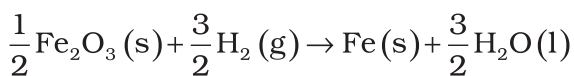


coefficients) के तुल्य हैं। $\Delta_r H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} है, जिसका अर्थ अभिक्रिया का प्रति मोल है। जब हम उपरोक्त प्रकार से रासायनिक समीकरण को संतुलित कर लेते हैं, तब यह अभिक्रिया के एक मोल को परिभाषित करता है। हम समीकरण को भिन्न प्रकार से संतुलित करते हैं। उदाहरणार्थ—



तब अभिक्रिया की यह मात्रा एक मोल अभिक्रिया होगी एवं $\Delta_r H^\ominus$ होगा

$$\Delta_r H_2^\ominus = \frac{3}{2}(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})$$

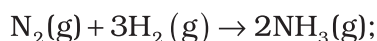
$$- \frac{1}{2}(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= (-428.7 + 412.1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -16.6 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_r H_1^\ominus$$

इससे स्पष्ट होता है कि एन्थैल्पी एक विस्तीर्ण राशि है।

3. जब किसी रासायनिक समीकरण को उलटा लिखा जाता है तब $\Delta_r H^\ominus$ के मान का चिह्न भी बदल जाता है। उदाहरण के लिए



$$\Delta_r H^\ominus = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\ominus = +91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

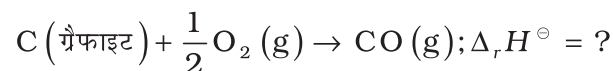
(च) हेस का नियम

चूँकि एन्थैल्पी एक अवस्था-फलन है, अतः एन्थैल्पी परिवर्तन प्रारंभिक अवस्था (अभिकारकों) अंतिम अवस्था (उत्पादों) को प्राप्त करने के पथ से स्वतंत्र होती है। दूसरे शब्दों में— एक अभिक्रिया चाहे एक पद में हो या कई पदों की शृंखला में, एन्थैल्पी परिवर्तन समान रहता है। इसे 'हेस नियम' के रूप में इस प्रकार कह सकते हैं—

अनेक पदों में होने वाली किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी उन सभी अभिक्रियाओं की समान ताप पर मानक एन्थैल्पियों का योग होती है, जिनमें इस संपूर्ण अभिक्रिया को विभाजित किया जा सकता है।

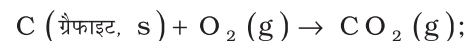
आइए, हम इस नियम का महत्व एक उदाहरण के द्वारा

समझें। निम्नलिखित अभिक्रिया में एन्थैल्पी-परिवर्तन पर विचार करिये करें—

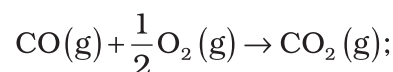


यद्यपि $\text{CO}(\text{g})$ प्रमुख उत्पाद है, परंतु इस अभिक्रिया में कुछ CO_2 गैस हमेशा उत्पन्न होती है। अतः उपरोक्त अभिक्रिया के लिए हम एन्थैल्पी-परिवर्तन को सीधे माप कर ज्ञात नहीं कर सकते। यदि हम अन्य ऐसी अभिक्रियाएं ढूँढ़ सकें, जिनमें संबंधित स्पर्शीज हों, तो उपरोक्त समीकरण में एन्थैल्पी-परिवर्तन का परिकलन किया जा सकता है।

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं—

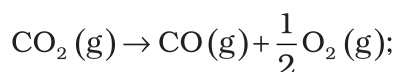


$$\Delta_r H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{i})$$



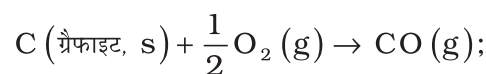
$$\Delta_r H^\ominus = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{ii})$$

हम उपरोक्त समीकरणों को इस प्रकार संयुक्त करते हैं कि इच्छित अभिक्रिया प्राप्त हो जाए। दाईं ओर एक मोल $\text{CO}(\text{g})$ प्राप्त करने के लिए समीकरण (ii) को हम उल्टा करते हैं, जिसमें ऊर्जा निर्मुक्त होने की बजाय अवशोषित होती है। अतः हम $\Delta_r H^\ominus$ के मान का चिह्न बदल देते हैं।



$$\Delta_r H^\ominus = +283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{iii})$$

समीकरण (i) एवं (iii) को जोड़कर हम इच्छित समीकरण प्राप्त करते हैं।

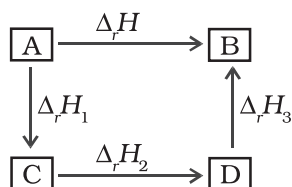


$$\begin{aligned} \text{इसके लिए } \Delta_r H^\ominus &= (-393.5 + 283.0) \\ &= -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

व्यापक रूप में यदि एक अभिक्रिया $\text{A} \rightarrow \text{B}$ के लिए एक मार्ग से कुल एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H$ हो एवं दूसरे मार्ग से $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$... समान उत्पाद B के बनने में विभिन्न एन्थैल्पी-परिवर्तनों का प्रतिनिधित्व करते हों, तो

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

इसे इस रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है—



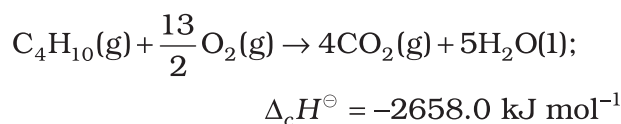
6.5 विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी

अभिक्रियाओं के प्रकार को निर्दिष्ट करते हुए एन्थैल्पी का नामकरण करना सुविधाजनक होता है।

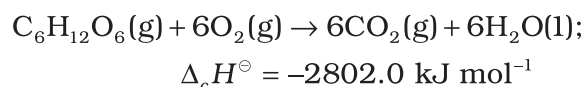
(क) मानक दहन एन्थैल्पी $\Delta_c H^\ominus$

दहन अभिक्रियाएं प्रकृति से ऊष्माक्षेपी होती हैं। ये उद्योग, रॉकेट, विमान एवं जीवन के अन्य पहलुओं में महत्वपूर्ण होती हैं। मानक दहन एन्थैल्पी को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है कि यह किसी पदार्थ की प्रति मोल वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जो इसके दहन के फलस्वरूप होता है, जब समस्त अभिक्रियक एवं उत्पाद एक विशिष्ट ताप पर अपनी मानक अवस्थाओं में होते हैं।

खाना पकाने वाली गैस के सिलिंडर में मुख्यतः ब्यूटेन (C_4H_{10}) गैस होती है। ब्यूटेन के एक मोल के दहन से 2658 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। इसके लिए हम ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया को इस प्रकार लिख सकते हैं—



इसी प्रकार ग्लूकोस के दहन से 2802.0 kJ/mol ऊष्मा निर्मुक्त होती है, जिसके लिए समीकरण है—



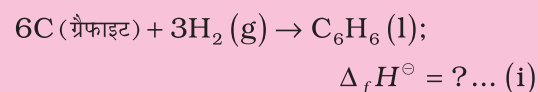
हमारे शरीर में भी दहन के प्रक्रम की तरह भोजन से ऊर्जा उत्पन्न होती है, यद्यपि अंतिम उत्पाद कई प्रकार के जटिल जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं की श्रेणी से बनते हैं, जिनमें एन्जाइम का उपयोग होता है।

उदाहरण 6.8

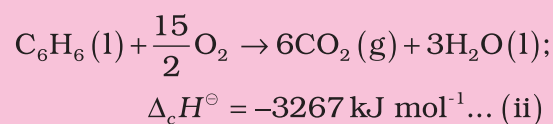
बेन्ज़ीन के 1 मोल का दहन 298 K एवं 1 atm पर होता है। दहन के उपरांत $CO_2(g)$ एवं $H_2O(l)$ बनते हैं तथा 3267.0 kJ ऊष्मा निर्मुक्त होती है। बेन्ज़ीन के लिए मानक विरचन एन्थैल्पी की गणना कीजिए। $CO_2(g)$ एवं $H_2O(l)$ के लिए मानक विरचन एन्थैल्पी के मान क्रमशः $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ एवं $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं।

हल

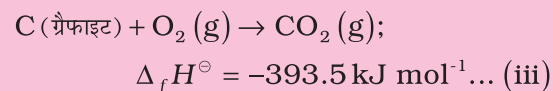
बेन्ज़ीन का विरचन निम्नलिखित समीकरण से दिया जाता है—



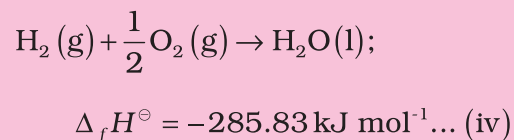
1 मोल बेन्ज़ीन के लिए दहन एन्थैल्पी है—



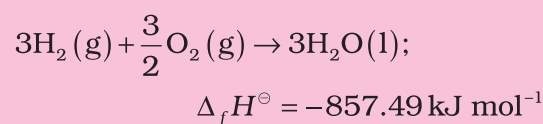
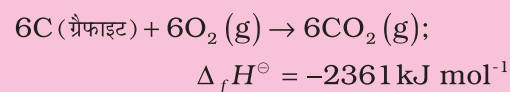
1 मोल $CO_2(g)$ के लिए विरचन एन्थैल्पी है—



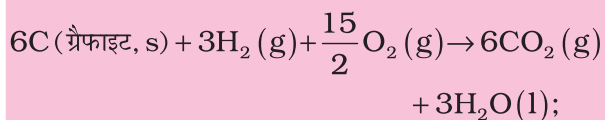
1 मोल $H_2O(l)$ के लिए विरचन एन्थैल्पी है—



समीकरण iii को 6 से एवं iv को 3 से गुणा करने पर

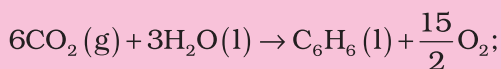


उपरोक्त दोनों समीकरणों को जोड़ने पर



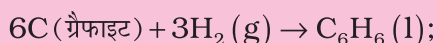
$$\Delta_f H^\ominus = -3218.49 \text{ kJ mol}^{-1} \dots (\text{v})$$

समीकरण ii को उलटा करने पर



$$\Delta_f H^\ominus = 3267.0 \text{ kJ mol}^{-1} \dots (\text{vi})$$

समीकरणों v एवं vi को जोड़ने पर हम पाते हैं :



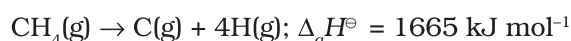
$$\Delta_f H^\ominus = 48.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ख) कणन एन्थैल्पी $\Delta_a H^\ominus$

आइए, डाइहाइड्रोजन के कणन के इस उदाहरण पर विचार करें—



आप देख सकते हैं कि इस प्रक्रिया में डाइहाइड्रोजन के H-H बंधों के टूटने से H परमाणु प्राप्त होते हैं। इस प्रक्रिया में होने वाले एन्थैल्पी-परिवर्तन को कणन एन्थैल्पी, $\Delta_a H^\ominus$ कहते हैं। यह गैसीय अवस्था में किसी भी पदार्थ के एक मोल में उपस्थित आबंधों को पूर्णतः तोड़कर परमाणुओं में बदलने पर होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन है। ऊपर दर्शाए गए डाइहाइड्रोजन जैसे द्विपरमाणुक अणुओं की कणन एन्थैल्पी इनकी आबंध वियोजन एन्थैल्पी भी होती है। कणन एन्थैल्पी के कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं—



यह ध्यान देने योग्य बात है कि यहाँ उत्पाद केवल गैसीय अवस्था में C और H परमाणु हैं।



इस उदाहरण में कणन एन्थैल्पी और ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी एक समान हैं।

(ग) आबंध एन्थैल्पी $\Delta_{\text{bond}} H^\ominus$

सामान्य अभिक्रियाओं में रासायनिक आबंध टूटते एवं बनते हैं। आबंध टूटने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है और आबंध बनने में ऊर्जा निर्मुक्त होती है। किसी भी अभिक्रिया की ऊष्मा को रासायनिक आबंधों के टूटने एवं बनने में होने वाले ऊर्जा-

परिवर्तनों से जोड़ा जा सकता है। रासायनिक आबंधों से जुड़े एन्थैल्पी-परिवर्तनों के लिए ऊष्मागतिकी में दो अलग पद प्रयुक्त होते हैं—

(i) आबंध वियोजन एन्थैल्पी

(ii) माध्य आबंध एन्थैल्पी

आइए हम उनकी चर्चा द्विपरमाणुक एवं बहुपरमाणुक अणुओं के संदर्भ में करें।

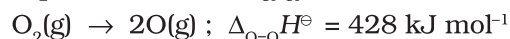
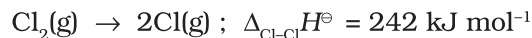
द्विपरमाणुक अणु : में निम्नलिखित प्रक्रिया पर विचार करें एक मोल डाइहाइड्रोजन में विद्यमान सभी आबंध टूटते हैं—



इस प्रक्रिया में होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन H-H आबंध की आबंध वियोजन एन्थैल्पी (Bond Dissociation Enthalpy) है।

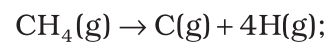
आबंध वियोजन एन्थैल्पी उस प्रक्रिया में होने वाला एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जिसमें किसी गैसीय सहसंयोजक यौगिक के एक मोल आबंध टूटकर गैसीय उत्पाद बनें।

ध्यान दें कि यह एन्थैल्पी-परिवर्तन और डाइहाइड्रोजन की कणन एन्थैल्पी एक समान हैं। अन्य सभी द्विपरमाणुक अणुओं के लिए भी यह सत्य है। उदाहरणार्थ—



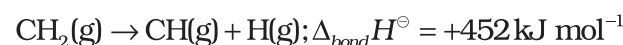
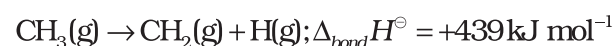
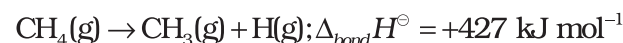
बहुपरमाणुक अणु में आबंध वियोजन ऊर्जा का मान एक अणु में भिन्न बंधों के लिए भिन्न होता है।

बहुपरमाणुक अणु (Polyatomic Molecules) : हम एक बहुपरमाणुक अणु (जैसे— CH_4) पर विचार करते हैं। इसके कणन के लिए ऊष्मरासायनिक अभिक्रिया इस प्रकार दी जाती है—

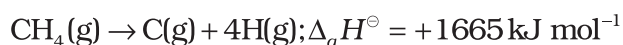


$$\Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

मेथेन में चारों C-H आबंध समान हैं। इसलिए मेथेन अणु में सभी C-H आबंधों की आबंध-दूरी एवं आबंध-ऊर्जा भी एक समान है, तथापि प्रत्येक C-H आबंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा भिन्न-भिन्न हैं, जो नीचे दी गई हैं—



अतः



अब हम CH_4 में C-H बंध की औसत आबंध एन्थैल्पी परिभाषित करते हैं—

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= \frac{1}{4}(\Delta_a H^\ominus) = \frac{1}{4}(1665 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 416 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

हम देखते हैं कि मेथेन में C-H बंध की औसत आबंध एन्थैल्पी 416 KJ/mol है। यह पाया गया कि विभिन्न यौगिकों, जैसे— $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3NO_2 आदि में C-H बंध का औसत आबंध एन्थैल्पी मान एक-दूसरे से थोड़ा भिन्न होता है।* परंतु इन मानों में अधिक अंतर नहीं होता। हेस के नियम का उपयोग कर के आबंध एन्थैल्पी की गणना की जा सकती है। कुछ एकल और बहुआबंधों की एन्थैल्पी सारणी 6.3 में उपलब्ध है। अभिक्रिया एन्थैल्पी बहुत महत्वपूर्ण होती है, क्योंकि यह पुराने आबंधों के टूटने एवं नए आबंधों के बनने के कारण ही उत्पन्न

होती है। यदि हमें विभिन्न आबंध एन्थैल्पियाँ ज्ञात हों तो गैसीय अवस्था में किसी भी अभिक्रिया की एन्थैल्पी ज्ञात की जा सकती है। गैसीय अवस्था में अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी $\Delta_r H^\ominus$ उत्पादों एवं अभिक्रियकों की आबंध एन्थैल्पियों से इस प्रकार संबंधित होती है—

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \text{आबंध एन्थैल्पी अभिक्रियक} - \sum \text{आबंध एन्थैल्पी उत्पाद} \quad (6.17)**$$

यह संबंध उस समय विशेष उपयोगी होता है, जब $\Delta_f H^\ominus$ का मान ज्ञात न हो। किसी अभिक्रिया का कुल एन्थैल्पी-परिवर्तन उस अभिक्रिया में अभिक्रियक अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा एवं उत्पादों के अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा का अंतर होता है। ध्यान रहे कि यह संबंध लगभग सही है। यह उसी समय लागू होगा, जब अभिक्रिया में सभी पदार्थ (अभिक्रियक एवं उत्पाद) गैसीय अवस्था में हों।

सारणी 6.3 (क) 298K पर कुछ एकल आबंधों के औसत एन्थैल्पी मान (kJ mol^{-1} में)

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

सारणी 6.3 (ख) 298K पर कुछ औसत बहुआबंध एन्थैल्पी मान (kJ mol^{-1} में)

N = N	418	C = C	611	O = O	498
N $\equiv$ N	946	C $\equiv$ C	837		
C = N	615	C = O	741		
C $\equiv$ N	891	C $\equiv$ O	1070		

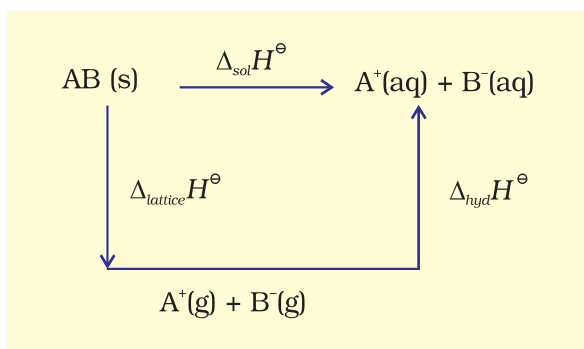
* नोट करें— आबंध वियोजन एन्थैल्पी तथा औसत आबंध एन्थैल्पी के लिए समान चिह्न का प्रयोग किया जाता है।

** यदि हम आबंध विरचन एन्थैल्पी ($\Delta_f H^\ominus_{\text{bond}}$) का प्रयोग करें, जो गैसीय परमाणुओं द्वारा किसी प्रकार के एक मोल आबंध बनने का एन्थैल्पी-परिवर्तन हो, तब $\Delta_r H^\ominus = \sum \Delta_f H^\ominus_{\text{उत्पाद के आबंध}} - \sum \Delta_f H^\ominus_{\text{अभिक्रियकों के आबंध}}$

(घ) विलयन-एन्थैल्पी $\Delta_{sol} H^\circ$

किसी पदार्थ की विलयन-एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जो इसके एक मोल को विलायक की निर्दिष्ट मात्रा में घोलने पर होता है। अनंत तनुता पर विलयन-एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी-परिवर्तन है, जब पदार्थ को विलायक की अनंत मात्रा में घोला जाता है, जबकि आयनों के (या विलेय के अणुओं के) मध्य अन्योन्य क्रिया नगण्य हो।

जब एक आयनिक यौगिक को विलायक में घोला जाता है, तब इसके आयन क्रिस्टल जालक में अपनी नियमित स्थिति को छोड़ देते हैं। तब ये विलयन में अधिक स्वतंत्र होते हैं, परंतु उसी समय इन आयनों का विलायकीकरण (विलायक जल में जलीयकरण) भी होता है। इसे एक आयनिक यौगिक AB (s) के लिए आरेखीय रूप में दर्शाया गया है।



अतः जल में AB(s) की विलयन एन्थैल्पी $\Delta_{sol}H$ एवं जलीयकरण एन्थैल्पी, $\Delta_{hyd}H$ के मानों द्वारा इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है—

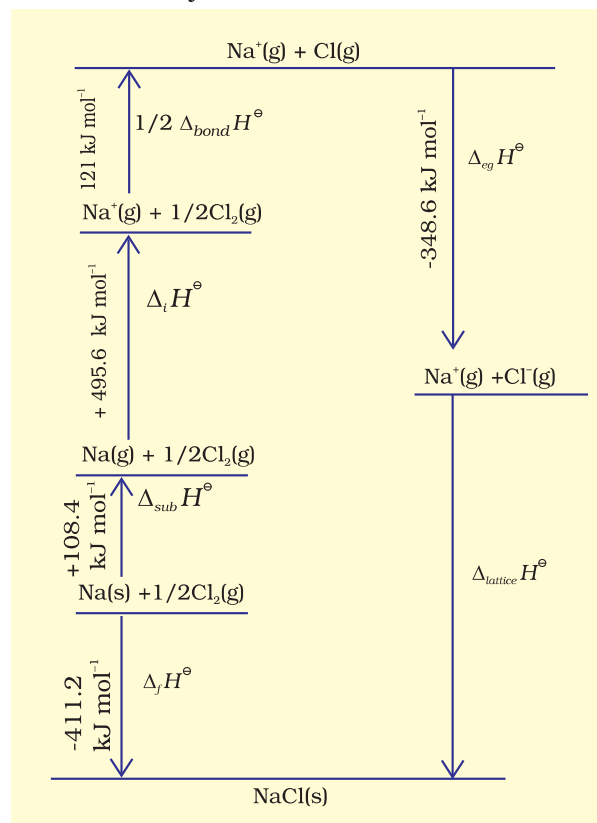
$$\Delta_{sol}H = \Delta_{lattice}H + \Delta_{hyd}H$$

अधिकांश आयनिक यौगिकों के लिए $\Delta_{sol}H$ धनात्मक होता है। इसीलिए अधिकांश यौगिकों की जल में विलेयता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है। यदि जालक एन्थैल्पी बहुत ज्यादा है, तो यौगिक का विलयन नहीं बनता है। बहुत से फ्लूओराइड क्लोराइडों की अपेक्षा कम विलेय क्यों होते हैं? एन्थैल्पी परिवर्तनों के अनुमान आबंध ऊर्जाओं (एन्थैल्पियों) एवं जालक ऊर्जाओं (एन्थैल्पियों) की सारणियों के उपयोग द्वारा किए जा सकते हैं।

जालक एन्थैल्पी

एक आयनिक यौगिक की जालक एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जब एक मोल आयनिक यौगिक गैसीय अवस्था में अपने आयनों में वियोजित होता है।

चूँकि जालक एन्थैल्पी को प्रयोगों द्वारा सीधे ज्ञात करना असंभव है, अतः हम एक परोक्ष विधि का उपयोग करते हैं, जहाँ एक एन्थैल्पी आरेख बनाते हैं। उसे **बॉर्न-हेबर चक्र** (Born-Haber cycle) कहा जाता है (चित्र 6.9)।



चित्र 6.9 NaCl की जालक एन्थैल्पी के लिए एन्थैल्पी आरेख

आइए, हम निम्नलिखित पदों में Na^+Cl^- की जालक एन्थैल्पी की गणना करते हैं—

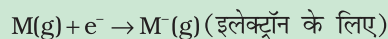
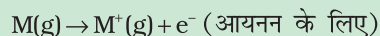
1. $\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$ सोडियम धातु का ऊर्ध्वपातन, $\Delta_{sub}H^\circ = 108.4 \text{ kJmol}^{-1}$
2. $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$ सोडियम परमाणु का आयनन एन्थैल्पी $\Delta_iH^\circ = 496 \text{ kJmol}^{-1}$
3. $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})$ क्लोरीन का वियोजन। इस अभिक्रिया की एन्थैल्पी आबंध वियोजन एन्थैल्पी की आधी है। $\frac{1}{2} \Delta_{bond}H^\circ = 121 \text{ kJmol}^{-1}$
4. $\text{Cl}(\text{g}) + e^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ क्लोरीन परमाणुओं द्वारा ग्राह्य इलेक्ट्रॉन लब्धि। इस प्रक्रिया में इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

$$\Delta_{eg}H^\ominus = 348.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

आपने एकक 3 में आयनन एन्थैल्पी तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के बारे में पढ़ा है। वास्तव में ये पद ऊष्मागतिकी से ही लिये गए हैं। पहले इन पदों की जगह आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉन बंधुता पदों का प्रयोग किया जाता था। (बॉक्स देखिए)

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता

आयनन ऊर्जा एवं इलेक्ट्रॉनबंधुता पदों को परम शून्य तापमान पर परिभाषित किया गया है। किसी अन्य तापमान पर इनका मान अधिकारकों तथा उत्पादों की ऊष्माधारिता की सहायता से परिकलित किया जा सकता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में



तापमान T पर एन्थैल्पी परिवर्तन नीचे लिखे समीकरण की सहायता से परिकलित किया जा सकता है—

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(O) + \int_0^T \Delta_r C_p^\ominus dT$$

उपरोक्त अभिक्रियाओं में भाग ले रहे प्रत्येक पदार्थ की ऊष्माधारिता $C_{p,5/2R}$ ($C_{p,3/2R}$) है। इसलिए

$$\Delta_r C_p^\ominus = +5/2R \text{ (आयनन के लिए)}$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = -5/2R \text{ (इलेक्ट्रॉन लब्धता के लिए)}$$

इस प्रकार

$$\Delta_r H^\ominus \text{ (आयनन एन्थैल्पी)} = E_0 \text{ (आयनन ऊर्जा)} + 5/2RT$$

$$\Delta_r H^\ominus = -A \text{ (इलेक्ट्रॉनबंधुता)} - 5/2RT$$



इन विभिन्न पदों का क्रम चित्र 6.9 में दर्शाया गया है। इस क्रम को 'बॉर्न-हेबर चक्र' कहते हैं। इस चक्र का महत्व यह है कि इस पूरे चक्र में एन्थैल्पी-परिवर्तन शून्य होता है।

हेस नियम के अनुसार

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

$$\Delta_{lattice}H^\ominus = +788 \text{ kJ}$$



इस प्रक्रिया के लिए आंतरिक ऊर्जा इससे $2RT$ कम होगी (क्योंकि $\Delta n_g = 2$), जो $+783 \text{ kJ mol}^{-1}$ के बराबर होगी।

अब हम इस जालक एन्थैल्पी के मान की सहायता से विलयन एन्थैल्पी का परिकलन कर सकते हैं।

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

$NaCl(s)$ के एक मोल के लिए जालक एन्थैल्पी $\Delta_{lattice}H^\ominus = -784 \text{ kJ mol}^{-1}$ (संदर्भ-पुस्तक से)

$$\therefore \Delta_{sol}H^\ominus = 788 \text{ kJ mol}^{-1} - 784 \text{ kJ mol}^{-1} = +4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इस प्रकार $NaCl(s)$ की विलय-प्रक्रिया में बहुत कम ऊर्जा-परिवर्तन होता है।

6.6 स्वतःप्रवर्तिता

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम हमें किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं उस पर अथवा उसके द्वारा किए गए कार्य में संबंध बताता है। यह ऊष्मा के प्रवाह की दिशा पर कोई प्रतिबंध नहीं लगाता है, बल्कि ऊष्मा का प्रवाह उच्च ताप से निम्न ताप की ओर एकदिशीय होता है। वास्तव में प्राकृतिक रूप से होनेवाले सभी रासायनिक या भौतिक प्रक्रम एक ही दिशा की ओर जिसमें साम्य स्थापित हो, स्वतःप्रवर्तित होंगे। उदाहरण के लिए— एक गैस का उपलब्ध स्थान को भरने के लिए प्रसरण, कार्बन का ऑक्सीजन में जलकर कार्बन डाइऑक्साइड बनना आदि।

परंतु ऊष्मा ठंडी वस्तु से गरम वस्तु की ओर स्वतः नहीं बहेगी। एक पात्र में रखी गैस किसी कोने में स्वतः संकुचित नहीं होगी या कार्बन डाइऑक्साइड स्वतः कार्बन और ऑक्सीजन में परिवर्तित नहीं होगी। इसी प्रकार के अन्य स्वतःप्रक्रम एकदिशीय परिवर्तन दर्शाते हैं। अब प्रश्न उठता है कि स्वतः होनेवाले परिवर्तनों के लिए प्रेरक बल (Driving Force) क्या है? एक स्वतः प्रक्रम की दिशा कैसे निर्धारित होती है? इस खंड में हम इन प्रक्रमों के लिए मापदंड निर्धारित करेंगे कि ये संभव हो सकते हैं या नहीं।

पहले हमें समझना चाहिए कि स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम क्या है? आप सामान्य रूप से सोच सकते हैं कि स्वतःप्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया वह है, जो अधिकारकों के संपर्क से तुरंत ही होने लगती है। हम ऑक्सीजन एवं हाइड्रोजन के संयोग की स्थिति को लेते हैं। इन गैसों को कमरे के ताप पर मिश्रित करके अनेक वर्षों तक बिना किसी उल्लेखनीय परिवर्तन के रखा जा सकता है। यद्यपि इनके मध्य अभिक्रिया हो रही है, परंतु बहुत ही धीमी गति से। इसे तब भी 'स्वतःप्रवर्तित अभिक्रिया' ही कहते हैं। अतः स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम का अर्थ है किसी बाह्य साधन (Agency) की बिना सहायता के किसी

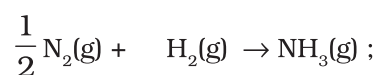
प्रक्रम के होने की प्रवृत्ति होना। यद्यपि इससे अभिक्रिया या प्रक्रम के होने की दर का पता नहीं चलता है। स्वतःप्रवर्तित प्रक्रमों के दूसरे पहलू में हम देखते हैं कि ये स्वतः अपनी दिशा से उत्क्रमित नहीं हो सकते हैं। स्वतःप्रवर्तित प्रक्रमों के लिए हम संक्षेप में कह सकते हैं कि –

स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम होता है। यह किसी बाह्य साधन (Agency) के द्वारा ही उत्क्रमित किया जा सकता है।

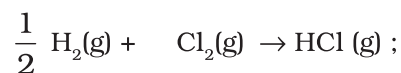
(क) क्या एन्थैल्पी का कम होना स्वतःप्रवर्तिता की कसौटी है?

यदि हम ऐसी घटनाओं जैसे – पहाड़ी से जल गिरने या जमीन पर पत्थर गिरने की प्रक्रियाओं पर विचार करें, तब देखेंगे कि प्रक्रम की दिशा में निकाय की स्थितिज ऊर्जा में कमी होती है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि एक रासायनिक अभिक्रिया उस दिशा में स्वतःप्रवर्तित होगी, जिस दिशा में ऊर्जा में कमी हो, जैसा ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में होता है।

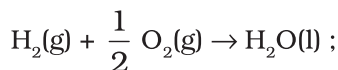
उदाहरण के लिए—



$$\Delta_r H^\circ = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



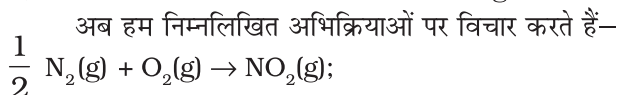
$$\Delta_r H^\circ = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$



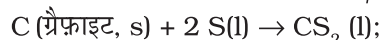
$$\Delta_r H^\circ = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

किसी भी ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए अभिकारकों से उत्पादों के बनने पर एन्थैल्पी में आई कमी को एक एन्थैल्पी आरेख (चित्र 6.10 (क)) से दर्शाया जा सकता है।

अब तक प्राप्त प्रमाणों के आधार पर हम यह अवधारणा बना सकते हैं कि किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी में आई कमी उसका प्रेरक बल (Driving force) है।

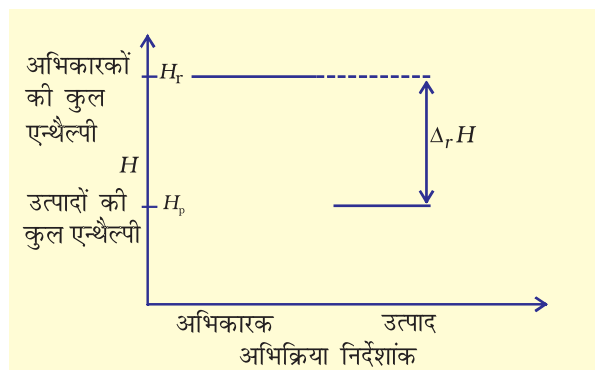


$$\Delta_r H = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

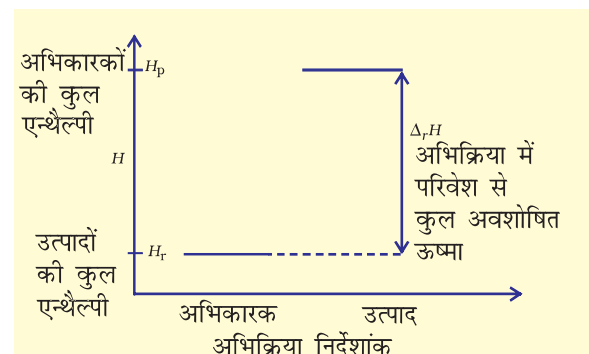


$$\Delta_r H^\circ +128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ये अभिक्रियाएं स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम एवं ऊष्माशोषी हैं। एन्थैल्पी में वृद्धि को एक एन्थैल्पी-आरेख द्वारा दर्शाया गया है (चित्र 6.10 (ख))



चित्र 6.10 (क) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-आरेख



चित्र 6.10 (ख) ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-आरेख

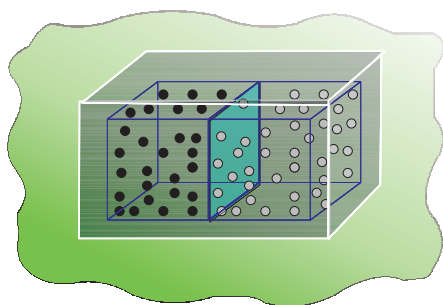
इन उदाहरणों से यह स्पष्ट होता है कि एन्थैल्पी में कमी स्वतःप्रवर्तिता के लिए एक प्रतिसहायक कारक है, परंतु यह सभी प्रक्रमों के लिए सत्य नहीं है।

(ख) एन्ट्रॉपी एवं स्वतःप्रवर्तिता

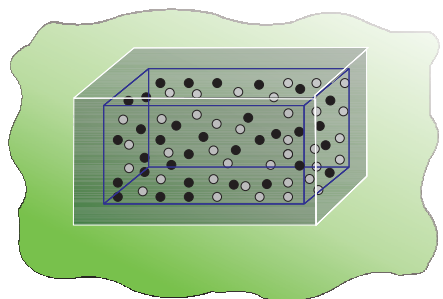
एक स्वतःप्रवर्तिता प्रक्रम दी गई दिशा में कैसे प्रेरित होती है? आइए, हम एक ऐसी स्थिति का अध्ययन करें, जिसमें $\Delta H = 0$, अर्थात् एन्थैल्पी में कोई परिवर्तन नहीं है, फिर भी अभिक्रिया या प्रक्रम स्वतःप्रेरित है।

हम एक बंद पात्र जो परिवेश से विलगित (Isolated) है, में दो गैसों को विसरित करते हैं, जैसा चित्र 6.11 में दर्शाया गया है।

दो गैसों A एवं B, जिन्हें क्रमशः काले एवं श्वेत बिंदुओं से दर्शाया गया है तथा एक विभाजक से पृथक् किया गया है (चित्र 6.11 क)। जब विभाजक हटाया जाता है (चित्र 6.11 ख), तब गैसों आपस में विसरित होने लगती हैं। कुछ समय पश्चात् विसरण पूर्ण हो जाता है।



(क)



(ख)

चित्र 6.11 दो गैसों का विसरण

अब हम इस प्रक्रम का अध्ययन करते हैं। विसरण से पूर्व यदि हम बाईं ओर के हिस्से से गैस के अणुओं को निकालते, तो निश्चित रूप से ये गैस A के होंगे। इसी प्रकार यदि हम दाईं ओर के हिस्से से अणु निकालते, तो ये गैस B के अणु होंगे। परंतु यदि विभाजक हटाने के बाद अणु निकाले जाएं, तो हम निश्चित तौर पर नहीं कह सकते हैं कि निकाला गया अणु गैस A का है या गैस B का। हम कह सकते हैं कि निकाय कम प्रागुक्त या अधिक अव्यवस्थित हो गया है।

अब हम दूसरी अवधारणा बनाते हैं: एक विलगित निकाय में निकाय की ऊर्जा में हमेशा अधिक अव्यवस्थित होने की प्रवृत्ति होती है। यह स्वतःप्रवर्तिता की एक कसौटी हो सकती है।

यहाँ हम एक अन्य ऊष्मागतिकी फलन की बात करते हैं, जिसे 'एन्ट्रॉपी S ' कहते हैं। उपरोक्त अव्यवस्था एन्ट्रॉपी की अभिव्यक्ति है। एक मानसिक दृश्य बनाने के लिए एक व्यक्ति सोच सकता है कि एन्ट्रॉपी किसी निकाय में अव्यवस्था का मापन है। एक विलगित निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी, उतनी ही अधिक उसकी एन्ट्रॉपी होगी। जहाँ तक एक रासायनिक अभिक्रिया का प्रश्न है, एन्ट्रॉपी परिवर्तन परमाणुओं अथवा आयनों के एक पैटर्न (अभिक्रियक) में से दूसरे (उत्पाद) में पुनः व्यवस्थित होना है। यदि उत्पादों की संरचना क्रियाकारकों की

संरचना से अधिक अव्यवस्थित होगी, तो एन्ट्रॉपी में परिणामतः वृद्धि होगी। एक रासायनिक अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी में गुणात्मक परिवर्तन अभिक्रिया में प्रयुक्त पदार्थों की संरचना के आधार पर अनुमानित किया जाता है। संरचना में नियमितता के घटने का अर्थ है एन्ट्रॉपी का बढ़ना। एक पदार्थ के लिए ठोस अवस्था न्यूनतम एन्ट्रॉपी (सर्वाधिक नियमित) की अवस्था है, जबकि गैस अवस्था अधिकतम एन्ट्रॉपी की अवस्था है।

अब हम एन्ट्रॉपी को मात्रात्मक (Quantify) रूप देते हैं। अणुओं में ऊर्जा के वितरण से अव्यवस्था की गणना करने के लिए एक विधि सांख्यिकी है, जो इस पुस्तक की सीमा से परे हैं। दूसरी विधि इस अभिक्रिया में होने वाले ऊष्मा-परिवर्तनों से जोड़ने की विधि है, जो एन्ट्रॉपी को ऊष्मागतिकी फलन बनाती है। अन्य ऊष्मागतिकी फलनों, जैसे—आंतरिक ऊर्जा U या एन्थैल्पी H की तरह एन्ट्रॉपी भी एक ऊष्मागतिकी अवस्था फलन है। वह ΔS प्रक्रिया के पथ पर निर्भर नहीं होता।

जब भी किसी निकाय को ऊष्मा दी जाती है, तब यह आणविक गति को बढ़ाकर निकाय की अव्यवस्था बढ़ा देती है। इस प्रकार ऊष्मा (q) निकाय में अव्यवस्था बढ़ाने का प्रभाव रखती है। क्या हम ΔS को q से संबंधित सकते हैं? अनुभव दर्शाता है कि ऊर्जा का वितरण उस ताप पर निर्भर करता है, जिसपर ऊष्मा दी जाती है। एक उच्च ताप के निकाय में निम्न ताप के निकाय की तुलना में अधिक अव्यवस्था होती है। अतः किसी निकाय का ताप उसके कणों की अनियमित गति का मापन है। निम्न ताप पर किसी निकाय को दी गई ऊष्मा उसी निकाय को उच्च ताप पर दी गई उतनी ही ऊष्मा की तुलना में अधिक अव्यवस्था का कारण बनती है। इससे पता चलता है कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

उत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए हम ΔS को q एवं ताप T से इस प्रकार संबंधित कर सकते हैं:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (6.18)$$

किसी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए निकाय एवं परिवेश का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS_{total}) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0 \quad (6.19)$$

जब एक निकाय साम्यावस्था में हो, तो एन्ट्रॉपी अधिकतम होती है एवं एन्ट्रॉपी में परिवर्तन $\Delta S = 0$ है।

हम कह सकते हैं कि एक स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम की एन्ट्रॉपी में वृद्धि तब तक होती रहती है, जब तक यह

अधिकतम न हो जाए साम्यावस्था पर एन्ट्रॉपी में परिवर्तन शून्य होता है। चूँकि एन्ट्रॉपी एक अवस्था गुण है, अतः एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान हम एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की गणना निम्नलिखित समीकरण से हम कर सकते हैं—

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

हम जानते हैं कि समतापीय परिस्थितियों में उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय—दोनों प्रक्रमों के लिए $\Delta U = 0$ होता है, परंतु ΔS_{total} अर्थात् $(\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}})$ अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए शून्य नहीं है। इस प्रकार ΔU , अनुत्क्रमणीय एवं उत्क्रमणीय प्रक्रम में विभेद नहीं करती है, जबकि विभेद करती है।

उदाहरण 6.9

बताइए कि निम्नलिखित में से किसमें एन्ट्रॉपी बढ़ती / घटती है—

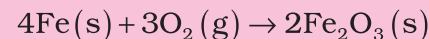
- एक द्रव का ठोस अवस्था में परिवर्तन होता है।
- एक क्रिस्टलीय ठोस का ताप 0 K से 115 K तक बढ़ाया जाता है।
- $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

हल

- ठोस अवस्था में परिवर्तन होने के बाद अणु व्यवस्थित अवस्था प्राप्त करते हैं, अतः एन्ट्रॉपी घटती है।
- ताप 0 K पर सभी अणु स्थिर होते हैं। अतः एन्ट्रॉपी न्यूनतम होती है। यदि ताप 115 K तक बढ़ाया जाए, तब अणु गति करना आरंभ कर देते हैं एवं अपनी साम्यावस्था से दोलन करते हैं और निकाय अधिक अव्यवस्थित हो जाता है। अतः एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है।
- अधिकारक NaHCO_3 ठोस है एवं इसकी एन्ट्रॉपी कम है। उत्पादों में एक ठोस और दो गैस हैं। अतः उत्पाद उच्च एन्ट्रॉपी की स्थिति का प्रतिनिधित्व करते हैं।
- यहाँ एक अणु दो परमाणु देता है, अर्थात् कणों की संख्या बढ़ती है, जो अधिक अव्यवस्था की ओर ले जाती है। H परमाणुओं के दो मोल हाइड्रोजन अणु के एक मोल की तुलना में अधिक एन्ट्रॉपी रखते हैं।

उदाहरण 6.10

लोहे के ऑक्सीकरण



एन्ट्रॉपी परिवर्तन $-549.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ है (298 K ताप पर)

इस अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी परिवर्तन ऋणात्मक होने के उपरान्त भी अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित क्यों है?

(इस अभिक्रिया के लिए

$$\Delta_r H^\ominus = -1648 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})$$

हल

एक अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता

$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$ के आधार पर होती है।

ΔS_{surr} की गणना करने के लिए हमें परिवेश द्वारा अवशोषित ऊष्मा पर विचार करना होगा, जो $-\Delta_r H^\ominus$ के तुल्य है। T ताप पर परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

$$\text{है } \Delta S_{\text{surr}} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{T} \text{ (स्थिर दाब पर)}$$

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

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

अतः अभिक्रिया के लिए कुल एन्ट्रॉपी-परिवर्तन

$$\Delta_r S_{\text{total}} = 5530 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (-549.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 4980.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

इससे प्रकट होता है कि अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित है।

(ग) गिब्स ऊर्जा एवं स्वतःप्रवर्तिता

हम देख चुके हैं कि किसी निकाय के लिए एन्ट्रॉपी में कुल परिवर्तन ΔS_{total} किसी प्रक्रम की स्वतःप्रवर्तिता का निर्णय करता है। परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएँ बंद निकाय या खुले निकाय की श्रेणी में आती हैं। अतः अधिकांश अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी एवं एन्थैल्पी — दोनों में परिवर्तन आते हैं। पूर्व खंड में की गई विवेचना से यह स्पष्ट है कि न तो केवल एन्थैल्पी में कमी और न ही एन्ट्रॉपी में वृद्धि स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों की दिशा निर्धारित कर सकती है।

इस प्रयोजन हेतु हम एक नए ऊष्मागतिकी फलन गिब्स ऊर्जा या गिब्स फलन G को इस प्रकार परिभाषित करते हैं—

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

गिब्स ऊर्जा, G एक विस्तीर्ण एवं अवस्था गुण है।

निकाय की गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन ΔG_{sys} को इस प्रकार लिखा जा सकता है—

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

स्थिर ताप पर

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

सामान्यतया पादांक (subscript) निकाय को छोड़ते हुए समीकरण को इस प्रकार लिखते हैं—

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

इस प्रकार गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन = एन्थैल्पी में परिवर्तन - तापमान $\times$ एन्ट्रॉपी में परिवर्तन यह समीकरण 'गिब्स समीकरण' के रूप में जाना जाता है, जो रसायन शास्त्र के अति महत्वपूर्ण समीकरणों में से एक है। यहाँ हमने स्वतःप्रवर्तिता के लिए दोनों पदों को साथ-साथ लिया है : ऊर्जा (ΔH के पदों में) एवं एन्ट्रॉपी ΔS (अव्यवस्था का मापन)। जैसा पूर्व में बताया गया है। विमीय आधार पर विश्लेषण करने पर हम पाते हैं कि ΔG की इकाई ऊर्जा की इकाई होती है, क्योंकि ΔH एवं $T\Delta S$ दोनों ऊर्जा पद हैं [चूँकि $T\Delta S = (K)(J/K) = J$]

अब हम विचार करते हैं कि ΔG किस प्रकार अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता से संबंधित है।

$$\text{हम जानते हैं कि } \Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

यदि निकाय, परिवेश के साथ तापीय साम्य में है, तो परिवेश का ताप, निकाय के ताप के समान ही होगा। अतः परिवेश की एन्थैल्पी में वृद्धि निकाय की एन्थैल्पी में कमी के तुल्य होगी।

अतः : परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन

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

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

उपरोक्त समीकरण को पुनः व्यवस्थित करने पर

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

स्वतः प्रक्रम के लिए $\Delta S_{total} > 0$ अतः

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

समीकरण 6.21 का उपयोग करने पर उपरोक्त समीकरण इस प्रकार लिखी जा सकती है—

$$-\Delta G > 0$$

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

ΔH_{sys} अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन है $T\Delta S$ वह ऊर्जा है, जो उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध नहीं है। इस प्रकार ΔG उपयोगी कार्य के लिए नेट ऊर्जा है एवं इस प्रकार 'मुक्त ऊर्जा' का मापन है। इस कारण इसे अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा भी कहा जाता है।

ΔG स्थिर दाब एवं ताप पर स्वतःप्रवर्तिता की कसौटी है।

(i) यदि ΔG ऋणात्मक (< 0) है, तब प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होता है।

(ii) यदि ΔG धनात्मक (> 0) तब प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित होगा।

टिप्पणी— यदि अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन धनात्मक हो एवं एन्ट्रॉपी परिवर्तन भी धनात्मक हो, तो अभिक्रिया तभी स्वतः होगी, जब $T\Delta S$ का मान ΔH के मान से अधिक हो जाए। यह दो प्रकार से हो सकता है—

(क) धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन कम हो, तो इस स्थिति में T अधिक होना चाहिए। (ख) धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन अधिक हो, तो इस स्थिति में T कम होना चाहिए। पहले वाला कारण यह बताता है कि अधिकांश अभिक्रियाएं उच्च ताप पर क्यों संपादित की जाती हैं। सारणी 6.4 में अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवर्तिता पर ताप के प्रभाव को संक्षेपित (Summarise) किया गया है।

6.7 गिब्स ऊर्जा-परिवर्तन एवं साम्यावस्था

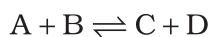
हम देख चुके हैं कि इस प्रकार मुक्त ऊर्जा का चिह्न एवं परिमाण-अभिक्रिया के बारे में निम्नलिखित जानकारी देता है—

- रासायनिक अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता का पूर्वानुमान।
- रासायनिक अभिक्रिया से प्राप्त हो सकने वाले उपयोगी कार्य का पूर्वानुमान।

अब तक हम अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा परिवर्तनों पर विचार कर चुके हैं। अब हम उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा-परिवर्तन की जाँच करते हैं।

‘उत्क्रमणीयता’ में ऊष्मागतिकी एक विशेष परिस्थिति है, जिसमें एक प्रक्रम को इस प्रकार किया जाता है कि निकाय हमेशा अपने परिवेश से पूर्णतः साम्य में रहे। रासायनिक अभिक्रियाओं के संदर्भ में ‘उत्क्रमणीयता’ का अर्थ है कि एक रासायनिक अभिक्रिया दोनों दिशाओं में साथ-साथ चल सकती है, जिससे कि साम्य स्थापित हो सके। इससे प्रतीत होता है कि अभिक्रिया दोनों दिशाओं में मुक्त ऊर्जा में कमी के साथ चल सके, जो असंभव प्रतीत होता है। यह तभी संभव है, जब साम्यावस्था में निकाय की मुक्त ऊर्जा न्यूनतम हो। यदि ऐसा नहीं हो, तो निकाय स्वतः ही कम मुक्त ऊर्जा की स्थिति में परिवर्तित हो जाएगा।

अतः साम्य के लिए कसौटी है—



$$\Delta_r G = 0$$

किसी अभिक्रिया, जिसमें सभी अभिकारक एवं उत्पाद मानक अवस्था में हों, तो गिब्स ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$, साम्यावस्था स्थिरांक से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित होती है—

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

$$\text{अथवा } \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\text{अथवा } \Delta_r G = -2.303 RT \log K \quad (6.23)$$

हम यह भी जानते हैं कि

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

प्रबल ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक एवं धनात्मक होता है। इन परिस्थितियों में K का मान 1 से बहुत कम होगा एवं अभिक्रिया में अधिक उत्पाद बनाने की प्रवृत्ति नहीं होगी। ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में $\Delta_r H^\ominus$ का मान अधिक ज्यादा एवं ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r G^\ominus$ का मान अधिक एवं ऋणात्मक संभावित है। इन परिस्थितियों में K का

मान 1 से बहुत अधिक होगा। हम प्रबल ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए उच्च K की आशा कर सकते हैं एवं अभिक्रिया लगभग पूर्ण हो सकती है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान $\Delta_r S^\ominus$ के मान पर भी निर्भर करता है। यदि अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी परिवर्तन को भी ध्यान में रखा जाए, तब K का मान या अभिक्रिया की सीमा इस बात से प्रभावित होगी कि $\Delta_r S^\ominus$ का मान धनात्मक या ऋणात्मक है।

समीकरण (6.24) का प्रयोग करने पर

- (i) $\Delta_r H^\ominus$ एवं $\Delta_r S^\ominus$ के मापन से $\Delta_r G^\ominus$ का मान अनुमानित करके, किसी भी ताप पर किफायती रूप से उत्पादों की प्राप्ति के लिए K के मान की गणना की जा सकती है।
- (ii) यदि प्रयोगशाला में K सीधा ही माप लिया जाए, तो किसी भी अन्य ताप पर $\Delta_r G^\ominus$ के मान की गणना की जा सकती है।

उदाहरण 6.11

298 K पर ऑक्सीजन के ओजोन में रूपांतरण $\frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_3(\text{g})$ के लिए $\Delta_r G^\ominus$ के मान की गणना कीजिए। इस अभिक्रिया के लिए K_p का मान 2.47×10^{-29} है।

हल

हम जानते हैं कि $\Delta_r G^\ominus = -2.303 RT \log K_p$ एवं $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

अतः

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -2.303 (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &\quad \times (298 \text{ K}) (\log 2.47 \times 10^{-29}) \\ &= 163000 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 163 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

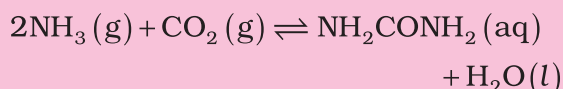
तालिका 6.4 अभिक्रिया की स्वतःप्रवर्तिता पर ताप का प्रभाव

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	वर्णन*
—	+	—	सभी ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
—	—	— (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
—	—	— (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित
+	+	— (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित
+	+	— (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वतःप्रवर्तित
+	—	— (सभी ताप पर)	सभी ताप पर अभिक्रिया अस्वतःप्रवर्तित

* पद निम्न ताप एवं उच्च ताप तुलनात्मक हैं। किसी विशेष अभिक्रिया के लिए उच्च ताप औसत कमरे का ताप भी हो सकता है।

उदाहरण 6.12

निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 298 K पर साम्य स्थिरांक का मान ज्ञात कीजिए—



दिए गए ताप पर मानक गिब्स ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$ का मान $-13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।

हल

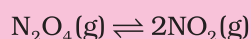
$$\begin{aligned} \text{हम जानते हैं कि } \log K &= \frac{-\Delta_r G^\ominus}{2.303RT} \\ &= \frac{(-13.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{2.303(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 2.38 \end{aligned}$$

$$K = \text{antilog } 2.38 = 2.4 \times 10^2$$

उदाहरण 6.13

60°C ताप पर डाइनाइट्रोजन टेट्राक्साइड 50% वियोजित होता है। एक वायुमंडलीय दाब एवं इस ताप पर मानक मुक्त ऊर्जा-परिवर्तन की गणना कीजिए।

हल



यदि N_2O_4 50% वियोजित होता है, तो दोनों पदार्थों का मोल अंश होगा—

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - 0.5}{1 + 0.5}; \quad x_{\text{NO}_2} = \frac{2 \times 0.5}{1 + 0.5}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm}, \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}$$

साम्य स्थिरांक

$$K_p \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2 (0.5)}$$

$$= 1.33 \text{ atm.}$$

चूँकि

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

$$\Delta_r G^\ominus = (-8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (333 \text{ K}) \times (2.303) \times (0.1239) = -763.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

सारांश

ऊष्मागतिकी रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों में ऊर्जा-परिवर्तन से संबंध रखती है। यह इन परिवर्तनों का मात्रात्मक अध्ययन करने तथा उपयोगी अनुमान लगाने में हमें सहायता करती है। इन कार्यों के लिए हम ब्रह्मांड को निकाय एवं परिवेश में विभाजित करते हैं। रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रम ऊष्मा (q) उत्सर्जन या अवशोषण के साथ होते हैं, जिसका कुछ भाग कार्य (w) में बदला जा सकता है। ये राशियाँ **ऊष्मागतिक के प्रथम नियम** $\Delta U = q + w$ द्वारा संबंधित होती हैं। ΔU प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करता है तथा U अवस्था फलन है, जबकि q एवं w पथ पर निर्भर करते हैं तथा अवस्था फलन नहीं हैं। हम q एवं w के लिए चिह्न परिपाटी का पालन करते हैं, यदि इन्हें निकाय को दिया जाए तो इन्हें धनात्मक चिह्न देते हैं, हम ऊष्मा के एक निकाय से दूसरे निकाय में स्थानांतरण का मापन कर सकते हैं, जिससे ताप में परिवर्तन होता है। तापमान में वृद्धि का मान पदार्थ की ऊष्माधारिता (C) पर निर्भर करता है। अतः अवशोषित या उत्सर्जित ऊष्मा $q = C\Delta T$ होता है। यदि गैस का प्रसरण होता हो, तो कार्य का मापन $W = -p_{\text{ex}}\Delta V$ से करते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम में आयतन के अत्युत्तम परिवर्तन के लिए $p_{\text{ex}} = p$ का मान रख सकते हैं। अतः $W_{\text{rev}} = -pdV$ इस अवस्था में हम गैस समीकरण $pV = nRT$ का प्रयोग कर सकते हैं।

स्थिर आयतन पर $w = 0$ तब $\Delta U = q_v$ अर्थात् यह स्थिर आयतन पर स्थानांतरित ऊष्मा है। परंतु रासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन के लिए हम सामान्यतया स्थिर दाब लेते हैं। हम एक ओर अवस्था-फलन **एन्थैल्पी** को परिभाषित करते हैं।

एन्थैल्पी-परिवर्तन $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ का मापन सीधे स्थिर दाब पर ऊष्मा-परिवर्तन से किया जा सकता है, यहाँ $\Delta H = q_p$ है।

एन्थैल्पी-परिवर्तनों के कई प्रकार हैं। प्रावस्था परिवर्तन (जैसे-गलन, वाष्पीकरण एवं ऊर्ध्वपातन) सामान्यतया स्थिर ताप पर होते हैं, जिन्हें धनात्मक एन्थैल्पी-परिवर्तन से अभिलक्षित किया जाता है। विरचन एन्थैल्पी, दहन एन्थैल्पी एवं अन्य एन्थैल्पियों में परिवर्तन हेस के नियम का उपयोग करके ज्ञात किए जा सकते हैं। रासायनिक अभिक्रियाओं में एन्थैल्पी-परिवर्तन

$$\Delta_r H = \sum_f (a_f \Delta_f H_{\text{products}}) - \sum_i (b_i \Delta_f H_{\text{reactions}})$$

गैसीय अवस्था में $\Delta_r H^\ominus = \sum (\text{अभिकारकों की आबंध ऊर्जा}) - \sum (\text{उत्पादों की आबंध ऊर्जा})$

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम रासायनिक अभिक्रिया की दिशा के बारे में हमें निर्देशित नहीं करता, अर्थात् यह नहीं बताता कि रासायनिक अभिक्रिया का प्रेरक बल क्या है। विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$ है। अतः हम इस कार्य के लिए दूसरा अवस्था-फलन, S, एन्ट्रॉपी परिभाषित करते हैं। एन्ट्रॉपी अव्यवस्था का मापन है। एक स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक होता है। एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0, \Delta S > 0$ है। अतः एन्ट्रॉपी परिवर्तन स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम को विभेदित करता है, जबकि ऊर्जा परिवर्तन नहीं करता। उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन-समीकरण

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \text{ से ज्ञात किया जा सकता है। } \frac{q_{\text{rev}}}{T} \text{ पथ पर निर्भर नहीं करता है।}$$

चूँकि अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं स्थिर दाब पर होती हैं, अतः हम दूसरा अवस्था-फलन गिब्स ऊर्जा G परिभाषित करते हैं, जो निकाय के एन्ट्रॉपी एवं एन्थैल्पी परिवर्तनों से समीकरण $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ द्वारा संबंधित है।

स्वतःप्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta G_{\text{sys}} < 0$ एवं साम्यावस्था पर

मानक गिब्स ऊर्जा-परिवर्तन साम्य स्थिरांक से $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ समीकरण से संबंधित है।

इसकी सहायता से $\Delta_r G^\ominus$ ज्ञात होने पर K का मान ज्ञात किया जा सकता है। $\Delta_r G^\ominus$ का मान समीकरण $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ से ज्ञात किया जा सकता है। समीकरण में ताप एक महत्वपूर्ण कारक है। धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तनवाली कई अभिक्रियाएं, जो कम ताप पर अस्वतः प्रवर्तित हों, उन्हें उच्च ताप पर स्वतःप्रवर्तित बनाया जा सकता है।

अभ्यास

6.1 सही उत्तर चुनिए—

ऊष्मागतिकी अवस्था फलन एक राशि है,

- जो ऊष्मा-परिवर्तनों के लिए प्रयुक्त होती है।
- जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।
- जो दाब-आयतन कार्य की गणना करने में प्रयुक्त होती है।
- जिसका मान केवल ताप पर निर्भर करता है।

6.2 एक प्रक्रम के रूद्धोष्म परिस्थितियों में होने के लिए—

- | | |
|--------------------|---------------------|
| (i) $\Delta T = 0$ | (ii) $\Delta p = 0$ |
| (iii) $q = 0$ | (iv) $w = 0$ |

- 6.3 सभी तत्त्वों की एन्थैल्पी उनकी संदर्भ-अवस्था में होती है—
 (i) इकाई (ii) शून्य
 (iii) < 0 (iv) सभी तत्त्वों के लिए भिन्न होती है।
- 6.4 मेथेन के दहन के लिए ΔU° का मान $-X \text{ kJ mol}^{-1}$ है। इसके लिए ΔH° का मान होगा—
 (i) $= \Delta U^\circ$ (ii) $> \Delta U^\circ$
 (iii) $< \Delta U^\circ$ (iv) $= 0$
- 6.5 मेथेन, ग्रैफाइट एवं डाइहाइड्रोजन के लिए 298 K पर दहन एन्थैल्पी के मान क्रमशः $-890.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ एवं $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। $\text{CH}_4(\text{g})$ की विरचन एन्थैल्पी क्या होगी?
 (i) $-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ii) $-52.27 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (iii) $+74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (iv) $+52.26 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 6.6 एक अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक पाया गया। यह अभिक्रिया संभव होगी—
 (i) उच्च ताप पर (ii) केवल निम्न ताप पर
 (iii) किसी भी ताप पर नहीं (iv) किसी भी ताप पर
- 6.7 एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?
- 6.8 एक बम कैलोरीमीटर में $\text{NH}_2\text{CN}(\text{s})$ की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं ΔU का मान $-742.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ पाया गया (298 K पर)। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए—

$$\text{NH}_2\text{CN}(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- 6.9 60.0 g ऐलुमिनियम का ताप 35°C से 55°C करने के लिए कितने किलो जूल ऊष्मा की आवश्यकता होगी? Al की मोलर ऊष्माधारिता $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है।
- 6.10 10.0°C पर 1 मोल जल की बर्फ -10°C पर जमाने पर एन्थैल्पी-परिवर्तन की गणना कीजिए।
 $\Delta_{\text{fus}}H = 6.03 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ } 0^\circ\text{C पर},$
 $C_p [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $C_p [\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 6.11 CO_2 की दहन एन्थैल्पी $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। कार्बन एवं ऑक्सीजन से 35.2 g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिए।
- 6.12 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ एवं $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ की विरचन एन्थैल्पी क्रमशः -110 , -393 , 81 एवं 9.7 kJ mol^{-1} हैं। अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ के लिए $\Delta_r H$ का मान ज्ञात कीजिए।
- 6.13 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta_r H^\circ = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ NH_3 गैस की मानक विरचन एन्थैल्पी क्या है?
- 6.14 निम्नलिखित आँकड़ों से $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ की मानक-विरचन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए—

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; \Delta_r H^\circ = -726 \text{ kJ mol}^{-1}$$

 $\text{C}(\text{ग्रैफाइट}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) ; \Delta_c H^\circ = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; \Delta_f H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- 6.15 $\text{CCl}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{Cl}(\text{g})$ अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-परिवर्तन ज्ञात कीजिए एवं CCl_4 में C – Cl की आबंध एन्थैल्पी की गणना कीजिए—
 $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus(\text{CCl}_4) = 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 $\Delta_f H^\ominus(\text{CCl}_4) = -135.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 $\Delta_a H^\ominus(\text{C}) = 715.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, यहाँ $\Delta_a H^\ominus$ कणन एन्थैल्पी है।
 $\Delta_a H^\ominus(\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 6.16 एक विलगित निकाय के लिए $\Delta U = 0$, इसके लिए ΔS क्या होगा?
- 6.17 298 K पर अभिक्रिया $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ के लिए
 $\Delta H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ एवं $\Delta S = 0.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 ΔH एवं ΔS को ताप-विस्तार में स्थिर मानते हुए बताइए कि किस ताप पर अभिक्रिया स्वतः होगी?
- 6.18 अभिक्रिया $2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$ के लिए ΔH एवं ΔS के चिह्न क्या होंगे?
- 6.19 अभिक्रिया $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{D}(\text{g})$ के लिए $\Delta U^\ominus = -10.5 \text{ kJ}$ एवं $\Delta S^\ominus = -44.1 \text{ JK}^{-1}$
 अभिक्रिया के लिए $\Delta G^\ominus$ की गणना कीजिए और बताइए कि क्या अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित हो सकती है?
- 6.20 300 पर एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। $\Delta G^\ominus$ का मान क्या होगा?
 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 6.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के आधार पर $\text{NO}(\text{g})$ के ऊष्मागतिकी स्थायित्व पर टिप्पणी कीजिए—

$$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}); \quad \Delta_f H^\ominus = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}); \quad \Delta_f H^\ominus = -74 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- 6.22 जब 1.00 मोल $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ को मानक परिस्थितियों में विरचित जाता है, तब परिवेश के एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की गणना कीजिए—

साम्यावस्था EQUILIBRIUM

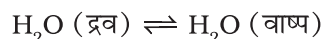
उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं में साम्य की गतिक प्रकृति को पहचान सकेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक प्रक्रियाओं के साम्य के नियम को व्यक्त कर सकेंगे;
- तथा साम्य के अभिलक्षणों को अभिव्यक्त कर सकेंगे;
- किसी दी गई अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक लिख सकेंगे;
- K_p एवं K_c के मध्य संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया की साम्यावस्था को प्रभावित करनेवाले विभिन्न कारकों की व्याख्या कर सकेंगे;
- आरेनियस, ब्रान्स्टेड-लोरी एवं लुइस धारणाओं के आधार पर पदार्थों को अम्ल अथवा क्षारों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- अम्ल तथा क्षारों के सामर्थ्य की व्याख्या उनके आयनन स्थिरांकों के रूप में कर सकेंगे;
- वैद्युत अपघट्य तथा समआयन की सांद्रता पर आयनन की मात्रा की निर्भरता की व्याख्या कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन आयन की मोलर सांद्रता का pH स्केल के रूप में वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनन एवं इसकी अम्ल तथा क्षार के रूप में दोहरी भूमिका का वर्णन कर सकेंगे;
- जल के आयनिक गुणनफल (K_w) तथा pK_w में विभेद कर सकेंगे;
- बफर विलयनों के उपयोग को समझ सकेंगे एवं
- विलेयता गुणनफल स्थिरांक की गणना कर सकेंगे।

अनेक जैविक एवं पर्यावरणीय प्रक्रियाओं में रासायनिक साम्य महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ— हमारे फेफड़ों से मांसपेशियों तक O_2 के परिवहन एवं वितरण में O_2 अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य की एक निर्णायक भूमिका है। इसी प्रकार CO अणुओं तथा हीमोग्लोबिन के मध्य साम्य CO की विषाक्तता का कारण बताता है।

जब किसी बंद पात्र में एक द्रव वाष्पित होता है, तो उच्च गतिज ऊर्जा वाले अणु द्रव की सतह से वाष्प प्रावस्था में चले जाते हैं तथा अनेक जल के अणु द्रव की सतह से टकराकर वाष्प प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में समाहित हो जाते हैं। इस प्रकार द्रव एवं वाष्प के मध्य एक गतिज साम्य स्थापित हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप द्रव की सतह पर एक निश्चित वाष्प-दाब उत्पन्न होता है। जब जल का वाष्पन प्रारंभ हो जाता है, तब जल का वाष्प-दाब बढ़ने लगता है और अंत में स्थिर हो जाता है। ऐसी स्थिति में हम कहते हैं कि निकाय (System) में साम्यावस्था स्थापित हो गई है। यद्यपि यह साम्य स्थैतिक नहीं है तथा द्रव की सतह पर द्रव एवं वाष्प के बीच अनेक क्रियाकलाप होते रहते हैं। इस प्रकार साम्यावस्था पर वाष्पन की दर संघनन-दर के बराबर हो जाती है। इसे इस प्रकार दर्शाया जाता है



यहाँ दो अर्ध तीर इस बात को दर्शाते हैं कि दोनों दिशाओं में प्रक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं तथा अभिक्रियाओं एवं उत्पादों के साम्यावस्था पर मिश्रण को 'साम्य मिश्रण' कहते हैं। भौतिक प्रक्रमों तथा रासायनिक अभिक्रियाओं दोनों में साम्यावस्था स्थापित हो सकती है। अभिक्रिया का तीव्र अथवा मंद होना उसकी प्रकृति एवं प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करता है। जब स्थिर ताप पर एक बंद पात्र में अभिक्रियक क्रिया कर के उत्पाद बनाते हैं, तो उनकी सांद्रता धीरे-धीरे कम होती जाती है तथा उत्पादों की सांद्रता बढ़ती रहती है। किंतु कुछ समय पश्चात् न तो अभिक्रियकों के सांद्रण में और न ही उत्पादों के सांद्रण में कोई परिवर्तन होता है। ऐसी स्थिति में निकाय में गतिक साम्य (Dynamic Equilibrium) स्थापित हो जाता है तथा अग्र एवं पश्चगामी अभिक्रियाओं की दरें समान हो जाती हैं। इसी कारण इस अवस्था में अभिक्रिया-मिश्रण में उपस्थित विभिन्न घटकों के सांद्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इस आधार

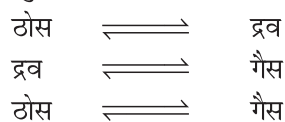
पर कि साम्यावस्था पहुँचने तक कितनी अभिक्रिया पूर्ण हो चुकी है, समस्त रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित तीन समूहों में वर्गीकृत किया जाता है—

- (i) प्रथम समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जो लगभग पूर्ण हो जाती हैं तथा अभिक्रियाओं की सांद्रता नगण्य रह जाती है। कुछ अभिक्रियाओं में तो अभिक्रियाओं की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि उनका परीक्षण प्रयोग द्वारा संभव नहीं हो पाता है।
- (ii) द्वितीय समूह में वे अभिक्रियाएँ आती हैं, जिनमें बहुत कम मात्रा में उत्पाद बनते हैं तथा साम्यावस्था पर अभिक्रियाओं का अधिकतर भाग अपरिवर्तित रह जाता है।
- (iii) तृतीय समूह में उन अभिक्रियाओं को रखा गया है, जिनमें अभिक्रियाओं एवं उत्पादों की सांद्रता साम्यावस्था में तुलना योग्य हो।

साम्यावस्था पर अभिक्रिया किस सीमा तक पूर्ण होती है यह उसकी प्रायोगिक परिस्थितियों जैसे—अभिक्रियाओं की सांद्रता, ताप आदि पर निर्भर करती है। उद्योग तथा प्रयोगशाला में परिचालन परिस्थितियों (Operational Conditions) का इष्टतमीकरण (Optimize) करना बहुत महत्वपूर्ण होता है, ताकि साम्यावस्था का झुकाव इच्छित उत्पाद की दिशा में हो। इस एकक में हम भौतिक तथा रासायनिक प्रक्रमों में साम्य के कुछ महत्वपूर्ण पहलुओं के साथ-साथ जलीय विलयन में आयनों के साम्य, जिसे **आयनिक साम्य** कहते हैं, को भी सम्मिलित करेंगे।

7.1 भौतिक प्रक्रमों में साम्यावस्था

भौतिक प्रक्रमों के अध्ययन द्वारा साम्यावस्था में किसी निकाय के अभिलक्षणों को अच्छी तरह समझा जा सकता है। प्रावस्था रूपांतरण प्रक्रम (Phase Transformation Processes) इसके सुविदित उदाहरण हैं। उदाहरणार्थ—



7.1.1 ठोस-द्रव साम्यावस्था

पूर्णरूपेण रोधी (Insulated) थर्मस फ्लास्क में रखी बर्फ एवं जल (यह मानते हुए कि फ्लास्क में रखे पदार्थ एवं परिवेश में ऊष्मा का विनिमय नहीं होता है) 273 K तथा वायुमंडलीय दाब पर साम्यावस्था में होते हैं। यह निकाय रोचक अभिलक्षणों को दर्शाता है। हम यहाँ देखते हैं कि समय के साथ-साथ बर्फ

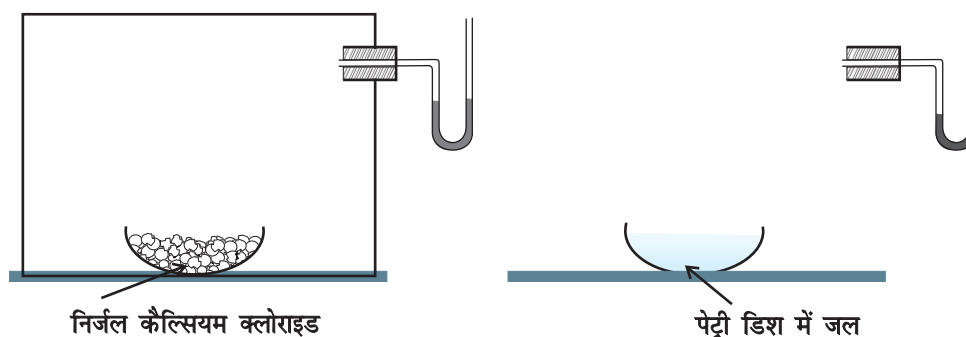
तथा जल के द्रव्यमानों का कोई परिवर्तन नहीं होता है तथा ताप स्थिर रहता है, परंतु साम्यावस्था स्थैतिक नहीं है। बर्फ एवं जल के मध्य अभी भी तीव्र प्रतिक्रियाएँ होती हैं। द्रव जल के अणु बर्फ से टकराकर उसमें समाहित हो जाते हैं तथा बर्फ के कुछ अणु द्रव प्रावस्था में चले जाते हैं। बर्फ एवं जल के द्रव्यमानों में कोई परिवर्तन नहीं होता है, क्योंकि जल-अणुओं की बर्फ से जल में स्थानांतरण की दर तथा जल से बर्फ में स्थानांतरण की दर 273 K और एक वायुमंडलीय दाब पर बराबर होती है।

यह स्पष्ट है कि बर्फ एवं जल केवल किसी विशेष ताप एवं दाब पर ही साम्यावस्था में होते हैं। **वायुमंडलीय दाब पर किसी शुद्ध पदार्थ के लिए वह ताप, जिसपर ठोस एवं द्रव प्रावस्थाएँ साम्यावस्था में होती हैं, पदार्थ का 'मानक गलनांक' या 'मानक हिमांक' कहलाता है।** यह निकाय दाब के साथ केवल थोड़ा-सा ही परिवर्तित होता है। इस प्रकार यह निकाय गतिक साम्यावस्था में होता है। इससे निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते हैं —

- (i) दोनों विरोधी प्रक्रियाएँ साथ-साथ होती हैं।
- (ii) दोनों प्रक्रियाएँ समान दर से होती हैं। इससे बर्फ एवं जल का द्रव्यमान स्थिर रहता है।

7.1.2 द्रव-वाष्प साम्यावस्था

इस तथ्य को निम्नलिखित प्रयोग के माध्यम से समझा जा सकता है। एक U आकार की नलिका, जिसमें पारा भरा हो (मैनोमीटर), को एक काँच (या प्लास्टिक) के पारदर्शी बॉक्स से जोड़ देते हैं। बॉक्स में एक वाच ग्लास या पेट्री डिश में निर्जलीय कैल्सियम क्लोराइड (या फॉस्फोरस पेंटाऑक्साइड) जैसा जलशोषक रखकर बॉक्स की वायु को कुछ घंटों तक सुखाया जाता है। इसके पश्चात् जलशोषक को बाहर निकाल लिया जाता है। बॉक्स को एक तरफ टेढ़ाकर उसमें जलसहित एक वाच ग्लास (या पेट्री डिश) को शीघ्र रख दिया जाता है। मैनोमीटर को देखने पर पता चलता है कि कुछ समय पश्चात् इसकी दाईं भुजा में पारा धीरे-धीरे बढ़ता है और अंततः स्थिर हो जाता है, अर्थात् बॉक्स में दाब पहले बढ़ता है और फिर स्थिर हो जाता है। वाच ग्लास में लिये गए जल का आयतन भी कम हो जाता है (चित्र 7.1)। प्रारंभ में बॉक्स में जलवाष्प नहीं होती है या थोड़ी सी हो सकती है, किंतु जब जल का वाष्पन होने से गैसीय प्रावस्था में जल-अणुओं के बदलने के कारण वाष्प-दाब बढ़ जाता है, तब वाष्पन होने की दर स्थिर रहती है। समय के साथ-साथ दाब की वृद्धि-दर में कमी होने लगती है। जब साम्य स्थापित हो जाता है तो प्रभावी-वाष्पन नहीं होता है।



चित्र 7.1: स्थिर ताप पर जल की साम्यावस्था का वाष्प-दाब मापन

इसका तात्पर्य यह है, कि जैसे-जैसे जल के अणुओं की संख्या गैसीय अवस्था में बढ़ने लगती है, वैसे-वैसे गैसीय अवस्था से जल के अणुओं की द्रव-अवस्था में संघनन की दर साम्यावस्था स्थापित होने तक बढ़ती रहती है। अर्थात्—

साम्यावस्था पर : वाष्पन की दर $\rightleftharpoons$ संघनन की दर
 H_2O (जल) $\rightleftharpoons$ H_2O (वाष्प)

साम्यावस्था में जल-अणुओं द्वारा उत्पन्न दाब किसी दिए ताप पर स्थिर रहता है, इसे जल का साम्य वाष्प दाब, (या जल का वाष्प-दाब) कहते हैं। द्रव का वाष्प-दाब ताप के साथ बढ़ता है। यदि यह प्रयोग मेथिल ऐल्कोहॉल, ऐसीटोन तथा ईथर के साथ दोहराया जाए, तो यह प्रेक्षित होता है कि इनके साम्य वाष्प-दाब विभिन्न होते हैं। अपेक्षाकृत उच्च वाष्प दाब वाला द्रव अधिक वाष्पशील होता है एवं उसका क्वथनांक कम होता है।

यदि तीन वाच-ग्लासों में ऐसीटोन, एथिल ऐल्कोहॉल एवं जल में प्रत्येक का 1 mL वायुमंडल में खुला रखा जाए तथा इस प्रयोग को एक गरम कमरे में इन द्रवों के भिन्न-भिन्न आयतनों के साथ दोहराया जाए तो हम यह पाएँगे कि इन सभी प्रयोगों में द्रव का पूर्ण वाष्पीकरण हो जाता है। पूर्ण वाष्पन का समय (i) द्रव की प्रकृति, (ii) द्रव की मात्रा तथा (iii) ताप पर निर्भर करता है। जब वाच ग्लास को वायुमंडल में खुला रखा जाता है। तो वाष्पन की दर तो स्थिर रहती है, परंतु वाष्प के अणु कमरे के पूरे आयतन में फैल जाते हैं। अतः वाष्प से द्रव-अवस्था में संघनन की दर वाष्पन की दर से कम होती है। इसके परिणामस्वरूप संपूर्ण द्रव वाष्पित हो जाता है। यह एक खुले निकाय का उदाहरण है। खुले निकाय में साम्यावस्था की स्थापना होना संभव नहीं है।

बंद पात्र में जल एवं जल-वाष्प एक वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) तथा 100°C ताप पर साम्य स्थिति में हैं। 1.013 bar दाब पर जल का सामान्य क्वथनांक 100°C है।

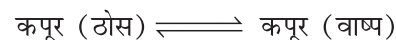
किसी शुद्ध द्रव के लिए एक वायुमंडलीय दाब (1.013 bar) पर वह ताप, जिसपर द्रव एवं वाष्प साम्यावस्था में हों, 'द्रव का सामान्य क्वथनांक' कहलाता है। द्रव का क्वथनांक वायुमंडलीय दाब पर निर्भर करता है। यह स्थान के उन्नतांश (ऊँचाई) पर भी निर्भर करता है। अधिक उन्नतांश पर द्रव का क्वथनांक घटता है।

7.1.3 ठोस-वाष्प साम्यावस्था

अब हम ऐसे निकायों पर विचार करेंगे, जहाँ ठोस वाष्प अवस्था में ऊर्ध्वपातित होते हैं। यदि हम आयोडीन को एक बंद पात्र में रखें, तो कुछ समय पश्चात् पात्र बैंगनी वाष्प से भर जाता है तथा समय के साथ-साथ रंग की तीव्रता में वृद्धि होती है। परंतु कुछ समय पश्चात् रंग की तीव्रता स्थिर हो जाती है। इस स्थिति में साम्यावस्था स्थापित हो जाती है। अतः ठोस आयोडीन ऊर्ध्वपातित होकर आयोडीन वाष्प देती है तथा साम्यावस्था को इस रूप में दर्शाया जा सकता है –



इस प्रकार के साम्य के अन्य उदाहरण हैं:



7.1.4 द्रव में ठोस अथवा गैस की घुलनशीलता-संबंधी साम्य

द्रवों में ठोस

हम अपने अनुभव से यह जानते हैं कि दिए गए जल की एक निश्चित मात्रा में सामान्य ताप पर लवण या चीनी की एक सीमित मात्रा ही घुलती है। यदि हम उच्च ताप पर चीनी की चाशनी बनाएं और उसे ठंडा करें, तो चीनी के क्रिस्टल पृथक् हो जाएंगे। किसी ताप पर दिए गए विलयन में यदि और अधिक विलेय न घुल सके, तो ऐसे विलयन को 'संतृप्त विलयन, (Saturated)