H_8(g)$	-103.85	$SO_2(g)$	-296.83
n−$C_4H_{10}(g)$	-126.15	$SO_3(g)$	-395.72
HgS(s) red	-58.2	$SiH_4(g)$	+ 34
$H_2(g)$	0	$SiCl_4(g)$	-657.0
$H_2O(g)$	-241.82	C(g)	+716.68
$H_2O(l)$	-285.83	H(g)	+217.97
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.68
HCl(g)	-92.31	$Fe_2O_3(s)$	–824.2
HBr(g)	-36.40		

ഇവിടെ ദ്രാവകം ഖരമായി മാറുമ്പോഴുള്ള വ്യാപ്ത വ്യത്യാസം പരിഗണിക്കത്തക്കതല്ല.

$\therefore p\Delta v = \Delta ng\ RT = 0$

$\Delta H = \Delta U = -13.56\text{kJ mol}^{-1}$

(c) പ്രാമാണിക രൂപീകരണ എൻഥാൽപി (Standard enthalpy of formation)

ഒരു മോൾസംയുക്തം, ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള അവസ്ഥയിൽ (പ്രമാണാവസ്ഥ എന്നും അറിയപ്പെടും) സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന അതിന്റെ ഘടക മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് രൂപീകൃതമാകുന്നതിനുവേണ്ടി വരുന്ന പ്രാമാണിക എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം, ആ സംയുക്തത്തിന്റെ പ്രാമാണിക മോളാർരൂപീകരണ എൻഥാൽപി എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന്റെ പ്രതീകമാണ് $\Delta_f H^\ominus$; പ്രമാണാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു മോൾ സംയുക്തം, ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള അവസ്ഥയിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന, അതിന്റെ ഘടകമൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് രൂപീകൃതമാകുന്നുവെന്നാണ് 'f' എന്ന ചുവടെഴുത്ത് (subscript) സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. ഒരു മൂലകത്തിന്റെ പ്രമാണാവസ്ഥ 25^0C ൽ 1 bar മർദത്തിലുമുള്ള, ആ മൂലകത്തിന്റെ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള രൂപമാണ്. ഉദാഹരണമായി, ഡൈഹൈഡ്രജന്റെ പ്രമാണാവസ്ഥ H_2 വാതകമാണ്. ഡൈഓക്സിജൻ, കാർബൺ, സൾഫർ എന്നിവയുടെ പ്രമാണാവസ്ഥകൾ യഥാക്രമം O_2 വാതകം, $C_{ഗ്രാഫൈറ്റ്}$, $S_{റോംബിക്}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. ചില പദാർഥങ്ങളുടെ പ്രാമാണികരൂപീകരണ എൻഥാൽപിയും, അതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനവും ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -285.8\text{kJ mol}^{-1}$$

C (ഗ്രാഫൈറ്റ്, s) $+2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$;

$\Delta_f H^\theta = -74.81 kJ\ mol^{-1}$

$2C$ (ഗ്രാഫൈറ്റ്, s) $+3H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(1)$;

$$\Delta_f H^0 = -277.7 \text{kJ mol}^{-1}$$

ഇവിടെ പ്രധാനമായും മനസിലാക്കേണ്ടത് പ്രാമാണിക മോളാർ രൂപീകരണ എൻഥാൽപി $\Delta_f H^\theta$ എന്നത് മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള രാസസമവാക്യങ്ങളിലെ പ്പോലെ ഒരു മോൾസംയുക്തം അതിന്റെ ഘടക മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് രൂപീകൃതമാകുന്ന പ്രക്രിയയുടെ $\Delta_r H^\theta$ തന്നെയെന്നാണ്. (i.c., ഒരു പ്രത്യേക സാഹചര്യ ത്തിലെ $\Delta_r H^\theta$ ആണ് $\Delta_f H^\theta$). ഇതിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്ത മായി ഒരു താപമോചകപ്രവർത്തനത്തെ ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളത് ശ്രദ്ധിക്കുക:

$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$;

$\Delta_r H^0 = -178.3 \text{kJ mol}^{-1}$

ഇവിടെത്തന്നിട്ടുള്ള $\Delta_r H^\theta$ കാൽസ്യം കാർബണേറ്റിന്റെ രൂപീകരണഎൻഥാൽപിയല്ല. കാരണം, ഇവിടെ കാൽസ്യം കാർബണേറ്റ് ഉണ്ടാകുന്നത് മറ്റു സംയുക്ത ങ്ങളിൽ നിന്നാണ്. അല്ലാതെ ഘടക മൂലകങ്ങളിൽ നിന്നല്ല. അതുപോലെതന്നെ, ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ തന്നിട്ടുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം പ്രാമാണികരൂപീകരണ എൻഥാൽപി അല്ല.

$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g)$;

$$\Delta_r H^\theta = -72.8 \text{kJ mol}^{-1}$$

ഇവിടെ ഒരു മോളല്ല മറിച്ച് രണ്ട് മോൾ ഉല്പന്ന ങ്ങളാണ് അതിന്റെ ഘടകമൂലകങ്ങളിൽ നിന്നുണ്ടാ കുന്നത്. i.e.,

$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0$.

അതുകൊണ്ട് സമീകരിച്ച രാസസമവാക്യത്തിലെ ഗുണാങ്കങ്ങളെയെല്ലാം 2 കൊണ്ട് ഹരിച്ചാൽ HBr(g) ന്റെ രൂപീകരണ എൻഥാൽപിയെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന സമവാക്യം എഴുതാൻ കഴിയും:

$½H_2(g) + ½Br_2(1) \rightarrow HBr(g)$;

$$\Delta_f H^\theta = -36.4 \text{kJ mol}^{-1}$$

ചില പദാർഥങ്ങളുടെ പ്രാമാണികരൂപീകരണ എൻഥാൽപികൾ പട്ടിക 6.2-ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. പ്രമാണാവസ്ഥയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഒരു മൂലക ത്തിന്റെ, അതായത്, ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള അവസ്ഥ യിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഒരു മൂലകത്തിന്റെ പ്രാമാണിക രൂപീകരണഎൻഥാൽപി സാധാരണയായി പൂജ്യമായി കരുതുന്നു.

നിങ്ങൾ ഒരു കെമിക്കൽ എഞ്ചിനീയറാണെന്നും, കാൽസ്യം കാർബണേറ്റിനെ വിഘടിപ്പിച്ച് ലൈം, കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ് എന്നിവയാക്കാൻ എത്ര താപം ആവശ്യമാണെന്ന് അറിയണമെന്നും കരുതുക. ഒപ്പം എല്ലാ പദാർഥങ്ങളും അവയുടെ പ്രമാണാവസ്ഥ കളിലാണെന്നും കരുതുക.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \Delta_r H^\theta = ?$$

ഇവിടെ നമുക്ക് പ്രാമാണിക രൂപീകരണ എൻഥാൽ പികൾ ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ഇതിനായി, ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ള പൊതു സമവാക്യം ഉപയോഗിക്കാം.

$$\Delta_r H^\theta = \sum_i a_i \Delta_f H^\theta (\text{ഉല്പന്നങ്ങൾ}) - \sum_i b_i \Delta_f H^\theta (\text{അഭികാരകങ്ങൾ})$$

a, b എന്നിവ യഥാക്രമം ഉല്പന്നങ്ങളുടെയും അഭികാരകങ്ങളുടെയും രാസസമവാക്യത്തിലെ ഗുണാങ്കങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഈ സമവാക്യം കാൽസ്യം കാർബണേറ്റിന്റെ വിഘടനത്തിൽ പ്രയോഗിച്ചാൽ,

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_f H^\theta[CaO(s)] + \Delta_f H^\theta[CO_2(g)] - \Delta_f H^0[CaCO_3(s)]$$

$$= 1(-635.1 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$= 178.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

അങ്ങനെ $CaCO_3$ ന്റെ വിഘടനം ഒരു താപശോഷക പ്രവർത്തനമാണെന്നും, നമുക്ക് ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ലഭിക്കണമെങ്കിൽ അതിനെ ചൂടാക്കണമെന്നും മനസിലാക്കാം.

(d) താപരാസസമവാക്യങ്ങൾ (Thermochemical equations)

സമീകരിച്ച ഒരു രാസസമവാക്യത്തോടൊപ്പം $\Delta_r H$ കൂടി ചേർത്തെഴുതുന്ന സമവാക്യത്തെയാണ് താപരാസസമവാക്യം എന്നുവിളിക്കുന്നത്. ഇത്തരം സമവാക്യങ്ങളിൽ പദാർഥങ്ങളുടെ ഭൗതികാവസ്ഥയും (രൂപാന്തരാവസ്ഥയും) സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$:

$$\Delta_r H^0 = -1367 \text{kJ mol}^{-1}$$

ഈ രാസസമീകരണം ദ്രാവകഎഥനോളിന്റെ, ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിലും മർദത്തിലുമുള്ള ജ്വലനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. എൻഥാൽപിവ്യത്യാസത്തിന്റെ

നെഗറ്റീവ് ചിഹ്നം സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, ഇതൊരു താപമോചകപ്രവർത്തനമാണെന്നാണ്.

താപരാസസമവാക്യങ്ങൾ സംബന്ധിച്ച ചില പരമ്പരാഗത രീതികൾ ഓർത്തിരിക്കേണ്ടത് ആവശ്യമാണ്. അവ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു:

1. സമീകരിച്ച താപരാസ സമവാക്യങ്ങളിലെ ഗുണാങ്കങ്ങൾ അഭികാരകങ്ങളുടേയും ഉല്പന്നങ്ങളുടേയും മോൾ എണ്ണത്തെയാണ് സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, മറിച്ച് തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണത്തെയല്ല.
2. സമവാക്യത്തിൽ സൂചിപ്പിക്കുന്ന, പദാർഥങ്ങളുടെ മോൾ എണ്ണത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന സംഖ്യാമൂല്യമായിരിക്കും $\Delta_r H^\theta$ യ്ക്കുള്ളത്. പ്രാമാണിക എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം, $\Delta_r H^\theta$ എന്നതിന് $kJ\ mol^{-1}$ എന്ന ഏകകം (unit) ആയിരിക്കും ഉള്ളത്.

ഈ സങ്കല്പനം വിശദീകരിക്കുന്നതിന്, ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപി കണക്കാക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് നോക്കാം:

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

പട്ടിക 6.2-ൽ നിന്ന് പ്രാമാണികരൂപീകരണ എൻഥാൽപികളുടെ വില സ്വീകരിച്ചാൽ

$\Delta_f H^\theta(H_2O, l) = -285.83\ kJ\ mol^{-1}$;

$\Delta_f H^\theta(Fe_2O_3, s) = -824.2\ kJ\ mol^{-1}$;

കൂടാതെ, വ്യവസ്ഥിതിപ്രകാരം

$\Delta_f H^\theta(Fe, s) = 0$,

$\Delta_f H^\theta(H_2, g) = 0$ എന്നിങ്ങനെയായിരിക്കും.

അങ്ങനെയെങ്കിൽ,

$$\Delta_r H_1^\theta = 3(-285.83\ kJ\ mol^{-1}) - 1(-824.2\ kJ\ mol^{-1})$$
$$= (-857.5 + 824.2)\ kJ\ mol^{-1}$$
$$= -33.3\ kJ\ mol^{-1}$$

ഇവിടെ ശ്രദ്ധിക്കേണ്ട ഒരു കാര്യം, കണക്കുകൂട്ടലിൽ ഉപയോഗിച്ചിട്ടുള്ള ഗുണാങ്കങ്ങൾ തീർത്തും സംഖ്യകൾ മാത്രമാണ്; സമീകൃതരാസസമവാക്യത്തിലെ ഓരോ പദാർഥത്തിന്റെയും ഗുണാങ്കങ്ങളാണവ. $\Delta_r H^\theta$ ന്റെ ഏകകം (unit), $kJ\ mol^{-1}$ ആണ്. ഇത് അർഥമാക്കുന്നത് ഈ വില ഒരു മോൾ*പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിനു* വേണ്ടിയുള്ളതാണെന്നാണ്. മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ചതുപോലെ, ഒരു രാസസമവാക്യത്തെ ഒരു പ്രത്യേക രീതിയിൽ ഒരിക്കൽ സമീകരിച്ചാൽ അത് പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഒരു മോൾഎണ്ണത്തെ നിർവചിക്കുന്നു.

മറ്റൊരുരീതിയിലാണ് ഈ പ്രവർത്തനത്തെ സമീകരിക്കുന്നതെങ്കിൽ, ഉദാഹരണമായി,

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3(s) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow Fe(s) + \frac{3}{2}H_2O(l) \quad ,$$

എന്നാണ് രാസസമീകരണമെങ്കിൽ, ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം അളവ് ഒരു മോൾപ്രതിപ്രവർത്തനമായിരിക്കും. അപ്പോൾ $\Delta_r H^\theta$ എന്നത്.

$$\Delta_r H_2^\theta = \frac{3}{2}(-285.83\ kJ\ mol^{-1})$$
$$-\frac{1}{2}(-824.2\ kJ\ mol^{-1})$$
$$= (-428.7 + 412.1)\ kJ\ mol^{-1}$$
$$= -16.6\ kJ\ mol^{-1} = \tfrac{1}{2}\Delta_r H_1^\theta$$

ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് എൻഥാൽപി എന്നത് പരിമാണസ്ഥിത (extensive) ഗുണധർമമാണെന്നാണ്.

3. ഒരു രാസസമവാക്യത്തെ എതിർദിശയിലാക്കിയെഴുതിയാൽ, $\Delta_r H^\theta$ ന്റെ വില എതിർ ചിഹ്നമുള്ളതാകുന്നു.

ഉദാഹരണം:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g);$$
$$\Delta_r H^\theta = -91.8\ kJ\ mol^{-1}$$
$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g);$$
$$\Delta_r H^\theta = +91.8\ kJ\ mol^{-1}$$

(e) ഹെസ്സിന്റെ സ്ഥിരതാപസങ്കലനനിയമം (Hess's Law of constant Heat summation)

എൻഥാൽപി ഒരു അവസ്ഥാഗുണമാണ്, അതിനാൽ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം, ആദ്യാവസ്ഥ (അഭികാരകങ്ങൾ) യിൽ നിന്ന് അന്ത്യാവസ്ഥ (ഉല്പന്നങ്ങൾ) യിലേക്കുള്ള മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. മറ്റൊരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനം സംഭവ്യമാകുന്നത് ഒറ്റഘട്ടത്തിലാണെങ്കിലും, കുറെയധികം ഘട്ടങ്ങളിലൂടെയാണെങ്കിലും അതിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം തുല്യമായിരിക്കും. ഇതിനെ നമുക്ക് ഹെസ്സ്നിയമം എന്ന നിലയിൽ ഇപ്രകാരം പ്രസ്താവിക്കാം:

ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത് കുറെയധികം ഘട്ടങ്ങളിലൂടെയാണെങ്കിൽ അതിന്റെ പ്രാമാണിക പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി ഓരോ ഘട്ടത്തിലെയും പ്രാമാണിക പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപികളുടെ ആകെത്തുകയായിരിക്കും.

ഒരുദാഹരണത്തിൽ നിന്ന് ഈ നിയമത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം മനസിലാക്കാം. ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള

പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം പരിഗണിക്കുക.

$$C(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}, s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g); \Delta_r H^0 = ?$$

CO(g) ആണ് പ്രധാന ഉല്പന്നമെങ്കിലും എല്ലായെപ്പോഴും കുറച്ച് CO_2 (g) കൂടെ ഉണ്ടാകാറുണ്ട്. അതുകൊണ്ട്, ഇതിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം നേരിട്ട് അളക്കുക സാധ്യമല്ല. എന്നിരുന്നാലും, ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ ഉൾപ്പെട്ടിട്ടുള്ള പദാർഥങ്ങൾ പങ്കെടുക്കുന്ന മറ്റു ചില രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ പരിഗണിച്ചുകൊണ്ട്, നമുക്ക് ആവശ്യമുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം കണക്കാക്കാം.

ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ പരിഗണിക്കുക:

$$C(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}, s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \quad \Delta_r H^\theta = -393.5\, kJ\, mol^{-1} \quad \text{(i)}$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \quad \Delta_r H^0 = -283.0\, kJ\, mol^{-1} \quad \text{(ii)}$$

ഈ രണ്ട് പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും കൂടി ചേർത്തുകൊണ്ട് നമുക്ക് ആവശ്യമുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിലേക്കെത്താം. സമവാക്യത്തിന്റെ വലതുവശത്ത് ഒരു മോൾ CO(g) കിട്ടുന്നതിന് സമവാക്യം (ii) നെ എതിർദിശയിലാക്കിയെഴുതാം. ഇവിടെ, താപം ബഹിർഗമിക്കുന്നതിനുപകരം, സ്വീകരിക്കുന്നതുകൊണ്ട് $\Delta_r H^0$ ന്റെ ചിഹ്നം വിപരീതമാകുന്നു.

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g); \quad \Delta_r H^0 = +283.0\, kJ\, mol^{-1} \quad \text{(iii)}$$

സമവാക്യം (i) ഉം (iii) ഉം കൂട്ടിയാൽ, നമുക്കുവേണ്ട സമവാക്യം കിട്ടും.

$$C(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}, s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g);$$

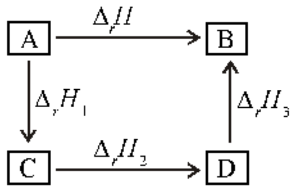
$$\Delta_r H^\theta = (-393.5 + 283.0)$$

$$= -110.5\ kJ\ mol^{-1}$$

പൊതുവെ പറഞ്ഞാൽ, A→B എന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനം ഒരു മാർഗത്തിൽ നടക്കുമ്പോൾ പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി $\Delta_r H$ ഉം, വിവിധഘട്ടങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്നതും അതേ ഉല്പന്നം ലഭ്യമാകുന്നതുമായ മറ്റൊരു മാർഗത്തിലൂടെയാണെങ്കിൽ, $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$..... എന്നിവ വിവിധഘട്ടങ്ങളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപികളുമാണെങ്കിൽ,

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 ..... \quad (6.16)$$

ഇതിനെ നമുക്ക് ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ളതുപോലെ പ്രതിനിധീകരിക്കാം:



6.5 വ്യത്യസ്തതരം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ എൻഥാൽപികൾ (Enthalpies for different types of reactions)

പ്രതിപ്രവർത്തനം ഏതു തരത്തിലുള്ളതാണെന്നതിനനുസരിച്ച് എൻഥാൽപികൾക്ക് പേരുനൽകുന്നത് സൗകര്യപ്രദമായിരിക്കും.

(a) പ്രാമാണിക ജ്വലനഎൻഥാൽപി (പ്രതീകം: $\Delta_c H^0$) (stanndard enthalpy of combustion)

ജ്വലന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ സ്വഭാവത്തിൽ താപമോചകങ്ങളാണ്. വ്യവസായം, റോക്കറ്റ് വിക്ഷേപണം തുടങ്ങി ജീവിതത്തിന്റെ മറ്റു പല മേഖലകളിലും ജ്വലനപ്രക്രിയകൾ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. ഒരു മോൾ പദാർഥം ജ്വലനത്തിനു വിധേയമാകുമ്പോൾ, ഒരു നിശ്ചിതതാപനിലയിൽ എല്ലാ അഭികാരകങ്ങളും ഉൽപ്പന്നങ്ങളും പ്രമാണാവസ്ഥയിലായിരിക്കുമ്പോൾ, ഉള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് പ്രാമാണിക ജ്വലന എൻഥാൽപി എന്നറിയപ്പെടുന്നത്.

സിലിണ്ടറുകളിൽ ലഭ്യമാകുന്ന പാചകവാതകത്തിൽ കൂടുതലായും ബ്യൂട്ടെയ്ൻ (C_4H_{10}) ആണ്. ഒരു മോൾ ബ്യൂട്ടെയ്ൻ പൂർണമായും ജ്വലനത്തിനുവിധേയമാകുമ്പോൾ 2658 kJ താപം സ്വതന്ത്രമാകുന്നു. ഇതിന്റെ താപരാസസമവാക്യം ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെ എഴുതാം:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l);$$

$$\Delta_c H^0 = -2658.0\ kJ\ mol^{-1}$$

ഇതുപോലെ, ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ ജ്വലനം മൂലം 2802.0 kJ mol^{-1} താപം സ്വതന്ത്രമാകുന്നു. അതിന്റെ പൂർണമായ സമവാക്യം ഇങ്ങനെയെഴുതാം:

$$C_6H_{12}O_6(g) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l);$$

$$\Delta_c H^0 = -2802.0\ kJ\ mol^{-1}$$

നമ്മുടെ ശരീരത്തിലും ആഹാരത്തിൽ നിന്ന് ഊർജം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നത് ഇതുപോലെയുള്ള ജ്വലന പ്രക്രിയകളിലൂടെയാണ്. എന്നാൽ അന്തിമ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നത് രാസാഗ്നികൾ ഉൾപ്പെടുന്ന തുടർച്ചയായ സങ്കീർണ ജൈവരാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെയാണെന്നുമാത്രം.

പ്രശ്നം 6.9

298 K ലും 1 atm മർദത്തിലും ഒരു മോൾ ബെൻസീൻ ജ്വലനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു. ജ്വലനാനന്തരം $CO_2(g)$, $H_2O\ (1)$ എന്നിവയ്ക്കൊപ്പം 3267.0 kJ താപവും സ്വതന്ത്രമാകുന്നു. ബെൻസീന്റെ {] maW rl cq] d cWF ³ YmÀ] η $\Delta_f H^0$ കണക്കാക്കുക. $CO_2(g)$, $H_2O\ (l)$ എന്നിവയുടെ പ്രാമാണിക രൂപീകരണ എൻഥാൽപികൾ യഥാക്രമം. $-393.5\ \text{kJ mol}^{-1}$, $-285.83\ \text{kJ mol}^{-1}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്.

ഉത്തരം

ബെൻസീന്റെ രൂപീകരണപ്രതിപ്രവർത്തനം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു:

$$6C\,(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$
$$\Delta_f H^0 = ? \ldots (i)$$

ബെൻസീന്റെ ജ്വലനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന താപരാസസമവാക്യം:

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^0(g) = -3267\,\text{kJ mol}^{-1} \ldots (ii)$$

$CO_2(g)$, $H_2O(l)$ എന്നിവയുടെ രൂപീകരണ താപരാസസമവാക്യങ്ങൾ

$$C\,(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^0 = -393.5\,\text{kJ mol}^{-1} \ldots (iii)$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^0 = -285.83\,\text{kJ mol}^{-1} \ldots (iv)$$

സമവാക്യം (iii) നെ 6-കൊണ്ടും,
(iv) നെ 3-കൊണ്ടും ഗുണിച്ചാൽ:

$$6C\,(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^0 = -2361\,\text{kJ mol}^{-1}$$

$$3H_2(g) + {}^{3}\!/_{2}\,O_2(g) \rightarrow 3H_2O(R); \Delta_f H^0 = -857.49\text{kJmol}^{-1}$$

ഇവ രണ്ടുംകൂടി സങ്കലനം നടത്തിയാൽ :

$$6C\,(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}) + 3H_2(g) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$

$$\Delta_f H^0 = -3218.49\,\text{kJ mol}^{-1} \ \ldots \ (v)$$

സമവാക്യം

(ii) നെ എതിർദിശയിലാക്കിയെഴുതിയാൽ:

$$6CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2;$$
$$\Delta_f H^0 = 3267.0\ \text{kJ mol}^{-1} \ \ldots \ (vi)$$

സമവാക്യം (v), (vi) എന്നിവ കൂട്ടിയാൽ:

$$6C\,(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$
$$\Delta_f H^0 = 48.51\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(b) അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി, $\Delta_a H^0$ (Enthalpy of atomization)

ഡൈഹൈഡ്രജന്റെ അറ്റോമീകരണം ഉദാഹരണമായി ചേർത്തിട്ടുള്ളത് പരിഗണിക്കുക:

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g); \ \Delta_a H^0 = 435.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

ഡൈഹൈഡ്രജനിലെ H-H ബന്ധനം മുറിച്ചിട്ടാണ് H ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. ഈ പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി $\Delta_a H^0$ എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ഇത് ഒരു മോൾ ബന്ധനത്തെ പൂർണമായും മുറിച്ച് വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ആറ്റങ്ങൾ ലഭ്യമാകുന്ന പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസമാണ്.

ഡൈഹൈഡ്രജനെപ്പോലെ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ച് അറ്റോമീകരണഎൻഥാൽപി എന്നത് ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി (bond dissociation enthalpy) തന്നെയാണ്. അറ്റോമീകരണഎൻഥാൽപിക്ക് മറ്റു ചില ഉദാഹരണങ്ങളാണ്:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \ \Delta_a H^0 = 1665\ \text{kJ mol}^{-1}$$

ശ്രദ്ധിക്കേണ്ട വസ്തുത ഉല്പന്നങ്ങൾ വാതകതലത്തിലുള്ള C-ന്റെയും H-ന്റെയും ആറ്റങ്ങൾ മാത്രമാണ് എന്നതാണ്.

ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം ശ്രദ്ധിക്കുക:

$$Na(s) \rightarrow Na(g) \ ; \ \Delta_a H^0 = 108.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

ഇവിടെ, അറ്റോമീകരണഎൻഥാൽപി എന്നത് ഉത്പതന എൻഥാൽപിക്ക് തുല്യമാണ്.

(c) ബന്ധനഎൻഥാൽപി, $\Delta_{bond}H^{0}$) (Bond enthalpy)

രാസബന്ധനങ്ങളുടെ നിർമാണവും മുറിക്കലുമാണ് ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ നടക്കുന്നത്. രാസബന്ധനം മുറിക്കാൻ ഊർജം ആവശ്യമാണ്. എന്നാൽ രാസബന്ധനം രൂപീകരിക്കപ്പെടുമ്പോൾ ഊർജം സ്വതന്ത്രമാകുന്നു. രാസബന്ധനത്തിന്റെ രൂപീകരണവും മുറിക്കലും നടക്കുമ്പോഴുള്ള ഊർജ വ്യത്യാസവും, പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി (heat of reaction) യും തമ്മിൽ ബന്ധപ്പെടുത്താൻ കഴിയും. രാസബന്ധനങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങളെ ആധാരമാക്കി രണ്ട് വ്യത്യസ്ത പദങ്ങൾ താപഗതികത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

(i) ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി (Bond dissociation enthalpy)

(ii) ശരാശരി ബന്ധനഎൻഥാൽപി (Mean bond enthalpy)

ദ്വയാറ്റോമികവും, ബഹുഅറ്റോമികവുമായ തന്മാത്രകളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി നമുക്ക് ഇവ ചർച്ച ചെയ്യാം.

ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകൾ: ഒരു മോൾ ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിന്റെ (H_2) ബന്ധനങ്ങൾ മുറിക്കപ്പെടുന്ന പ്രക്രിയ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g)\ ;\ \Delta_{H-H}H^{0} = 435.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ഈ പ്രക്രിയയിൽ സംഭവിക്കുന്ന എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് H–H ബന്ധനത്തിന്റെ ബന്ധനവിഘടനഎൻഥാൽപി. ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി എന്നത്, വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു മോൾ സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങൾ മുറിക്കപ്പെട്ട് വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഉല്പന്നങ്ങൾ സംജാതമാകുന്ന പ്രക്രിയയിലെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ്.

ഇവിടെ ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപിയും അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപിയും തുല്യമാണ്. എല്ലാ ദ്വയാറ്റോമിക തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചും ഇത് ശരിയാണ്. ഉദാഹരണത്തിന്:

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)\ ;\ \Delta_{Cl-Cl}H^{0} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g)\ ;\ \Delta_{O=O}H^{0} = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ബഹു അറ്റോമികതന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഒരു തന്മാത്രയിലെ തന്നെ വ്യത്യസ്ത ബന്ധങ്ങളുടെ ബന്ധനവിഘടനഎൻഥാൽപികൾ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കും.

ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്രകൾ: മീഥെയ്നെ (CH_4) പോലെയുള്ള ഒരു ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്ര പരിഗണിക്കാം. ഇതിന്റെ അറ്റോമീകരണപ്രക്രിയയുടെ പരിപൂർണ താപരാസസമവാക്യം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);$$
$$\Delta_a H^{0} = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

മീഥെയ്നിൽ, നാല് C – H ബന്ധനങ്ങളിലെല്ലാം തന്നെ ബന്ധനദൈർഘ്യവും ഊർജവും ഒരു പോലെയായിരിക്കും. എന്നിരുന്നാലും, ഓരോ ഘട്ടത്തിലും ഓരോ C – H ബന്ധനത്തെയും മുറിക്കാൻ വേണ്ട ഊർജം വ്യത്യസ്തമാണ്.

$$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +427 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +439 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +452 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +347 \text{ kJ mol}^{-1}$$

അതുകൊണ്ട്

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \Delta_a H^{\ominus} = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ഇത്തരം സാഹചര്യങ്ങളിൽ നാം **C – H ബന്ധന എൻഥാൽപികളുടെ ശരാശരി** ഉപയോഗിക്കുന്നു. DZnh cW anb n CH_4-ൽ, $\Delta_{C-H}H^{\ominus}$ കണക്കാക്കുന്നത്,

$$\Delta_{C-H}H^{0} = ¼(\Delta_a H^{0}) = ¼\ (1665 \text{ kJ mol}^{-1})$$
$$= 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ഇവിടെ നാം കാണുന്നത് CH_4-ൽ C–H ബന്ധനത്തിന്റെ ശരാശരി ബന്ധനഎൻഥാൽപി 416 kJ/mol ആണെന്നാണ്. എന്നാൽ, ശരാശരി C–H ബന്ധന എൻഥാൽപികൾ ഓരോ സംയുക്തത്തിലും നേരിയതോതിൽ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കും (CH_3CH_2Cl, CH_3NO_2 എന്നിവയിലേതുപോലെ). എന്നതാണ്. പക്ഷേ, ഇവയ്ക്ക് വലിയതോതിലുള്ള വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകില്ല*. ഹെസ്സ്നിയമം ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് ബന്ധന എൻഥാൽപികൾ കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ചില ഏക, ബഹുബന്ധനങ്ങളുടെ ബന്ധന എൻഥാൽപി മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 6.3-ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

* *ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപിയുടെയും ശരാശരി ബന്ധനഎൻഥാൽപിയുടെയും പ്രതീകം ഒന്നുതന്നെയാണ്.*

പട്ടിക 6.3 (a) : ചില ശരാശരി ഏകബന്ധന എൻഥാൽപിമൂല്യങ്ങൾ kJ mol^{-1} 298K-ൽ

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
435.8	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	-	209	-	201	243	-	N
			138	184	368	351	-	205	-	201	O
				155	540	490	327	255	197	-	F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213	-	S
								243	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

പട്ടിക 6.3 (b) ചില ശരാശരി ബഹുബന്ധന എൻഥാൽപിമൂല്യങ്ങൾ kJ mol^{-1} 298K-ൽ

N = N	418	C = C	611	O = O	498
N ≡ N	946	C ≡ C	837		
C = N	615	C = O	741		
C ≡ N	891	C ≡ O	1070		

പഴയബന്ധനങ്ങളുടെ മുറിക്കലും പുതിയ ബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണവും ഉൾക്കൊള്ളുന്ന മാറ്റങ്ങളിൽ നിന്നാണ് പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപിയിലേക്കെത്തുന്നത് എന്നതിനാൽ ഇവ വളരെയധികം പ്രധാനപ്പെട്ട അളവുകളാണ്. വിവിധ ബന്ധനഎൻഥാൽപികൾ അറിയാമെങ്കിൽ, വാതകതലത്തിലുള്ള ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപി പ്രവചിക്കാൻ കഴിയും. പ്രാമാണികപ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപിയും ($\Delta_r H^\ominus$) വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള അഭികാരകങ്ങളുടേയും ഉല്പന്നങ്ങളുടേയും ബന്ധന എൻഥാൽപികളും താഴെയുള്ളപ്രകാരം ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$\Delta_r H^0 = \sum \text{ബന്ധന എൻഥാൽപി}_{(\text{അഭികാരകങ്ങൾ})} - \sum \text{ബന്ധന എൻഥാൽപി}_{(\text{ഉല്പന്നങ്ങൾ})} \quad (6.17)^{**}$$

ഈ ബന്ധം പ്രത്യേകിച്ചും ഉപയോഗപ്രദമാകുന്നത്, നമുക്കാവശ്യമുള്ള $\Delta_f H^\ominus$ മൂല്യങ്ങൾ ലഭ്യമല്ലാതെ വരുമ്പോഴാണ്. പ്രതിപ്രവർത്തനഎൻഥാൽപിയുടെ അന്തിമമൂല്യം എന്നുപറയുന്നത് അഭികാരക തന്മാത്രകളിലെ എല്ലാ ബന്ധനങ്ങളും മുറിക്കുന്നതിനാവശ്യമായ ആകെ ഊർജത്തിൽ നിന്ന് ഉല്പന്ന തന്മാത്രകളിലെ എല്ലാ ബന്ധനങ്ങളും മുറിക്കുന്നതിനാവശ്യമായ ആകെ ഊർജം കുറയ്ക്കുന്നതാണ്. ഇവിടെ ഓർക്കേണ്ട കാര്യം, ഈ ബന്ധം ഒരേകദേശ വിലയാണ് തരുന്നത് എന്നതാണ്; മാത്രമല്ല ഇത് പ്രയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്നത് എല്ലാ അഭികാരക, ഉൽപ്പന്ന പദാർഥങ്ങളും വാതകാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ മാത്രമാണ്.

(d) ജാലികാഎൻഥാൽപി (Lattice Enthalpy)

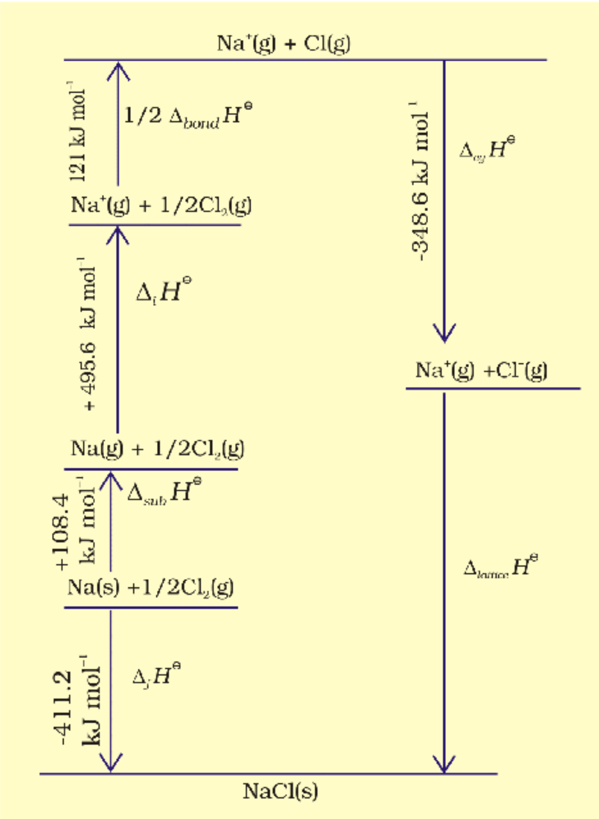
ഒരു മോൾ അയോണികസംയുക്തം വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള അതിന്റെ ഘടകഅയോണുകളായി വിഘടിക്കുന്ന പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തെ ആ അയോണികസംയുക്തത്തിന്റെ ജാലികാഎൻഥാൽപി എന്നു വിളിക്കുന്നു.

$$Na^+Cl^-(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g);$$
$$\Delta_{lattice} H^0 = +788\, kJ\, mol^{-1}$$

** *നാം ഉപയോഗിക്കുന്നത് ബന്ധനരൂപീകരണഎൻഥാൽപി, ($\Delta_f H_{bond}$), അതായത്, വാതകആറ്റങ്ങളിൽ നിന്ന് ഒരു നിശ്ചിതതരം ബന്ധനത്തിന്റെ ഒരു മോൾ രൂപീകൃതമാകുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം, ആണെങ്കിൽ*

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{ഉല്പന്നങ്ങൾ}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{അഭികാരകങ്ങൾ}}$$

ജാലികാഎൻഥാൽപി പരീക്ഷണത്തിലൂടെ നേരിട്ട് കണ്ടെത്താൻ പറ്റാത്തതുകൊണ്ട് മറ്റൊരു മാർഗത്തിലൂടെയാണ് അത് കണക്കാക്കുന്നത്. ഇതിനായി ബോൺ-ഹേബർ ചക്രം (Born-Haber Cycle) എന്ന് വിളിക്കുന്ന ഒരു എൻഥാൽപിരേഖാചിത്രമാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത് (ചിത്രം 6.9).



ചിത്രം 6.9 *NaCl ന്റെ ജാലികാ എൻഥാൽപി കാണുന്നതിനുള്ള എൻഥാൽപി ഡയഗ്രം*

$Na^+Cl^-(s)$-ന്റെ ജാലികാ എൻഥാൽപി ചുവടെ ചേർക്കുന്ന ഘട്ടങ്ങളിലൂടെ കണക്കാക്കാം:
സോഡിയത്തിന്റെ ഉത്പതനം

1. $Na(s) \rightarrow Na(g)$;
$\Delta_{sub}H^{0} = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

സോഡിയംആറ്റങ്ങളുടെ അയോണീകരണം

2. $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^{-1}(g)$; $\Delta_i H^{\theta} = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$

ക്ലോറിന്റെ വിഘടനം

3. $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$;
$\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^{\theta} = 121 \text{kJ mol}^{-1}$, വിഘടന എൻഥാൽപിയുടെ പകുതിയാണ് പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി.

ക്ലോറിൻ ആറ്റം ഇലക്ട്രോൺ നേടുന്നു.

4. $Cl(g) + e^{-1}(g) \rightarrow Cl^{-}(g)$; $\Delta_{eg}H^{0} = -348.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

അയോണീകരണ എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി എന്നിവയെക്കുറിച്ച് യൂണിറ്റ്-3 ൽ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. യഥാർഥത്തിൽ ഈ പദങ്ങൾ താപഗതികത്തിൽ നിന്ന് വന്നിട്ടുള്ളവയാണ്. മുമ്പ് ഈ പദങ്ങൾക്കുപകരം അയോണീകരണഊർജം, ഇലക്ട്രോൺ പ്രതിപത്തി എന്നിവയായിരുന്നു പ്രയോഗത്തിലുണ്ടായിരുന്നത്. (താഴെത്തന്നിട്ടുള്ള ന്യായീകരണം കാണുക.)

അയോണീകരണ ഊർജവും ഇലക്ട്രോൺ പ്രതിപത്തിയും (Ionization Energy and Electron Affinity)

അയോണീകരണഊർജവും ഇലക്ട്രോൺ പ്രതിപത്തിയും കേവല പൂജ്യത്തിലാണ് നിർവചിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്. മറ്റ് ഏതു താപനിലയിലും അഭികാരകങ്ങളുടെയും ഉല്പന്നങ്ങളുടെയും താപധാരിത വിലകൾ കൂടി കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതുണ്ട്.

$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ (അയോണീകരണം)

$M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$ (ഇലക്ട്രോൺ സ്വീകരിക്കൽ)

എന്നിവയുടെ, T എന്ന താപനിലയിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തന എൻഥാൽപികൾ

$$\Delta_r H^{\theta}(T) = \Delta_r H^{\theta}(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^0 \, dT$$

ഇവിടെ ഓരോന്നിന്റെയും C_p മൂല്യം 5/2 R ($C_V = 3/2R$) ആകുന്നു

അതുകൊണ്ട് $\Delta_r C_p^{\theta} = + 5/2$ R (അയോണീകരണം)

$\Delta_r C_p^{\theta} = - 5/2$ R (ഇലക്ട്രോൺ സ്വീകരിക്കൽ)

$\Delta_r H^{\theta}$ (അയോണീകരണഎൻഥാൽപി) =

E_0 (അയോണീകരഊർജം) + 5/2 RT

$\Delta_r H^{0}$ (ഇലക്ട്രോൺ ഗെയിൻഎൻഥാൽപി) =

A (ഇലക്ട്രോൺപ്രതിപത്തി) – 5/2 RT

5. $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+Cl^-(s)$

ഈ പ്രക്രിയകളുടെ തുടർച്ചയായ രൂപരേഖ ചിത്രം 6.9-ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഇത് ബോൺ-ഹേബർ

ചക്രം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന്റെ പ്രത്യേകത, ഇതിലുൾപ്പെട്ടിട്ടുള്ള എല്ലാ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങളുടെയും ആകെത്തുക പൂജ്യമായിരിക്കുമെന്നതാണ്.

ഹെസ്സ് നിയമപ്രകാരം:

$$\Delta_{lattice}H^{\theta} = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$$

$$\Delta_{lattice}H^{0} = +788\,kJ$$

$NaCl(s)$ -നെ സംബന്ധിച്ച്

$NaCl(s) \rightarrow Na^{-}(g) + Cl^{-1}(g)$ ഇവിടെ

ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ വാതകാവസ്ഥയിലായതുകൊണ്ട്

$$\Delta_{lattice}U^{0} = \Delta_{lattice}H^{0} - 2RT = +783\ kJ\ mol^{-}$$

ഇനി നമുക്ക് ജാലികാഎൻഥാൽപി വിലകളും താഴെ തന്നിട്ടുള്ള സമവാക്യവും ഉപയോഗിച്ച് ലയന എൻഥാൽപി കണക്കാക്കാം:

$$\Delta_{sol}H^{0} = \Delta_{lattice}H^{0} + \Delta_{hyd}H^{0}$$

ഒരു മോൾ NaCl(s)-ന്

ജാലികാഎൻഥാൽപി = + 788 kJ mol^{-1}

$\Delta_{hyd}H^{\theta} = -\,784\ kJ\ mol^{-1}$(ദത്ത ശേഖരത്തിൽ നിന്ന്)

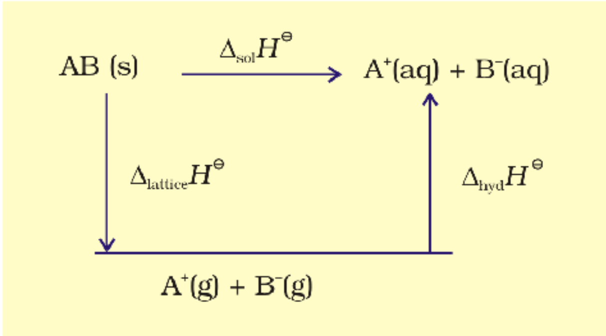
$$\Delta_{sol}H^{\theta} = +\,788\ kJ\ mol^{-1} - 784\ kJ\ mol^{-1} = +\,4\ kJ\ mol^{-1}$$

അതായത് NaCl(s) ന്റെ ലയനത്തിൽ വളരെക്കുറച്ച് താപമാറ്റം മാത്രമേ ഉണ്ടാകുന്നുള്ളൂ.

(e) ലയനഎൻഥാൽപി, $\Delta_{sol}H^{\theta}$ (Enthalpy of Solution)

ഒരു നിശ്ചിത അളവ് ലായകത്തിൽ ഒരു മോൾപദാർഥം ലയിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് ആ പദാർഥത്തിന്റെ ലയനഎൻഥാൽപി. പദാർഥം അനന്തമായ അളവ് ലായകത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോഴുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തെ, അനന്തമായി നേർപ്പിക്കുമ്പോഴുള്ള ലയനഎൻഥാൽപി എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഈ സമയത്ത് അയോണുകൾ (അഥവാ ലീനതന്മാത്രകൾ) തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയ (interaction) നാമമാത്രമായിരിക്കും.

ഒരു അയോണികസംയുക്തം ഒരു ലായകത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ, അയോണുകൾ, അവയ്ക്ക് ക്രിസ്റ്റൽ ജാലികയി (lattice) ൽ ഉള്ള സ്ഥാനങ്ങളിൽ നിന്ന് വിട്ടുപോകുന്നു. ലായനിയിൽ അവ കൂടുതൽ സ്വതന്ത്രമാകുന്നു. അതോടൊപ്പം തന്നെ ഈ അയോണുകൾ വിലായകയോജന (solvation) ത്തിന് (അഥവാ ലായകം) ജലമാണെങ്കിൽ, ജലസംയോജനത്തിന് [hydration] വിധേയമാകുന്നു. ഇത് ഒരു അയോണിക സംയുക്തത്തെ സംബന്ധിച്ച് എങ്ങനെയായിരിക്കുമെന്നുള്ള രൂപരേഖ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.



AB (s) യുടെ ജാലികാഎൻഥാൽപി $\Delta_{lattice}H^{\theta}$ ഹൈഡ്രേഷൻ എൻഥാൽപി, $\Delta_{hyd}H^{\theta}$എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ അറിയാമെങ്കിൽ അതിന്റെ ലയന എൻഥാൽപി കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.

$$\Delta_{sol}H^{\theta} = \Delta_{lattice}H^{\theta} + \Delta_{hyd}H^{\theta}$$

അയോണികസംയുക്തങ്ങൾക്ക് പൊതുവെ $\Delta_{sol}H^{0}$ ന്റെ മൂല്യം പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും, അതായത്, ലയന പ്രക്രിയ താപശോഷകമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്, താപനില ഉയരുന്നതിനനുസരിച്ച് മിക്ക ലവണങ്ങളുടെയും ജലത്തിലുള്ള ലേയത്വം കൂടുന്നു. ജാലികാ എൻഥാൽപി വളരെക്കൂടുതലാണെങ്കിൽ, ആ സംയുക്തത്തിന്റെ ലയനം ഒട്ടും നടക്കില്ലെന്നു തന്നെ പറയാം. എന്തുകൊണ്ടാണ് മിക്ക ഫ്ളൂറൈഡുകളും സമാനമായ ക്ലോറൈഡുകളേക്കാൾ കുറച്ചുമാത്രം ലയിക്കുന്നത്? ജാലികാ എൻഥാൽപി, ബന്ധന എൻഥാൽപി എന്നിവയുടെ വിലകൾ നൽകിയിട്ടുള്ള പട്ടികയുടെ സഹായത്തോടെ എത്രമാത്രം എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകുമെന്ന ഏകദേശ രൂപം ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയും.

(f) നേർപ്പിക്കൽ എൻഥാൽപി (Enthalpy of Dilution)

സ്ഥിരതാപനിലയിലും മർദത്തിലും ഒരു നിശ്ചിത അളവ് ലീനം നിശ്ചിത അളവ് ലായകത്തിൽ ലയിച്ചുചേരുന്ന പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസമാണ് ലയനഎൻഥാൽപി എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ഈ വാദം ചെറിയ ഭേദഗതിയോടെ ഏത് ലായകത്തിനും ബാധകമാക്കാം. ഒരു മോൾ ഹൈഡ്രജൻക്ലോറൈഡ് വാതകം 10 മോൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്ന പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള സമവാക്യം കൊണ്ട് പ്രതിനിധീകരിക്കാം.

$$HCl\,(g) + 10H_2O \rightarrow HCl\,.10H_2O\ ;$$

$$\Delta H = -\,69.01\ kJ\ mol^{-1}$$

ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങൾ പരിഗണിക്കാം:

$$(S\text{-}1)\ HCl(g) + 25H_2O \rightarrow HCl.25H_2O\ ;\ \Delta H = -72.03\ kJ\ mol^{-1}$$

$$(S\text{-}2)\ HCl(g) + 40H_2O \rightarrow HCl.40H_2O\ ;\ \Delta H = -72.79\ kJ\ mol^{-1}$$

$$(S\text{-}3)\ HCl(g) + \infty H_2O \rightarrow HCl.\infty H_2O\ ;\ \Delta H = -74.85\ kJ\ mol^{-1}$$

ΔHന്റെ മൂല്യങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, ലയന എൻഥാൽപി ലായകത്തിന്റെ അളവിനെ ആശ്രയിക്കുന്നുവെന്നാണ്. കൂടുതൽ കൂടുതൽ ലായകം ചേർക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അതായത്, അനന്തമായും നേർപ്പിച്ച ലായനിയുടെ ലയനഎൻഥാൽപി ഒരു ക്ലിപ്ത മൂല്യത്തിലെത്തിച്ചേരുന്നു. ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് അമ്ലത്തെ സംബന്ധിച്ച്, ഈ ΔH-മൂല്യം സമവാക്യം (S-3)ൽ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളതാണ്.

മുകളിൽ നൽകിയിട്ടുള്ള സമവാക്യങ്ങളിൽ, ഒന്നാമത്തെ സമവാക്യം (സമവാക്യം (S-1)) രണ്ടാമത്തെ സമവാക്യത്തിൽ നിന്ന് (സമവാക്യം (S-2)) കുറച്ചാൽ നമുക്ക് ലഭ്യമാകുന്നത്:

$$HCl.25H_2O + 15\ H_2O \rightarrow HCl.40H_2O\ ;\ \Delta H$$
$$= [-72.79 - (-72.03)]\ kJ\ mol^{-1}$$
$$= -0.76\ kJ\ mol^{-1}$$

ഈ മൂല്യം ($-0.76\ kJ\ mol^{-1}$) നേർപ്പിക്കൽ എൻഥാൽപിയാണ്. ഇത്, അധികമായി ലായകം ചേർക്കുമ്പോൾ ചുറ്റുപാടിലേക്ക് മോചിതമാകുന്ന താപമാണ്. ഒരു ലായനിയുടെ നേർപ്പിക്കൽ എൻഥാൽപി, ലായനിയുടെ യഥാർഥ ഗാഢതയേയും, അതിലേക്ക് ചേർക്കുന്ന ലായകത്തിന്റെ അളവിനെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

6.6 സ്വയംപ്രാവർത്തികത (Spontaneity)

താപഗതികത്തിലെ ഒന്നാം നിയമം ചർച്ച ചെയ്യുന്നത്, ഒരു വ്യൂഹം ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന താപവും, വ്യൂഹം ചെയ്യുന്നതോ, വ്യൂഹത്തിലേക്ക് ചെയ്യപ്പെടുന്നതോ ആയ പ്രവൃത്തിയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധത്തെക്കുറിച്ചാണ്. ഈ നിയമം താപഗമനത്തിന്റെ ദിശയെ സംബന്ധിച്ച് ഒരു നിയന്ത്രണവും വയ്ക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ താപഗമനം ഏകദിശീയമാണ്; അത് ഉയർന്ന താപനിലയുള്ളിടത്തുനിന്ന് താഴ്ന്ന താപനിലയുള്ളിടത്തേക്കായിരിക്കും പ്രവഹിക്കുക. യഥാർഥത്തിൽ, പ്രകൃത്യാ സംഭവ്യമാകുന്ന എല്ലാ പ്രക്രിയകളും – അത് രാസികമായാലും ഭൗതികമായാലും സ്വാഭാവികമായി ഒരു ദിശയിലേക്ക് മാത്രമായിരിക്കും നടക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, ലഭ്യമായ വ്യാപ്തത്തിലേക്കുള്ള ഒരു വാതകത്തിന്റെ വികാസം, ഡൈഓക്സിജനിൽ കാർബണിന്റെ ജ്വലനം എന്നിവ സ്വാഭാവിക പ്രക്രിയകളാണ്.

പക്ഷേ, താപം തണുത്ത വസ്തുവിൽ നിന്ന് ചൂടുള്ള വസ്തുവിലേക്ക്, സ്വയം പ്രവഹിക്കില്ല. ഒരു സംഭരണിയിൽ ഉള്ള വാതകം സ്വയം ഒരു മൂലയിലേക്ക് ചുരുങ്ങില്ല. അതുപോലെ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് സ്വയം കാർബണും ഡൈഓക്സിജനും ആയി മാറില്ല. ഇവിടെ പരാമർശിക്കപ്പെട്ടതും അല്ലാത്തതുമായ എല്ലാ സ്വാഭാവികപ്രക്രിയകളും ഒരു പ്രത്യേക ദിശയിലേക്കു മാത്രം നടക്കുന്ന മാറ്റങ്ങളാണ്. ഇവിടെ ഉയരുന്ന ചോദ്യങ്ങൾ: ഇത്തരം സ്വയംപ്രവർത്തിത പ്രക്രിയകൾ നടക്കുന്നതിനെ നിയന്ത്രിക്കുന്ന ബലം എന്താണ്? ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയുടെ ദിശയെ നിർണ്ണയിക്കുന്നതെന്താണ്? ഈ പാഠഭാഗത്തിൽ നമുക്ക് ഇത്തരം പ്രക്രിയകളെ സംബന്ധിക്കുന്ന ചില മാനദണ്ഡങ്ങൾ രൂപീകരിച്ച് അവ സംഭവ്യമാകുമോ ഇല്ലയോ എന്ന് പരിശോധിക്കാം.

നാം ആദ്യം മനസിലാക്കേണ്ടത്, എന്താണ് ഒരു സ്വയം പ്രവർത്തിതപ്രക്രിയ കൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നതെന്നാണ്. ഒരുപക്ഷേ, ചില പൊതുനിരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്ന് നിങ്ങൾ ചിന്തിക്കുന്നത്, അഭികാരകങ്ങൾ തമ്മിൽ ചേരുമ്പോൾ വളരെപ്പെട്ടെന്ന് നടക്കുന്ന പ്രക്രിയയാണ് സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയ എന്നായിരിക്കും. ഹൈഡ്രജനും ഓക്സിജനും സംയോജിക്കുന്ന കാര്യമെടുക്കാം. സാധാരണ താപനിലയിൽ ഈ വാതകങ്ങൾ തമ്മിൽ കലർത്തിയശേഷം വർഷങ്ങളോളം നിരീക്ഷിച്ചാലും സംവേദനക്ഷമമായ എന്തെങ്കിലും മാറ്റം കാണാൻ കഴിയില്ല. അവ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നുണ്ടാകാമെങ്കിലും അത് തീരെ കുറഞ്ഞ വേഗതയിലായിരിക്കും. എങ്കിലും, അതിനെ സ്വാഭാവികപ്രക്രിയ എന്നു വിളിക്കും. അതുകൊണ്ട് സ്വയംപ്രാവർത്തികത എന്നതുകൊണ്ടർഥമാക്കുന്നത് *ഒരു ബാഹ്യ ഏജൻസിയുടെ സഹായമില്ലാതെ സംഭവിക്കാൻ കഴിവുള്ളത്* എന്നാണ്. എന്നിരുന്നാലും ഇത് ഒരു പ്രക്രിയയുടെ അഥവാ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെ സംബന്ധിച്ച് ഒന്നും പറയുന്നില്ല. സ്വാഭാവികപ്രക്രിയകളുടെ മറ്റൊരു സവിശേഷതയായി നമുക്ക് ദർശിക്കാൻ കഴിയുന്നത്, അവയുടെ ദിശ വിപരീതമാക്കാൻ സ്വയമേവ സാധ്യമല്ല എന്നതാണ്. ഇത് നമുക്ക് ഇപ്രകാരം ചുരുക്കാം.

'ഒരു ബാഹ്യ ഏജൻസിയുടെ സഹായത്താൽ മാത്രം ദിശ വിപരീതമാക്കാൻ സാധിക്കുന്ന ഒരു ഏകദിശീയ പ്രക്രിയയാണ് സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയ'.

(a) എൻഥാൽപിയിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ് സ്വയംപ്രാവർത്തികതയുടെ മാനദണ്ഡമാകുമോ? (Is decrease in enthalpy a criterion for spontaneity?)

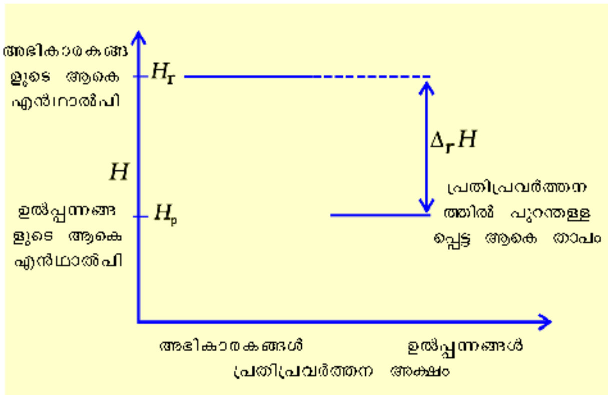
ജലത്തിന്റെ താഴേക്കുള്ള ഒഴുക്കോ, ഒരു കല്ല് മുകളിൽ നിന്ന് താഴേക്കു വീഴുന്നതോ ഒക്കെ പരിശോധിച്ചാൽ നമുക്ക് കാണാൻ കഴിയുന്നത്, ഈ മാറ്റങ്ങൾ നടക്കുന്ന ദിശയിൽ അവയുടെ ആകെ സ്ഥിതികോർജത്തിൽ കുറവുവരുന്നുണ്ടെന്നാണ്. ഇങ്ങനെ നോക്കിയാൽ, ഒരു രാസപ്രവർത്തനം ഒരു പ്രത്യേക ദിശയിൽ മാത്രം നടക്കുന്നതിന്റെ കാരണം, താപമോചകപ്രവർത്തനങ്ങളിലേതുപോലെ ഊർജത്തിൽ കുറവു വരുന്നതുകൊണ്ടാണെന്ന് ഉദാഹരണമായി പറയാൻ സാധ്യതയുണ്ട്.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)\ ;$$
$$\Delta_r H^0 = -\ 46.1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) = HCl\ (g)\ ;$$
$$\Delta_r H^\ominus = -\ 92.32\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ ;$$
$$\Delta_r H^0 = -\ 285.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

അഭികാരകങ്ങളിൽ നിന്ന് ഉല്പന്നങ്ങളിലേക്കുള്ള മാറ്റം നടക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപിയിലെ കുറവ്, ഏതൊരു താപമോചകപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ചും ചിത്രം 6.10 (a) -ൽ നൽകിയിട്ടുള്ളതുപോലെ വരച്ചുകാട്ടാം.



ചിത്രം 6.10 (a) താപമോചകപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിഡയഗ്രം.

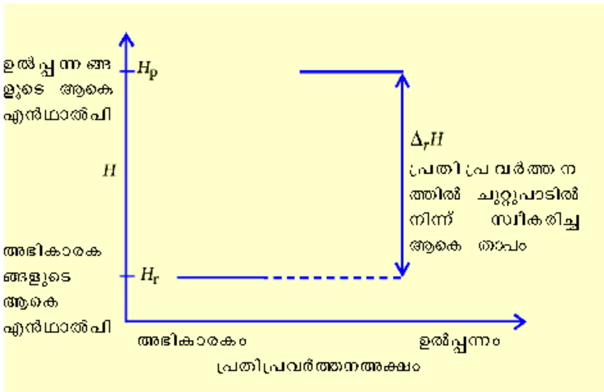
ഇപ്രകാരം, ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രേരകശക്തി അതിന്റെ ഊർജം കുറയുന്നതുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു എന്ന ധാരണ, ഇതുവരെ കണ്ട തെളിവുകളിൽ നിന്ന് യുക്തിസഹമായി തോന്നാം.

ഇനി നമുക്ക് ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ പരിശോധിക്കാം:

$$\frac{1}{2}\ N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = +33.2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}, s) + 2\ S(l) \rightarrow CS_2(l);$$
$$\Delta_r H^0 = +128.5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ താപശോഷകങ്ങളാണെങ്കിലും സ്വാഭാവികമായി നടക്കുന്നതാണ്. എൻഥാൽപിയിലുണ്ടാകുന്ന വർധനവ് ചിത്രം 6.10 (b) യിലേതുപോലെ സൂചിപ്പിക്കാം:



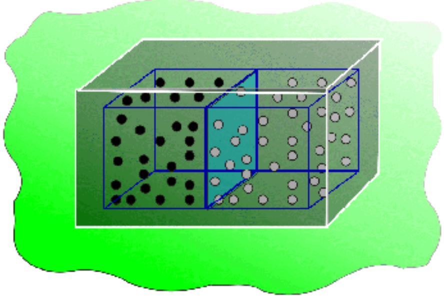
ചിത്രം 6.10 (b). *താപശോഷകപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി ഡയഗ്രം.*

അതുകൊണ്ട്, എൻഥാൽപി കുറയുക എന്നത്, ഒരു പ്രക്രിയ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാകുന്നതിന് സഹായകരമായ ഘടകമാണെങ്കിലും എല്ലാ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും കാര്യത്തിൽ അത് ശരിയായിക്കൊള്ളണമെന്നില്ല.

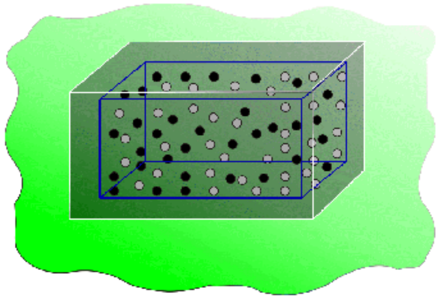
(b) എൻട്രോപ്പിയും സ്വയംപ്രാവർത്തികതയും (Entropy and spontaneity)

അപ്പോൾ, സ്വാഭാവികപ്രക്രിയകളെ ഒരു പ്രത്യേക ദിശയിലേക്ക് നയിക്കുന്നത് എന്തായിരിക്കും? $\Delta_r H^\ominus = 0$ ആയ ഒരു പ്രക്രിയയെ നമുക്ക് പരിഗണിക്കാം. അതായത്, എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം ഇല്ലെങ്കിലും സ്വയംഭവിക്കുന്ന ഒരു പ്രക്രിയ.

ചുറ്റുപാടിൽ നിന്ന് ഒറ്റപ്പെടുത്തി (isolated) സജ്ജീകരിച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു സംഭരണിയിൽ നിറച്ചിട്ടുള്ള രണ്ട് വാതകങ്ങളുടെ വ്യാപനം പരിഗണിക്കാം. ചിത്രം 6.11 ശ്രദ്ധിക്കുക.



(a)



(b)

ചിത്രം 6.11 രണ്ട് വാതകങ്ങളുടെ വ്യാപനം

A, B എന്നീ രണ്ട് വാതകങ്ങൾ യഥാക്രമം കറുപ്പും വെള്ളയും നിറത്തിലുള്ള ചെറുവൃത്തങ്ങൾ കൊണ്ട് കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ചലിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഒരു മറ (partition) കൊണ്ട് ഇവ വേർതിരിച്ചിരിക്കുന്നു. [ചിത്രം 6.11 (a)]. മറ നീക്കുമ്പോൾ [ചിത്രം 6.11 (b)] വാതകങ്ങൾ തമ്മിൽ വ്യാപനം നടക്കുകയും, കുറച്ച് സമയം കഴിയുമ്പോൾ അത് പൂർണമാവുകയും ചെയ്യുന്നു.

നമുക്ക് ഈ പ്രക്രിയയെ വിശകലനം ചെയ്യാം. മറ നീക്കുന്നതിനു മുമ്പ്, ഇടതുഭാഗത്തുനിന്ന് കുറച്ച് തന്മാത്രകൾ നാം എടുക്കുന്നു എന്നു കരുതുക. അപ്പോൾ നമുക്ക് ലഭിക്കുന്നത് A എന്ന വാതകത്തിന്റെ തന്മാത്രകൾ മാത്രമായിരിക്കും. അതുപോലെ, വലതു ഭാഗത്തുനിന്നാണെങ്കിൽ Bഎന്ന വാതകത്തിന്റെ തന്മാത്രകൾ മാത്രമായിരിക്കും ലഭ്യമാവുക. എന്നാൽ മറ നീക്കിയതിനുശേഷമാണ് നാം ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നതെങ്കിൽ ലഭിക്കുന്നത് A ആണോ B ആണോ എന്നതു സംബന്ധിച്ച് നമുക്ക് ഉറപ്പില്ല. വ്യൂഹം പ്രവചനസാധ്യതകുറഞ്ഞ അഥവാ കൂടുതൽ ക്രമരഹിതമായ അവസ്ഥയിലേക്ക് എത്തി എന്ന് നമുക്കിവിടെ പറയാൻ കഴിയും.

ഇപ്പോൾ നമുക്ക് മറ്റൊരു തത്വം രൂപീകരിക്കാം: ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിൽ, എല്ലായ്പ്പോഴും വ്യൂഹത്തിന്റെ ഊർജം കൂടുതൽ ക്രമരാഹിത്യത്തിലേക്ക് അഥവാ വ്യവസ്ഥാപിതമല്ലാത്ത (Chaotic) രീതിയിലേക്ക് മാറാനുള്ള ശ്രമം ഉണ്ടാകും. ഇത് സ്വയംപ്രവർത്തിത പ്രക്രിയയുടെ ഒരു മാനദണ്ഡമാകാം.

ഈ ഘട്ടത്തിൽ നമുക്ക് മുന്നോട്ടുവയ്ക്കാൻ കഴിയുന്ന മറ്റൊരു താപഗതികഫലനമാണ് എൻട്രോപ്പി (entropy). ഇതിനെ 'S' കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാം. നേരത്തേ സൂചിപ്പിച്ച ക്രമരാഹിത്യം എന്നത് എൻട്രോപ്പിയുടെ പ്രകടനമാണ് (manifestation). ഒരാശയം രൂപീകരിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി എൻട്രോപ്പി എന്നത് ഒരു വ്യൂഹത്തിൽ എത്രമാത്രം ക്രമരാഹിത്യം (disorder) അല്ലെങ്കിൽ യാദൃച്ഛികത (randomness) ഉണ്ട് എന്നതിന്റെ അളവാണെന്നു കരുതാം. ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിലെ ക്രമരാഹിത്യം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് എൻട്രോപ്പിയും കൂടുന്നു. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ച്, എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസത്തിന് കാരണമായി വരുന്നത്, അഭികാരകങ്ങളിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ ഒരു ക്രമീകരണം മറ്റൊന്നായി (ഉല്പന്നങ്ങളിൽ) മാറുന്നതാണ്. ഉല്പന്നങ്ങളുടെ ഘടന അഭികാരകങ്ങളുടേതിനേക്കാൾ വളരെ കൂടുതൽ ക്രമരഹിതമാണെങ്കിൽ, ഫലത്തിൽ എൻട്രോപ്പി വർധിക്കും. ഒരു രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം സംബന്ധിച്ച് ഗുണാത്മകമായ കണക്കുക്കൂട്ടൽ നടത്തുന്നതിന്, ആ പ്രക്രിയയിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന പദാർഥങ്ങളുടെ ഘടന പരിഗണിച്ചാൽ മതി. ഘടനയുടെ ക്രമം കുറയുകയാണെങ്കിൽ എൻട്രോപ്പി കൂടുകയാകും ഫലം. ഒരു പദാർഥത്തെ സംബന്ധിച്ച്, പരൽ ഖരാവസ്ഥയായിരിക്കും ഏറ്റവും എൻട്രോപ്പി കുറഞ്ഞ അവസ്ഥ (കൂടുതൽ ക്രമം ഉള്ള അവസ്ഥ). ഏറ്റവും കൂടിയ എൻട്രോപ്പിയുള്ളത് അതിന്റെ വാതകാവസ്ഥയിലായിരിക്കും.

ഇനി നമുക്ക് എൻട്രോപ്പിയെ അളക്കാൻ ശ്രമിക്കാം. ഒരു വ്യൂഹത്തിലെ തന്മാത്രകളുടെ ക്രമരാഹിത്യം അഥവാ കുഴഞ്ഞുമറിഞ്ഞ (chaotic) ഊർജവിതരണം എത്രത്തോളം ഉണ്ടെന്ന് കണക്കാക്കാനുള്ള ഒരു മാർഗം സറിതിവിവരസമീപനമാണ്. എന്നാൽ, അത് ഇവിടെ വിശദമാക്കാൻ കഴിയുന്നതിനുമപ്പുറമാണ്. മറ്റൊരു മാർഗം ഈ പ്രക്രിയയെ, അതിലുൾപ്പെടുന്ന താപവിനിമയവുമായി ബന്ധപ്പെടുത്തുക എന്നതാണ്. ഇത് എൻട്രോപ്പിയെ ഒരു താപഗതിക സങ്കല്പനമാക്കി മാറ്റും. ആന്തരികോർജം U, എൻഥാൽപി H എന്നിവയെപ്പോലെ എൻട്രോപ്പിയും ഒരു അവസ്ഥാ ഗുണമാണ്. അതായത് ΔS പ്രക്രിയയുടെ മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല.

ഒരു വ്യൂഹത്തിലേക്ക് താപം നൽകുമ്പോൾ തന്മാത്രകളുടെ ചലനവേഗത വർധിക്കും. തന്മൂലം വ്യൂഹത്തിന്റെ ക്രമരാഹിത്യം കൂടുന്നു. അങ്ങനെ താപത്തിന്റെ (q) സ്വാധീനം വ്യൂഹത്തെ ക്രമരഹിതമാക്കുക എന്നതാണ്. അങ്ങനെയെങ്കിൽ നമുക്ക് ΔS ഉം q ഉം തുല്യമെന്ന് പറയാൻ കഴിയുമോ? വരട്ടെ! പരിചയത്തിൽ നിന്ന് മനസിലാക്കാൻ കഴിയുന്നത്

താപവിതരണം വ്യൂഹത്തിന് താപം നൽകുന്ന താപനിലയെയും ഏത് താപനിലയിലാണ് താപം വ്യൂഹത്തിന് കൊടുക്കുന്നത് എന്നതിനെയും കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുവെന്നാണ്. ഉയർന്ന താപനിലയിലുള്ള ഒരു വ്യൂഹത്തിന് താഴ്ന്ന താപനിലയിലുള്ളതിനേക്കാൾ ക്രമരാഹിത്യം കൂടുതലായിരിക്കും. അതായത്, ഒരു വ്യൂഹത്തിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ശരാശരി ക്രമരഹിതചലനത്തിന്റെ അളവാണ് അതിന്റെ താപനില. താഴ്ന്ന താപനിലയിലുള്ള ഒരു വ്യൂഹത്തിലേക്ക് താപം നൽകിയാൽ അത് വലിയ ക്രമരാഹിത്യത്തിന് കാരണമാകും. എന്നാൽ അത്രയും തന്നെ താപം ഒരു ഉയർന്ന താപനിലയിലുള്ള വ്യൂഹത്തിലേക്കാണെങ്കിൽ സംജാതമാകുന്ന ക്രമരാഹിത്യം താരതമ്യേന കുറവായിരിക്കും. ഇതിൽ നിന്ന് പറയാൻ കഴിയുന്നത്, എൻട്രോപ്പി താപനിലയ്ക്ക് വിപരീതാനുപാതത്തിലായിരിക്കുമെന്നാണ്. ഒരു ഉഭയദിശീയപ്രക്രിയയ്ക്ക്, ΔS, q, T എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം താഴെപ്പറയുന്നപ്രകാരം ആണ്.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \tag{6.18}$$

ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച് വ്യൂഹത്തിന്റെയും ചുറ്റുപാടിന്റെയും കൂടി ആകെ എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം,

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surr} > 0 \tag{6.19}$$

ഒരു വ്യൂഹം സന്തുലനത്തിലായിരിക്കുമ്പോൾ എൻട്രോപ്പിയുടെ മൂല്യം പരമാവധിയായിരിക്കും. അതിനാൽ, എൻട്രോപ്പിയിലെ വ്യത്യാസം $\Delta S = 0$ ആയിരിക്കും.

ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച്, എൻട്രോപ്പി അതിന്റെ പരാവധി മൂല്യമെത്തുന്നതുവരെ കൂടിവരികയും, സന്തുലനമെത്തുമ്പോൾ എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം, പൂജ്യമാവുകയും ചെയ്യുന്നു. എൻട്രോപ്പി എന്നത് ഒരു അവസ്ഥാഗുണമായതിനാൽ, ഒരു ഉഭയദിശീയ പ്രക്രിയ നടക്കുമ്പോൾ എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം നമുക്ക് ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെ കണക്കാക്കാം:

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

സമതാപസാഹചര്യങ്ങളിൽ ഒരു ആദർശവാതകം ഉഭയദിശീയമായോ ഏകദിശീയമായോ വികസിക്കുമ്പോൾ അതിന്റെ $\Delta U = 0$ എന്ന് നമുക്കറിയാം. എന്നാൽ ΔS_{total} അതായത് $\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ എന്നത് ഏകദിശീയ പ്രക്രിയയ്ക്ക് പൂജ്യമായിരിക്കില്ല. അങ്ങനെ, ഉഭയദിശീയവും ഏകദിശീയവും ആയ പ്രക്രിയകൾ തമ്മിൽ തരംതിരിച്ചറിയാൻ ΔU ഉപയോഗിക്കാൻ സാധിക്കില്ല; എന്നാൽ ΔS ഉപയോഗിച്ച് അതിനുകഴിയും.

പ്രശ്നം 6.10

താഴെത്തന്നിട്ടുള്ള പ്രക്രിയകളിൽ എൻട്രോപ്പി കൂടുമോ കുറയുമോ എന്ന് പ്രവചിക്കുക.

(i) ഒരു ദ്രാവകം ക്രിസ്റ്റലീകരിച്ച് ഖരമായി മാറുന്നു.

(ii) ഒരു ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരപദാർഥത്തിന്റെ താപനില 0 K -ൽ നിന്ന് 115 K -ലേക്ക് ഉയർത്തുന്നു.

(iii) $2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

(iv) $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$

ഉത്തരം

(i) ശീതീകരിക്കപ്പെട്ട് ഖരാവസ്ഥയിലേക്ക് മാറുമ്പോൾ, കൂടുതൽ ക്രമം ഉള്ള അവസ്ഥയിലേക്ക് മാറുന്നതിനാൽ എൻട്രോപ്പി കുറയുന്നു.

(ii) 0 K -ൽ, പദാർഥത്തിന്റെ ഘടകകണികകൾ നിശ്ചലമായിരിക്കുന്നതിനാൽ എൻട്രോപ്പി ഏറ്റവും കുറവായിരിക്കും. താപനില 115K-ലേക്ക് ഉയർത്തിയാൽ കണികകൾ ചലിക്കാനും കമ്പനം ചെയ്യാനും തുടങ്ങും. അങ്ങനെ വ്യൂഹം കൂടുതൽ ക്രമരഹിതമായി മാറും. അതുകൊണ്ട് എൻട്രോപ്പി കൂടും.

(iii) അഭികാരകമായ $NaHCO_3$ ഖരമാണ്. അതിന് കുറഞ്ഞ എൻട്രോപ്പി ആയിരിക്കും. ഉല്പന്നങ്ങളിൽ ഒന്നൊഴികെയെല്ലാം വാതകങ്ങളാണ്. അതുകൊണ്ട് ഉല്പന്നങ്ങൾ എൻട്രോപ്പി കൂടിയ സാഹചര്യത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.

(iv) ഇവിടെ ഒരു തന്മാത്ര രണ്ടാറ്റങ്ങളായി മാറുന്നു. കണികകളുടെ എണ്ണം കൂടുമ്പോൾ ക്രമരാഹിത്യം കൂടുന്നു. രണ്ട് H-ആറ്റങ്ങൾക്ക് ഒരു മോൾഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയേക്കാൾ എൻട്രോപ്പി കൂടുതലായിരിക്കും.

പ്രശ്നം 6.11

ഇരുമ്പിന്റെ ഓക്സീകരണത്തെ സംബന്ധിച്ച്:
$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$

എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം – **549.4 $JK^{-1}mol^{-1}$** ആണ് (298K-ൽ). നെഗറ്റീവ് എൻട്രോപ്പി

വ്യത്യാസമാണെങ്കിലും ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനം സ്വയംപ്രവർത്തിതമാകാൻ കാരണമെന്ത്? ($\Delta_r H^\ominus = -1648 \times 10^3$ J mol^{-1})

ഉത്തരം

ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനം സ്വയംപ്രവർത്തിതമാണോ എന്നു തീരുമാനിക്കാൻ കഴിയുന്നത്, $\Delta S_{total} = \left(\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}\right)$ ന്റെ മൂല്യം നോക്കിയിട്ടാണ്.

ΔS_{surr}, കണക്കുകൂട്ടുന്നതിന് ചുറ്റുപാട് സ്വീകരിക്കുന്ന താപം എത്രയെന്നറിയണം. അത് $-\Delta_r H^0$ ആയിരിക്കും. T താപനിലയിൽ, ചുറ്റുപാടിന്റെ എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം,

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta_r H^0}{T} \left(\text{സ്ഥിര മർദത്തിൽ}\right)$$

$$= \frac{-\left(-1648 \times 10^3 \, J\, mol^{-1}\right)}{298 K}$$

$$= 5530 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ആകെ എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം,

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

$$= -549.4 JK^{-1}mol^{-1} + 5530 JK^{-1}mol^{-1}$$

$$= 4980.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത്, ഈ രാസപ്രവർത്തനം സ്വയംപ്രവർത്തിതമാണെന്നാണ്.

(c) ഗിബ്സ്ഊർജവും സ്വയംപ്രാവർത്തികതയും (Gibbs energy and spontaneity)

ഒരു പ്രക്രിയ നടക്കുമ്പോൾ വ്യൂഹത്തിനുണ്ടാകുന്ന ആകെ എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം ΔS_{total} ആണ് ആ പ്രക്രിയയുടെ സ്വയംപ്രാവർത്തികതയെ നിർണയിക്കുന്നതെന്ന് നാം മനസിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്. എന്നാൽ മിക്ക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും നടക്കുന്ന സാഹചര്യം സംവൃതവ്യൂഹങ്ങളുടെയോ വിവൃതവ്യൂഹങ്ങളുടെയോ ഗണത്തിൽപ്പെടുന്നു. അതുകൊണ്ട്, മിക്ക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലും എൻഥാൽപിയും എൻട്രോപ്പിയും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. ഇതുവരെയുള്ള നമ്മുടെ പഠനത്തിൽ നിന്ന് കാണാൻ കഴിയുന്നത്, ഇത്തരം വ്യൂഹങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച് എൻഥാൽപി കുറയുന്നതു മാത്രമായോ, എൻട്രോപ്പി കൂടുന്നതുമാത്രമായോ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാറ്റത്തിന്റെ ദിശ നിർണയിക്കുന്നില്ല എന്നാണ്.

ഈ ആവശ്യത്തിന് നമുക്ക് ഒരു പുതിയ താപഗതിക ഫലനം നിർവചിക്കേണ്ടിവരുന്നു. അതാണ് ഗിബ്സ് ഊർജം അല്ലെങ്കിൽ ഗിബ്സ്ഫലനം G. അതിന്റെ നിർവചനം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

$$G = H - TS \qquad (6.20)$$

ഗിബ്സ് ഊർജം G എന്നത് പരിമാണസ്ഥിതമായ അവസ്ഥാഗുണമാണ്.

ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജത്തിനുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസം, ΔG_{sys} ഇപ്രകാരം എഴുതാം:

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} - S_{sys}\Delta T$$

സ്ഥിരതാപനിലയിൽ, $\Delta T = 0$

$$\therefore \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$

സാധാരണഗതിയിൽ ഈ സമവാക്യം ഇങ്ങനെ സൂചിപ്പിക്കാം:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.21)$$

അതായത്, ഗിബ്സ് ഊർജ വ്യത്യാസം = എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം – താപനില × എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം.

ഈ സമവാക്യത്തെ ഗിബ്സ് സമവാക്യം എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇത് രസതന്ത്രത്തിലെ വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു സമവാക്യമാണ്. ഇവിടെ നാം രണ്ടു കാര്യങ്ങളും ഒരുമിച്ച് സ്വയംപ്രാവർത്തികത നിർണയിക്കുന്നതിന് വേണ്ടി പരിഗണിച്ചിരിക്കുന്നു. അതായത്, നേരത്തേ സൂചിപ്പിച്ചതുപോലെ, ഊർജവും (ΔH എന്ന നിലയിൽ) എൻട്രോപ്പിയും (ΔS, ക്രമരാഹിത്യത്തിന്റെ അളവ്). മാനീയ *(dimensional)* അപഗ്രഥനം നടത്തിയാൽ, ΔG യ്ക്ക് ഊർജത്തിന്റെ ഏകകമാണെന്ന് കാണാൻ കഴിയും. കാരണം, ΔH ഉം $T\Delta S$ ഉം ഊർജ രൂപങ്ങളാണ് ($T\Delta S$ ന്റെ ഏകകം. (K) (J/K)=J)

ഇനി നമുക്ക് ΔG യെ എങ്ങനെയാണ് ഒരു പ്രക്രിയയുടെ സ്വയംപ്രാവർത്തികതയുമായി ബന്ധപ്പെടുത്തുന്നതെന്ന് നോക്കാം.

നമുക്കറിയാം,

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

വ്യൂഹം ചുറ്റുപാടുമായി താപീയസന്തുലനത്തിലാണെങ്കിൽ, വ്യൂഹത്തിന്റേയും ചുറ്റുപാടിന്റേയും താപനില തുല്യമായിരിക്കും. അതുപോലെ, ചുറ്റുപാടിനുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപിവർധനവ്, വ്യൂഹത്തിനുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപികുറവിന് തുല്യമായിരിക്കും.

അതുകൊണ്ട് ചുറ്റുപാടിന്റെ എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം,

$$\Delta S_{surr} = \frac{\Delta H_{surr}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \left(-\frac{\Delta H_{sys}}{T}\right)$$

മുകളിലത്തെ സമവാക്യം പുനഃക്രമീകരിച്ചാൽ:

$T\Delta S_{total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$

ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച്, $\Delta S_{total} > 0$ ആയിരിക്കും.

അതുകൊണ്ട് $T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys} > 0$

അതായത്, $-\left(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}\right) > 0$

സമവാക്യം 6.21 ഉപയോഗിച്ച് മുകളിലുള്ള സമവാക്യത്തെ ഇപ്രകാരം എഴുതാം:

$-\Delta G > 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (6.22)$$

ΔH_{sys} എന്നത് ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസമാണ്. $T\Delta S_{sys}$ എന്നത് ഉപയോഗപ്രദമായ പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നതിനുവേണ്ടി ലഭ്യമല്ലാത്ത ഊർജമാണ്. അതുകൊണ്ട് ΔG എന്നത് ഉപയോഗപ്രദമായ പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നതിനുവേണ്ടി ലഭ്യമായ ആകെ ഊർജമാണ്. ആയതിനാൽ ΔG-യെ 'സ്വതന്ത്ര ഊർജ'ത്തിന്റെ (free energy) അളവാണെന്ന് പറയാം. ഇക്കാരണത്താൽ ഇത് ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വതന്ത്ര ഊർജം എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു.

സ്ഥിരമർദത്തിലും താപനിലയിലും സ്വയംപ്രാവർത്തികത (spontaniety) സംബന്ധിച്ച മാനദണ്ഡം ΔG നൽകുന്നു.

(i) ΔG നെഗറ്റീവാണെങ്കിൽ (<0) പ്രക്രിയ സ്വയം പ്രവർത്തിതമായിരിക്കും.

(ii) ΔG പോസിറ്റീവാണെങ്കിൽ (>0) പ്രക്രിയ സ്വയം പ്രവർത്തിതമായിരിക്കില്ല.

കുറിപ്പ്: ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസം പോസിറ്റീവും, എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം പോസിറ്റീവും ആയാൽ, $T\Delta S$ ന്റെ വില ΔH ന്റേതിനേക്കാൾ കൂടുതലായാൽ മാത്രമേ പ്രക്രിയ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാവുകയുള്ളൂ-ഇത് രണ്ടുതരത്തിൽ സംഭവിക്കാം:

(a) വ്യൂഹത്തിന്റെ പോസിറ്റീവ് എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം വളരെക്കുറവും താപനില (T) വളരെ കൂടുതലും ആകുന്ന സാഹചര്യം.

(b) വ്യൂഹത്തിന്റെ പോസിറ്റീവ് എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം വളരെ കൂടുതലും, താപനില (T) വളരെ കുറവും ആകുന്ന സാഹചര്യം.

മിക്കപ്പോഴും രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഉയർന്നതാപനിലയിൽ നടത്തുന്നിതനുള്ള കാരണം ആദ്യത്തെ സാഹചര്യമാണ്. ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വയം പ്രാവർത്തികതയെ താപനില എങ്ങനെ സ്വാധീനിക്കുന്നുവെന്ന് പട്ടിക 6.4-ൽ നിന്ന് മനസിലാക്കാം.

(d) എൻട്രോപ്പിയും താപഗതികത്തിന്റെ രണ്ടാം നിയമവും (Entropy and second law of thermodynaics)

ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിന്റെ ഊർജം സ്ഥിരമായിരിക്കുമെന്ന് നമുക്കറിയാം. അതിനാൽ, ഇത്തരം വ്യൂഹങ്ങളിൽ എൻട്രോപ്പി വർധിക്കുന്ന ദിശയായിരിക്കും സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയുടെ ദിശ. ഇതാണ് യഥാർഥത്തിൽ താപഗതികത്തിന്റെ രണ്ടാം നിയമം. ഒന്നാം നിയമത്തെപ്പോലെതന്നെ, താപഗതികത്തിന്റെ രണ്ടാം നിയമത്തെയും വ്യത്യസ്തരീതികളിൽ പ്രസ്താവിക്കാം. എന്തുകൊണ്ടാണ് താപമോചകസ്വാഭാവിക പ്രക്രിയകൾ സർവസാധാരണമാകുന്നതെന്ന് താപഗതികത്തിന്റെ രണ്ടാംനിയമം വിശദീകരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 6.4 : പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സ്വയംപ്രാവർത്തികതയിൽ താപനിലയ്ക്കുള്ള സ്വാധീനം

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	വിവരണം*
–	+	–	പ്രതിപ്രവർത്തനം എല്ലാ താപനിലകളിലും സ്വയംപ്രവർത്തിതമാണ്.
–	–	– (at low T)	പ്രതിപ്രവർത്തനം താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാണ്.
–	–	+ (at high T)	പ്രതിപ്രവർത്തനം ഉയർന്ന താപനിലയിൽ സ്വയംപ്രവർത്തിതമല്ല.
+	+	+ (at low T)	പ്രതിപ്രവർത്തനം താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ സ്വയംപ്രവർത്തിതമല്ല.
+	+	– (at high T)	പ്രതിപ്രവർത്തനം ഉയർന്ന താപനിലയിൽ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാണ്.
+	–	+ (at all T)	പ്രതിപ്രവർത്തനം ഒരു താപനിലയിലും സ്വയംപ്രവർത്തിതമല്ല.

* *ഉയർന്നതാപനില, താഴ്ന്നതാപനില എന്നിവ ആപേക്ഷികമാണ്. ചില സന്ദർഭത്തിൽ ഒരു പ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച് ഉയർന്നതാപനില എന്നത് സാധാരണ അന്തരീക്ഷതാപനിലയുമാകാം.*

താപമോചകപ്രക്രിയകൾ നടക്കുമ്പോൾ സ്വതന്ത്രമാകുന്ന താപം ചുറ്റുപാടിന്റെ ക്രമരാഹിത്യം ഉയർത്തുകയും, ആകെ എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം പോസിറ്റീവാകുകയും ചെയ്യുന്നതിനാൽ പ്രക്രിയ സ്വയം പ്രവർത്തിതമാകുന്നു.

(e) കേവലഎൻട്രോപ്പിയും താപഗതികത്തിന്റെ മൂന്നാം നിയമവും (Absolute entropy and third Law of thermodynamics)

ഒരു പദാർഥത്തിലെ തന്മാത്രകൾക്ക് നേർരേഖയിൽ ഏതുദിശയിൽ ചലിക്കാനും, ഒരു പമ്പരംപോലെ കറങ്ങാനും, തന്മാത്രകളുടെ ബന്ധനങ്ങൾക്ക് വികസിക്കാനും ചുരുങ്ങാനും കഴിയും. തന്മാത്രകളുടെ ഈ ചലനങ്ങൾ യഥാക്രമം, സ്ഥാനാന്തരചലനം ഭ്രമണചലനം, കമ്പനചലനം എന്നിങ്ങനെ അറിയപ്പെടുന്നു. വ്യൂഹത്തിന്റെ താപനില ഉയരുന്നതിനനുസരിച്ച് ഇത്തരം ചലനങ്ങൾ കൂടുതൽ തീവ്രമാവുകയും എൻട്രോപ്പി കൂടുകയും ചെയ്യുന്നു. എന്നാൽ താപനില താഴ്ത്തിയാൽ എൻട്രോപ്പി കുറയുന്നു.

“താപനില കേവല പൂജ്യത്തിലേക്കെത്തുമ്പോൾ, ഏതൊരു ശുദ്ധ ക്രിസ്റ്റലീയപദാർഥത്തിന്റെയും എൻട്രോപ്പി മൂല്യം പൂജ്യത്തിലേക്കെത്തുന്നു”. ഇതാണ് താപഗതികത്തിലെ മൂന്നാം നിയമം. താപനില കേവല പൂജ്യമാകുമ്പോൾ, ക്രിസ്റ്റൽഘടന, കണങ്ങൾക്ക് ചലന സ്വാതന്ത്ര്യമില്ലാത്തവിധം കുറ്റമറ്റതായിരിക്കും എന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. ഈ നിയമം ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരപദാർഥങ്ങൾക്ക് മാത്രമേ ബാധകമായിരിക്കുകയുള്ളൂ. കാരണം, സൈദ്ധാന്തികവാദഗതികളും പ്രായോഗികതെളിവുകളും സൂചിപ്പിക്കുന്നത് പൂജ്യം കെൽവിനിൽ ലായനികളുടെയും അതിശീതദ്രാവകങ്ങളുടെയും എൻട്രോപ്പി പൂജ്യമല്ലെന്നാണ്. ശുദ്ധപദാർഥങ്ങളുടെ കേവല എൻട്രോപ്പിമൂല്യങ്ങൾ താപസംബന്ധദത്തങ്ങളിൽ നിന്ന് കണക്കാക്കാൻ സഹായകമാകുമെന്നുള്ളതാണ് താപഗതികത്തിലെ മൂന്നാം നിയമത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം. ഒരു ശുദ്ധപദാർഥത്തെ സംബന്ധിച്ച് ഇത് സാധ്യമാകുന്നത്, പൂജ്യം കെൽവിൻ മുതൽ 298K വരെയുള്ള $\frac{q_{rev}}{T}$ വർധനവുകൾ കൂട്ടിയെടുക്കുന്നതിലൂടെയാണ്. ഹെസ് നിയമസമാനമായ കണക്കുകൂട്ടലുകളിലൂടെ പ്രാമാണിക എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസങ്ങൾ കണക്കാക്കാൻ, പ്രമാണ എൻട്രോപ്പി മൂല്യങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കാം.

6.7 ഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസവും സന്തുലനവും (Gibbs Energy Change and Equilibrium)

ഒരു രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോഴുള്ള ഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസത്തിന്റെ പരിമാണവും ചിഹ്നവും അറിഞ്ഞാൽ,

(i) രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വയംപ്രാവർത്തികത (spontaneity) പ്രവചിക്കാനും,

(ii) അതിൽ നിന്ന് ഉത്പാദിപ്പിക്കാൻ പറ്റുന്ന പ്രയോജനപ്രദമായ പ്രവൃത്തിയുടെ അളവ് പ്രവചിക്കാനും കഴിയും.

ഇതുവരെ നാം പരിഗണിച്ചത് ഏകദിശീയപ്രക്രിയകൾ നടക്കുമ്പോഴുള്ള സ്വതന്ത്രഊർജത്തിന്റെ (free energy) വ്യത്യാസമാണ്. ഇനി നമുക്ക് ഉഭയദിശീയ പ്രക്രിയകളുടെ സ്വതന്ത്ര ഊർജവ്യത്യാസം പരിശോധിക്കാം.

കൃത്യമായും താപഗതികത്തിന്റെ കാഴ്ചപ്പാടിൽ ഉഭയദിശീയം എന്നത് ഒരു പ്രത്യേകരീതിയിൽ പ്രക്രിയ നടത്തുന്നതിനെയാണ്. ഇവിടെ എല്ലാ സമയത്തും വ്യൂഹവും ചുറ്റുപാടും തമ്മിൽ പൂർണമായും സന്തുലനത്തിലായിരിക്കും. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിലേക്ക് ഈ സങ്കല്പം പ്രയോഗിക്കേണ്ടിവരുമ്പോൾ, രാസപ്രവർത്തനം രണ്ടുദിശയിലേക്കും ഒരേ സമയം നടക്കുമെന്നാണർഥം. അവിടെ ഒരു ഗതിക സന്തുലനം രൂപപ്പെടുന്നു. ഇതുകൊണ്ടുദ്ദേശിക്കുന്നത്, രണ്ട് ദിശകളിലേക്കുമുള്ള പ്രക്രിയകൾ നടക്കുമ്പോൾ സ്വതന്ത്ര ഊർജം കുറയുന്നുവെന്നാണ്. എന്നാൽ ഇത് സാധ്യമല്ലെന്ന് തോന്നിയേക്കാം. സന്തുലനത്തിലെത്തുമ്പോൾ വ്യൂഹത്തിന്റെ സ്വതന്ത്ര ഊർജം ഏറ്റവും കുറവാണെങ്കിൽ മാത്രമേ ഇത് സംഭവിക്കൂ. മറിച്ചായാൽ വ്യൂഹം സ്വയംപ്രവർത്തിതമായി (spontaneous), കുറഞ്ഞ സ്വതന്ത്ര ഊർജമുള്ള വിന്യാസ (configuration) ത്തിലേക്ക് മാറും.

അതിനാൽ $A + B \rightleftharpoons C + D$ എന്ന സന്തുലനത്തിനെ സംബന്ധിച്ച മാനദണ്ഡം,

$\Delta_r G = 0$ എന്നതാണ്.

എല്ലാ അഭികാരകങ്ങളും ഉല്പന്നങ്ങളും പ്രമാണാവസ്ഥകളിലായിരിക്കുമ്പോഴുള്ള ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജം, $\Delta_r G^\ominus$ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവുമായി ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു:

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$$

അഥവാ, $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

അഥവാ, $\Delta_r G^\ominus = -2.303\ RT \log K$ (6.23)

കൂടാതെ,

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT \ln K \quad (6.24)$$

ശക്തിയേറിയ താപശോഷകപ്രവർത്തനങ്ങളെ

സംബന്ധിച്ച് $\Delta_r H^\theta$ ന്റെ മൂല്യം വളരെക്കൂടുതലും പോസിറ്റീവും ആയിരിക്കും. ഇത്തരം പ്രക്രിയകളുടെ K മൂല്യം 1 നേക്കാൾ വളരെക്കുറവായിരിക്കുമെന്നതിനാൽ ധാരാളം ഉല്പന്നം ഉണ്ടാകാനുള്ള സാധ്യതയില്ല. താപമോചകപ്രവർത്തനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച് $\Delta_r H^0$ മൂല്യം കൂടുതലും, നെഗറ്റീവും ആയിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് $\Delta_r G^0$ വളരെക്കൂടുതലും, നെഗറ്റീവും ആയിരിക്കും. ഇവിടെ K മൂല്യം 1 നേക്കാൾ വളരെക്കൂടുതലായിരിക്കും. അതായത് ശക്തിയേറിയ താപമോചകപ്രക്രിയകളുടെ K മൂല്യം വളരെ കൂടുതലായിരിക്കുമെന്ന് പ്രതീക്ഷിക്കാം. അതിനാൽ അത്തരം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഏകദേശം പൂർണ്ണതയിലേക്കെത്തുന്നു. പ്രതിപ്രവർത്തന എൻട്രോപ്പി കണക്കിലെടുക്കേണ്ട സന്ദർഭങ്ങളിൽ, $\Delta_r G^0$ യുടെ മൂല്യം $\Delta_r S^0$ യെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതിനാൽ, Kയുടെ മൂല്യം അഥവാ പ്രതിപ്രവർത്തനം എത്രമാത്രം നടക്കും എന്നത്, $\Delta_r S^0$ പോസിറ്റീവാണോ നെഗറ്റീവാണോ എന്നതിനെക്കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

സമവാക്യം (6.24)-ൽ നിന്ന്

(i) ലാഭകരമായ അളവിൽ ഉല്പന്നങ്ങൾ ലഭ്യമാകുന്നതു സംബന്ധിച്ച്, K യുടെ മൂല്യം മുൻകൂട്ടി അറിയുന്നതിനുവേണ്ടി ΔH^0 , ΔS^0, എന്നിവയുടെ വിലകളിൽ നിന്ന് ΔG^0 കണക്കാക്കാൻ കഴിയുന്നു.

(ii) K മൂല്യം പരീക്ഷണശാലയിൽ നേരിട്ട് കണ്ടെത്തിയാൽ, ഏത് താപനിലയിലുമുള്ള ΔG^0 മൂല്യം കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.

പ്രശ്നം 6.12

298 K -ൽ ഓക്സിജനെ ഓസോൺ ആക്കിമാറ്റുന്ന പ്രവർത്തനം ഇതാണ്. $3/2\ O_2(g) \rightarrow O_3(g)$. ഇവിടെ K_p മൂല്യം 2.47×10^{-29}. ആണെങ്കിൽ $\Delta_r G^0$ കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$$\Delta_r G^0 = -\ 2.303\ RT \log K_p$$

$$R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G^0 = -\ 2.303\ (8.314\ J\ K^{-1}$$

$$mol^{-1}) \times (298\ K)\ (\log 2.47 \times 10^{-29})$$

$$= 163000\ J\ mol^{-1}$$

$$= 163\ kJ\ mol^{-1}.$$

പ്രശ്നം 6.13

298 K -ൽ താഴെത്തന്നിട്ടുള്ള പ്രക്രിയയുടെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക.

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \quad NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l)$$

പ്രാമാണിക ഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസം, $\Delta_r G^\ominus$ ഈ താപനിലയിൽ $-13.6\ kJ\ mol^{-1}$ ആകുന്നു.

ഉത്തരം

$$\log K = \frac{-\Delta_r G^\theta}{2.303\,RT}$$

$$= \frac{\left(-13.6 \times 10^3\ J\ mol^{-1}\right)}{2.303\left(8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}\right)(298\,K)}$$

$$= 2.38$$

$$\therefore K = \text{antilog}\ (2.38) = 2.4 \times 10^2.$$

പ്രശ്നം 6.14

60°C -ൽ ഡൈനൈട്രജൻ ടെട്രോക്സൈഡ് അമ്പത് ശതമാനം വിഘടിക്കുന്നു. ഈ താപനിലയിലും 1atm മർദത്തിലും, പ്രാമാണിക സ്വതന്ത്ര ഊർജവ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

N_2O_4 അമ്പത് ശതമാനം വിഘടിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ, പദാർഥങ്ങളുടെ മോൾഭിന്നങ്ങൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ കണക്കാക്കാം:

$$x_{N_2O_4} = \frac{1-0.5}{1+0.5}\ ;\ x_{NO_2} = \frac{2 \times 0.5}{1+0.5}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1\ atm,$$

$$p_{NO_2} = \frac{1}{1.5} \times 1\ atm.$$

സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം,

$$K_p = \frac{\left(p_{NO_2}\right)^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2\ (0.5)}$$

$$= 1.33\ atm.$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G^\ominus = (-\ 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}) \times (333\ K) \times (2.303) \times (0.1239)$$

$$= -\ 763.8\ kJ\ mol^{-1}$$

സംഗ്രഹം

താപഗതികം കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നത് രാസഭൗതികപ്രക്രിയകൾ നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഊർജ വ്യത്യാസങ്ങളെയാണ്. തന്മൂലം ഈ പ്രക്രിയകളെ പാരിമാണികമായി പഠിക്കുന്നതിനും ഫലപ്രദമായ പ്രവചനങ്ങൾ നടത്തുന്നതിനും സാധ്യമാകുന്നു. ഇതിനായി നമുക്ക്, പ്രപഞ്ചത്തെ വ്യൂഹം, ചുറ്റുപാട് എന്നിങ്ങനെ രണ്ടായി വിഭജിക്കുന്നു. രാസ, ഭൗതികപ്രക്രിയകൾ നടക്കുമ്പോൾ ബഹിർഗമിക്കുന്ന അഥവാ സ്വീകരിക്കപ്പെടുന്ന താപ (q) ത്തിന്റെ ഒരു ഭാഗം പ്രവൃത്തിയായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. താപഗതികത്തിന്റെ ഒന്നാം നിയമം $\Delta U = q + w$ വഴി ഇവയെല്ലാം തമ്മിൽ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ആന്തരികോർജത്തിലെ വ്യത്യാസം, വ്യൂഹത്തിന്റെ ആദ്യ, അവസാനാവസ്ഥകളെ മാത്രം ആശ്രയിക്കുന്ന ഗുണമാണ്. അതിനാൽ അത് അവസ്ഥാഗുണമാണ്. എന്നാൽ q, w എന്നിവ പ്രക്രിയനടക്കുന്ന മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നതിനാൽ അവസ്ഥാഗുണങ്ങളല്ല. q, w എന്നിവയുടെ ചിഹ്നങ്ങൾ സംബന്ധിച്ച് ചില പരമ്പരാഗതരീതികളുണ്ട്. ഇവ വ്യൂഹത്തിലേക്ക് ചേർക്കപ്പെടുകയാണെങ്കിൽ ചിഹ്നം പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും. ഒരു വ്യൂഹത്തിൽ നിന്ന് മറ്റൊന്നിലേക്ക് താപം വിനിമയം ചെയ്യുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം അളക്കാൻ കഴിയും. താപനിലയിലുണ്ടാകുന്ന വർധനവിന്റെ തോത് പദാർഥത്തിന്റെ താപധാരിത (C) യെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട്, ബഹിർഗമിക്കുന്ന അഥവാ സ്വീകരിക്കപ്പെടുന്ന താപം, $q = C\Delta T$. വാതകങ്ങളുടെ വികാസപ്രക്രിയ സംബന്ധിച്ച് പ്രവൃത്തിയുടെ അളവ്, ($w = -p_{ex}\Delta V$) ഉഭയദിശീയ പ്രക്രിയയാണെങ്കിൽ, വ്യാപ്തത്തിലുണ്ടാകുന്ന നാമമാത്രമാറ്റങ്ങൾക്കായി $p_{ex} = p$ എന്നു ചേർക്കുന്നു; ഒപ്പം $w_{rev} = -p\, dV$. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ നമുക്ക് ആദർശവാതകസമവാക്യം $pV = nRT$. ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയും.

സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ $w=0$ ആയതുകൊണ്ട് $\Delta U = q_v$ ആകും. q_v എന്നത് സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ വിനിമയം ചെയ്യപ്പെടുന്ന താപമാണ്. പക്ഷേ, രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെപ്പറ്റി പഠിക്കുമ്പോൾ സ്ഥിരമർദ സാഹചര്യങ്ങളും ഉണ്ടാകാറുണ്ട്. ഇവിടെ നാം മറ്റൊരു അവസ്ഥാഗുണമായ എൻഥാൽപിയെ നിർവചിക്കുന്നു. എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ എന്നത്, സ്ഥിരമർദത്തിലെ താപവ്യത്യാസം, $\Delta H = q_p$.യിൽ നിന്ന് നേരിട്ട് കണ്ടെത്താം.

എൻഥാൽപിവ്യത്യാസങ്ങൾ വ്യത്യസ്തതരത്തിലുണ്ട്. ദ്രവീകരണം, ബാഷ്പീകരണം, ഉത്പതനം തുടങ്ങി പ്രാവസ്ഥാമാറ്റങ്ങളെല്ലാം സാധാരണയായി സ്ഥിരതാപനിലയിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. അവയുടെ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങൾ എപ്പോഴും പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും. രൂപീകരണ എൻഥാൽപി, ജ്വലന എൻഥാൽപി തുടങ്ങി വിവിധങ്ങളായ എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങൾ ഹെസ്സ് നിയമം ഉപയോഗിച്ച് കണക്കാക്കാം. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ കണക്കാക്കാം.

$$\Delta_r H = \sum_f \left(a_i \Delta_f H_{\text{ഉത്പന്നങ്ങൾ}} \right) - \sum_i \left(b_i \Delta_f H_{\text{അഭികാരകങ്ങൾ}} \right)$$

വാതകാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ:

$\Delta_r H^{\ominus}$ = Σ അഭികാരകങ്ങളുടെ ബന്ധനഎൻഥാൽപി − Σ ഉല്പന്നങ്ങളുടെ ബന്ധനഎൻഥാൽപി.

താപഗതികത്തിന്റെ ഒന്നാംനിയമം, രാസപ്രവർത്തനദിശ സംബന്ധിച്ച വിവരം നൽകുന്നില്ല. അതായത് എന്താണ് ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിയന്ത്രണശക്തി എന്നത് സംബന്ധിച്ച് ഒന്നാം നിയമം മൗനം പാലിക്കുന്നു. ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹങ്ങളെസംബന്ധിച്ച് $\Delta U = 0$ ആകുന്നു. ഇവിടെ മറ്റൊരു അവസ്ഥാഗുണമായ എൻട്രോപ്പി (S) യെ നിർവചിക്കുന്നു. ഒരു വ്യൂഹത്തിലെ ക്രമരാഹിത്യം എത്രമാത്രമുണ്ടെന്നതാണ് എൻട്രോപ്പി കൊണ്ടർഥമാക്കുന്നത്. ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിത (spontaneous) പ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച് ആകെ എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും. അങ്ങനെ, ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തെ സംബന്ധിച്ച് $\Delta U = 0$, $\Delta S > 0$, അതായത്, ഒരു സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയയെ സംബന്ധിച്ച സൂചന എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസത്തിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുമ്പോൾ, ഊർജവ്യത്യാസത്തിൽ

നിന്ന് അത് ലഭിക്കുന്നില്ല. എൻട്രോപ്പി വ്യത്യാസം കണക്കാക്കാൻ $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ (ഒരു ഉഭയദിശീയ പ്രക്രിയയ്ക്ക്) എന്ന സമവാക്യം ഉപയോഗിക്കാം. ഇത് പ്രക്രിയയുടെ മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല.

രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ സാധാരണയായി സ്ഥിരമർദത്തിലാണ് നടക്കുന്നത്. സ്ഥിരമർദത്തിലും താപനിലയിലുമുള്ള പ്രക്രിയകളെ സംബന്ധിച്ച്, നാം പുതിയ ഒരു അവസ്ഥാഗുണം, ഗിബ്സ് ഊർജം (G) നിർവചിക്കുന്നു. ഇത് എൻട്രോപ്പി, എൻഥാൽപി വ്യത്യാസങ്ങൾ എന്നിവയുമായി $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ എന്ന സമവാക്യത്താൽ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

സ്വയംപ്രവർത്തിതപ്രക്രിയകൾക്ക്, $\Delta G_{sys} < 0$ ആയിരിക്കും. സന്തുലനത്തിൽ അത്, $\Delta G_{sys} = 0$ എന്നാകും.

പ്രമാണഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസം സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവുമായി ഉള്ള ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്ന സമവാക്യമാണ്.

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K.$$

ഈ സമവാക്യത്തിൽ നിന്ന് K യുടെ മൂല്യം കണക്കാക്കാം. $\Delta_r G^0$ എന്നതിന്റെ വില $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$ എന്നതിൽ നിന്ന് കണ്ടെത്താം. താപനില ഈ സമവാക്യത്തിൽ ഒരു പ്രധാന ഘടകമാണ്. എൻട്രോപ്പി പോസിറ്റീവ് ആണെങ്കിൽ താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ സ്വയംപ്രവർത്തിതമല്ലാത്ത (nonspontaneous) പല പ്രക്രിയകളും, ഉയർന്ന താപനിലയിൽ, സ്വയംപ്രവർത്തിതമായി (spontaneous) സംഭവിക്കുന്നു.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

6.1 ശരിയായ ഉത്തരം തെരഞ്ഞെടുക്കുക. ഒരു താപഗതികാവസ്ഥാഗുണം എന്നത്;

(i) താപവ്യത്യാസങ്ങൾ കണ്ടെത്താൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു,

(ii) അതിന്റെ മൂല്യം പ്രക്രിയയുടെ മാർഗത്തെ ആശ്രയിക്കാത്തതാണ്,

(iii) മർദ-വ്യാപ്ത പ്രവൃത്തി അളക്കാനുപയോഗിക്കുന്നു,

(iv) താപനിലയെ മാത്രം ആശ്രയിക്കുന്ന മൂല്യമുള്ളതാണ്.

6.2 രുദ്ധതാപ (adiabatic) സാഹചര്യങ്ങളിൽ ഒരു പ്രക്രിയ നടക്കണമെങ്കിൽ, ശരിയായ സാഹചര്യം

(i) $\Delta T = 0$

(ii) $\Delta p = 0$

(iii) $q = 0$

(iv) $w = 0$

6.3 പ്രമാണാവസ്ഥയിൽ എല്ലാ മൂലകങ്ങളുടെയും എൻഥാൽപികൾ:

(i) ഏകം

(ii) പൂജ്യം

(iii) < 0

(iv) ഓരോ മൂലകത്തിനും വ്യത്യസ്തമായിരിക്കും

6.4 $\Delta U^{\ominus}$ ന്റെ മൂല്യം മീഥെയ്ന്റെ ജ്വലനത്തിന് $-X\ kJ\ mol^{-1}$ ആണ്. $\Delta H^{\ominus}$ ന്റെ മൂല്യം:

(i) $= \Delta U^{\ominus}$

(ii) $> \Delta U^{\ominus}$

(iii) $< \Delta U^{\ominus}$

(iv) $= 0$

6.5 298 K-ൽ മീഥെയ്ൻ, ഗ്രാഫൈറ്റ്, ഡൈഹൈഡ്രജൻ എന്നിവയുടെ ജ്വലന എൻഥാൽപികൾ യഥാക്രമം $-890.3\ kJ\ mol^{-1}$, $-393.5\ kJ\ mol^{-1}$, $-285.8\ kJ\ mol^{-1}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. CH_4 ന്റെ രൂപീകരണഎൻഥാൽപി എത്രയായിരിക്കും.

(i) $-74.8\ kJ\ mol^{-1}$ (ii) $-52.27\ kJ\ mol^{-1}$

(iii) $+74.8\ kJ\ mol^{-1}$ (iv) $+52.26\ kJ\ mol^{-1}$.

6.6 $A + B \rightarrow C + D + q$ എന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം പോസിറ്റീവാണ്. ആ പ്രതിപ്രവർത്തനം:

(i) ഉയർന്ന താപനിലയിൽ സാധ്യമാണ്,

(ii) താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ മാത്രമേ സാധ്യമാവുകയുള്ളൂ,

(iii) ഒരു താപനിലയിലും സാധ്യമല്ല,

(iv) ഏതു താപനിലയിലും സാധ്യമാണ്.

6.7 ഒരു പ്രക്രിയയിൽ, വ്യൂഹം 701 J താപം സ്വീകരിക്കുന്നതിനോടൊപ്പം 394 J പ്രവൃത്തി ചെയ്യുന്നു. ആ പ്രക്രിയയുടെ ആന്തരികോർജവ്യത്യാസം എത്ര?

6.8 ഒരു ബോംബ് കലോറിമീറ്ററിൽ സയനമൈഡും (NH_2CN) ഡൈഓക്സിജനും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം നടത്തുന്നു. 298 K-ൽ ΔUന്റെ വില $-742.7\ kJ\ mol^{-1}$ എന്നു കണ്ടെത്തി. 298 K ആ പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക.

$$NH_2CN(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

6.9 60.0g അലുമിനിയത്തിന്റെ താപനില 35°C ൽ നിന്ന് 55°C ലേക്ക് ഉയർത്തുന്നതിന് എത്ര kJ താപം ആവശ്യമാണ്? Al ന്റെ മോളാർതാപധാരിത $24\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ആണ്.

6.10 10.0°C -ൽ ഉള്ള 1.0 മോൾജലം −10.0°C ലുള്ള ഐസ് ആക്കിമാറ്റുന്നതിന് ആവശ്യമായ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക.$\Delta_{fus}H = 6.03\ kJ\ mol^{-1}$ at 0°C.

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

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

6.11 കാർബൺ CO_2 ആക്കി മാറ്റുന്നതിനുള്ള ജ്വലനഎൻഥാൽപി $-393.5\ kJ\ mol^{-1}$ ആണ്. കാർബൺ, ഡൈഓക്സിജൻ എന്നിവയിൽ നിന്ന് 35.2 g CO_2 ഉണ്ടാകുമ്പോൾ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന താപത്തിന്റെ അളവ് കണക്കാക്കുക.

6.12 $CO(g)$, $CO_2(g)$, $N_2O(g)$, $N_2O_4(g)$ എന്നിവയുടെ രൂപീകരണഎൻഥാൽപികൾ യഥാക്രമം −110, − 393, 81 , 9.7 $kJ\ mol^{-1}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta_r H$ കണക്കാക്കുക.

$$N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$$

6.13 ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളത് ശ്രദ്ധിക്കുക.

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

അമോണിയാവാതകത്തിന്റെ പ്രമാണ രൂപീകരണ എൻഥാൽപി എത്രയാണ്?

6.14 താഴെ നൽകിയിട്ടുള്ള ദത്തങ്ങളിൽ നിന്ന് $CH_3OH(l)$ ന്റെ പ്രാമാണികരൂപീകരണ എൻഥാൽപി കണക്കാക്കുക.

$$CH_3OH\ (l) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ ;\ \Delta_c H^\ominus = -726\ kJ\ mol^{-1}$$

$$C(\text{ഗ്രാഫൈറ്റ്}, s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ;\ \Delta_c H^\ominus = -393\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ ;\ \Delta_f H^\ominus = -286\ kJ\ mol^{-1}.$$

6.15 $CCl_4(g) \rightarrow C(g) + 4\ Cl(g)$ എന്ന പ്രക്രിയയുടെ എൻഥാൽപിവ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക. ഒപ്പം $CCl_4(g)$-ലെ $C - Cl$ ബന്ധനത്തിന്റെ ബന്ധനഎൻഥാൽപിയും കണക്കാക്കുക.

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

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

$\Delta_a H^\ominus\ (C) = 715.0\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta_a H^\ominus$ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി

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

6.16 ഒരു ഒറ്റപ്പെട്ട വ്യൂഹത്തിന് $\Delta U = 0$. ΔS ന്റെ വില എന്തായിരിക്കും?

6.17 298 Kൽ $2A + B \rightarrow C$ എന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta H = 400\ kJ\ mol^{-1}$ and $\Delta S = 0.2\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$. ഈ പ്രക്രിയ സ്വയംപ്രവർത്തിതമാകുന്നത് (spontaneous) ഏത് താപനിലയിലാണ്? ΔH, ΔS എന്നിവ ഈ താപനില പരിധിയിൽ സ്ഥിരമായിരിക്കുമെന്ന് കരുതുക.

6.18 $2\ Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ എന്നതിന്, ΔH, ΔS എന്നിവയുടെ ചിഹ്നങ്ങൾ എന്തായിരിക്കും?

6.19 $2\ A(g) + B(g) \rightarrow 2D(g)$

$\Delta U^\ominus = -10.5\ kJ$ and $\Delta S^\ominus = -44.1\ J\ K^{-1}$.

ഇതിന്റെ $\Delta G^\ominus$ കണക്കാക്കുക. ഈ പ്രക്രിയ സ്വയംപ്രവർത്തിതമായിരിക്കുമോ എന്ന് പ്രവചിക്കുക.

6.20 ഒരു പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം 10 ആണ്. ΔG^0 ന്റെ വില എത്രയായിരിക്കും? $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$, $T = 300\ K$.

6.21 $NO(g)$ ന്റെ താപഗതികസ്ഥിരതയെ സംബന്ധിച്ച് പരാമർശിക്കുക:

$$\frac{1}{2}\ N_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow NO(g)\quad ;\quad \Delta_r H^\ominus = 90\ kJ\ mol^{-1}$$

$$NO(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow NO_2(g)\quad ;\quad \Delta_r H^\ominus = -74\ kJ\ mol^{-1}$$

6.22 1.00 മോൾ $H_2O(l)$ പ്രമാണസാഹചര്യങ്ങളിൽ രൂപം കൊള്ളുമ്പോൾ, ചുറ്റുപാടിനുണ്ടാകുന്ന എൻട്രോപ്പിവ്യത്യാസം കണക്കാക്കുക. $\Delta_f H^\ominus = -286\ kJ\ mol^{-1}$.