એકમ 6

ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર (Thermodynamics)

હેતુઓ :

આ એકમના અભ્યાસ પછી તમે...

- પ્રણાલી અને પર્યાવરણ પર્યાયો સમજાવી શકશો.
- બંધ, ખુલ્લી અને નિરાળી પ્રણાલી વચ્ચે ભેદ પાડી શકશો.
- આંતરિક ઊર્જા, કાર્ય અને ઉષ્મા સમજાવી શકશો.
- ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું નિવેદન કરી શકશો અને ગાણિતીય રૂપ દર્શાવી શકશો.
- રાસાયણિક પ્રણાલીઓમાં ઊર્જાના ફેરફારોની ગણતરીઓને કાર્ય અને ઉષ્માના ફાળા રૂપે સમજાવી શકશો.
- અવસ્થા વિધેયો, U, H સમજાવી શકશો.
- ΔU અને ΔH વચ્ચે સહસંબંધ રજૂ કરી શકશો.
- ΔU અને ΔH પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરી શકશો.
- ΔHની પ્રમાણિત અવસ્થા વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- જુદા જુદા પ્રકારની પ્રક્રિયાઓના એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણી શકશો.
- હેસના અચળ ઉષ્મા સંકલનના નિયમનું નિવેદન કરી શકશો અને અનુપ્રયોગ કરી શકશો.
- માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો વચ્ચે ભેદ પાડી શકશો.
- સ્વયંસ્ફૂરિત (સ્વયંભૂ) અને બિનસ્વયંસ્ફૂરિત (બિનસ્વયંભૂ) પ્રક્રમોને વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- એન્ટ્રાપીને ઉષ્માગતિય અવસ્થા વિધેય તરીકે સમજાવી શકશો અને સ્વયંસ્ફુરણા માટે લાગુ પાડી શકશો.
- ગીબ્સ મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર (ΔG) સમજાવી શકશો.
- ΔG અને સ્વયંસ્ફૂરણા અને ΔG અને સંતુલન અચળાંક વચ્ચે સંબંધો પ્રસ્થાપિત કરી શકશો.

"આ સાર્વત્રિક અંતર્વસ્તુ (content)નો માત્ર ભૌતિકવાદ છે જે પાયાની સંકલ્પનાઓના અનુપ્રયોગ (ઉપયોગ)ના ઢાંચામાં છે, તેની મને ખાતરી છે કે તે કદી પણ નકારી શકાશે નહિ."

– આલ્બર્ટ આઈન્સ્ટાઈન (Albert Einstein)

જ્યારે મિથેન, રાંધણ ગેસ અથવા કોલસો બળે છે ત્યારે થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ દરમિયાન અણુઓ વડે સંગ્રહ કરાયેલ રાસાયણિક ઊર્જા, ઉષ્મા તરીકે છૂટી પડે છે. રાસાયણિક ઊર્જાનો ઉપયોગ યાંત્રિક કાર્ય કરવામાં જ્યારે બળતણ ઍન્જિનમાં બળે છે ત્યારે અથવા ગૅલ્વેનિક કોષ દ્વારા વિદ્યુતીય ઊર્જા પૂરી પાડવામાં કરી શકાય છે. આમ ઊર્જાના જુદા જુદા સ્વરૂપો એકબીજા સાથે સંબંધિત છે અને અમુક પરિસ્થિતિઓમાં તેને એક સ્વરૂપમાંથી બીજા સ્વરૂપમાં ફેરવી શકાય છે. આ ઉષ્મા પરિવર્તનનો અભ્યાસ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનું વિષયવસ્તુ બને છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમો સ્થૂળ પ્રણાલીના ઊર્જા વિનિમય સાથે સંકળોયલ છે જેમાં ઘણી સંખ્યામાં અણુઓ સમાયેલા હોય, નહિ કે થોડા અણુ ધરાવતી સૂક્ષ્મ પ્રણાલી. ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર આ ઊર્જા રૂપાંતર કેવી રીતે કરવામાં આવ્યા અને કેટલા દરથી થયા તેની સાથે સંકળાયેલ નથી, પરંતુ ફેરફાર અનુભવતી પ્રણાલીના પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થાઓ પર આધારિત હોય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમો પ્રણાલી જ્યારે સંતુલનમાં હોય અથવા એક સંતુલન અવસ્થામાંથી બીજી સંતુલન અવસ્થામાં ફેરવાય તેને લાગુ પડે છે. સ્થૂળદર્શીય ગુણધર્મો જેવા કે દબાણ અને તાપમાન સંતુલન અવસ્થામાં સમય સાથે બદલાતા નથી. આ એકમમાં આપણે ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર દ્વારા કેટલાક અગત્યના પ્રશ્નોના ઉત્તર આપીશું.

રાસાયણિક પ્રક્રિયા/પ્રક્રમમાં સમાવિષ્ટ ઊર્જા ફેરફાર કેવી રીતે નક્કી કરી શકીએ ? તે થશે કે નહિ ?

રાસાયણિક પ્રક્રિયા કે પ્રક્રમને કોણ પ્રેરે છે (drives) ?

કેટલા પ્રમાણમાં રાસાયણિક પ્રક્રિયા આગળ ધપે છે ?

6.1 ઉષ્માગતિય પર્યાયો (Thermodynamic Terms)

આપણે રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં અને તેની સાથે સંકળાયેલ ઊર્જાના ફેરફારોમાં રસ ધરાવીએ છીએ. આ માટે આપણને કેટલાક ઉષ્માગતિય પર્યાયો જાણવાની જરૂરિયાત હોય છે. તેમની ચર્ચા નીચે કરેલ છે.

6.1.1 પ્રણાલી અને પર્યાવરણ (The System and the Surrounding)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં **પ્રણાલી**નો અર્થ એમ છે કે એ વિશ્વનો એ ભાગ છે જેમાં આપણે અવલોકન કરીએ છીએ અને બાકીનું વિશ્વ **પર્યાવરણ**માં સમાવિષ્ટ થાય છે. પર્યાવરણ પ્રણાલી સિવાય સમગ્ર વિશ્વનો સમાવેશ કરે છે.

વિશ્વ = પ્રણાલી + પર્યાવરણ

પ્રણાલીમાં થતા ફેરફારને લીધે પ્રણાલી સિવાયના વિશ્વને અસર થતી નથી. આથી પ્રાયોગિક (વ્યવહાર) હેતુસર પર્યાવરણ બાકીના વિશ્વનો એ ભાગ છે જે પ્રણાલી સાથે આંતરક્રિયા કરી શકે છે. સામાન્ય રીતે, પ્રણાલીની પડોશમાંના અવકાશનો વિસ્તાર પર્યાવરણ રચે છે.

ઉદાહરણ તરીકે, આપણે A અને B બે પદાર્થો વચ્ચે એક બીકરમાં પ્રક્રિયાનો અભ્યાસ કરતાં હોઈએ તો, પ્રક્રિયા મિશ્રણ ધરાવતું બીકર પ્રણાલી છે અને ઓરડો કે જેમાં બીકર રાખેલું છે તે પર્યાવરણ છે (આકૃતિ 6.1).

આકૃતિ 6.1 પ્રણાલી અને પર્યાવરણ

એ નોંધો કે પ્રણાલીને બીકર કે ટેસ્ટટ્યૂબ જેવી ભૌતિક સીમાઓથી વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય અથવા પ્રણાલી સરળ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે તે કાર્ટેઝિયન અક્ષો જે અવકાશમાં અમુક કદને નિર્દેશિત કરે છે તેનો સેટ છે. એ જરૂરી છે કે આપણે પ્રણાલીને પર્યાવરણથી કોઈ એક દીવાલ કે જે સાચી અથવા કાલ્પનિક હોય તેના વડે અલગ કરેલ હોય છે. દીવાલ કે જે પ્રણાલી અને પર્યાવરણને અલગ કરે છે તેને **સીમા (હદ)** (boundary) કહે છે. આ પ્રકારની રચના આપણને પ્રણાલીમાં અથવા બહાર દ્રવ્ય તથા ઊર્જાની હેરફેરને નિયંત્રિત કરવા અથવા તેમનો માર્ગ જાણવામાં ઉપયોગી થાય છે.

6.1.2 પ્રણાલીના પ્રકાર (Types of the System)

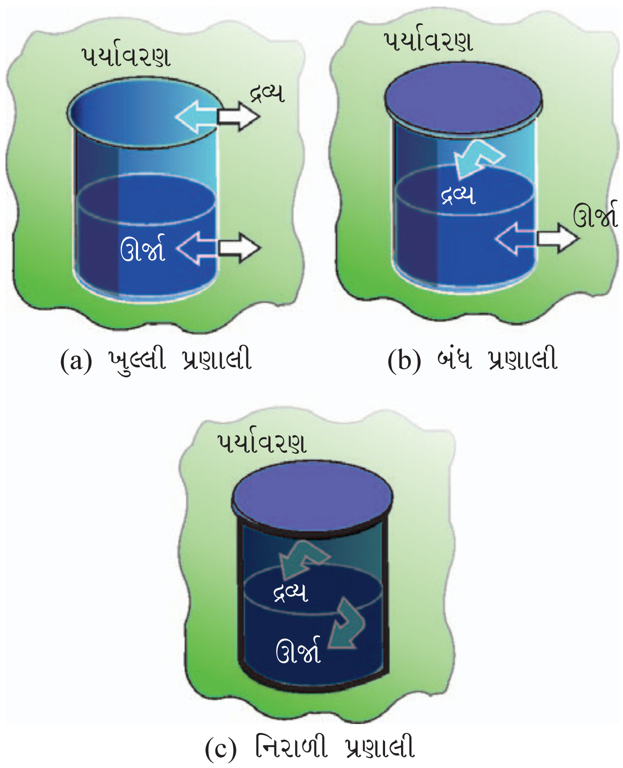
પ્રણાલીમાં અંદર કે બહાર જતા દ્રવ્ય અને ઊર્જાના સંચલન પ્રમાણે પ્રણાલીનું વર્ગીકરણ કરી શકીએ.

1. ખુલ્લી પ્રણાલી :

ખુલ્લી પ્રણાલીમાં પ્રણાલી અને પર્યાવરણની વચ્ચે દ્રવ્ય અને ઊર્જાનો વિનિમય થાય છે (આકૃતિ 6.2(a)). ખુલ્લા બીકરમાં પ્રક્રિયકોની હાજરી ખુલ્લી પ્રણાલી*નું ઉદાહરણ છે. અહીંયા સીમા એક કાલ્પનિક સપાટી છે જે બીકર અને પ્રક્રિયકોને સમાવે છે.

2. બંધ પ્રણાલી :

બંધ પ્રણાલીમાં દ્રવ્યનો વિનિમય થતો નથી પણ ઊર્જાનો વિનિમય પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે થાય છે (આકૃતિ 6.2(b)). કૉપર અને સ્ટીલ જેવા વહન કરતાં પદાર્થોના બંધ પાત્રમાં રાખેલા પ્રક્રિયકો બંધ પ્રણાલીનું ઉદાહરણ છે.



આકૃતિ 6.2 ખુલ્લી, બંધ અને નિરાળી પ્રણાલી

* આપણે માત્ર પ્રક્રિયકોને જ પ્રણાલી તરીક પસંદ કરી શક્યા હોત. આમ હોત તો બીકરની દીવાલો સીમા તરીકે વર્તત.

3. નિરાળી પ્રણાલી :

નિરાળી પ્રણાલીમાં દ્રવ્ય અથવા ઊર્જામાંથી કોઈનો પણ પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે વિનિમય થતો નથી (આકૃતિ 6.2(c)). થર્મોસ ફ્લાસ્કમાં રહેલા પ્રક્રિયકો અથવા કોઈ ઉષ્મારોધક (insulated) બંધપાત્રમાં રહેલા પ્રક્રિયકો નિરાળી પ્રણાલીનું ઉદાહરણ છે.

6.1.3 પ્રણાલીની અવસ્થા (The State of the System)

પ્રણાલીનું જથ્થાત્મક રીતે તેમના દરેક ગુણધર્મો જેવાં કે તેમનું દબાણ (p), કદ (V) અને તાપમાન (T) તથા પ્રણાલીનું સંઘટનની દૃષ્ટિએ વર્ણન કરવું જોઈએ જેથી ઉપયોગી ગણતરી કરી શકાય. આપણને પ્રણાલીનું વર્ણન કરવા તેમની ફેરફાર પહેલાંની અને પછીની પરિસ્થિતિની જરૂર પડે છે. તમે તમારા ભૌતિકવિજ્ઞાનના અભ્યાસક્રમમાંથી યાદ કરી શકો કે યંત્રશાસ્ત્ર આપેલ સમયે તે સંપૂર્ણપણે વિશિષ્ટ રીતે તેના દરેક બિંદુના સ્થાન અને વેગ દર્શાવેલ હોય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં અવસ્થા માટે એક અલગ પણ વધુ સરળ ખ્યાલ રજૂ કરાયેલ છે. જેમાં દરેક કણની ગતિનું જ્ઞાન જરૂરી નથી, કારણ કે આપણે પ્રણાલીના સરેરાશ માપન થઈ શકે તેવા ગુણધર્મો સાથે કાર્ય કરીએ છીએ. આપણે પ્રણાલીની અવસ્થાને **અવસ્થા વિધેયો** અથવા **અવસ્થા ચલો** (variables) તરીકે દર્શાવીએ છીએ.

ઉષ્માગતિય પ્રણાલીની **અવસ્થા**નું વર્ણન તેના માપી શકાય તેવા અથવા સ્થૂળદર્શીય (જથ્થાત્મક) ગુણધર્મોથી કરીએ છીએ. આપણે વાયુની અવસ્થા તેનું દબાણ (p), કદ (V) અને તાપમાન (T) અને જથ્થો(n)ની રજૂઆત કરી વર્ણન કરી શકીએ છીએ. p, V, T જેવા ચલોને **અવસ્થા ચલો** અથવા **અવસ્થા વિધેયો** કહે છે કારણ કે તેમના મૂલ્યો પ્રણાલીની અવસ્થા પર આધાર રાખે છે નહિ કે કેવી રીતે ત્યાં પહોંચ્યા છે. સંપૂર્ણપણે અવસ્થાને વ્યાખ્યાયિત કરવા માટે પ્રણાલીના બધા જ ગુણધર્મોને વ્યાખ્યાયિત કરવાની જરૂર હોતી નથી. કારણ કે અમુક ગુણધર્મોની સંખ્યાને સ્વતંત્ર રીતે બદલીએ છીએ. આ સંખ્યા પ્રણાલીના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે. એકવાર આ સ્થૂળદર્શીય ગુણધર્મોની નિમ્નતમ સંખ્યાને નિશ્ચિત કરી દઈએ તો બીજાને આપોઆપ નિશ્ચિત મૂલ્યો હોય છે.

પર્યાવરણની અવસ્થાને કદી પણ સંપૂર્ણ રીતે દર્શાવી શકાય નહિ. સદ્ભાગ્યે તેમ કરવાની જરૂર પણ નથી હોતી.

6.1.4 અવસ્થા વિધેય તરીકે આંતરિક ઊર્જા (The Internal Energy as a State Function)

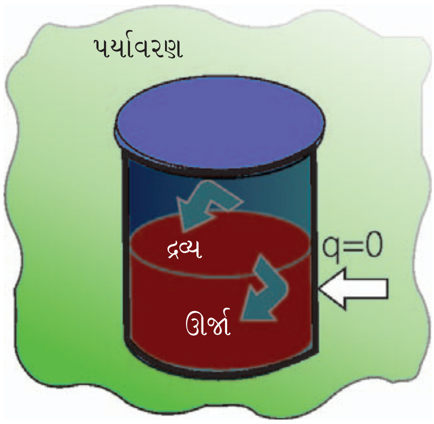
આપણે જ્યારે આપણી રાસાયણિક પ્રણાલી જે ઊર્જા ગુમાવે છે કે મેળવે છે તે વિશે વાત કરીએ ત્યારે પ્રણાલીની કુલ ઊર્જાને રજૂ કરતી રાશિ દાખલ કરવી પડે છે તે રાસાયણિક, વિદ્યુતીય, યાંત્રિકીય અથવા અન્ય કોઈ પ્રકારની ઊર્જા જેનો તમે વિચાર કરો છો તે બધાનો સરવાળો પ્રણાલીની ઊર્જા છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં આપણે તેને પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જા U કહીએ છીએ. તે બદલાય છે. જ્યારે,

- ઉષ્મા પ્રણાલીમાં જશે અથવા બહાર આવશે ત્યારે
- પ્રણાલી ઉપર કે પ્રણાલી વડે કાર્ય થાય ત્યારે
- દ્રવ્ય પ્રણાલીમાં દાખલ થાય કે બહાર નીકળે ત્યારે.

આ પ્રણાલીઓને તમે અભ્યાસ કરેલા વિભાગ 6.1.2માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે વર્ગીકરણ કરી શકાય છે.

(a) કાર્ય :

આપણે પ્રથમ કાર્ય કરવાથી આંતરિક ઊર્જામાં થતો ફેરફાર તપાસીએ. આપણે થર્મોસ ફ્લાસ્કમાં અથવા ઉષ્મારોધક બીકરમાં થોડું પાણી ધરાવતી પ્રણાલી લઈએ. આ પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે ઉષ્માનો વિનિમય તેમની સીમા મારફતે થવા દેશે નહિ અને તેથી આપણે આ પ્રણાલીને **સમોષ્મી (રૂધ્ધોષ્મી)** (adiabatic) પ્રણાલી કહીશું. આવી પ્રણાલીની અવસ્થા જે રીતે બદલવામાં આવે તેને સમોષ્મી પ્રક્રમ કહે છે. સમોષ્મી પ્રક્રમ એવો પ્રક્રમ છે જેમાં પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે ઉષ્માની હેરફેર થતી નથી. અહીંયા પ્રણાલી અને પર્યાવરણને અલગ કરતી દીવાલને સમોષ્મી દીવાલ કહે છે (આકૃતિ 6.3).



આકૃતિ 6.3 સમોષ્મી પ્રણાલી જે તેની સીમા મારફતે ઉષ્માની હેરફેર થવા દેતી નથી.

આપણે આ પ્રણાલી પર થોડું કાર્ય કરીને આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફાર લાવીએ. આપણે પ્રારંભિક અવસ્થાને અવસ્થા

A કહીએ અને તેનું તાપમાન T_A કહીએ. ધારો કે અવસ્થા A દરમિયાન આંતરિક ઊર્જાને U_A કહીએ. આપણે પ્રણાલીની અવસ્થામાં બે રીતે ફેરફાર કરી શકીએ.

પ્રથમ રીતે : આપણે કેટલુંક યાંત્રિક કાર્ય કરીએ, જેમકે 1 kJ કાર્ય નાના પેડલો ફેરવીને અને તેને લીધે પાણીને ઘૂમાવીને (churning). ધારો કે નવી અવસ્થાને આપણે અવસ્થા B કહીએ અને તેના તાપમાનને T_B કહીએ. એ જણાયું છે કે $T_B > T_A$ અને તાપમાનમાં ફેરફાર $\Delta T = T_B - T_A$. ધારો કે પ્રણાલીની અવસ્થા Bમાં આંતરિક ઊર્જા U_B અને આંતરિક ઊર્જાનાં ફેરફાર $\Delta U = U_B - U_A$ છે.

બીજી રીતે : હવે આપણે બીજી રીતે 1 kJ જેટલું વિદ્યુતીય કાર્ય ડૂબાડેલા સળિયાની મદદથી કરીએ અને તાપમાનનો ફેરફાર નોંધીએ. આપણને જાણવા મળશે કે તાપમાનમાં ફેરફાર અગાઉની રીત જેટલો જ છે. $T_B - T_A$.

હકીકતમાં ઉપર પ્રમાણેના પ્રયોગો જે. પી. જૂલે (J. P. Joule) 1840-'50 વચ્ચે કરેલા અને દર્શાવ્યું કે પ્રણાલી પર આપેલ જથ્થાનું કાર્ય કરવામાં આવે જેમાં રીત કોઈ પણ હોય (પથ અલગ હોય) તો પણ અવસ્થામાં સમાન ફેરફાર કરે છે. જેમકે પ્રણાલીના તાપમાનમાં ફેરફારનું માપન.

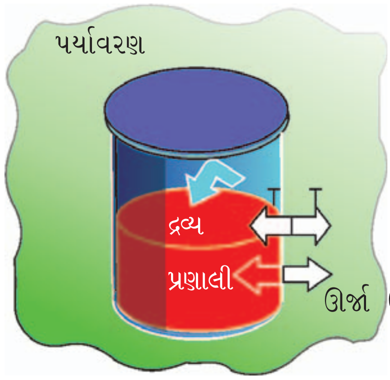
આથી એ યોગ્ય જણાય છે કે પ્રણાલીની એક એવી રાશિ આંતરિક ઊર્જા (U)ને વ્યાખ્યાયિત કરવી જોઈએ, જેનું મૂલ્ય પ્રણાલીની અવસ્થાની લાક્ષણિકતા હોય. સમોષ્મી પ્રક્રમમાં કરેલ કાર્ય w_{ad}, પ્રણાલીની બે અવસ્થાઓનાં Uના તફાવત ΔU જેટલું હોય છે. એટલે કે $\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad}$.

ધન સંજ્ઞા દર્શાવે છે કે w_{ad} ધન છે અને તે જ્યારે પ્રણાલી **પર** કાર્ય કરવામાં આવે ત્યારે હોય છે. એ જ પ્રમાણે જ્યારે પ્રણાલી **વડે** કાર્ય કરવામાં આવે છે ત્યારે w_{ad}નું મૂલ્ય ઋણ હોય છે.

તમે આવા બીજા પરિચિત અવસ્થા વિધેયના નામ આપી શકો. કેટલાક બીજા જાણીતા અવસ્થા વિધેય છે. V, p અને T. ઉદાહરણ તરીકે, આપણે પ્રણાલીમાં 25 °C થી 35 °C તાપમાન કરીને પ્રણાલીના તાપમાનમાં ફેરફાર લાવીએ. તાપમાનમાં ફેરફાર 35 °C – 25 °C = 10 °C આપણે સીધા જ 35 °C તાપમાને પહોંચીએ અથવા પ્રણાલીને કેટલાક અંશ ઠંડું કરીને મેળવીએ. આમ T અવસ્થા વિધેય છે અને તાપમાનમાં ફેરફાર આપણે લીધેલા માર્ગ(પથ)થી સ્વતંત્ર છે. તળાવમાંનું પાણી ઉદાહરણ તરીકે ગણીએ તો અવસ્થા વિધેય છે કારણ કે પાણીના કદમાં ફેરફાર તળાવમાં ભરેલા પાણીને વરસાદના પાણીથી અથવા ટ્યૂબવેલના પાણીથી અથવા બંને રીતે ભરેલ હોય.

(b) ઉષ્મા :

આપણે પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફારને પર્યાવરણમાંથી પ્રણાલીમાં કે પ્રણાલીમાંથી પર્યાવરણમાં કાર્ય કર્યા વગર ઉષ્માની હેરફેરથી કરી શકીએ. આ ઊર્જાનો વિનિમય જે તાપમાનના તફાવતનું પરિણામ છે તેને ઉષ્મા q કહે છે. આપણે હવે સમોષ્મી દીવાલોને બદલે ઉષ્મા વહન કરતી દીવાલો મારફતે સમાન તાપમાન ફેરફાર કરીને (વિભાગ 6.1.4(a)) પ્રમાણે સમાન પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થાઓમાંથી ઉષ્મા ફેરફાર કરીએ (આકૃતિ 6.4).



આકૃતિ 6.4 પ્રણાલી જે તેની સીમા મારફતે ઉષ્મા ફેરફાર થવા દે છે.

આપણે ઉષ્મીય વહન કરતી દીવાલોવાળું પાત્ર જે કૉપરનું બનેલું હોય તેમાં તાપમાન T_A ધરાવતું પાણી લઈએ અને તેને એક મોટા ઉષ્મા સંગ્રાહક જે તાપમાન T_B ધરાવે છે, તેમાં બંધ કરી દઈએ. પ્રણાલી (પાણી) વડે શોષાયેલી ઉષ્મા qને આપણે તાપમાનના તફાવતના રૂપમાં $(T_B - T_A)$ માપી શકીએ. આ બાબતમાં આંતરિક ઊર્જા ફેરફાર $\Delta U = q$ થશે, જ્યારે અચળ કદે કાર્ય કરવામાં આવ્યું ન હોય.

જો ઉષ્મા પર્યાવરણમાંથી પ્રણાલીમાં હેરફેર કરે તો q ધન અને જો પ્રણાલીમાંથી ઉષ્માનું હેરફેર પર્યાવરણમાં કરીએ તો q ઋણ થશે.

(c) સામાન્ય કિસ્સો :

આપણે એક સામાન્ય કિસ્સો લઈએ જેમાં અવસ્થામાં ફેરફાર કાર્ય અને ઉષ્મા બંનેની હેરફેર કરીને લાવીએ. આ

કિસ્સા માટે આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફાર નીચે પ્રમાણે લખી શકીએ :

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

આપેલ અવસ્થામાં ફેરફાર માટે q અને w બંને ફેરફાર કેવી રીતે લાવવામાં આવ્યો છે તેના પર આધાર રાખશે. $q + w = \Delta U$ તો માત્ર પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થાઓ પર આધાર રાખશે. જો ઊર્જાની હેરફેર ઉષ્મા દ્વારા અથવા કાર્ય વડે કરવામાં આવ્યો ન હોય તો (નિરાળી પ્રણાલી) એટલે કે $q = 0$ અને $w = 0$ તેથી $\Delta U = 0$.

સમીકરણ 6.1 એટલે કે $\Delta U = q + w$ **ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમ**નું ગાણિતીય નિવેદન છે અને તે નિવેદિત કરે છે કે

"નિરાળી પ્રણાલીની ઊર્જા અચળ રહે છે."

તેને સામાન્ય રીતે ઊર્જાના સંચયના નિયમ તરીકે એટલે ઊર્જા ઉત્પન્ન કરી શકાતી નથી અથવા તેનો નાશ કરી શકાતો નથી – તેવી રીતે નિવેદિત કરવામાં આવે છે.

નોંધ : ઉષ્માગતિય ગુણધર્મ ઊર્જાની લાક્ષણિકતાને કદ જેવા યાંત્રિકીય ગુણધર્મ વચ્ચે ગણનાપાત્ર (considerable) તફાવત હોય છે. આપણે ચોક્કસ અવસ્થામાં પ્રણાલીના કદનું નિરપેક્ષ (અસંદિગ્ધ) મૂલ્ય દર્શાવી શકીએ, પરંતુ આંતરિક ઊર્જાના નિરપેક્ષ મૂલ્યને નહિ, આપણે માત્ર આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફાર ΔUનું જ માપન કરી શકીએ.

કોયડો 6.1

પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફાર દર્શાવો, જ્યારે

(i) પ્રણાલી વડે પર્યાવરણમાંથી ઉષ્મા શોષાઈ નથી પણ પ્રણાલી પર કાર્ય (w) થયેલ છે. પ્રણાલીની દીવાલ કેવા પ્રકારની હશે ?

(ii) પ્રણાલી પર કાર્ય થયેલ નથી પણ ઉષ્માનો જથ્થો q પ્રણાલીમાંથી લઈને પર્યાવરણને આપવામાં આવ્યો છે. પ્રણાલીની દીવાલો કેવા પ્રકારની હશે ?

(iii) પ્રણાલી વડે કાર્ય (w) થયેલ છે અને ઉષ્મા (q) પ્રણાલીને આપવામાં આવેલ છે. આ કેવા પ્રકારની પ્રણાલી હશે ?

ઉકેલ :

(i) $\Delta U = w_{ad}$ દીવાલો સમોષ્મી

(ii) $\Delta U = -q$ ઉષ્મીય વહન કરતી દીવાલો

(iii) $\Delta U = q - w$ બંધ પ્રણાલી

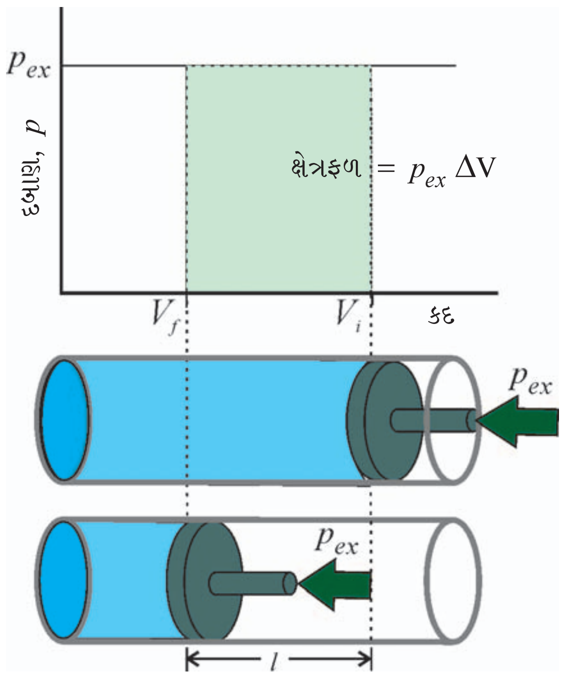
6.2 અનુપ્રયોગો (Applications)

ઘણી બધી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓમાં વાયુઓનું ઉત્પાદન સમાયેલ હોય છે. જે યાંત્રિકીય કાર્ય કરવા માટે શક્તિમાન હોય છે અથવા ઉષ્માનું ઉત્પાદન કરે છે. આપણે માટે આ ફેરફારોને પરિમાણિત (quantify) કરવાનું અગત્યનું છે અને આ ફેરફારને આંતરિક ફેરફારો સાથે સંબંધિત કરવાના છે.

6.2.1 કાર્ય (Work)

સૌપ્રથમ આપણે પ્રણાલી કરી શકે તે કાર્યના સ્વભાવ પર કેન્દ્રિત થઈએ. આપણે માત્ર યાંત્રિકીય કાર્ય જ ગણતરીમાં લઈશું એટલે દબાણ-કદ કાર્ય.

દબાણ-કદ કાર્યને સમજવા માટે આપણે એક નળાકારને ગણતરીમાં લઈએ જેમાં એક મોલ આદર્શ વાયુને ઘર્ષણરહિત પિસ્ટન વડે ફીટ કરેલો છે. વાયુનું કુલ કદ V_i અને વાયુનું અંદરનું દબાણ p છે. જો બાહ્યદબાણ p_{ex} હોય જે p_i કરતાં વધારે છે. પિસ્ટન અંદરના ભાગમાં ખસશે જ્યાં સુધી



આકૃતિ 6.5(a) નળાકારમાંના આદર્શ વાયુ પર થયેલ કાર્ય જ્યારે તેને અચળ બાહ્ય દબાણ p_{ex} વડે સંકોચવામાં આવેલ છે. (એક જ તબક્કામાં) જે છાયાવાળું (shaded) ક્ષેત્રફળ છે.

અંદરનું દબાણ બાહ્યદબાણ p_{ex} જેટલું નહિ થાય. આ ફેરફાર એક જ સોપાનમાં પ્રાપ્ત થયેલ છે અને અંતિમ કદ V_f છે. આ સંકોચન દરમિયાન ધારો કે પિસ્ટન l અંતર ખસે છે અને પિસ્ટનનું આડછેદ ક્ષેત્રફળ A છે (આકૃતિ 6.5(a)). તો,

કદમાં ફેરફાર $= lA = \Delta V = (V_f - V_i)$

આપણે જાણીએ છીએ કે દબાણ $= \frac{\text{બળ}}{\text{ક્ષેત્રફળ}}$

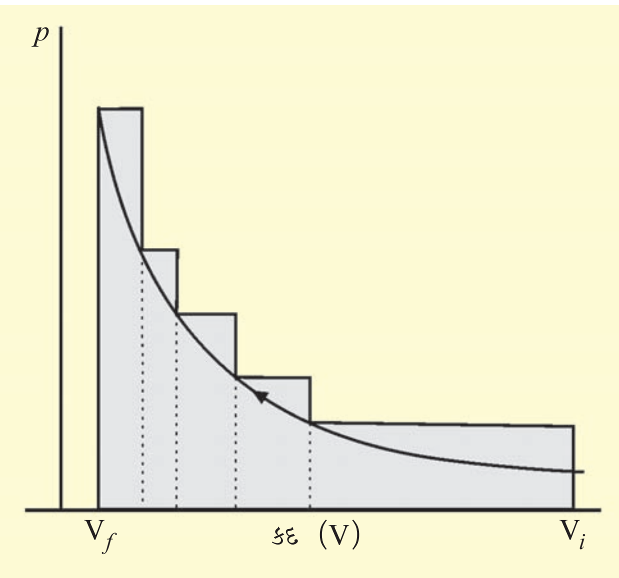
આથી, પિસ્ટન પર લાગતું બળ $= p_{ex} \cdot A$

જો પિસ્ટનના ખસવાથી પ્રણાલી પર થયેલ કાર્ય w હોય તો,

$$w = \text{બળ} \times \text{અંતર} = p_{ex}\ A \cdot l$$
$$= p_{ex}(-\Delta V) = -p_{ex}\Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i) \quad (6.2)$$

આ અભિવ્યક્તિ(expression)ની ઋણ સંજ્ઞા જરૂરી છે, જેથી wની પ્રણાલિકાગત સંજ્ઞા મેળવી શકાય. તે સૂચવે છે કે સંકોચન દરમિયાન પ્રણાલી પર કાર્ય થયેલું છે. અહીંયા $(V_f - V_i)$ ઋણ થશે અને ઋણને ઋણ વડે ગુણતાં ધન મળશે. આથી કાર્ય માટે મેળવેલી સંજ્ઞા ધન થશે.

જો સંકોચનના દરેક તબક્કે દબાણ અચળ ન હોય પણ નિશ્ચિત તબક્કામાં બદલાતું હોય તો વાયુ પર થતા કાર્ય બધા જ તબક્કાનો કુલ સરવાળા જેટલું થાય અને તે $-\Sigma p\Delta V$ આકૃતિ 6.5(b) જેટલું થશે.



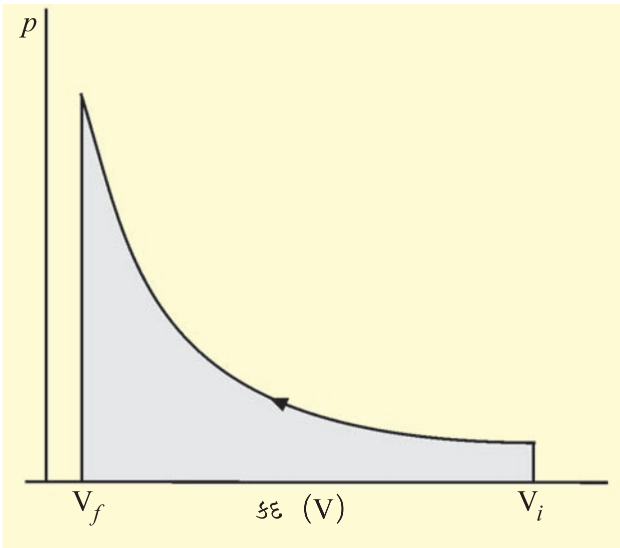
આકૃતિ 6.5(b) pV આલેખ જ્યારે દબાણ અચળ નથી અને પ્રારંભિક કદ V_i થી અંતિમ કદ V_f દરમિયાન નિશ્ચિત તબક્કામાં સંકોચન વાયુ પર થયેલ કાર્યને આચ્છાદિત ક્ષેત્રફળથી દર્શાવેલ છે.

જો દબાણ અચળ ના હોય અને પ્રક્રમ દરમિયાન એવી રીતે બદલાતું હોય કે તે વાયુના દબાણ કરતાં અનંતસૂક્ષ્મરીતે (infinitesimally) વધારે હોય છે. કદ અનંતસૂક્ષ્મ રીતે dV જેટલું ઘટે છે. આવા કિસ્સામાં આપણે વાયુ પરનું કાર્ય નીચેના સંબંધથી ગણી શકીએ.

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

અહીં p_{ex} દરેક તબક્કે $(p_{in} + dp)$ થશે (આકૃતિ 6.5(c)). સમાન પરિસ્થિતિમાં વિસ્તરણ પ્રક્રમમાં બાહ્ય દબાણ હંમેશા પ્રણાલીના દબાણ કરતાં ઓછું હોય છે એટલે કે $p_{ex} = (p_{in} + dp)$. સામાન્ય કિસ્સામાં આપણે તેને $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$ તરીકે લખી શકીએ. આવા પ્રક્રમોને પ્રતિવર્તી (reverisible) પ્રક્રમ કહે છે.

એ પ્રક્રમ અથવા ફેરફાર ત્યારે જ પ્રતિવર્તી કહી શકાય, જો ફેરફાર એવી રીતે કરવામાં આવ્યો હોય કે પ્રક્રમ ગમે તે ક્ષણે અનંતસૂક્ષ્મ રીતે પ્રતિગામી કરી શકાય. પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ ઘણી જ ધીમી રીતે શ્રેણીબદ્ધ સંતુલિત અવસ્થાઓથી આગળ વધે છે કે જેથી પર્યાવરણ અને પ્રણાલી હંમેશાં એકબીજાના લગભગ સંતુલનમાં હોય છે. પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ સિવાયના પ્રક્રમો અપ્રતિવર્તી (irreversible) પ્રક્રમો કહેવાય છે.



આકૃતિ 6.5(c) pV આલેખ જ્યારે દબાણ અચળ નથી અને અનંત તબક્કામાં બદલાય છે (પ્રતિવર્તી પરિસ્થિતિમાં) પ્રારંભિક કદ V_i થી અંતિમ કદ V_f . વાયુ પર થયેલ કાર્ય આચ્છાદિત ક્ષેત્રફળથી દર્શાવેલ છે.

રસાયણવિજ્ઞાનમાં આપણે એવા કોયડાનો સામનો કરવો પડે છે કે જેને આપણે કાર્ય પર્યાયને પ્રણાલીના આંતરિક દબાણ સાથે સંબંધિત કરી શકીએ. આપણે **પ્રણાલીના આંતરિક દબાણને** કાર્ય સાથે **પ્રતિવર્તી પરિસ્થિતિ**માં નીચે જણાવ્યા પ્રમાણેના સમીકરણ (6.3) વડે પ્રતિવર્તી પરિસ્થિતિમાં સંબંધિત કરી શકીએ.

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

$dp \cdot dV$ ઘણા નાના હોવાથી આપણે લખી શકીએ કે

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

હવે આપણે વાયુના દબાણને (p_{in} જેને હવે આપણે p તરીકે લખીએ) વાયુ સમીકરણ દ્વારા કદના સ્વરૂપમાં દર્શાવી શકીએ. n મોલ આદર્શ વાયુ માટે એટલે કે,

$$pV = nRT$$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

આથી અચળ તાપમાને (સમતાપી પ્રક્રમ)

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

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

મુક્ત વિસ્તરણ : શૂન્યાવકાશમાં ($p_{ex} = 0$) વાયુના વિસ્તરણને મુક્ત વિસ્તરણ કહે છે. આદર્શ વાયુ માટે મુક્ત વિસ્તરણ દરમિયાન કાર્ય થતું નથી. ભલે પછી પ્રક્રમ પ્રતિવર્તી કે અપ્રતિવર્તી હોય (સમીકરણ 6.2 અને 6.3).

હવે આપણે સમીકરણ 6.1ને અનેક રીતે પ્રક્રમના પ્રકાર પ્રમાણેનો આધાર લખી શકીએ.

આપણે $w = p_{ex}\Delta V$ (સમીકરણ 6.2)ને સમીકરણ 6.1માં મૂકીએ તો,

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

જો પ્રક્રમ અચળ કદે કરવામાં આવે ($\Delta V = 0$). એથી,

$$\Delta U = q_V$$

q_V માં પાદાંક (subscript) V અચળ કદે ઉષ્મા પૂરી પાડવામાં આવેલ છે તેમ સૂચવે છે.

આદર્શ વાયુનું સમતાપી અને મુક્ત વિસ્તરણ :

આદર્શ વાયુના શૂન્યાવકાશમાં સમતાપી (T = અચળ) વિસ્તરણ માટે $w = 0$ કારણ કે $p_{ex} = 0$. જૂલે એ પણ પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કર્યું છે કે $q = 0$ અને તેથી $\Delta U = 0$ થશે.

સમીકરણ 6.1 $\Delta U = q + w$ સમતાપી પ્રતિવર્તી અને અપ્રતિવર્તી ફેરફારો માટે નીચે પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય.

1. સમતાપી અપ્રતિવર્તી પ્રક્રમ માટે,

$$q = -w = p_{ex}(V_f - V_i)$$

2. સમતાપી પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ માટે,

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 2.303\ nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

3. સમોષ્મી ફેરફાર માટે $q = 0$.

$$\therefore \quad \Delta U = w_{ad}$$

કોયડો 6.2

બે લિટર આદર્શ વાયુ 1.0 વાતાવરણ દબાણે શૂન્યાવકાશમાં સમતાપી રીતે જ્યાં સુધી કદ 10 લિટર થાય ત્યાં સુધી વિસ્તરે છે. કેટલી ઉષ્મા શોષાઈ હશે ? અને આ વિસ્તરણમાં કેટલું કાર્ય થયું હશે ?

ઉકેલ :

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

કોઈ કાર્ય થયું નથી અને ઉષ્મા પણ શોષાઈ નથી.

કોયડો 6.3

ઉપરનું વિસ્તરણ ધ્યાનમાં લઈને ગણતરી કરો. જો અચળ બાહ્ય દબાણ 1 atm હોય.

ઉકેલ :

$$q = -W = p_{ex}(8) = 8 \text{ lit atm}$$

કોયડો 6.4

ઉપરનું વિસ્તરણ ધ્યાનમાં લો અને પ્રતિવર્તીય રીતે 10 લિટર કદ વિસ્તરણ માટે ગણતરી કરો.

ઉકેલ :

$$q = -W = 2.303 \times 10 \log \frac{10}{2}$$

$$= 16.1 \text{ lit atm}$$

6.2.2 એન્થાલ્પી, H (Enthalpy, H)

(a) એક ઉપયોગી નવું અવસ્થા વિધેય :

આપણે જાણીએ છીએ કે અચળ કદે શોષાયેલી ઉષ્મા આંતરિક ઊર્જાનો ફેરફાર છે. એટલે કે $\Delta U = q_v$ પરંતુ મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયા અચળ કદે કરવામાં આવતી નથી. પરંતુ ફ્લાસ્ક (ચંબુ) અથવા કસનળીમાં અચળ વાતાવરણ દબાણે કરવામાં આવે છે. આ પરિસ્થિતિમાં યોગ્ય હોય તેવું બીજું અવસ્થા વિધેય વ્યાખ્યાયિત કરવાની આપણને જરૂર પડશે.

આપણે સમીકરણ(6.1)ને અચળ દબાણે $\Delta U = q_p - p\Delta V$ તરીકે લખી શકીએ, જ્યાં q_p પ્રણાલીએ શોષેલી ઉષ્મા છે અને $p\Delta V$ પ્રણાલી દ્વારા કરાયેલ વિસ્તરણ કાર્ય છે. આપણે પ્રારંભિક અવસ્થાને પાદાંક 1 અને અંતિમ અવસ્થાને પાદાંક 2 વડે દર્શાવીએ. આપણે ઉપરોક્ત સમીકરણ ફરીવાર નીચે પ્રમાણે લખી શકીએ.

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

પુનઃગોઠવણી કરતાં આપણને મળશે,

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

હવે આપણે નવું ઉષ્માગતિય વિધેય વ્યાખ્યાયિત કરી શકીએ. જેને એન્થાલ્પી H (ગ્રીક શબ્દ enthalpien - એટલે ગરમ કરવું અથવા ઉષ્મા સમાવિષ્ટ વસ્તુ (content)) તરીકે ગણી શકાય.

$$H = U + pV \qquad (6.7)$$

આથી સમીકરણ (6.6) $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ થશે. q પથ આધારિત વિધેય છે, પરંતુ H અવસ્થા વિધેય છે. કારણ કે તે U, p અને V ત્રણેય સાથે સંકળાયેલ છે જે અવસ્થા વિધેય છે. આથી ΔH પથથી સ્વતંત્ર છે. તેથી q_p પણ પથથી સ્વતંત્ર છે.

અચળ દબાણે નિશ્ચિત ફેરફાર માટે સમીકરણ 6.7ને લખી શકીએ કે $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, p અચળ હોઈ આપણે લખી શકીએ કે,

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

એ નોંધવું અગત્યનું છે કે જ્યારે અચળ દબાણે પ્રણાલી ઉષ્માનું શોષણ કરે છે ત્યારે ખરેખર આપણે એન્થાલ્પી ફેરફાર જ માપીએ છીએ.

યાદ રાખો $\Delta H = q_p$ અચળ દબાણે પ્રણાલી વડે શોષાયેલી ઉષ્મા છે.

ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાઓ જેમાં પ્રક્રિયા દરમિયાન ઉષ્મા ઉદ્ભવે છે તેને માટે ΔH ઋણ હોય છે અને ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયાઓ જેમાં ઉષ્મા વાતાવરણમાંથી શોષાય છે ત્યારે ΔH ધન હોય છે.

અચળ કદે ($\Delta V = 0$) $\Delta U = q_v$ આથી સમીકરણ 6.8 થશે. $\Delta H = \Delta U = q_v$.

ઘન અને/અથવા પ્રવાહી ધરાવતી પ્રણાલી માટે ΔH અને ΔU વચ્ચે તફાવત સાર્થક હોતો નથી. ઘન અને પ્રવાહી ગરમ કરતાં કદમાં સાર્થક ફેરફાર દર્શાવતા નથી, પરંતુ જ્યારે પ્રણાલી વાયુમય હોય ત્યારે આ તફાવત સાર્થક હોય છે. આપણે વાયુઓ ધરાવતી એક પ્રણાલી લઈએ. જો V_A બધા જ વાયુમય પ્રક્રિયકોનું કુલ કદ હોય અને V_B વાયુમય નીપજોનું કુલ કદ હોય, n_A વાયુમય પ્રક્રિયકોની કુલ મોલ સંખ્યા હોય અને n_B વાયુમય નીપજોની કુલ મોલ સંખ્યા હોય, આ બધા જ અચળ તાપમાને અને દબાણે હોય તો આદર્શ વાયુ નિયમનો ઉપયોગ કરી લખી શકીએ.

$$pV_A = n_A RT$$

અને $$pV_B = n_B RT$$

હવે, $$pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A)RT$$

અથવા $$p(V_B - V_A) = (n_B - n_A)RT$$

અથવા $$p\Delta V = \Delta n_g RT \qquad (6.9)$$

અહીંયા Δn_g વાયુમય નીપજોનો કુલ મોલની સંખ્યા અને વાયુમય પ્રક્રિયકોના કુલ મોલની સંખ્યાનો તફાવત દર્શાવે છે.

સમીકરણ 6.9માં મળેલ $p\Delta V$નું મૂલ્ય સમીકરણ 6.8માં મૂકીએ તો આપણને મળશે,

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

સમીકરણ 6.10માં ΔU માંથી ΔH ગણવામાં અથવા ΔHમાંથી ΔU ગણવામાં ઉપયોગી છે.

કોયડો 6.5

પાણીની બાષ્પ સંપૂર્ણ વાયુ છે તેમ ધારીએ. 1 mol પાણીનો 1 bar દબાણ અને 100 °C તાપમાને મોલર એન્થાલ્પી ફેરફાર 41 kJ mol^{-1} છે. આંતરિક ઊર્જા ફેરફાર ગણો. જ્યારે,

(i) 1 mol પાણીને 1 bar દબાણે 100 °C તાપમાને બાષ્પમાં ફેરવવામાં આવે.

(ii) 1 mol પાણીને બરફમાં પરિવર્તિત કરવામાં આવે.

ઉકેલ :

(i) ફેરફાર $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

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

અથવા $\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$, કિંમતો મૂકતાં આપણને મળશે.

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

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

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

(ii) ફેરફાર $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$

કદમાં નગણ્ય (negligible) ફેરફાર છે.

તેથી આપણે $p\Delta V = \Delta n_g RT = 0$ આ કિસ્સામાં મૂકી શકીએ.

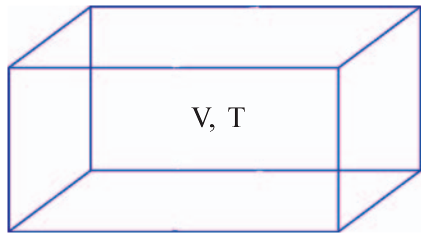
$$\Delta H \cong \Delta U$$

તેથી, $\Delta U = 41.00 \text{ kJ mol}^{-1}$

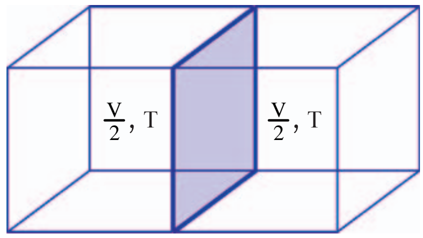
(b) માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો :

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો વચ્ચે ભેદ કરવામાં આવે છે. **માત્રાત્મક ગુણધર્મ** એ એવો ગુણધર્મ છે જેનું મૂલ્ય પ્રણાલીમાં રહેલા દ્રવ્યનો જથ્થો અથવા કદ અથવા પરિમાપ (size) પર આધાર રાખે છે. ઉદાહરણ તરીકે દળ, કદ, આંતરિક ઊર્જા, એન્થાલ્પી, ઉષ્માધારિતા વગેરે માત્રાત્મક ગુણધર્મો છે.

એવા ગુણધર્મો જે હાજર દ્રવ્યના જથ્થા અથવા કદ અથવા પરિમાપ પર આધાર રાખતાં નથી. તેમને વિશિષ્ટાત્મક ગુણધર્મો કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે તાપમાન, ઘનતા, દબાણ વગેરે **વિશિષ્ટ ગુણધર્મો** છે. મોલર ગુણધર્મ χ_mનું મૂલ્ય 1 mol પદાર્થ ધરાવતી પ્રણાલીના માત્રાત્મક ગુણધર્મ χનું મૂલ્ય છે. જો n દ્રવ્યનો જથ્થો (amount) હોય તો $\chi_m = \frac{\chi}{n}$ જે દ્રવ્યના જથ્થાથી સ્વતંત્ર છે. બીજા ઉદાહરણોમાં મોલર કદ V_m અને મોલર ઉષ્માધારિતા C_m છે. આપણે માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો વચ્ચેનો ભેદ સમજીએ. V કદ ધરાવતા પાત્રમાં વાયુને T તાપમાને લઈએ (આકૃતિ 6.6(a)). આપણે એક વિભાજન (partition) કરીએ જેથી કદ બન્નેમાં અડધું થાય (આકૃતિ 6.6(b)). હવે દરેક ભાગને કુલ કદથી અડધું કદ $\frac{V}{2}$ હશે, પરંતુ તાપમાન તો સમાન જ રહેશે જે T છે. આથી સ્પષ્ટ થાય છે કે કદ માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે જ્યારે તાપમાન વિશિષ્ટ ગુણધર્મ છે.



આકૃતિ 6.6(a) વાયુ V કદે અને T તાપમાને



આકૃતિ 6.6(b) વિભાજન, દરેક વિભાગ વાયુના અડધા કદ સાથે

(c) ઉષ્માધારિતા :

આ ઉપવિભાગમાં આપણે પ્રણાલીને ઉષ્મા કઈ રીતે હેરફેર કરવામાં આવી તેના માપન વિશે જાણીએ. જો ઉષ્માનું શોષણ થયું હોય તો ઉષ્મા પ્રણાલીના તાપમાનમાં વધારા તરીકે જણાશે.

તાપમાનનો વધારો હેરફેર થયેલી ઉષ્માને સમપ્રમાણ છે.

q = ગુણાંક $\times \Delta T$

ગુણાંક qની માત્રા પ્રણાલીના પરિમાપ, સંઘટન અને સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખશે. આપણે લખી શકીએ કે, $q = C\Delta T$.

ગુણાંક Cને ઉષ્માધારિતા કહે છે.

જો આપણે ઉષ્માધારિતા જાણતા હોઈએ, તો તાપમાનના વધારાના માપન પરથી પૂરી પાડવામાં આવેલી (supplied) ઉષ્મા માપી શકીએ.

જો ઉષ્માધારિતા C ઘણી મોટી હોય તો ઉષ્માનો જથ્થો ઘણા નાના તાપમાનમાંના વધારામાં પરિણમે છે. પાણીને ઊંચી ઉષ્માધારિતા છે એટલે તેનું તાપમાન વધારવા માટે ઘણી વધારે ઊર્જા જોઈશે.

C પદાર્થના જથ્થાને સમપ્રમાણ હોય છે. પદાર્થની મોલર ઉષ્માધારિતા $C_m = \left(\frac{C}{n}\right)$ છે, જે પદાર્થના એક મોલ માટે છે અને તે એક મોલ પદાર્થનું એક અંશ સેલ્સિયસ

(અથવા એક કેલ્વિન) તાપમાન વધારવા માટે જરૂરી ઊર્જા છે. વિશિષ્ટ ઉષ્મા જેને વિશિષ્ટ ઉષ્માધારિતા પણ કહેવાય છે તે એક પદાર્થના એકમ દળનું તાપમાન એક અંશ સેલ્સિયસ (અથવા એક કેલ્વિન) વધારવા માટે જરૂરી ઊર્જા છે. નમૂનાની ઉષ્મા q શોધવા માટે એક અંશ તાપમાનના વધારા માટે જરૂરી ઉષ્માને દ્રવ્યના દળ અને વિશિષ્ટ ઉષ્માનો ગુણાકાર કરીએ છીએ. એટલે કે દળ m અને તાપમાન ફેરફાર ΔT. તેથી,

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

(d) આદર્શ વાયુ માટે C_p અને C_v વચ્ચે સંબંધ :

અચળ કદે ઉષ્માધારિતા C ને C_v તરીકે અને અચળ દબાણે ઉષ્માધારિતા Cને C_p તરીકે દર્શાવાય છે. આ બન્ને વચ્ચેનો સંબંધ નક્કી કરીએ. આપણે ઉષ્મા q માટે સમીકરણ લખી શકીએ.

અચળ કદે $q_v = C_v\Delta T = \Delta U$

અચળ દબાણે $q_p = C_p\Delta T = \Delta H$

આદર્શ વાયુ માટે C_p અને C_v વચ્ચેનો તફાવત મેળવી શકીએ.

એક મોલ આદર્શ વાયુ માટે $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$$= \Delta U + \Delta(RT)$$

$$= \Delta U + R\Delta T$$

$$\therefore \quad \Delta H = \Delta U + R\Delta T \quad (6.12)$$

ΔH અને ΔU ના મૂલ્યો મૂકતાં આપણને મળશે.

$$C_p\Delta T = C_v\Delta T + R\Delta T$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R \quad (6.13)$$

6.3 ΔU અને ΔHનું માપન (કેલરીમિતી) (Measurement of ΔU and ΔH (Calorimerty))

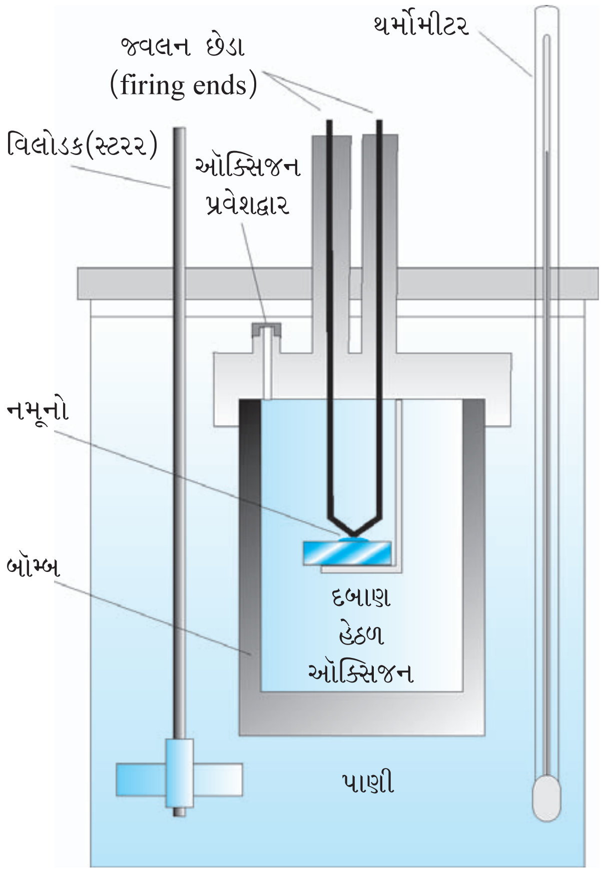
આપણે રાસાયણિક કે ભૌતિક પ્રક્રમ સાથે સંકળાયેલ ઊર્જાના ફેરફારો પ્રાયોગિક તક્નિકથી માપી શકીએ જેને કેલરીમિતી કહે છે. કેલરીમિતીમાં પ્રક્રમને કેલરીમીટર તરીકે ઓળખાતા પાત્રમાં કરવામાં આવે છે. તેને જાણીતા કદના પ્રવાહીમાં રાખવામાં આવે છે. જે પ્રવાહીમાં કેલરીમીટર ડુબાડવામાં આવેલ છે, તેની ઉષ્માધારિતા અને કેલરીમીટરની ઉષ્માધારિતા જાણતા હોઈએ તો તાપમાનના ફેરફારના માપન પરથી પ્રક્રમમાં ઉદ્ભવેલી ઉષ્મા નક્કી કરી શકીએ છીએ. માપન નીચે દર્શાવેલ બે પરિસ્થિતિમાં કરી શકાય.

(i) અચળ કદે, q_v

(ii) અચળ દબાણે, q_p

(a) ΔU માપન :

રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે, અચળ કદે શોષાયેલી ઉષ્માને બૉમ્બ કેલરીમીટર(આકૃતિ 6.7)માં નક્કી કરવામાં આવે છે. અહીંયા એક સ્ટીલનું પાત્ર (બૉમ્બ)ને જલઉષ્મક (water bath)માં એવી રીતે મૂકવામાં આવે છે કે પર્યાવરણમાં કોઈ ઉષ્માનો વ્યય થતો નથી. દહનશીલ પદાર્થનું શુદ્ધ ડાયઑક્સિજન પૂરો પાડીને સ્ટીલ બૉમ્બમાં દહન કરવામાં આવે છે. પ્રક્રિયા દરમિયાન ઉદ્ભવેલી ઉષ્મા બૉમ્બની આજુબાજુના પાણીમાં હેરફેર પામે છે અને તેના તાપમાનનું નિયંત્રણ (monitoring) કરવામાં આવે છે. બૉમ્બ કેલરીમીટર સીલ (seal) કરેલું હોવાથી તેનું કદ બદલાતું નથી. તેથી ઉષ્માનો ફેરફાર અચળ



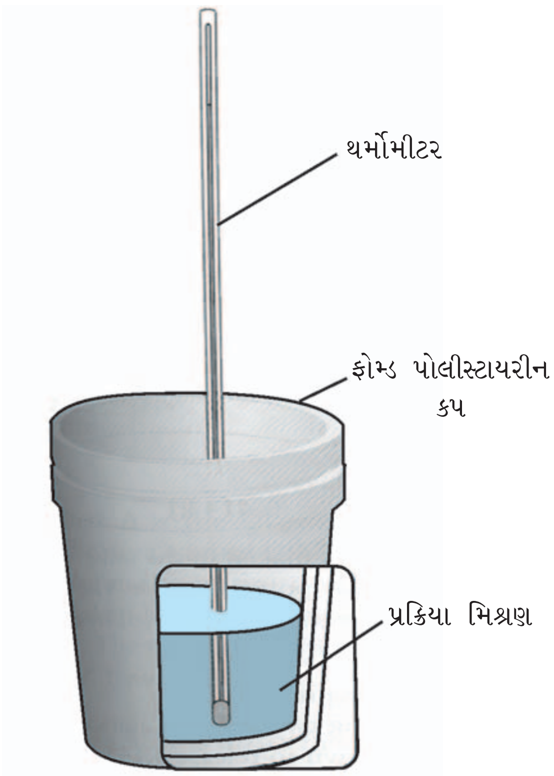
આકૃતિ 6.7 બૉમ્બ કેલરીમીટર

કદે સંકળાયેલો ફેરફાર જ હોય છે. આ પરિસ્થિતિમાં કાર્ય થતું નથી. કારણ કે પ્રક્રિયા બૉમ્બ કેલરીમીટરમાં અચળ કદે કરવામાં આવેલ છે. વાયુમય પ્રક્રિયાઓ માટે પણ કોઈ કાર્ય થતું નથી. કારણ કે $\Delta V = 0$ છે. પ્રક્રિયા પૂર્ણ થયા બાદ કેલરીમીટરના તાપમાનના ફેરફારના અવલોકનોને q_vના મૂલ્યમાં કેલરીમીટરના ઉષ્માધારિતા મૂલ્યનો ઉપયોગ કરી (સમીકરણ 6.11 વડે) માપી શકાય છે.

(b) ΔH માપન :

અચળ દબાણે ઉષ્મા ફેરફારના માપન (સામાન્ય રીતે વાતાવરણ દબાણે) આકૃતિ 6.8માં દર્શાવ્યા પ્રમાણેના કેલરીમીટરની મદદથી કરી શકાય છે. આપણે જાણીએ છીએ કે $\Delta H = q_p$ (અચળ p એ) અને તેટલા માટે અચળ દબાણે શોષાયેલી અથવા ઉદ્ભવેલી ઉષ્મા q_pને પ્રક્રિયાની ઉષ્મા અથવા પ્રક્રિયાની એન્થાલ્પી $\Delta_r H$ કહે છે.

ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં ઉષ્મા ઉદ્ભવે છે અને પ્રણાલી ઉષ્મા ગુમાવે છે અને પર્યાવરણને આપે છે. આથી q_p ઋણ થશે અને $\Delta_r H$ પણ ઋણ થશે. તે જ પ્રમાણે ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા માટે શોષાયેલી ઉષ્મા q_p ધન થશે અને $\Delta_r H$ પણ ધન થશે.



આકૃતિ 6.8 અચળ દબાણે (વાતાવરણ દબાણ) ઉષ્મા ફેરફાર માપવાનું કેલરીમીટર

કોયડો 6.6

1 g ગ્રેફાઇટને 298 K તાપમાને અને 1 વાતાવરણ દબાણે નીચેની પ્રક્રિયા પ્રમાણે બૉમ્બ કેલરીમીટરમાં વધુ પ્રમાણમાં ઑક્સિજનની હાજરીમાં બાળવામાં આવ્યો.

C (ગ્રેફાઇટ) $+ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

પ્રક્રિયા દરિમયાન તાપમાન 298 Kથી વધી 299 K થાય છે. બૉમ્બ કેલરીમીટરની ઉષ્માધારિતા જો 20.7 kJ/K હોય તો 298 K તાપમાન અને 1 atm દબાણે ઉપરની પ્રક્રિયાની એન્થાલ્પી કેટલી થશે ?

ઉકેલ :

ધારો કે q પ્રક્રિયા મિશ્રણમાંની ઉષ્માનો જથ્થો છે અને C_v કેલરીમીટરની ઉષ્માધારિતા છે, તો કેલરીમીટર વડે શોષાયેલી ઉષ્માનો જથ્થો થશે.

$$q = C_v \times \Delta T$$

પ્રક્રિયામાંની ઉષ્મા જથ્થાની માત્રા સરખી રહેશે, પરંતુ વિરુદ્ધ સંજ્ઞાવાળી થશે, કારણ કે પ્રણાલી એ (પ્રક્રિયા મિશ્રણ) ઉષ્મા ગુમાવેલ છે અને તેટલી જ ઉષ્મા કેલરીમીટર વડે મેળવાયેલ છે.

$$q = -C_v \times \Delta T = -20.7\ \text{kJ/K} \times (299 - 298)\text{K}$$
$$= -20.7\ \text{kJ}$$

અહીંયા ઋણ સંજ્ઞા સૂચવે છે કે પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક પ્રકારની છે. આથી 1 g ગ્રેફાઇટના દહન માટે થશે.

1 mol ગ્રેફાઇટના દહન માટે,

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

$= -2.48 \times 10^2$ kJ mol^{-1} (કારણ કે $\Delta n_g = 0$)

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

6.4 એન્થાલ્પી ફેરફાર, પ્રક્રિયાની $\Delta_r H$ – પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી (Enthalpy Change, $\Delta_r H$ of Reaction Enthalpy)

રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયકો નીપજમાં પરિવર્તન પામે છે અને તેને પ્રક્રિયકો → નીપજો તરીકે દર્શાવાય છે.

પ્રક્રિયા સાથે સંકળાયેલ એન્થાલ્પી ફેરફારને **પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી** કહે છે. રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર $\Delta_r H$ સંજ્ઞા વડે દર્શાવાય છે.

$\Delta_r H$ = (નીપજોની એન્થાલ્પીનો સરવાળો) – (પ્રક્રિયકોની એન્થાલ્પીનો સરવાળો)

$$= \sum_i a_i \, H_{\text{નીપજો}} - \sum_i b_i \, H_{\text{પ્રક્રિયકો}} \qquad (6.14)$$

(અહીંયા સંજ્ઞા Σ (સિગ્મા) સરવાળા માટે વપરાયેલ છે. a_i અને b_i અનુક્રમે નીપજો અને પ્રક્રિયકોના સંતુલિત રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક છે. ઉદાહરણ તરીકે નીચેની પ્રક્રિયા માટે

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

$$\Delta_r H = \sum_i a_i \, H_{\text{નીપજો}} - \sum_i b_i \, H_{\text{પ્રક્રિયકો}}$$

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

જ્યાં, H_m મોલર એન્થાલ્પી છે.

એન્થાલ્પી ફેરફાર એક અગત્યની રાશિ છે. ઔદ્યોગિક રાસાયણિક પ્રક્રિયાનું અચળ તાપમાન જાળવી રાખવાની જરૂર પડે ત્યારે આ રાશિનું જ્ઞાન જરૂરી બને છે. જેથી ગરમી આપવી કે ઠંડું પાડવું તેનું આયોજન કરી શકાય છે. તાપમાન પર આધારિત સંતુલન અચળાંક ગણવા માટે પણ તેની જરૂર પડે છે.

(a) પ્રક્રિયાની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી :

પ્રક્રિયાની એન્થાલ્પી પ્રક્રિયા કઈ પરિસ્થિતિમાં કરવામાં આવી છે તેના પર આધારિત છે. આથી આપણે કોઈ પ્રમાણિત પરિસ્થિતિ દર્શાવવી જોઈએ. **પ્રક્રિયાની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી જ્યારે પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા બધા જ પદાર્થો તેમની પ્રમાણિત અવસ્થામાં હોય ત્યારે મળતો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.**

પદાર્થની પ્રમાણિત અવસ્થા નિશ્ચિત તાપમાને અને 1 bar દબાણે તેનું શુદ્ધ સ્વરૂપ છે. ઉદાહરણ તરીકે પ્રવાહી ઈથેનોલની પ્રમાણિત અવસ્થા 298 K તાપમાને અને 1 bar દબાણે શુદ્ધ પ્રવાહી ઈથેનોલ છે. ઘન આયર્નની પ્રમાણિત અવસ્થા 500 K તાપમાને 1 bar દબાણે શુદ્ધ આયર્ન છે. સામાન્ય રીતે માહિતી 298 K તાપમાને લેવામાં આવે છે.

પ્રમાણિત અવસ્થાઓ સંજ્ઞા ΔHના મૂર્ધાંક (superscript) તરીકે ⊖ વડે દર્શાવાય છે. દા.ત., $\Delta H^{\ominus}$

(b) કલા રૂપાંતરણ (પરિવર્તન) દરમિયાન એન્થાલ્પી ફેરફાર (Enthalpy Changes During Phase Transformation)

કલા રૂપાંતરણ ઉષ્મા ફેરફારને સમાવિષ્ટ કરે છે. ઉદાહરણ તરીકે બરફને પીગળવા માટે ઉષ્મા જોઈએ છીએ. સામાન્ય રીતે આ ગલન અચળ દબાણે (વાતાવરણ દબાણે) અને કલા પરિવર્તન દરમિયાન તાપમાન અચળ (273 K) રહે છે.

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

અહીંયા $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ પ્રમાણિત અવસ્થામાં ગલન એન્થાલ્પી છે. જો પાણી ઠરે તો પ્રક્રમ ઉલટો થાય છે અને તે સમયે ઉષ્માનું સમાન પ્રમાણ પર્યાવરણને આપી દે છે.

એક મોલ ઘન પદાર્થને તેની પ્રમાણિત અવસ્થામાંથી ગલન થતાં તેની સાથે સંકળાયેલ એન્થાલ્પી ફેરફારને પ્રમાણિત ગલન એન્થાલ્પી અથવા ગલનની મોલર એન્થાલ્પી $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ કહેવામાં આવે છે.

ઘનનું ઓગળવું ઉષ્માશોષક છે તેથી ગલન એન્થાલ્પી ધન હોય છે. પાણીને બાષ્પીભવન માટે ઉષ્માની જરૂર પડે છે. તેના ઉત્કલનબિંદુના અચળ તાપમાને T_b અને અચળ દબાણે

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

$\Delta_{vap}H^{\ominus}$ બાષ્પનની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી છે.

એક મોલ પ્રવાહીને અચળ તાપમાને અને અચળ દબાણ હેઠળ (1 bar) બાષ્પાયન કરવા માટે જરૂરી ઉષ્માને પ્રમાણિત બાષ્પન એન્થાલ્પી અથવા મોલર બાષ્પન એન્થાલ્પી $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ કહેવામાં આવે છે.

ઉર્ધ્વપાતનમાં ઘન પદાર્થ સીધો જ બાષ્પ સ્વરૂપમાં ફેરવાય છે. ઘન CO_2 અથવા સૂકો બરફ 195 K તાપમાને ઉર્ધ્વપાતન પામે છે અને $\Delta_{sub}H^{\ominus} = 25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ છે. નેપ્થેલીન ધીમેથી ઉર્ધ્વપાતન પામે છે અને આને માટે $\Delta_{sub}H^{\ominus} = 73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ છે.

પ્રમાણિત ઉર્ધ્વપાતન એન્થાલ્પી $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ જ્યારે એક મોલ ઘન પદાર્થ અચળ તાપમાને અને પ્રમાણિત દબાણ હેઠળ (1 bar) ઉર્ધ્વપાતન થાય તે દરમિયાનનો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

એન્થાલ્પી ફેરફારની માત્રા પદાર્થમાંના આંતરઆણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયાઓની પ્રબળતા, જે કલા પરિવર્તન પામે છે તેના પર આધાર રાખે છે. ઉદાહરણ તરીકે પાણીની પ્રવાહી સ્થિતિમાં પ્રબળ હાઈડ્રોજન બંધ પાણીને પ્રવાહી અવસ્થામાં જકડીને રાખે છે. એસીટોન જેવા કાર્બનિક પ્રવાહી માટે દ્વિધ્રુવ-દ્વિધ્રુવ પારસ્પરિક ક્રિયાઓ સૂચક રીતે નબળી હોય છે. આથી

કોષ્ટક 6.1 ગલન અને બાષ્પનના પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફારો

પદાર્થ	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_2H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

(T_f અને T_b અનુક્રમે ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ છે.)

1 મોલ પાણીની બાષ્પ કરતાં 1 મોલ એસિટોનની બાષ્પ કરવા માટે ઓછી ઉષ્માની જરૂર પડે છે. કોષ્ટક 6.1માં કેટલાક પદાર્થોની પ્રમાણિત ગલન એન્થાલ્પી અને પ્રમાણિત બાષ્પન એન્થાલ્પી આપેલ છે.

કોયડો 6.7

એક તરવૈયો પુલમાંથી બહાર આવે છે ત્યારે તેનું શરીર પાણીની ફિલ્મ(film)થી ઢંકાયેલ છે જેનું વજન 18 g છે. 298 K તાપમાને આ પાણીનું બાષ્પીભવન કરવા માટે કેટલી ઉષ્મા જોઈશે ? 100 °C તાપમાને બાષ્પીભવનની આંતરિક ઊર્જા ગણો.

પાણી માટે $\Delta_{vap}H^\ominus$

373 K તાપમાને = 40.66 kJ mol^{-1}

ઉકેલ :

આપણે બાષ્પીકરણના પ્રક્રમને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકીએ.

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

18 ગ્રામ પાણી બરાબર મોલની સંખ્યા

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

$$= 1\text{ mol}$$

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

(વરાળ આદર્શ વાયુ તરીકે વર્તે છે તેમ ધારીએ.)

$$\Delta_{vap}H^\ominus - \Delta n_g RT = 40.66\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$- (1)(8.314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(373\text{ K})(10^{-3}\text{ kJ J}^{-1})$$

$$\Delta_{vap}H^\ominus = 40.66\text{ kJ mol}^{-1} - 3.10\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 37.56\text{ kJ mol}^{-1}$$

(c) પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી

એક મોલ પદાર્થની તેના તત્ત્વો જે તેમની સ્થાયી અવસ્થામાં છે (જેને સંદર્ભ અવસ્થા તરીકે ઓળખવામાં આવે છે) તેમાંથી રચાય છે ત્યારે થતો એન્થાલ્પી ફેરફાર પ્રમાણિત સર્જન મોલર એન્થાલ્પી કહેવાય છે. તેની સંજ્ઞા $\Delta_f H^\ominus$ છે, જ્યાં પાદાંક f દર્શાવે છે કે પદાર્થ તેની પ્રમાણિત અવસ્થામાં તેના તત્ત્વો જે પણ પ્રમાણિત અવસ્થામાં છે તેના જોડાવાથી સર્જન પામેલ છે. સંદર્ભ અવસ્થામાં તત્ત્વોના તેમની સૌથી વધુ સ્થાયી અવસ્થામાં 25 °C તાપમાન અને 1 bar દબાણે છે. ઉદાહરણ તરીકે ડાયહાઈડ્રોજન માટે સંદર્ભ અવસ્થા H_2 વાયુ છે અને ડાયઑક્સિજન, કાર્બન અને સલ્ફર માટે અનુક્રમે O_2 વાયુ, $C_{\text{ગ્રેફાઇટ}}$ અને $S_{\text{રહોમ્બિક}}$ છે. કેટલીક પ્રક્રિયાઓ તેમની પ્રમાણિત મોલર સર્જન એન્થાલ્પી સાથે નીચે આપેલ છે :

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

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

$$C(\text{ગ્રેફાઇટ}, s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g);$$

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

કોષ્ટક 6.2 કેટલાક પસંદ કરેલા પદાર્થોની 298 K તાપમાને પ્રમાણિત મોલર સર્જન એન્થાલ્પી ($\Delta_f H^\ominus$)

પદાર્થ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	પદાર્થ	$\Delta_f H^\ominus$ / (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 (હીરો)	+1.89	NaF(s)	–573.65
C (ગ્રેફાઇટ)	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	$SiO_2(s)$ (ક્વાટ્ર્ઝ)	–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) (લાલ)	–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		

$$2C(\text{ગ્રેફાઇટ}, s) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

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

એ સમજવું અગત્યનું છે કે પ્રમાણિત મોલર સર્જન એન્થાલ્પી $\Delta_f H^\ominus$ એક ખાસ બાબત છે જ્યાં એક મોલ પદાર્થ તેના ઘટક તત્ત્વોમાંથી બને છે જે ઉપરના સમીકરણમાં પાણી, મિથેન અને ઇથેનોલના 1 મોલ બન્યા છે. આની વિરુદ્ધમાં ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર,

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

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

કેલ્શિયમ કાર્બોનેટની સર્જન એન્થાલ્પી નથી. કેલ્શિયમ કાર્બોનેટ બીજા સંયોજનોમાંથી બનેલો છે અને તેના ઘટક તત્ત્વોમાંથી નહિ. વળી, નીચે આપેલી પ્રક્રિયા માટે તે પ્રમાણિત એન્થાલ્પી પણ નથી. HB*r* માટે $\Delta_f H^\ominus$ પ્રમાણિત સર્જન ઉષ્મા નથી.

HB*r*(g) માટે $\Delta_f H^\ominus$ સર્જન એન્થાલ્પી :

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

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

અહીંયા એક મોલને બદલે બે મોલ નીપજ તેના તત્ત્વોમાંથી બની છે એટલે કે,

$$\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$$

આથી સમાન ગુણાંક વડે ભાગવામાં આવે છે. આથી સમતોલિત સમીકરણને 2 વડે ભાગવામાં આવે છે. જેથી,

HBr(g)ની સર્જન એન્થાલ્પી આ પ્રમાણે લખી શકાય :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow HBr(g);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -36.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

કેટલાક સામાન્ય પદાર્થોની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી કોષ્ટક 6.2માં આપેલ છે.

પ્રણાલિકા પ્રમાણે કોઈ તત્ત્વની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી $\Delta_f H^\ominus$ સંદર્ભ અવસ્થામાં એટલે કે સૌથી સ્થાયી અવસ્થામાં શૂન્ય લેવામાં આવે છે.

ધારો કે તમે કેમિકલ એન્જિનિયર છો અને જાણવું છે કે કેલ્શિયમ કાર્બોનેટના કેલ્શિયમ ઑક્સાઇડ અને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં વિઘટન માટે કેટલી ઉષ્માની જરૂર પડશે ? બધા જ પદાર્થો પ્રમાણિત અવસ્થામાં છે.

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

આપણે અહીંયા પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પીનો ઉપયોગ કરીશું અને પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણીશું. નીચેના સામાન્ય સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને એન્થાલ્પી ફેરફારની ગણતરી કરી શકીએ.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i a_i \Delta_f H^\ominus(\text{નીપજ}) - \sum_i b_i \Delta_f H^\ominus(\text{પ્રક્રિયકો}) \quad (6.15)$$

જ્યાં, a અને b સમતોલિત સમીકરણમાં નીપજો અને પ્રક્રિયકોના અનુક્રમે તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંકો છે. ઉપરનું સમીકરણ આપણે કેલ્શિયમ કાર્બોનેટના વિઘટનને લાગુ પાડીએ. અહીંયા ગુણાંકો a અને b દરેક 1 છે.

આથી,

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

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

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

આમ, $CaCO_3(s)$ના વિઘટનની પ્રક્રિયા ઉષ્માશોષક છે અને તેથી તમારે ઇચ્છિત નીપજ મેળવવા માટે ગરમ કરવું પડશે.

(d) ઉષ્મારાસાયણિક સમીકરણો :

સમતોલિત રાસાયણિક સમીકરણ જેમાં તેના $\Delta_r H$ના મૂલ્યનો સમાવેશ થયેલો હોય છે તેને ઉષ્મારાસાયણિક સમીકરણ કહે છે. આપણે સમીકરણમાં પદાર્થની (અપરરૂપ અવસ્થા સહિત) ભૌતિક અવસ્થાનો પણ નિર્દેશ કરીએ છીએ. ઉદાહરણ તરીકે,

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

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

ઉપરનું સમીકરણ પ્રવાહી ઈથેનોલનું અચળ તાપમાન અને દબાણે દહન દર્શાવે છે. એન્થાલ્પી ફેરફારની ઋણ સંજ્ઞા ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા સૂચવે છે.

ઉષ્મારાસાયણિક સમીકરણો માટે નીચેની પ્રણાલિકાઓ (conventions) જાણવી જરૂરી હોય છે :

1. સમતોલિત ઉષ્મારાસાયણિક સમીકરણમાં ગુણાંકો પ્રક્રિયામાં સંકળાયેલા પ્રક્રિયકો અને નીપજોના મોલની (અણુઓ નહિ) સંખ્યા સૂચવે છે.
2. $\Delta_r H^\ominus$નું સંખ્યાત્મક મૂલ્ય સમીકરણથી નિર્દેશ કરેલા પદાર્થોના મોલની સંખ્યા સૂચવે છે. પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફાર $\Delta_r H^\ominus$ના એકમ kJ mol^{-1} હોય છે.

આ ખ્યાલને સમજવા માટે આપણે નીચેની પ્રક્રિયાની ઉષ્માની ગણતરી કરીએ :

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

કોષ્ટક (6.2)માંથી પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી($\Delta_f H^\ominus$)ના મૂલ્યો લેતાં, આપણે શોધી શકીશું કે,

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

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

વળી, $\Delta_f H^\ominus(Fe, s) = 0$ અને $\Delta_f H^\ominus(H_2, g) = 0$ પ્રણાલિકા પ્રમાણે.

હવે,

$$\Delta_r H^\ominus = 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= (-857.5 + 824.2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

એ નોંધો કે ગુણાંકો જેનો આ ગણતરીમાં ઉપયોગ કર્યો છે તે શુદ્ધ અંકો છે અને તે અનુરૂપ તત્ત્વોયગમિતિય ગુણાંક છે. $\Delta_r H^\ominus$નો એકમ kJ mol^{-1} છે. જેનો અર્થ છે કે પ્રક્રિયાના પ્રતિ મોલ.

આપણે એકવાર રાસાયણિક સમીકરણને અમુક ચોક્કસ પ્રકારે સમતોલિત કરીએ છીએ ત્યારે તે પ્રક્રિયાના મોલની વ્યાખ્યા આપે છે. જો આપણી પાસે સમતોલિત સમીકરણ બીજી કોઈ રીતે મેળવેલું હોય તો, ઉદાહરણ તરીકે,

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

પ્રક્રિયાનો આ જથ્થો પ્રક્રિયાના એક મોલનો હશે અને $\Delta_r H^\ominus$ થશે.

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

આ દર્શાવે છે કે એન્થાલ્પી માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે.

3. જ્યારે રાસાયણિક પ્રક્રિયાને પ્રતિગામી કરીએ ત્યારે $\Delta_r H^\ominus$નું મૂલ્ય પણ સંજ્ઞામાં ઉલટું બની જાય છે. ઉદાહરણ તરીકે,

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

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

(e) હેસ(Hess)નો ઉષ્મા સંકલનનો નિયમ :

આપણે જાણીએ છીએ કે એન્થાલ્પી અવસ્થા વિધેય છે તેથી કરીને એન્થાલ્પી પ્રારંભિક (પ્રક્રિયકો) અને અંતિમ (નીપજો) અવસ્થાના પથથી સ્વતંત્ર હોય છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો પ્રક્રિયાનો એન્થાલ્પી ફેરફાર પ્રક્રિયા એક તબક્કામાં કે શ્રેણીબદ્ધ તબક્કામાં થયેલ છે છતાં સરખો રહે છે. આને હેસના નિયમ તરીકે નીચે પ્રમાણે નિવેદિત કરી શકાય :

જો પ્રક્રિયા જુદા જુદા તબક્કામાં થતી હોય તો તેની પ્રમાણિત પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી પ્રક્રિયાના મધ્યવર્તી તબક્કાની જેમાં એકંદર પ્રક્રિયા સમાન તાપમાને વિભાજિત કરી શકાતી હોય, તેમાં તેમની એન્થાલ્પીનો સરવાળો પ્રમાણિત પ્રક્રિયાની એન્થાલ્પી હશે.

આપણે ઉદાહરણની મદદથી આ નિયમની અગત્ય સમજીએ.

નીચેની પ્રક્રિયાનો એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણો :

$$C(\text{ગ્રેફાઇટ}, s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g); \ \Delta H^\ominus = ?$$

$CO(g)$ મુખ્ય નીપજ છે છતાં કેટલોક CO_2 વાયુ પણ પ્રક્રિયામાં બને છે. તેથી આપણે આ પ્રક્રિયાનો એન્થાલ્પી ફેરફાર સીધો જ ગણી શકીએ નહિ. જો આપણે એવી કોઈ પ્રક્રિયાઓ શોધીએ જેમાં સંબંધિત સ્પીસિઝ સંકળાઈ જતી હોય તો ઉપરની પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણી શકીએ.

આપણે નીચેની પ્રક્રિયાઓ લઈએ :

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

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

આપણે ઉપરની બન્ને પ્રક્રિયાઓને એવી રીતે સંયોજીએ કે ઇચ્છિત પ્રક્રિયા મળે. એક મોલ $CO(g)$ને જમણી બાજુ મેળવવા માટે સમીકરણ (ii)ને પ્રતિવર્તી રીતે લખીએ. અહીંયા ઉષ્મા ઉદ્‌ભવવાને બદલે શોષાશે. આથી આપણે $\Delta_r H^\ominus$ના મૂલ્યની સંજ્ઞા બદલીશું.

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

સમીકરણ (i) અને (ii)નો સરવાળો કરતાં આપણને ઇચ્છિત સમીકરણ મળશે.

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

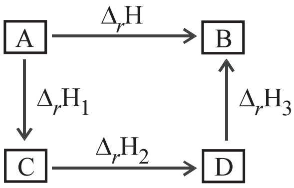
જેને માટે $\Delta_r H^\ominus = (-393.5 + 283.0)$

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

સામાન્ય રીતે જો એકંદર પ્રક્રિયા $A \rightarrow B$ની એન્થાલ્પી એક જ તબક્કામાં $\Delta_r H$ હોય અને $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$,... જુદી જુદી મધ્યવર્તી પ્રક્રિયાઓની એન્થાલ્પી હોય અને છેવટે નીપજ B આપતું હોય તો બીજા માર્ગે ગણતાં,

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

તેને નીચે પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય :



6.5 જુદા જુદા પ્રકારની પ્રક્રિયાઓ માટે એન્થાલ્પી (Enthalpies for Different Types of Reactions)

પ્રક્રિયાના પ્રકારને દર્શાવતી એન્થાલ્પીને નામ આપવાનું વધુ અનુકૂળ રહેશે.

(a) દહનની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી (સંજ્ઞા : $\Delta_c H^\ominus$)

દહન પ્રક્રિયાઓ સ્વભાવે ઉષ્માક્ષેપક હોય છે. આ ઉદ્યોગોમાં રોકેટના કાર્યોમાં અને અગત્યના જીવનના તબક્કાઓમાં ઉપયોગી છે. દહનની પ્રમાણિત એન્થાલ્પીની વ્યાખ્યા આપી શકીએ કે પદાર્થનો એક મોલ (અથવા એકમ જથ્થા દીઠ) દહન પામે છે અને બધા જ **પ્રક્રિયકો અને નીપજો** નિર્દિષ્ટ તાપમાને તેમની પ્રમાણિત અવસ્થામાં હોય ત્યારે થતો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

રાંધણ ગેસના સિલિન્ડરમાં મોટે ભાગે બ્યુટેન (C_4H_{10}) હોય છે. એક મોલ બ્યુટેનના સંપૂર્ણ દહન દરમિયાન 2658 kJ ઉષ્મા ઉત્પન્ન થાય છે. આને માટે આપણે ઉષ્મા રાસાયણિક પ્રક્રિયા આ પ્રમાણે લખી શકીએ :

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

$$\Delta_r H^\ominus = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

આ જ પ્રમાણે ગ્લુકોઝનું દહન 2802.0 kJ mol^{-1} ઉષ્મા આપે છે જેને માટે એકંદર પ્રક્રિયા છે.

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

$$\Delta_r H^\ominus = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

આપણું શરીર પણ ખોરાકમાંથી ઊર્જા પેદા કરે છે, જેમાં આ જ પ્રમાણેની દહન પ્રક્રિયાઓ હોય છે. જો કે અંતિમ નીપજો શ્રેણીબદ્ધ જટિલ જૈવરાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ જેમાં ઉત્સેચકો પણ સમાવિષ્ટ થાય છે તેના અંતે મળે છે.

કોયડો 6.8

એક મોલ બેન્ઝિનનું દહન 298 K તાપમાન અને 1 atm દબાણે થાય છે. દહન પછી $CO_2(g)$ અને $H_2O(l)$ નીપજે છે અને 3267.0 kJ ઉષ્મા મુક્ત થાય છે. બેન્ઝિનની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી ($\Delta_f H^\ominus$) ગણો. $CO_2(g)$ અને $H_2O(l)$ની સર્જન એન્થાલ્પી અનુક્રમે -393.5 kJ mol^{-1} અને -285.8 kJ mol^{-1} છે.

ઉકેલ :

બેન્ઝિનની સર્જન પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે લખી શકાય :

$$6C(\text{ગ્રેફાઇટ}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = ? \quad ...(i)$$

1 mol બેન્ઝિનની દહન એન્થાલ્પી

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$

$$\Delta_c H^\ominus = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ...(ii)$$

1 mol $CO_2(g)$ની સર્જન એન્થાલ્પી

$$C(\text{ગ્રેફાઇટ}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ...(iii)$$

1 mol H_2O (l)ની સર્જન એન્થાલ્પી

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

$$\Delta_f H^\ominus = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ...(iv)$$

સમીકરણ (iii)ને 6 વડે અને સમીકરણ (iv)ને 3 વડે ગુણતાં,

$$6C(\text{ગ્રેફાઇટ}) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3H_2O(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ઉપરના બન્ને સમીકરણોનો સરવાળો કરતાં,

$$6C(\text{ગ્રેફાઇટ}) + 3H_2(g) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow$$

$$6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$

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

સમીકરણ (ii)ને ઉલટાવતાં,

$$6CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g);$$

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

સમીકરણ (v) અને (vi)નો સરવાળો કરતાં,

$$6C(\text{ગ્રેફાઇટ}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

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

(b) પરમાણ્વીયકરણની એન્થાલ્પી (સંજ્ઞા : $\Delta_a H^\ominus$)

ડાયહાઇડ્રોજનના પરમાણ્વીયકરણમાં નીચેનું ઉદાહરણ લઈએ :

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

તમે જોઈ શકો છો કે ડાયહાઇડ્રોજનના H બંધ તૂટે છે અને બે H પરમાણુઓ મળે છે. આ પ્રક્રિયા દરમિયાનનો એન્થાલ્પી ફેરફાર પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી $\Delta_a H^\ominus$ તરીકે ઓળખાય છે. તે એક મોલ બંધને સંપૂર્ણપણે તેના પરમાણુઓને વાયુમય કલામાં તોડવા માટેનો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

ડાયહાઇડ્રોજન (ઉપર દર્શાવેલા જેવા) દ્વિઅણુની બાબતમાં પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી પણ કહેવાય છે. પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીના અન્ય ઉદાહરણ છે.

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

એ નોંધો કે નીપજોમાં માત્ર C અને H પરમાણુઓ વાયુમય કલામાં છે. હવે આપણે નીચેની પ્રક્રિયા જોઈએ.

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

આ કિસ્સામાં પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી ઉર્ધ્વપાતન એન્થાલ્પી જેટલી જ હોય છે.

(c) બંધ એન્થાલ્પી (સંજ્ઞા : $\Delta_{bond} H^\ominus$)

રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ રાસાયણિક બંધની રચના અને બંધ તોડવાને સાંકળે છે. બંધ તોડવા માટે ઊર્જાની જરૂર પડે છે અને બંધ બને છે ત્યારે ઊર્જા મુક્ત થાય છે. પ્રક્રિયાની ઉષ્માને રાસાયણિક બંધના બનવા અને તૂટવા સાથે સાંકળીને ગણી શકીએ. રાસાયણિક બંધ સાથે સંકળાયેલ એન્થાલ્પી ફેરફારના સંદર્ભમાં બે પર્યાયો ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં ઉપયોગમાં લેવાય છે.

(i) બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી

(ii) સરેરાશ બંધ એન્થાલ્પી

આપણે આ પર્યાયોને દ્વિપરમાણ્વીય અને બહુપરમાણ્વીય અણુઓના સંદર્ભમાં ચર્ચીએ.

દ્વિપરમાણ્વીય અણુઓ : નીચેની પ્રક્રિયા લઈએ જેમાં એક મોલ ડાયહાઇડ્રોજન વાયુ(H_2)ના બંધોને તોડવામાં આવ્યા છે.

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

આ પ્રક્રિયામાં સંકળાયેલ એન્થાલ્પી ફેરફાર H-H બંધની બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી છે. બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી એક મોલ વાયુમય સહસંયોજક સંયોજનના એક મોલ સહસંયોજક બંધને તોડીને નીપજોને વાયુમય કલામાં મેળવવા માટે તોડવા દરમિયાનનો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

એ નોંધો કે ડાયહાઇડ્રોજનના પરમાણ્વીયકરણની એન્થાલ્પી ફેરફાર જેટલી જ છે. આ બધા જ દ્વિપરમાણ્વીય અણુઓ માટે સાચું છે.

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

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

બહુઆણ્વીય અણુની બાબતમાં બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી એક જ અણુમાં જુદા જુદા બંધ માટે જુદી જુદી હોય છે.

બહુપરમાણ્વીય અણુઓ : હવે આપણે CH_4 જેવા બહુપરમાણ્વીય અણુને લઈએ. તેની પરમાણ્વીય પ્રક્રિયા માટે એકંદર ઉષ્મા રાસાયણિક સમીકરણ નીચે પ્રમાણે આપી શકાય :

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

મિથેનમાં બધા જ ચાર C-H બંધ બંધલંબાઈમાં અને ઊર્જામાં એકસરખા છે. જોકે, દરેક વ્યક્તિગત C-H બંધને નીચેના તબક્કા પ્રમાણે તોડતાં જરૂરી ઊર્જા અલગ પડે છે.

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

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

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

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

આથી,

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

આવા કિસ્સામાં **C-H બંધની સરેરાશ બંધ એન્થાલ્પી**નો ઉપયોગ કરીએ છીએ.

ઉદાહરણ તરીકે CH_4માં $\Delta_{C\text{-}H}H^{\ominus}$ને આ પ્રમાણે ગણી શકાય.

$$\Delta_{C\text{-}H}H^{\ominus} = \frac{1}{4}(\Delta_a H^{\ominus}) = \frac{1}{4}(1665 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

આપણે જાણીએ છીએ કે મિથેનમાં C-H બંધ એન્થાલ્પી 416 $kJ\ mol^{-1}$ છે. એ પણ જણાયું છે કે સરેરાશ C-H બંધ એન્થાલ્પી એક સંયોજનમાંથી બીજા સંયોજનમાં જતાં થોડીક (પરંતુ વધુ પ્રમાણમાં નહિ) બદલાય છે.* જેમકે, CH_3CH_2Cl, CH_3NO_2 વગેરેમાં હેસના નિયમનો ઉપયોગ કરીને બંધ એન્થાલ્પી ગણી શકાય. કેટલાક એકલબંધ અને કેટલાક બહુ બંધની બંધ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો કોષ્ટક 6.3માં આપેલ છે. પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી ઘણી ઉપયોગી રાશિ છે કારણ કે તે જૂના બંધનું તૂટવું અને નવા બંધનું રચાવું-માંથી ઉદ્ભવે છે. જો આપણે જુદી જુદી બંધ એન્થાલ્પી જાણતા હોઈએ તો વાયુ કલામાંથી પ્રક્રિયાની એન્થાલ્પીનું પ્રાક્કથન કરી શકીએ. પ્રક્રિયાની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી $\Delta_r H^{\ominus}$ વાયુકલામાંની પ્રક્રિયામાંના પ્રક્રિયકો અને નીપજોની બંધ એન્થાલ્પી સાથે સંબંધિત છે. જેમકે,

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma \text{ બંધ એન્થાલ્પી}_{\text{પ્રક્રિયકો}} - \Sigma \text{ બંધ એન્થાલ્પી}_{\text{નીપજો}} \quad (6.17)^{**}$$

આ સંબંધ ખાસ કરીને વધારે ઉપયોગી છે, જ્યારે જરૂરી $\Delta_f H^{\ominus}$ના મૂલ્યો પ્રાપ્ય હોય નહિ. પ્રક્રિયાનો ચોખ્ખો (net) એન્થાલ્પી ફેરફાર એ ઊર્જાનો જથ્થો છે જે પ્રક્રિયકોના બંધોને તોડવા માટે જરૂરી ઊર્જામાંથી નીપજોના બંધોને તોડવા માટે જરૂરી ઊર્જામાંથી બાદ કરતાં મળતી ઊર્જા જેટલો છે. યાદ રાખો કે આ સંબંધ આશરા પડતો (approximate) છે અને જ્યારે બધા જ પદાર્થો (પ્રક્રિયકો અને નીપજો વાયુમય અવસ્થામાં હોય ત્યારે જ) માટે વાજબી ઠરે છે.

(d) દ્રાવણની એન્થાલ્પી (સંજ્ઞા : $\Delta_{sol}H^{\ominus}$)

પદાર્થના દ્રાવણની એન્થાલ્પી એ એન્થાલ્પી ફેરફાર છે, જ્યારે એક મોલ પદાર્થને નિશ્ચિત જથ્થાના દ્રાવકમાં ઓગાળવામાં

કોષ્ટક 6.3(a) કેટલીક સરેરાશ એકલબંધ એન્થાલ્પી $kJ\ mol^{-1}$ માં 298 K તાપમાને

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

કોષ્ટક 6.3(b) કેટલીક સરેરાશ બહુ બંધ એન્થાલ્પી $kJ\ mol^{-1}$ માં 298 K તાપમાને

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		

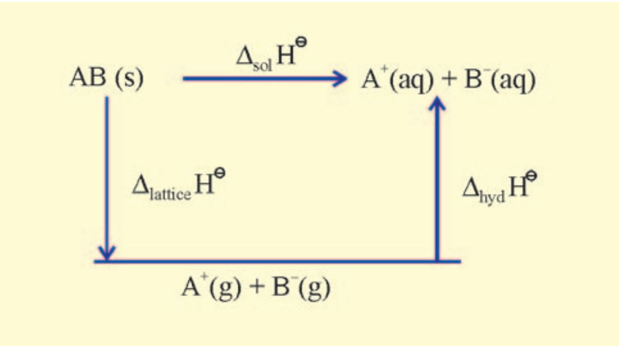
* નોંધો કે બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી અને સરેરાશ બંધ એન્થાલ્પી માટે વપરાયેલ સંજ્ઞા સરખી જ છે.

** જો આપણે બંધ સર્જન એન્થાલ્પી ($\Delta_f H^{\ominus}_{bond}$)નો ઉપયોગ કરીએ જે વાયુમય પરમાણુથી બનેલા ખાસ પ્રકારના એક મોલ બંધની છે તો,

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma \Delta_f H^{\ominus}_{\text{નીપજોના બંધ}} - \Sigma \Delta_f H^{\ominus}_{\text{પ્રક્રિયકોના બંધ}}$$

આવે છે ત્યારે અનંત મંદને દ્રાવણની એન્થાલ્પી એ એન્થાલ્પી ફેરફાર છે જે પદાર્થને દ્રાવકના અનંત જથ્થામાં ઓગાળવામાં આવે છે અને જ્યારે આયનો (અથવા દ્રાવ્ય અણુઓ) વચ્ચે પારસ્પરિક ક્રિયાઓ નગણ્ય હોય ત્યારે મળેલો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

જ્યારે આયનીય સંયોજન દ્રાવકમાં ઓગળે છે ત્યારે આયનો તેમના સ્ફટિક લેટિસમાંના ક્રમબદ્ધ સ્થાન છોડે છે. હવે તેઓ દ્રાવણમાં વધુ મુક્ત હોય છે. પણ આ આયનોનું દ્રાવક યોજન (solvation) (જો પાણી દ્રાવક હોય તો જલીયકરણ (hydration)) તે જ સમયે સાથે થાય છે. આ આયનીય સંયોજન AB(s) માટે નીચેની આકૃતિમાં દર્શાવેલ છે :



AB(s)ની પાણીમાં દ્રાવણ એન્થાલ્પી $\Delta_{sol}H^\ominus$. લેટિસ એન્થાલ્પી $\Delta_{lattice}H^\ominus$ અને આયનની જલીય $\Delta_{hyd}H^\ominus$ની પસંદ કરેલા મૂલ્યો પરથી ગણી શકાય છે. જેમકે,

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

મોટા ભાગના આયનીય સંયોજનો માટે $\Delta_{sol}H^\ominus$ ધન હોય છે અને વિયોજન પ્રક્રિયા ઉષ્માશોષક હોય છે. આથી ઘણા બધા ક્ષારોની પાણીમાં દ્રાવ્યતા તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે. જો લેટિસ એન્થાલ્પી ઘણી વધારે હોય તો સંયોજન ઓગળશે જ નહિ. શા માટે ફ્લોરાઈડ સંયોજનો તેમના અનુરૂપ ક્લોરાઈડ સંયોજનો કરતાં ઓછા દ્રાવ્ય હોય છે ? એન્થાલ્પી ફેરફારોની માત્રાનો અંદાજ બંધ ઊર્જા (એન્થાલ્પી) અને લેટિસ ઊર્જા(એન્થાલ્પી)ના કોષ્ટકોનો ઉપયોગ કરીને કરી શકાય.

લેટિસ એન્થાલ્પી :

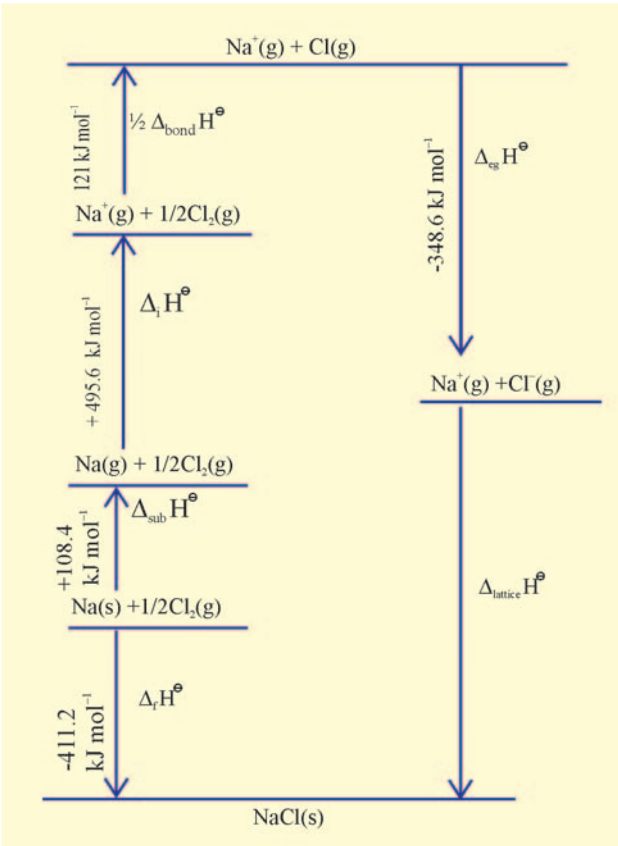
આયનીય સંયોજનની લેટિસ એન્થાલ્પી જ્યારે કોઈ આયનીય સંયોજનનો એક મોલ તેના આયનોમાં વાયુમય અવસ્થામાં વિયોજન પામે ત્યારે થતો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે.

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

પ્રયોગ દ્વારા લેટિસ એન્થાલ્પી સીધી રીતે નક્કી કરી શકવી અશક્ય છે. આપણે એક આડકતરી પદ્ધતિનો ઉપયોગ કરીને શોધી શકીએ. આમાં આપણે એક એન્થાલ્પી આકૃતિ રચીએ છીએ. જેને **બોર્ન-હેબર ચક્ર** (આકૃતિ 6.9) કહે છે.

આપણે હવે $Na^+Cl^-(s)$ની લેટિસ એન્થાલ્પી નીચેના તબક્કાઓ પરથી ગણીશું :

1. $Na(s) \rightarrow Na(g)$; સોડિયમ ધાતુનું ઉર્ધ્વીકરણ
   $\Delta_{sub}H^\ominus = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^{-1}(g)$; સોડિયમ પરમાણુનું આયનીકરણ, આયનીકરણ એન્થાલ્પી
   $\Delta_iH^\ominus = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$; ક્લોરિનની વિયોજન પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી બંધ વિયોજન એન્થાલ્પીની અડધી હોય છે.
   $\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^\ominus = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$



આકૃતિ 6.9 NaClની લેટિસ એન્થાલ્પી માટેની એન્થાલ્પી આકૃતિ

4. $Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$; ક્લોરિન પરમાણુ દ્વારા ઈલેક્ટ્રૉનની પ્રાપ્તિ,
ઈલેક્ટ્રૉનની પ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી
$\Delta_{eg}H^\ominus = -348.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
તમે આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને ઈલેક્ટ્રૉન પ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી વિશે એકમ 3માં શીખી ગયા છો. ખરેખર તો આ પર્યાયો ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાંથી લેવામાં આવેલા છે. અગાઉ આયનીકરણ ઊર્જા અને ઈલેક્ટ્રૉન બંધુતા ઉપરના પર્યાયોને બદલે ઉપયોગમાં લેવામાં આવતા હતા. (આના વાજબીપણા (justification) માટે નીચેનું બૉક્સ જુઓ.)

આયનીકરણ ઊર્જા અને ઈલેક્ટ્રૉન બંધુતા :
આયનીકરણ ઊર્જા અને ઈલેક્ટ્રૉન બંધુતા નિરપેક્ષ શૂન્યએ વ્યાખ્યાયિત કરવામાં આવેલ છે. અન્ય કોઈ તાપમાને પ્રક્રિયકો અને નીપજોની ઉષ્મા ધારિતાને ગણતરીમાં લેવામાં આવતા હતા. નીચેની પ્રક્રિયાઓ માટે એન્થાલ્પી નીચે પ્રમાણે થશે :
$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ (આયનીકરણ માટે)
$M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$ (ઈલેક્ટ્રૉન પ્રાપ્તિ માટે)
તાપમાન T એ નીચે પ્રમાણે થશે :
$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(O) + \int_0^T \Delta_r C_p^\ominus dT$$
ઉપરની પ્રક્રિયાનાં દરેક સ્પીસિઝના C_pનું મૂલ્ય $\frac{5}{2}R$ થશે (અને $C_v = \frac{3}{2}R$).
આથી, $\Delta_r C_p^\ominus = +\frac{5}{2}R$ (આયનીકરણ માટે)
$\Delta_r C_p^\ominus = -\frac{5}{2}R$ (ઈલેક્ટ્રૉન પ્રાપ્તિ માટે)
આથી,
$\Delta_r H^\ominus$ (આયનીકરણ એન્થાલ્પી)
$= E_0$ (આયનીકરણ ઊર્જા) $+ \frac{5}{2}RT$
$\Delta_r H^\ominus$ (ઈલેક્ટ્રૉન પ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી)
$= -A$ (ઈલેક્ટ્રૉન બંધુતા) $- \frac{5}{2}RT$

5. $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+Cl^-(s)$
તબક્કાઓનો ક્રમ આકૃતિ 6.9માં દર્શાવેલ છે અને તે બોર્ન-હેબર ચક્ર તરીકે ઓળખાય છે. આ ચક્રની અગત્ય એ છે કે ચક્રને (cycle) ફરતે એન્થાલ્પી ફેરફારનો સરવાળો શૂન્ય થાય છે.
હેસનો નિયમ લાગુ પાડીએ, તો મળશે કે
$\Delta_{lattice}H^\ominus = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$
$\Delta_{lattice}H^\ominus = +788 \text{ kJ}$
$NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$ માટે

આંતરિક ઊર્જા 2RT કરતાં ઓછી હોય છે. (કારણ કે $\Delta n_g = 2$) અને તેના બરાબર $+783 \text{ kJ mol}^{-1}$ છે.

આપણે હવે લેટિસ એન્થાલ્પીનો ઉપયોગ દ્રાવણની એન્થાલ્પી નીચેની રજૂઆતથી ગણીશું :
$$\Delta_{sol}H^\ominus = \Delta_{lattice}H^\ominus + \Delta_{hyd}H^\ominus$$
એક મોલ NaCl(s) માટે
લેટિસ એન્થાલ્પી $+783 \text{ kJ mol}^{-1}$ અને
$\Delta_{hyd}H^\ominus = -784 \text{ kJ mol}^{-1}$ (માહિતીમાંથી મેળવીને)
$$\Delta_{sol}H^\ominus = +788 \text{ kJ mol}^{-1} - 784 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$= +4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NaCl(s)નું વિલયન (dissolution) ઘણી ઓછી ઉષ્મા ફેરફાર સાથે સંકળાયેલ છે.

(e) મંદન એન્થાલ્પી

એ જાણીતું છે કે દ્રાવણની ઍન્થાલ્પી એટલે અચળ તાપમાને અને દબાણે દ્રાવકના નિશ્ચિત જથ્થામાં દ્રાવ્યનો નિશ્ચિત જથ્થો ઓગાળવામાં આવે છે, તેની સાથે સંકળાયેલો ઍન્થાલ્પી ફેરફાર છે. આ દલીલ થોડાક ફેરફાર સાથે કોઈ પણ દ્રાવકને લાગુ પાડી શકાય. 1 mol હાઇડ્રોજન ક્લોરાઇડ વાયુને 10 mol પાણીમાં ઓગાળવામાં થતો ઍન્થાલ્પી ફેરફાર નીચેના સમીકરણથી રજૂ કરી શકાય. અનુકૂળતા માટે આપણે પાણીને aq. વડે દર્શાવીશું :

$HCl(g) + 10 \text{ aq.} \rightarrow HCl.10 \text{ aq.}$
$\Delta H = -69.01 \text{ kJ / mol}$

આપણે નીચે પ્રમાણેના ઍન્થાલ્પી ફેરફારના પગથિયાં ધ્યાનમાં લઈએ :

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

(S-2) $HCl(g) + 40 \text{ aq.} \rightarrow HCl.40 \text{ aq.}$
$\Delta H = -72.79 \text{ kJ / mol}$

(S-3) $HCl(g) + \infty \text{ aq.} \rightarrow HCl. \infty \text{ aq.}$
$\Delta H = -74.85 \text{ kJ / mol}$

ΔHના મૂલ્યો દ્રાવણની એન્થાલ્પીનો સામાન્ય રીતે દ્રાવકના જથ્થા પર આધાર દર્શાવે છે. જેમ જેમ વધારે દ્રાવક ઉમેરવામાં આવે છે તેમ તેમ દ્રાવણની ઍન્થાલ્પી કોઈ સીમિત મૂલ્યે પહોંચે છે. એટલે કે દ્રાવણના અનંત મંદને દ્રાવણની ઍન્થાલ્પી ફેરફારનું મૂલ્ય હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ માટે સમીકરણ (S-3)માં આપેલ છે.

જો આપણે પ્રથમ સમીકરણ (S-1)ને બીજા સમીકરણ (S-2)માંથી બાદ કરીએ તો આપણને મળશે :

HCl.25 aq. + 15 aq. → HCl.40 aq.

$\Delta H = [-72.79 - (-72.03)]$ kJ / mol

$= - 0.76$ kJ / mol

ΔHનું મૂલ્ય (–0.76kJ/mol) મંદન ઉષ્મા છે. તે જ્યારે વધારાનું દ્રાવક ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે પર્યાવરણમાંથી ખેંચી લેતી ઉષ્મા છે. દ્રાવણની મંદન ઍન્થાલ્પી દ્રાવણની મૂળ સાંદ્રતા અને ઉમેરેલા દ્રાવકના જથ્થા પર આધારિત છે.

6.6 સ્વયંસ્ફૂરણા (સ્વયંભૂયિતા) (Spontaneity)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ આપણને ઉષ્માનું શોષણ અને પ્રણાલી પર અથવા પ્રણાલી વડે થયેલા કાર્ય વચ્ચેના સંબંધ વિશે કહે છે. તે ઉષ્માના વહનની દિશા પર કોઈ નિયંત્રણ મૂકતો નથી, પરંતુ ઉષ્માનો પ્રવાહ એકદિશીય જ હોય છે એટલે કે ઊંચા તાપમાનથી નીચા તાપમાન તરફ. ખરેખર તો બધા જ કુદરતી રીતે (સહજ) થતા પ્રક્રમો ભલે તે રાસાયણિક હોય કે ભૌતિક પણ તે સ્વયંસ્ફુરિત (સ્વયંભૂ) રીતે એક જ દિશામાં જવાનું વલણ દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, પ્રાપ્ય કદમાં વાયુનું ભરાઈ જવું (ફેલાઈ જવું), ડાયઑક્સિજનની હાજરીમાં કાર્બનનું બળવું અને કાર્બન ડાયૉક્સાઈડ આપવો.

પરંતુ ઉષ્મા ઠંડા પદાર્થ તરફથી ગરમ પદાર્થ તરફ પોતાની મેળે વહેશે નહિ, પાત્રમાંનો વાયુ સ્વયંસ્ફુરિત રીતે સંકોચાઈને પાત્રના એક ખૂણામાં નહિ ગોઠવાય. કાર્બન ડાયૉક્સાઈડ સ્વયંસ્ફુરિત રીતે કાર્બન અને ડાયઑક્સિજનમાં નહિ ફેરવાય. આ અને આવા ઘણા બધા સ્વયંસ્ફુરિત રીતે થતાં ફેરફારો એકદિશીય જ હોય છે. આપણે પૂછી શકીએ કે સ્વયંસ્ફુરિત રીતે થતાં ફેરફારોનું પ્રેરક બળ (driving force) શું હશે ? સ્વયંસ્ફુરિત ફેરફારની દિશા કોણ નક્કી કરે છે ? આ વિભાગમાં આપણે આ પ્રક્રમ થશે કે નહિ થાય તે માટે કેટલાક અભિલક્ષણ (criterion) પ્રસ્થાપિત કરીશું.

આપણે પ્રથમ તો સમજીએ કે આપણે સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા અથવા ફેરફાર એટલે શું સમજીએ છીએ ? તમે તમારા સામાન્ય અવલોકન પરથી વિચારી શકો કે સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા એટલે એવી પ્રક્રિયા જ્યારે પ્રક્રિયકોનું મિશ્રણ કરવામાં આવે છે ત્યારે જ પ્રક્રિયા પરિણમે છે. હાઇડ્રોજન અને ઑક્સિજનના સંયોગીકરણનો કિસ્સો લો. આ વાયુઓને ઓરડાના તાપમાને મિશ્ર કરવામાં આવે અને વર્ષો સુધી મૂકી રાખીએ તો આપણને કોઈ અવલોકનીય ફેરફાર નહિ જણાય. બન્ને વચ્ચે પ્રક્રિયા થઈ શકે તેમ છે પણ તે અત્યંત ધીમી પ્રક્રિયા છે. તેમ છતાં તેને સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા કહે છે. આથી સ્વયંસ્ફુરિતાનો અર્થ થાય છે કે બાહ્યકારક(agency)ની મદદ વગર આગળ વધવાની તાકાત હોય. જો કે તે આપણને પ્રક્રિયા અથવા પ્રક્રમના દર વિશે કાંઈ કહેતો નથી. સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયાની બીજી બાબત એ છે કે તે પ્રક્રિયા પ્રતિવર્તી દિશામાં પોતાની મેળે (આપમેળે) થઈ શકતી નથી. આનો આપણે નીચે પ્રમાણે ઉપસંહાર કરીએ.

સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રમ એક અપ્રતિવર્તી પ્રક્રમ છે અને તેને કોઈ બાહ્યકારક (external agency) સિવાય પ્રતિવર્તી કરી શકતા નથી.

(a) ઍન્થાલ્પીમાં ઘટાડો પ્રક્રિયાની સ્વયંસ્ફુરણા માટેનું અભિલક્ષણ છે ?

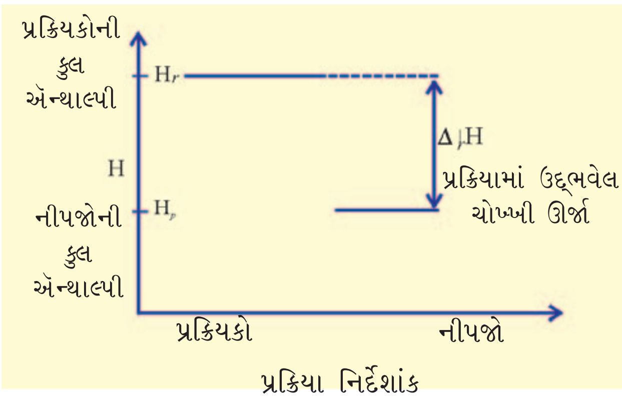
જો આપણે કેટલીક ઘટનાઓ જેવી કે ટેકરી પરથી પાણીનું નીચે વહી જવું, પથ્થરનું ઉપરથી જમીન પર પડવું. આપણે જોઈએ છે કે તેની ફેરફારની દિશામાં સ્થિતિજ ઊર્જાનો ઘટાડો હોય છે. સરખામણી કરીએ તો આપણે કહેવા પ્રેરાઈએ કે જો તેમાં ઊર્જાનો ઘટાડો થયો હશે તો રાસાયણિક પ્રક્રિયા આપેલ દિશામાં સ્વંયસ્ફુરિત થશે. આવું ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં બને છે.

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

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

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

પ્રક્રિયક તરફથી નીપજ તરફ જતાં ઍન્થાલ્પીમાં થતો ઘટાડો કોઈ પણ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા માટે ઍન્થાલ્પી આકૃતિ દ્વારા આકૃતિ 6.10(a)માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે દર્શાવી શકીએ.



આકૃતિ 6.10(a) ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા માટે ઍન્થાલ્પી આકૃતિ

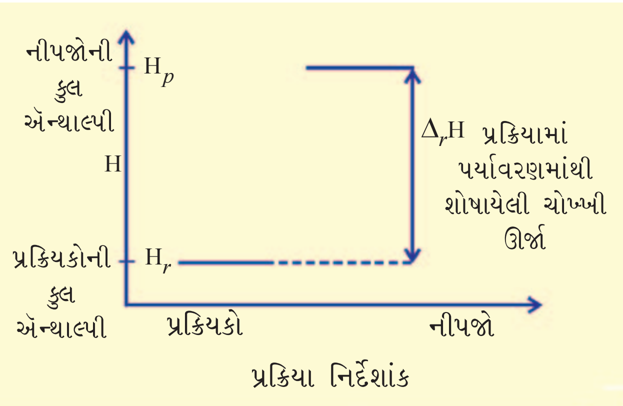
આમ, એ અભિધારણા કે ઊર્જામાં ઘટાડો રાસાયણિક પ્રક્રિયાનું પ્રેરક (driving) બળ છે અને તેને પુરાવાના પાયારૂપ ગણી શકીએ.

હવે આપણે નીચેની પ્રક્રિયાઓ તપાસીએ :

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

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

આ પ્રક્રિયાઓ ઉષ્માશોષક છે છતાં પણ સ્વયંસ્ફુરિત છે. એન્થાલ્પીમાંનો વધારો એન્થાલ્પી આકૃતિ દ્વારા નીચે પ્રમાણે આકૃતિ 6.10(b)માં દર્શાવી શકાય :



આકૃતિ 6.10(b) ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી આકૃતિ

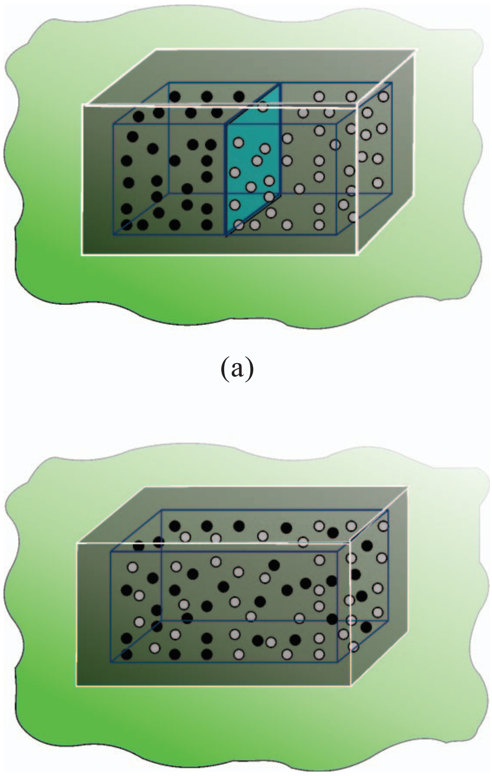
આથી એ સ્પષ્ટ થાય છે કે સ્વયંસ્ફુરણા માટે ફાળો આપતું પરિબળ એન્થાલ્પીમાં ઘટાડો છે, પરંતુ તે બધા જ કિસ્સાઓમાં સાચું નથી હોતું.

(b) એન્ટ્રોપી અને સ્વયંસ્ફુરણા :

તો પછી, આપેલ દિશામાં સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા (પ્રક્રમ) માટે કયું પ્રેરકબળ છે ? આપણે એક એવો કિસ્સો લઈએ જેમાં $\Delta H = 0$ હોય એટલે કે એન્થાલ્પીમાં ફેરફાર થાય નહિ છતાં પણ પ્રક્રમ સ્વયંસ્ફુરિત હોય.

આપણે એક પાત્ર જેને આકૃતિ 6.11માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે પર્યાવરણથી અલગ કરી દીધેલ છે અને તેમાં બે વાયુઓનું એકબીજા વચ્ચેના પ્રસરણને ધ્યાનમાં લઈએ.

બે વાયુઓ વાયુ A અને વાયુ B કાળા અને સફેદ ટપકાં તરીકે અનુક્રમે છે અને તેમને ખસી શકે તેવા વિભાજન (partition) વડે અલગ કરેલાં છે (આકૃતિ 6.11(a)). જ્યારે વિભાજનને ખેંચી લેવામાં આવે છે ત્યારે (આકૃતિ 6.11(b)) વાયુઓ એકબીજામાં પ્રસરણ થવાનું શરૂ કરે છે અને અમુક સમય પછી પ્રસરણ પૂર્ણ થાય છે.



(a)

(b)

આકૃતિ 6.11 બે વાયુઓનું પ્રસરણ

આપણે પ્રક્રમને તપાસીએ. વિભાજન પહેલાં આપણે જો ડાબી બાજુના પાત્રમાંથી વાયુના અણુઓ લેવાનો પ્રયત્ન કર્યો હોત તો આપણે ચોક્કસ હોત કે તે અણુઓ વાયુ Aના છે અને તે જ પ્રમાણે વિભાજનની જમણી બાજુથી વાયુના અણુઓ લેવાનો પ્રયત્ન કર્યો હોત તો આપણે ચોક્કસ હોત કે તે અણુઓ વાયુ Bના છે, પરંતુ વિભાજન ખસેડી લીધા પછી પાત્રમાંથી અણુઓ લેવા પ્રયત્ન કરીએ તો આપણે ચોક્કસ રીતે કહી ન શકીએ, કે અણુઓ વાયુ Aના હશે કે વાયુ Bના હશે. આપણે એમ કહી શકીએ કે પ્રણાલીનું પ્રાક્કથન કરવું અઘરું થયું અથવા તે વધુ અસ્તવ્યસ્ત થયેલ છે.

હવે આપણે બીજી અભિધારણાને સૂત્રિત કરીએ. કોઈ પણ અલગ કરેલી પ્રણાલીમાં હંમેશાં પ્રણાલી માટે વધુ ક્રમવિહિન અથવા અસ્તવ્યસ્ત બનવા તરફનું વલણ હોય છે અને આને આપણે સ્વયંસ્ફુરણાનું અભિલક્ષણ કહી શકીએ.

આ તબક્કે આપણે બીજો ઉષ્માગતિકીય વિધેય **એન્ટ્રોપી** જેને S વડે દર્શાવાય છે તેને દાખલ કરી શકીએ. ઉપર જણાવેલ અસ્તવ્યસ્તતા એન્ટ્રોપીની અભિવ્યક્તિ છે. આના માનસિક

ચિત્રની રચના માટે આપણે એમ વિચારી શકીએ કે એન્ટ્રોપી પ્રણાલીમાં ક્રમવિહીનતા અથવા અસ્તવ્યસ્તતાનું માપ છે. અલગ કરેલી પ્રણાલીમાં જેટલી વધારે અસ્તવ્યસ્તતા તેટલી વધારે એન્ટ્રોપી. જ્યાં સુધી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓને સંબંધ છે ત્યાં સુધી આ એન્ટ્રોપી ફેરફાર પ્રક્રિયકોમાંના પરમાણુઓ અથવા આયનોની એક ભાતમાંથી (pattern) નીપજોના પરમાણુઓમાં ફેરગોઠવણી તરીકે ગણી શકીએ. જો નીપજોની રચના પ્રક્રિયકોની રચના કરતાં વધારે અસ્તવ્યસ્ત હશે તો પરિણામે એન્ટ્રોપીમાં વધારો થશે. રાસાયણિક પ્રક્રિયા સાથે સંકળાયેલ એન્ટ્રોપી ફેરફાર પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતી સ્પીસિઝની રચનાને ધ્યાનમાં લઈને ગુણાત્મક રીતે કરી શકીએ. રચનામાં નિયમિતતાના ઘટાડાનો અર્થ એન્ટ્રોપીમાં વધારો. આપેલ પદાર્થ માટે, સ્ફટિકમય ઘન અવસ્થા સૌથી ઓછી એન્ટ્રોપી (ખૂબ જ વ્યવસ્થિતતા) હોય છે, જ્યારે વાયુમય અવસ્થામાં સૌથી વધુ એન્ટ્રોપી હોય છે.

હવે આપણે એન્ટ્રોપીને પરિમાણાત્મક કરીએ. ક્રમવિહિનતા અથવા અસ્તવ્યસ્તતાનો અંશ ગણવાની એક રીત એ છે કે અણુઓ વચ્ચે વહેંચાયેલી ઊર્જાની ગણતરી સાંખ્યિકીય પદ્ધતિથી કરીએ, પરંતુ તે આ ઉકેલની પેલે પાર છે. બીજો માર્ગ છે કે આ પ્રક્રમમાં સમાયેલ ઉષ્મા સાથે આ પ્રક્રમને સંબંધિત કરીએ જેથી કરીને એન્ટ્રોપી ઉષ્માગતિકીય સંકલ્પના બને. અન્ય ઉષ્માગતિકીય ગુણધર્મો જેવાં કે આંતરિક ઊર્જા U, અને એન્થાલ્પી H, અવસ્થા વિધેય છે તે જ પ્રમાણે એન્ટ્રોપી S પણ અવસ્થા વિધેય છે અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર ΔS પથથી સ્વતંત્ર છે.

જ્યારે પણ પ્રણાલીમાં ઉષ્મા ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે તે આણ્વીય ગતિમાં વધારો કરે છે જેને કારણે પ્રણાલીની અસ્તવ્યસ્તતામાં વધારો કરે છે અને પ્રણાલીની એન્ટ્રોપી વધે છે. આમ **ઉષ્મા (q)ની અસ્તવ્યસ્તતાની અસર પ્રણાલી પર પડે છે** તો આપણે ΔS અને qને સરખાવી શકીએ ? થોભો ! અનુભવ એમ શીખવે છે કે ઉષ્માનું વિતરણ પણ તાપમાન પર આધાર રાખે છે જે તાપમાને ઉષ્મા પ્રણાલીમાં દાખલ કરેલ છે. આમ, ઊંચા તાપમાને રહેલી પ્રણાલી, નીચા તાપમાને રહેલી પ્રણાલી કરતાં વધારે અસ્તવ્યસ્તતા ધરાવે છે. આમ, **તાપમાન પ્રણાલીમાં કણોની અસ્તવ્યસ્ત ગતિનું સરેરાશ માપ છે.** નીચા તાપમાને રહેલી પ્રણાલીમાં ઉષ્મા ઉમેરવામાં આવે તો જો સરખા જ જથ્થામાં ઉષ્મા તેને ઊંચા તાપમાને ઉમેરવામાં આવેલી હોય તેના કરતાં અસ્તવ્યસ્તતા વધે છે. આ સૂચવે છે કે એન્ટ્રોપી ફેરફાર તાપમાનના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં હોય છે. ΔSનો q અને T સાથેનો સંબંધ પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે નીચે પ્રમાણે છે :

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

સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રમ માટે પ્રણાલી અને પર્યાવરણ માટેનો કુલ એન્ટ્રોપી ફેરફાર નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

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

જ્યારે પ્રણાલી સંતુલનમાં હોય ત્યારે એન્ટ્રોપી મહત્તમ હોય છે અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર $\Delta S = 0$.

આપણે કહી શકીએ કે સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રમ માટે એન્ટ્રોપી વધે છે અને સંતુલને તે મહત્તમ થાય છે અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર શૂન્ય થાય છે. એન્ટ્રોપી અવસ્થા વિધેય હોવાથી આપણે પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ માટે એન્ટ્રોપીમાં ફેરફાર ગણી શકીએ.

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

આદર્શ વાયુના બન્ને પ્રતિવર્તી અને અપ્રતિવર્તી વિસ્તરણ સમતાપી પરિસ્થિતિમાં, $\Delta U = 0$ થશે, પણ ΔS_{total} એટલે કે $\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ અપ્રતિવર્તી પ્રક્રમ માટે શૂન્ય નથી. આમ ΔU પ્રતિવર્તી અને અપ્રતિવર્તી પ્રક્રમ વચ્ચે ભેદ પાડી શકતા નથી, પરંતુ ΔS ચોક્કસ ભેદ પાડી શકે છે.

કોયડો 6.9

પ્રાક્કથન કરો કે નીચેનામાંથી શેમાં એન્ટ્રોપી વધશે/ઘટશે ?

(i) પ્રવાહી ઘનમાં સ્ફટિકીકરણ પામે છે.

(ii) સ્ફટિકમય ઘનનું તાપમાન 0 Kથી વધારી 115 K કરવામાં આવે છે.

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

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

ઉકેલ :

(i) ઠારણ પછી અણુઓ ક્રમબદ્ધ અવસ્થા પ્રાપ્ત કરે છે અને તેથી એન્ટ્રોપી ઘટશે.

(ii) 0 K તાપમાને ઘટક કણો સ્થિર છે અને એન્ટ્રોપી ન્યૂનતમ છે. જો તાપમાન વધારીને 115 K કરવામાં આવે તો અણુઓ ખસશે અને તેમની લેટિસમાંની

સંતુલન પરિસ્થિતિમાં આંદોલન કરશે. આથી પ્રણાલી વધુ ક્રમવિહિન (અસ્તવ્યસ્ત) થશે એટલા માટે એન્ટ્રોપી વધશે.

(iii) પ્રક્રિયક $NaHCO_3$ ઘન છે અને તેની એન્ટ્રોપી ઓછી છે. નીપજોમાં એક ઘન છે અને બે વાયુઓ છે. તેથી નીપજો ઊંચી એન્ટ્રોપીની સ્થિતિ દર્શાવે છે.

(iv) અહીંયા એક અણુ બે પરમાણુ આપે છે. એટલે કે કણોની સંખ્યા વધે છે. જે વધુ અસ્તવ્યસ્ત તરફ દોરી જાય છે. બે મોલ H પરમાણુઓની એન્ટ્રોપી એક મોલ ડાયહાઇડ્રોજન અણુની એન્ટ્રોપી કરતાં વધારે હોય છે.

કોયડો 6.10

આયર્નના ઑક્સિડેશન માટે,

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

એન્ટ્રોપી ફેરફાર $-549.4\ JK^1\ mol^{-1}$ 298 K તાપમાને છે. આ પ્રક્રિયાનો એન્ટ્રોપી ફેરફાર ઋણ હોવા છતાં પણ શા માટે આ પ્રક્રિયા સ્વયંસ્ફુરિત છે ? (આ પ્રક્રિયા માટે $\Delta_r H^\ominus = -1648 \times 10^3\ kJ\ mol^{-1}$ છે.)

ઉકેલ :

પ્રક્રિયાની સ્વયંસ્ફુરણા નીચેની ગણતરી પરથી કરી શકીએ :

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

ΔS_{surr} ની ગણતરી કરવા માટે આપણે પર્યાવરણમાંથી પ્રણાલીએ શોષેલી ઉષ્માને ધ્યાનમાં લેવી પડે જે $-\Delta_r H^\ominus$ જેટલી છે. તાપમાન T એ પર્યાવરણમાં એન્ટ્રોપી ફેરફાર ગણી શકીએ.

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H^\ominus}{T} \text{ (અચળ દબાણે)}$$

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

$$= 5530\ kJ\ mol^{-1}$$

હવે, આ પ્રક્રિયા માટે કુલ એન્ટ્રોપી ફેરફાર

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

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

આ દર્શાવે છે કે ઉપરોક્ત પ્રક્રિયા સ્વયંસ્ફુરિત છે.

(c) ગીબ્સ ઊર્જા અને સ્વયંસ્ફુરણા

આપણે જોઈ ગયા કે પ્રણાલી માટે કુલ એન્ટ્રોપી ફેરફાર ΔS_{total} પ્રક્રમની સ્વયંસ્ફુરણા નક્કી કરે છે, પરંતુ મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ બંધ પ્રણાલી કે ખુલ્લી પ્રણાલીના પ્રકારમાં સમાવિષ્ટ થાય છે. આથી મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ માટે એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપી બન્નેમાં ફેરફાર થતો હોય છે. આગળના વિભાગમાં કરેલી ચર્ચા પ્રમાણે એન્થાલ્પીમાં ઘટાડો અથવા એન્ટ્રોપીમાં વધારો એકલો જ આ પ્રણાલીઓમાં સ્વયંસ્ફુરિત ફેરફારની દિશા નક્કી કરતો નથી.

આ હેતુ માટે આપણે એક નવું ઉષ્માગતિકીય વિધેય વ્યાખ્યાયિત કરીએ જે ગીબ્સ ઊર્જા અથવા ગીબ્સ વિધેય છે.

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

ગીબ્સ વિધેય G માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે અને પ્રણાલીની ગીબ્સ ઊર્જામાં ફેરફાર ΔG_{sys} નીચે પ્રમાણે લખી શકાય :

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

અચળ તાપમાને $\Delta T = 0$.

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

સામાન્ય રીતે પાદાંક (subscript) પ્રણાલી સાથે લખતાં નથી અને તેથી આ સમીકરણને

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

તરીકે લખીએ છીએ.

આમ, ગીબ્સ ઊર્જા ફેરફાર = એન્થાલ્પી ફેરફાર – (તાપમાન × એન્ટ્રોપી ફેરફાર) અને આ સમીકરણને **ગીબ્સ સમીકરણ** કહે છે. જે રસાયણવિજ્ઞાનમાં એક અગત્યનું સમીકરણ છે. અહીંયા આપણે સ્વયંસ્ફુરણા માટે બંને પર્યાયો, ઊર્જા (ΔHના સ્વરૂપમાં) અને એન્ટ્રોપીનો (ΔSના અવ્યવસ્થાનું માપ સ્વરૂપમાં) અગાઉ જણાવ્યા મુજબ ઉપયોગ કર્યો.

પરિમાણીય રીતે જો વિશ્લેષણ કરીએ તો ΔGનો એકમ ઊર્જાનો છે કારણ કે બંને ΔH અને $T\Delta S$ ઊર્જાના પર્યાયો છે, કારણ કે $T\Delta S = K(J/K) = J$.

હવે આપણે જોઈએ કે ΔG પ્રક્રિયાની સ્વયંસ્ફુરણા સાથે કેવી રીતે સંબંધિત છે.

આપણે જાણીએ છીએ કે,

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

જો પ્રણાલી પર્યાવરણ સાથે ઉષ્મીય સંતુલનમાં હોય તો પર્યાવરણનું તાપમાન પ્રણાલીના તાપમાન જેટલું હશે. વળી, પર્યાવરણની એન્થાલ્પીમાં થતો વધારો પ્રણાલીની એન્થાલ્પીમાં થતાં ઘટાડા બરાબર હોય છે.

આથી, પર્યાવરણનો એન્ટ્રોપી ફેરફાર :

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

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

ઉપરના સમીકરણની પુનઃગોઠવણી કરતાં,

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

સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રમ માટે $\Delta S_{total} > 0$.

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

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

સમીકરણ 6.21નો ઉપયોગ કરીને ઉપરનું સમીકરણ નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$-\Delta G > 0$$

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

ΔH_{sys} પ્રક્રિયાનો એન્થાલ્પી ફેરફાર છે. $T\Delta S_{sys}$ એવી ઊર્જા છે કે જે ઉપયોગી કાર્ય માટે પ્રાપ્ય નથી. આથી ΔG ચોખ્ખી (net) ઊર્જા છે. જેનો ઉપયોગી કાર્ય કરવા માટે ઉપયોગ કરી શકાય. આ કારણને લીધે જ તે પ્રક્રિયાની મુક્ત ઊર્જા તરીકે ગણાય છે.

અચળ દબાણે અને તાપમાને ΔG સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રમ માટે અભિલક્ષણ આપે છે :

(i) જો ΔG ઋણ હોય તો (< 0), પ્રક્રમ સ્વયંસ્ફુરિત થશે.

(ii) જો ΔG ધન હોય તો (> 0), પ્રક્રમ સ્વયંસ્ફુરિત નહિ થાય.

નોંધ : જો પ્રક્રિયાને ધન એન્થાલ્પી ફેરફાર હોય અને ધન એન્ટ્રોપી ફેરફાર હોય તો તે સ્વયંસ્ફુરિત થશે. જો $T\Delta S$ એટલું મોટું હોય કે જે ΔH મૂલ્યથી વધી જાય છે. આ બે રીતે થઈ શકે છે :

(a) પ્રણાલીને ધન એન્ટ્રોપી ફેરફાર નાનો હોઈ શકે જે કિસ્સામાં T ખૂબ વધારે હોવો જોઈએ. (b) પ્રણાલીનો ધન એન્ટ્રોપી ફેરફાર ઘણો વધારે હોય જે કિસ્સામાં T ઓછો હશે. અગાઉની બાબત પ્રક્રિયાઓને શા માટે ઊંચા તાપમાને કરવી જોઈએ તે છે. કોષ્ટક 6.4 પ્રક્રિયાની સ્વયંસ્ફુરણા માટે તાપમાનની અસર જણાવેલ છે.

ઍન્ટ્રોપી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ

આપણે જાણીએ છીએ કે નિરાળી પ્રણાલીમાં ઊર્જા અચળ રહે છે. આથી આવી પ્રણાલીમાં ઍન્ટ્રોપીમાં ફેરફાર સ્વયંસ્ફુરિત ફેરફાર માટેની કુદરતી (સહજ)(natural) દિશા છે. આ હકીકતમાં ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ પણ પ્રથમ નિયમની જેમ જુદી જુદી રીતે નિવેદિત કરી શકાય. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ સમજાવે છે કે શા માટે સ્વયંસ્ફુરિત ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાઓ આટલી બધી સામાન્ય હોય છે. ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં મુક્ત થયેલી ઉષ્મા પર્યાવરણની અસ્તવ્યસ્તતામાં વધારો કરે છે અને એકંદર ઍન્ટ્રોપી ફેરફાર ધન હોય છે જે પ્રક્રિયાને સ્વયંસ્ફુરિત બનાવે છે.

(d) નિરપેક્ષ ઍન્ટ્રોપી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ

પદાર્થના અણુઓ સીધી લીટીમાં ગમે તે દિશામાં ફરી શકે, તે ભમરડાની જેમ પણ ફરી શકે છે અને અણુમાંના બંધ તણાય છે અને સંકોચાય છે. અણુઓની આ ગતિને અનુક્રમે સ્થાનાંતરીય, ભ્રમણીય અને કંપનીય ગતિ કહે છે. જ્યારે પ્રણાલીનું તાપમાન વધે છે ત્યારે આ ગતિ વધુ જલદ બને છે અને ઍન્ટ્રોપી વધે છે. બીજી બાજુ જ્યારે તાપમાન ઘટાડવામાં આવે છે ત્યારે ઍન્ટ્રોપી ઘટે છે. **કોઈ પણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થની ઍન્ટ્રોપી જેમ તાપમાન નિરપેક્ષ શૂન્ય તરફ જાય છે તેમ તે શૂન્ય તરફ જાય છે. આને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ કહે છે.** આને કારણે એમ કહેવાય કે નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને સ્ફટિક સંપૂર્ણ વ્યવસ્થિત હોય છે. આ નિવેદન શુદ્ધ સ્ફટિકમય ઘનને જ લાગુ પાડી શકાય છે, કારણ કે સૈદ્ધાંતિક દલીલો અને પ્રાયોગિક પુરાવાઓએ દર્શાવ્યું છે કે દ્રાવણની અને અતિશીત (super-cooled) પ્રવાહીની ઍન્ટ્રોપી 0 K તાપમાને શૂન્ય હોતી નથી. ત્રીજા નિયમની ઉપયોગિતા એમાં રહેલી છે કે જેથી તે ઉષ્માગતિય માહિતી પરથી શુદ્ધ પદાર્થની ઍન્ટ્રોપીના નિરપેક્ષ મૂલ્યો નક્કી કરવાની પરવાનગી આપે છે. શુદ્ધ પદાર્થ માટે 0 K થી 298 K તાપમાન સુધીના $\frac{q_{rev}}{T}$ વધારાના સરવાળાથી કરી શકાય છે.

6.7 ગીબ્સ ઊર્જા ફેરફાર અને સંતુલન (Gibbs Energy Change and Equilibrium)

આપણે જોયું કે રાસાયણિક પ્રક્રિયાની મુક્ત ઊર્જા ફેરફારની માત્રા અને ચિહ્ન આપણને કઈ રીતે ઉપયોગી છે ?

(i) રાસાયણિક પ્રક્રિયાની સ્વયંસ્ફુરણાનું પ્રાક્કથન

(ii) તેમાંથી ઉપયોગી કાર્ય જે નિષ્કર્ષિત કરી શકીએ તેનું પ્રાક્કથન

હજુ સુધી આપણે અપ્રતિવર્તી પ્રક્રિયાઓ માટે મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર ધ્યાનમાં લીધા. હવે આપણે પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયામાંના મુક્ત ઊર્જા ફેરફારોને તપાસીએ.

પ્રતિવર્તીતા સંપૂર્ણપણે ઉષ્માગતિકીય અર્થમાં ગણીએ તો એક પ્રક્રમ કરવા માટે ખાસ રસ્તો છે, જેથી પ્રણાલી પર્યાવરણ સાથે બધા જ સમયે સંપૂર્ણપણે સંતુલનમાં હોય. જ્યારે રાસાયણિક પ્રક્રિયાને લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે પર્યાય પ્રતિવર્તી સૂચવે છે કે આપેલ પ્રક્રિયા એક સાથે બન્ને દિશાઓ (પુરોગામી અને પ્રતિગામી)માં થતી હોય. આને કારણે ગતિશીલ સંતુલન સ્થપાય છે. આનો અર્થ એમ થાય છે કે પ્રક્રિયા બન્ને દિશામાં મુક્ત ઊર્જાના ઘટાડા સાથે થતી હોય જે અશક્ય જણાય છે. એ ત્યારે જ શક્ય છે જ્યારે પ્રણાલીની મુક્તઊર્જા સંતુલને ન્યૂનતમ હોય. જો તેમ ન હોય તો પ્રણાલી સ્વયંસ્ફુરિત રીતે નીચી મુક્ત ઊર્જાવાળી રચના તરફ બદલાય છે.

આથી, સંતુલન માટે અભિલક્ષણ છે કે,

$A + B \rightleftharpoons C + D$ માટે;

$\Delta_r G = 0$

જે પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયકો અને નીપજો પ્રમાણિત અવસ્થામાં હોય ત્યારે પ્રક્રિયાની મુક્ત ઊર્જા $\Delta_r G^\ominus$ નો પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંક સાથે નીચે પ્રમાણે સંબંધ છે :

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

અથવા $\Delta_r G^\ominus = -RT\ln K$

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

આપણે જાણીએ છીએ કે,

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

પ્રબળ ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા માટે $\Delta_r H^\ominus$નું મૂલ્ય વધારે અને ધન હશે. આ કિસ્સામાં Kનું મૂલ્ય 1 કરતાં પણ ઓછું હશે અને પ્રક્રિયા વધુ નીપજ આપી શકશે નહિ. ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાઓ માટે $\Delta_r H^\ominus$ ઘણી વધારે અને ઋણ હશે અને $\Delta_r G^\ominus$ વધારે હશે અને ઋણ પણ હશે. આવા કિસ્સામાં Kનું મૂલ્ય 1 કરતાં ઘણું વધારે હશે. આપણે અપેક્ષા રાખી શકીએ કે પ્રબળ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાના K ઘણા વધારે હોય અને પ્રક્રિયા લગભગ પૂર્ણ થવા પર જાય. $\Delta_r G^\ominus$ વળી $\Delta_r S^\ominus$ ઉપર આધાર રાખે છે. જો પ્રક્રિયાની એન્ટ્રોપીનો ફેરફાર પણ ધ્યાનમાં લેવામાં આવે તો Kનું મૂલ્ય અથવા પ્રક્રિયા પરિણમવા પર પણ $\Delta_r S^\ominus$ ધન છે કે ઋણ તે પ્રમાણે અસર પડશે.

સમીકરણ (6.24)નો ઉપયોગ કરતાં,

(i) $\Delta H^\ominus$ અને $\Delta S^\ominus$ના માપનમાંથી $\Delta G^\ominus$નો અંદાજ કાઢી શકીએ અને પછી ગમે તે તાપમાને નીપજના વ્યાપારિક ઊપજ (yield) માટે Kની ગણતરી કરી શકીએ.

(ii) જો Kનું પ્રયોગશાળામાં સીધી જ રીતે માપન કરી શકીએ, તો બીજા કોઈ તાપમાને $\Delta G^\ominus$નું મૂલ્ય ગણી શકીએ.

કોષ્ટક 6.4 પ્રક્રિયાઓની સ્વયંસ્ફુરણા પર તાપમાનની અસર

$\Delta_r H^0$	$\Delta_r S^0$	$\Delta_r G^0$	વર્ણન*
–	+	–	પ્રક્રિયા બધા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત.
–	–	– (નીચા તાપમાને T)	પ્રક્રિયા નીચા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત.
–	–	+ (ઊંચા તાપમાને T)	પ્રક્રિયા ઊંચા તાપમાને બિનસ્વયંસ્ફુરિત.
+	+	+ (નીચા તાપમાને T)	પ્રક્રિયા નીચા તાપમાને બિનસ્વયંસ્ફુરિત.
+	+	– (ઊંચા તાપમાને T)	પ્રક્રિયા ઊંચા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત.
+	–	+ (બધા તાપમાને T)	પ્રક્રિયા બધા તાપમાને બિનસ્વયંસ્ફુરિત.

* નીચું તાપમાન અને ઊંચું તાપમાન સાપેક્ષમાં છે. કોઈ એક પ્રક્રિયા માટે ઊંચું તાપમાન ઓરડાનું તાપમાન પણ હોઈ શકે.

કોયડો 6.11

298 K તાપમાને ઑક્સિજનમાંથી ઓઝોનના પરિવર્તન $\frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow O_3(g)$ માટે $\Delta G^{\ominus}$ ગણો. આ પરિવર્તન માટે $K_p = 2.47 \times 10^{-29}$ છે.

ઉકેલ :

આપણે જાણીએ છીએ કે $\Delta_r G^{\ominus} = -2.303 \text{ RT} \log K_p$

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

આથી $\Delta_r G^{\ominus} = -2.303 \ (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ (298 \text{ K}) \ (\log 2.47 \times 10^{-29})$

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

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

કોયડો 6.12

નીચેની પ્રક્રિયા માટે 298 K તાપમાને સંતુલન અચળાંકનું મૂલ્ય શોધો.

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

આપેલ તાપમાને પ્રમાણિત ગીબ્સ ઊર્જા ફેરફાર

$\Delta_r G^{\ominus}$ $-13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ છે.

ઉકેલ :

આપણે જાણીએ છીએ કે $\log K = \frac{\Delta_r G^{\ominus}}{2.303 \text{RT}}$

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

$= 2.38$

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

કોયડો 6.13

60 ^oC તાપમાને ડાયનાઇટ્રોજન ટેટ્રૉક્સાઇડ 50 % વિઘટિત થયેલો છે. આ તાપમાને અને એક વાતાવરણ દબાણે પ્રમાણિત મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર ગણો.

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

જો N_2O_4 50 % વિયોજિત હોય તો બન્ને પદાર્થના મોલ અંશ થશે.

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

$$P_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm};$$

$$P_{NO_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}$$

સંતુલન અચળાંક K_p નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$= \frac{1.5}{(1.5)^2 \times (0.5)}$$

$= 1.33 \text{ atm}$

હવે,

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

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

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

સારાંશ

ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર રાસાયણિક અને ભૌતિક પ્રક્રમોમાંના ઊર્જા ફેરફારો સાથે સંકળાયેલા છે. તે આ પ્રક્રમોનો જથ્થાત્મક રીતે અભ્યાસ કરવામાં મદદરૂપ થાય છે. તે કેટલાક પ્રાક્કથનો કરવામાં ઉપયોગી થાય છે. આ હેતુઓ માટે આપણે વિશ્વ(universe)ને પ્રણાલી અને પર્યાવરણમાં વિભાજિત કરીએ છીએ. રાસાયણિક અથવા ભૌતિક પ્રક્રમ ઉષ્મા(q)ના ઉત્સર્જન અથવા શોષણ તરફ દોરી જાય છે. આમાંનો કેટલોક ભાગ કાર્ય(w)માં ફેરવાય છે. આ બાબતો **ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમ** દ્વારા સંબંધિત છે. જેમકે, $\Delta U = q + w$. ΔU આંતરિક ઊર્જામાં ફેરફાર, માત્ર પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થાઓ પર આધાર રાખે છે, જ્યારે q અને w પથ પર આધાર રાખે છે. તેથી તેઓ અવસ્થા વિધેયો નથી. આમને જ્યારે પ્રણાલીમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે q અને wને ધન સંજ્ઞા

વડે દર્શાવીએ છીએ. આપણે એક પ્રણાલીમાંથી બીજી પ્રણાલીમાં થતું ઉષ્માનું સ્થાનાંતરણ (transfer) માપી શકીએ. જે તાપમાનમાં ફેરફારનું કારણ બને છે. તાપમાનમાં વધારાની માત્રા પદાર્થની ઉષ્માધારિતા (C) પર આધાર રાખે છે. આથી ઉષ્મા શોષાય કે ઉત્પન્ન થાય તે $q = C\Delta T$. કાર્યને $w = -p_{ex}\Delta V$ તરીકે વાયુના વિસ્તરણ દરમિયાન માપી શકાય. પ્રતિવર્તી પ્રક્રમમાં જો આપણે $p_{ex} = p$ બરાબર કદમાં અનંતસૂક્ષ્મ (infinitesimal) ફેરફાર માટે મૂકીએ તો $w_{rev} = -pdV$. આ પરિસ્થિતિમાં આપણે વાયુ સમીકરણ $pV = nRT$ નો ઉપયોગ કરી શકીએ.

અચળ કદે $w = 0$ અને તેથી $\Delta U = q_v$, અચળ કદે ઉષ્મા સ્થાનાંતરણ છે, પરંતુ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ દરમિયાન સામાન્ય રીતે અચળ દબાણ હોય છે. આપણે બીજું અવસ્થા વિધેય **એન્થાલ્પી**ને વ્યાખ્યાયિત કરીએ. એન્થાલ્પી ફેરફાર $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$. આપણે સીધા જ અચળ દબાણે ઉષ્મા ફેરફારો પરથી નક્કી કરી શકીએ. $\Delta H = q_p$.

એન્થાલ્પી ફેરફારોના અનેક પ્રકારો છે. કલાનો ફેરફાર જેવા કે ગલન, બાષ્પીભવન અને ઉર્ધ્વપાતન સામાન્ય રીતે અચળ તાપમાને થાય છે અને એન્થાલ્પી ફેરફાર વડે લાક્ષણિક કહી શકાય છે અને તે હંમેશાં ધન હોય છે. સર્જન અને દહન એન્થાલ્પી અને અન્ય એન્થાલ્પી ફેરફારો **હેસના નિયમનો** ઉપયોગ કરી ગણી શકાય. રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર નીચે પ્રમાણે નક્કી કરી શકાય :

$$\Delta_r H = \sum_i (a_i \Delta_f H_{\text{નીપજ}}) - \sum_i (b_i \Delta_f H_{\text{પ્રક્રિયક}})$$

અને વાયુમય અવસ્થામાં $\Delta_r H^\ominus = \Sigma$ પ્રક્રિયકોની બંધન એન્થાલ્પી $-\ \Sigma$ નીપજોની બંધન એન્થાલ્પી

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ આપણને રાસાયણિક પ્રક્રિયાની દિશા વિશે માર્ગદર્શન આપતો નથી. એટલે રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે કયું માર્ગદર્શક અથવા પ્રેરક (directing) બળ છે ? નિરાળી પ્રણાલી માટે $\Delta U = 0$. આપણે અન્ય અવસ્થા વિધેય **એન્ટ્રોપી** S આ હેતુ માટે વ્યાખ્યાયિત કરીએ. **એન્ટ્રોપી** અવ્યવસ્થા અથવા અસ્તવ્યસ્તતાનું માપ છે. સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા માટે કુલ એન્ટ્રોપી ફેરફાર ધન હોય છે. આથી નિરાળી પ્રણાલી માટે $\Delta U = 0$, $\Delta S > 0$. આથી એન્ટ્રોપી ફેરફાર સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયાનો ભેદ પાડી શકે છે, પરંતુ ઉષ્મા ફેરફાર પાડી શકતો નથી. એન્ટ્રોપી ફેરફાર સમીકરણ $\Delta S = \dfrac{q_{rev}}{T}$ (પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે). $\dfrac{q_{rev}}{T}$ પથથી સ્વતંત્ર હોય છે.

રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ સામાન્ય રીતે અચળ દબાણે કરવામાં આવે છે. આથી આપણે અન્ય અવસ્થા વિધેય **ગીબ્સ ઊર્જા** G ને વ્યાખ્યાયિત કરી શકીએ તે પ્રણાલીના એન્થાલ્પી ફેરફાર અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર સાથે નીચેના સમીકરણથી સંબંધિત છે.

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

સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા માટે $\Delta G_{sys} < 0$ અને સંતુલને $\Delta G_{sys} = 0$ પ્રમાણિત ગીબ્સ ઊર્જા ફેરફાર સંતુલન અચળાંક સાથે સમીકરણ $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ વડે સંબંધિત છે. આ સમીકરણ પરથી $\Delta G^\ominus$ ગણી શકીએ. $\Delta G^\ominus$ ને $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ સમીકરણ પરથી ગણી શકાય. આ સમીકરણમાં તાપમાન અગત્યનો અવયવ છે. કેટલીક પ્રક્રિયાઓ જે નીચા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત નથી તેમને ઊંચા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત કરી શકાય છે, કારણ કે તે પ્રક્રિયાની એન્ટ્રોપી ધન બને છે.

સ્વાધ્યાય

6.1 સાચો ઉત્તર પસંદ કરો. ઉષ્માગતિય અવસ્થા વિધેય .... રાશિ છે.

(i) ઉષ્મા ફેરફાર નક્કી કરવા વપરાતી

(ii) જેનું મૂલ્ય પથથી સ્વતંત્ર છે.

(iii) દબાણ-કદ કાર્ય નક્કી કરવા વપરાય છે.

(iv) જેનું મૂલ્ય માત્ર તાપમાન પર આધાર રાખે છે.

6.2 સમોષ્મી પરિસ્થિતિ હેઠળ થનાર પ્રક્રમને માટે સાચી શરત છે :

(i) $\Delta T = 0$ (ii) $\Delta p = 0$

(iii) $q = 0$ (iv) $w = 0$

6.3 બધા જ તત્ત્વોની એન્થાલ્પી તેમની પ્રમાણિત અવસ્થામાં હોય છે.

(i) એક (ii) શૂન્ય

(iii) < 0 (iv) દરેક તત્ત્વ માટે અલગ

6.4 મિથેનના દહનનું ΔU^0 મૂલ્ય – X kJ mol^{-1} છે. ΔH^0નું મૂલ્ય શું હશે ?

(i) $= \Delta U^0$ (ii) $> \Delta U^0$

(iii) $< \Delta U^0$ (iv) $= 0$

6.5 298 K તાપમાને મિથેન, ગ્રેફાઇટ અને ડાયહાઇડ્રોજનની દહન એન્થાલ્પી અનુક્રમે –890.3 kJ mol^{-1}, –393.5 kJ mol^{-1} અને –285.8 kJ mol^{-1} છે. $CH_4(g)$ ની સર્જન (formation) એન્થાલ્પી કેટલી હશે ?

(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 પ્રક્રિયા $A + B \rightarrow C + D + q$ નો એન્ટ્રોપી ફેરફાર ધન જણાયો છે. પ્રક્રિયા

(i) ઊંચા તાપમાને શક્ય હશે. (ii) નીચા તાપમાને શક્ય હશે.

(iii) કોઈ પણ તાપમાને શક્ય નથી. (iv) કોઈ પણ તાપમાને શક્ય હશે.

6.7 એક પ્રક્રમમાં પ્રણાલી દ્વારા 701 J ઉષ્મા શોષાયેલ છે અને 394 J કાર્ય પ્રણાલી દ્વારા થયું છે. પ્રક્રમની આંતરિક ઊર્જાનો તફાવત શું હશે ?

6.8 સાયનેમાઇડ $NH_2CN(s)$ની ડાયઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા બૉમ્બ કેલરીમીટરમાં કરવામાં આવી અને ΔUનું મૂલ્ય –742.7 kJ mol^{-1} 298 K તાપમાને મળેલ છે. પ્રક્રિયા માટે 298 K તાપમાને એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણો.

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

6.9 60.0 g એલ્યુમિનિયમનું તાપમાન 35 °C થી 55 °C સુધી વધારવા માટે જરૂરી ઉષ્માના kJની સંખ્યા ગણો. Alની મોલર ઉષ્માધારિતા 24 J mol^{-1} K^{-1} છે.

6.10 1.0 mol પાણીને 10.0 °C થી –10.0 °C તાપમાને ઠારવામાં આવે તો થતો એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણો. 0 °C તાપમાને $\Delta_{fus}H = 6.03$ kJ mol^{-1}.

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

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

6.11 કાર્બનના CO_2 માં દહનની એન્થાલ્પી –393.5 kJ mol^{-1} છે. કાર્બન અને ડાયઑક્સિજનમાંથી 35.2 g CO_2 બનાવવામાં મુક્ત થતી ઉષ્મા ગણો.

6.12 CO(g), CO_2(g), N_2O(g) અને N_2O_4(g) ની સર્જન એન્થાલ્પી અનુક્રમે –110, –393, 81 અને 9.7 kJ mol^{-1} છે. પ્રક્રિયા $N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$ની $\Delta_r H$ નું મૂલ્ય શોધો.

6.13 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$; $\Delta_r H^0 = -92.4$ kJ mol^{-1} આપેલ છે.
NH_3 વાયુની પ્રમાણિત સર્જન ઉષ્મા કેટલી હશે ?

6.14 નીચેની માહિતી પરથી $CH_3OH(l)$ની પ્રમાણિત સર્જન ઉષ્મા ગણો :

$CH_3OH\ (l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l);\ \Delta_r H^0 = -726$ kJ mol^{-1}

C(ગ્રેફાઇટ) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$; $\Delta_c H^0 = -393$ kJ mol^{-1}

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$; $\Delta_f H^0 = -286$ kJ mol^{-1}

6.15 $CCl_4(g) \rightarrow C(g) + 4\ Cl(g)$ પ્રક્રિયા માટે એન્થાલ્પી ફેરફાર ગણો અને CCl_4(g)માં C – Cl બંધની બંધન એન્થાલ્પી ગણો.

$\Delta_{vap}H^0(CCl_4) = 30.5$ kJ mol^{-1}

$\Delta_f H^0\ (CCl_4) = -135.5$ kJ mol^{-1}

$\Delta_a H^0$ (C) = 715.0 kJ mol^{-1}, જ્યાં, $\Delta_a H^0$ પરમાણ્વીયકરણ (atomisation) એન્થાલ્પી છે.

$\Delta_a H^0\ (Cl_2) = 242$ kJ mol^{-1}

6.16 નિરાળી પ્રણાલી માટે $\Delta U = 0$ છે, તો ΔS = ?

6.17 $2A + B \rightarrow C$ પ્રક્રિયા માટે 298 K તાપમાને

$\Delta H = 400$ kJ mol^{-1} અને $\Delta S = 0.2$ kJ K^{-1} mol^{-1}

પ્રક્રિયા માટે ΔH અને ΔS ગણો અને પ્રાક્કથન કરો કે પ્રક્રિયા કયા તાપમાને સ્વયંસ્ફુરિત થશે કે નહિ?

6.18 $2\ Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ પ્રક્રિયા માટે ΔH અને ΔSની સંજ્ઞાઓ શું હશે ?

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

$\Delta U^0 = -10.5$ kJ અને $\Delta S^0 = -44.1$ JK^{-1}. પ્રક્રિયા માટે ΔG^0 ગણો અને પ્રાક્કથન કરો કે પ્રક્રિયા સ્વયંસ્ફુરિત રીતે થઈ શકશે ?

6.20 એક પ્રક્રિયા માટે સંતુલન અચળાંક 10 છે, $\Delta G^\ominus$નું મૂલ્ય કેટલું હશે ? R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}, T = 300 K.

6.21 NO(g) માટે ઉષ્માગતિય સ્થાયીતા પર ટીકા કરો :

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

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

6.22 પ્રમાણિત પરિસ્થિતિમાં 1 mol $H_2O(l)$ બને ત્યારે પર્યાવરણમાં થતો એન્ટ્રોપી ફેરફાર ગણો.

$\Delta_f H^\ominus = -286$ kJ mol^{-1}