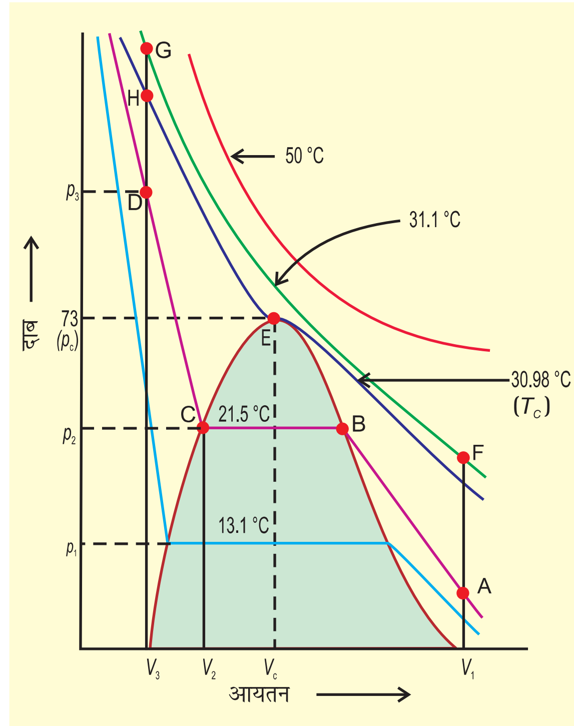
डाइऑक्साइड के समतापी आरेख खींचे (चित्र 5.11)। बाद में यह पाया गया कि वास्तविक गैसें कार्बन डाइऑक्साइड के समान व्यवहार दर्शाती हैं। ऐन्ड्रूज ने देखा कि उच्च ताप पर समतापी आरेख आदर्श गैस के समतापी आरेख के समान होते हैं। उन्होंने यह भी पाया कि उच्च दाब पर भी गैस को द्रवित नहीं किया जा सकता है। जब ताप कम किया जाता है, तो वक्र की आकृति परिवर्तित हो जाती है तथा आँकड़े आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाते हैं। 30.98°C पर 73 वायुमंडलीय दाब से पूर्व कार्बन डाइऑक्साइड गैस द्रव अवस्था में रहती है (चित्र 5.11 में बिंदु E)। 73 वायुमंडलीय दाब पर कार्बन डाइऑक्साइड पहली बार द्रव अवस्था में प्रकट होती है। 30.98°C ताप कार्बन डाइऑक्साइड का **क्रांतिक ताप** (T_c) कहलाता है। यह वह अधिकतम ताप है, जिसपर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड प्राप्त होती है तथा अधिक ताप पर यह गैस होती है।

क्रांतिक ताप पर एक मोल गैस का आयतन **क्रांतिक आयतन** (V_c) तथा इस ताप पर दाब **क्रांतिक दाब** (p_c) कहलाता है।

क्रांतिक ताप, क्रांतिक दाब तथा क्रांतिक आयतन को 'क्रांतिक स्थिरांक' कहते हैं। पुनः दाब बढ़ाने पर द्रव कार्बन डाइऑक्साइड संपीडित हो जाती है। खड़ी रेखा द्रव कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख को प्रदर्शित करती है। अत्यधिक दाब बढ़ाने पर संपीड्यता में सूक्ष्म न्यूनता द्रवों की कम संपीड्यता को प्रदर्शित करती है। 21.5°C पर बिंदु B तक कार्बन डाइऑक्साइड गैस अवस्था में रहती है। बिंदु B पर विशिष्ट आयतन का द्रव प्राप्त होता है। इसके उपरांत संपीडन पर दाब परिवर्तित नहीं होता है। द्रव तथा गैस कार्बन डाइऑक्साइड साथ-साथ रहती है। दाब पुनः बढ़ाने पर गैस का संघनन अधिक होता है तथा बिंदु C प्राप्त होता है। बिंदु C पर पूरी गैस संघनित हो जाती है। तत्पश्चात् पुनः दाब बढ़ाने पर द्रव बहुत कम संपीडित होता है तथा एक अतिप्रवण रेखा मिलती है। V_2 से V_3 तक आयतन में सूक्ष्म संपीडन p_2 से p_3 दाब को अतिप्रवण बनाता है (चित्र 5.11)। 30.98°C (क्रांतिक ताप) से नीचे प्रत्येक वक्र इसी प्रकार की प्रवृत्ति प्रदर्शित करता है। कम ताप पर केवल क्षैतिज रेखा की लंबाई में वृद्धि होती है। क्रांतिक बिंदु पर क्षैतिज भाग एक बिंदु में विलीन हो जाता है। अतः हम देखते हैं कि चित्र 5.11 में बिंदु A गैसीय अवस्था को प्रदर्शित करता है। D बिंदु द्रव अवस्था को प्रदर्शित करता है, जबकि इस बिंदु से नीचे गुंबदनुमा आकृति में कार्बन डाइऑक्साइड की द्रव तथा गैसीय अवस्था साम्यावस्था में होती है। सभी गैसें स्थिर ताप पर संपीडन (समतापी संपीडन) पर



चित्र 5.11: विभिन्न तापों पर कार्बन डाइऑक्साइड के समतापी आरेख

कार्बन डाइऑक्साइड के समान व्यवहार प्रदर्शित करती हैं। उपरोक्त व्याख्या यह भी दर्शाती है कि द्रवीकरण के लिए गैसों को क्रांतिक ताप से नीचे ठंडा किया जा सकता है। क्रांतिक ताप वह अधिकतम ताप होता है, जिसपर द्रवीकृत गैस प्रथम बार दिखाई देती है। स्थायी गैसों (अर्थात् वे गैसें, जो Z के मान में लगातार धनात्मक विचलन प्रदर्शित करती हैं) के द्रवीकरण के लिए ताप में कमी के साथ-साथ पर्याप्त संपीडन आवश्यक होता है। संपीडन, गैस के अणुओं को पास-पास लाता है, जबकि ताप कम करने से अणुओं का गमन कम हो जाता है, अर्थात् अंतराणुक अन्योन्य क्रिया ही कम गतिशील अणुओं को पास-पास करती है तथा गैस द्रवीकृत हो जाती है। एक गैस को द्रव में तथा द्रव को गैस में एक प्रावस्था में रहते हुए परिवर्तित किया जा सकता है। उदारणार्थ– चित्र 5.11 में ताप बढ़ाने पर जब हम बिंदु A से F की ओर जाते हैं, तब इस समतापी वक्र (31.1°C) के सहारे स्थिर ताप पर गैस को संपीडित करने पर बिंदु G मिलता है। इसके पश्चात् हम ताप कम करके ऊर्ध्वाधर नीचे की ओर बिंदु D पर जाते हैं। जैसे ही हम बिंदु H को पार करते हैं, वैसे ही हमें द्रव प्राप्त होता है, परंतु कहीं भी दो प्रावस्थाएँ उपस्थित नहीं होती हैं। यदि यह प्रक्रिया क्रांतिक ताप पर संपन्न होती है, तो पदार्थ केवल एक ही प्रावस्था में रहता है।

अतः द्रव तथा गैसीय अवस्था में सातत्य (निरंतरता) है इस सातत्य अवस्था को पहचानने के लिए गैस तथा द्रव के लिए तरल पद को प्रयोग में लाया जाता है। अतः द्रव को गैस के संघनित रूप में देखा जा सकता है। जब तरल, क्रांतिक ताप से कम ताप पर होता है (तथा उसका आयतन गुंबदनुमा आकृति में हो) तो द्रव तथा गैस में विभेद किया जा सकता है, क्योंकि इस परिस्थिति में द्रव तथा गैस साम्यावस्था में होते हैं और दो प्रावस्थाओं के मध्य विभेदकारी परत दिखाई देती है। इस विभेदी परत की अनुपस्थिति में हम किसी भी विधि द्वारा इन दो अवस्थाओं में विभेद नहीं कर सकते हैं। क्रांतिक ताप पर गैस में द्रव का परिवर्तन अप्रत्यक्ष तथा सतत होता है, दो परतों को पृथक् करनेवाली सतह अदृश्य हो जाती है (खंड 5.10.1)। क्रांतिक ताप से नीचे किसी भी गैस को केवल दाब बढ़ाकर द्रवीकृत किया जा सकता है। इसे उस पदार्थ की वाष्प कहते हैं। क्रांतिक ताप से नीचे कार्बन डाइऑक्साइड को 'कार्बन डाइऑक्साइड वाष्प' कहते हैं। कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांकों के मान सारणी 5.4 में दिए गए हैं।

सारणी 5.4 कुछ पदार्थों के क्रांतिक स्थिरांक

पदार्थ	T_c /K	p_c /bar	V_c/dm^3 mol^{-1}
H_2	33.2	12.97	0.0650
He	5.3	2.29	0.0577
N_2	126.	33.9	0.0900
O_2	154.3	50.4	0.0744
CO_2	304.10	73.9	0.0956
H_2O	647.1	220.6	0.0450
NH_3	405.5	113.0	0.0723

उदाहरण 5.5

एक गैस चारित्रिक क्रांतिक ताप रखती है, जिसके परिमाण गैस के अणुओं के मध्य अंतराणुक बलों पर निर्भर करता है। अमोनिया तथा कार्बन डाइऑक्साइड के क्रांतिक ताप क्रमशः 405.5K तथा 304.10K है। यदि ताप को 500K से समातापी ताप तक कम करें, तो कौन सी गैस पहले द्रवीकृत होगी?

हल

अमोनिया का द्रवीकरण पहले होगा, क्योंकि इसका क्रांतिक ताप पहले प्राप्त हो जाएगा। कार्बन डाइऑक्साइड के द्रवीकरण के लिए और अधिक शीतलन करना होगा।

5.10 द्रव अवस्था

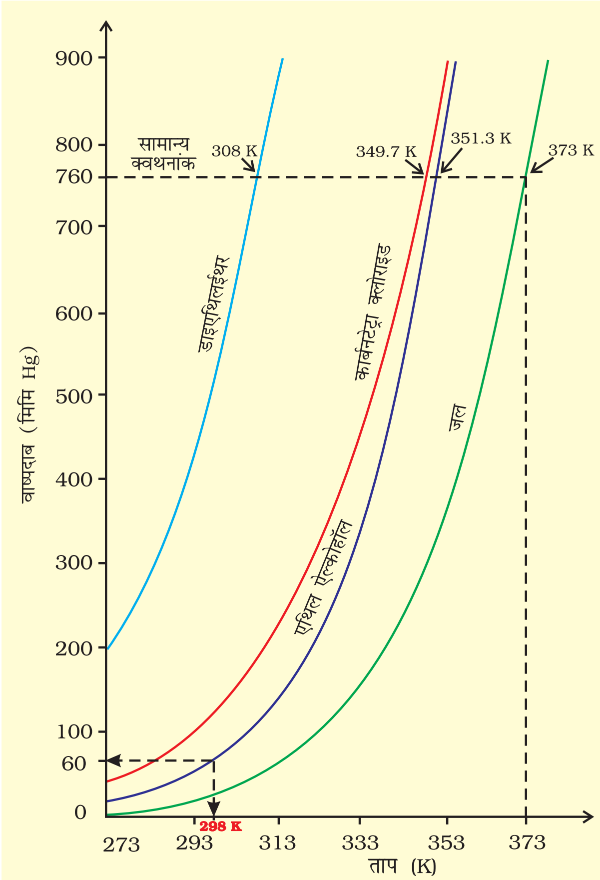
गैस अवस्था की तुलना में, द्रव अवस्था में अंतराअणुक बल अधिक प्रबल होते हैं। उनके अणु इतने पास-पास होते हैं कि उनके मध्य रिक्त स्थान बहुत कम होता है। सामान्य परिस्थितियों में गैस की तुलना में द्रव अधिक सघन होते हैं।

द्रवों के अणु अंतराअणुक आकर्षण बलों द्वारा बंधे रहते हैं द्रवों का आयतन निश्चित होता है। क्योंकि अणु एक-दूसरे से पृथक् नहीं होते हैं, जबकि द्रव के अणु मुक्त रूप से गमन करते रहते हैं, जिससे द्रव प्रवाहित होते हैं। द्रव को एक पात्र से दूसरे पात्र में डाला जा सकता है तथा जिस पात्र में उसे रखा जाता है, उसी की आकृति ग्रहण कर लेता है। इस खंड में हम द्रव के कुछ गुणों, जैसे– वाष्पदाब, पृष्ठतनाव तथा श्यानता का अध्ययन करेंगे।

5.10.1 वाष्पदाब

यदि एक निर्वातित पात्र को द्रव से आंशिक रूप से भरा जाता है, तो द्रव का कुछ भाग वाष्पीकृत होकर पात्र के शेष आयतन को भर देता है। प्रारंभ में द्रव वाष्पित होता है तथा वाष्प के द्वारा द्रव की सतह पर लगाए गए दाब (वाष्प दाब) में वृद्धि होती जाती है। कुछ समय पश्चात् यह स्थिर हो जाता है तथा द्रव-अवस्था एवं वाष्प-अवस्था के मध्य साम्य स्थापित हो जाता है। इस अवस्था में वाष्पदाब **साम्य वाष्पदाब** अथवा **संतृप्त वाष्पदाब** कहलाता है। चूँकि वाष्पन की प्रक्रिया ताप पर आधारित होती है, अतः किसी द्रव के वाष्पदाब की चर्चा करते समय ताप का उल्लेख करना आवश्यक होता है।

जब द्रव को खुले पात्र में गरम किया जाता है, तब वह अपनी सतह से वाष्पीकृत होता है। जब द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, तब पूरे द्रव का वाष्पीकरण होने लगता है तथा वाष्प अपने परिवेश में मुक्त रूप से प्रसारित होती है। संपूर्ण द्रव के मुक्त वाष्पीकरण की स्थिति को 'उबलना' कहते हैं। वह ताप, जिसपर किसी द्रव का वाष्पदाब बाह्य दाब के समान हो जाता है, यह उस दाब पर द्रव का 'क्वथनांक' कहलाता है। कुछ सामान्य द्रवों के वाष्पदाब चित्र 5.12 में दर्शाए गए हैं। एक वायुमंडलीय दाब पर क्वथनांक को **सामान्य क्वथनांक** कहते हैं। यदि दाब एक bar हो, तो क्वथनांक को **मानक क्वथनांक** कहते हैं। किसी द्रव का मानक क्वथनांक सामान्य क्वथनांक से कुछ कम होता है। चूँकि एक bar दाब एक वायुमंडलीय दाब से कुछ कम होता है, अतः जल का सामान्य क्वथनांक 100°C (373K) है, जबकि मानक क्वथनांक 99.6°C (372.6K) है।



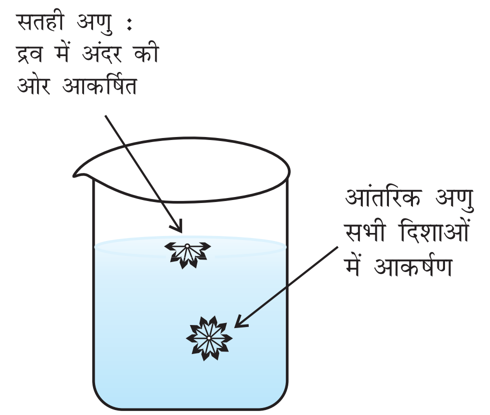
चित्र 5.12

उच्च उन्नतांश पर वायुमंडलीय दाब कम होता है, अत: समुद्रतल की तुलना में उच्च उन्नतांश पर द्रव कम ताप पर उबलता है। चूँकि पहाड़ों पर जल कम ताप पर उबलता है, अत: भोजन को पकाने के लिए प्रेशर कुकर का इस्तेमाल करना पड़ता है। चिकित्सालयों में शल्य-क्रिया में काम आनेवाले उपकरणों को ऑटोक्लेव में उबालकर रोगाणुरहित किया जाता है, क्योंकि ऑटोक्लेव के मुख पर भार रखकर दाब बढ़ाने से उसमें निहित जल का क्वथनांक बढ़ जाता है।

जब हम द्रव को बंद पात्र में उबालते हैं, तब क्वथन नहीं होता है। सतत् गरम किए जाने पर वाष्पदाब बढ़ता है। प्रारंभ में द्रव तथा वाष्प के मध्य एक स्पष्ट सीमा-रेखा दिखाई देती है, क्योंकि द्रव वाष्प की तुलना में अधिक सघन होता है। जैसे-जैसे ताप बढ़ाया जाता है, वैसे-वैसे अधिकाधिक अणु वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होते हैं तथा वाष्प का घनत्व बढ़ता जाता है। चूँकि अणु दूर-दूर होते हैं, अत: ये प्रसारित होते हैं। जब द्रव तथा वाष्प का घनत्व समान हो जाता है, तब द्रव तथा वाष्प के मध्य की सीमा-रेखा अदृश्य हो जाती है। यह ताप 'क्रांतिक ताप' कहलाता है, जिसकी व्याख्या हम खंड 5.9 में कर चुके हैं।

5.10.2 पृष्ठ तनाव (Surface Tension)

यह सर्वविदित तथ्य है कि द्रव पात्र का आकार ग्रहण कर लेते हैं। मर्करी की बूँदें सतह पर फैलने की बजाय गोलाकार मणिका के रूप में क्यों होती हैं? नदी के तल में मृदा के कण पृथक्-पृथक् क्यों होते हैं तथा बाहर निकाले जाने पर साथ चिपक क्यों जाते हैं? केशिका नली को द्रव तल के संपर्क में लाने पर केशिका नली में द्रव चढ़ता अथवा उतरता क्यों है? ये सभी प्रघटनाएँ द्रव के विशिष्ट गुण, जिसे 'पृष्ठ-तनाव' कहते हैं, के कारण होती हैं। निकटवर्ती अणुओं के प्रभाव में किसी द्रव के अणु गमन करते हैं। द्रव के एक पुंज में एक अणु सभी दिशाओं से समान आकर्षण बल अनुभव करता है तथा परिणामी आकर्षण बल शून्य होता है, परंतु सतह पर विद्यमान अणु द्रव के अंदर की ओर आकर्षण बल अनुभव करता है।



चित्र 5.13 : द्रव की सतह पर तथा द्रव के अंदर स्थित अणु पर आरोपित बल

द्रव अपनी सतह को न्यूनतम करने का प्रयास करता है, क्योंकि ऐसा होने पर पुंज में उपस्थित अधिकतम अणु पड़ोसी अणुओं से अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं। जब पुंज में से एक अणु को निकालते हैं, तो उनकी सतह पर पृष्ठ-तनाव बढ़ जाता है। इसके लिए ऊर्जा व्यय होती है। किसी द्रव की सतह में एकांक वृद्धि के लिए आवश्यक ऊर्जा को 'पृष्ठीय ऊर्जा' कहते हैं। इसकी इकाई Jm^{-2} होती है। सतह पर खींची गई एक रेखा की एकांक लंबाई पर लगनेवाले लंबवत बल को 'पृष्ठ-तनाव' कहते हैं। इसे ग्रीक शब्द γ (गामा) से प्रदर्शित करते हैं। इसकी इकाई kgs^{-2} तथा SI इकाई में Nm^{-1} होता है। किसी द्रव का निम्नतम ऊर्जास्तर तब होता है, जब उसका पृष्ठ क्षेत्रफल निम्नतम हो। इस स्थिति को गोलाकृति संतुष्ट करती है। यही कारण है कि वर्षा की बूँदें तथा मर्करी की बूँदें गोलाकार होती हैं तथा काँच के तीक्ष्ण किनारे को गरम करके चिकना बनाया

जा सकता है। गरम किए जाने पर काँच पिघलता है तथा द्रव का किनारा गोल आकृति लेने का प्रयास करता है, जिससे किनारा चिकन बन जाता है। इसे 'काँच का अग्नि-चकास' (Fire-polishing) कहते हैं।

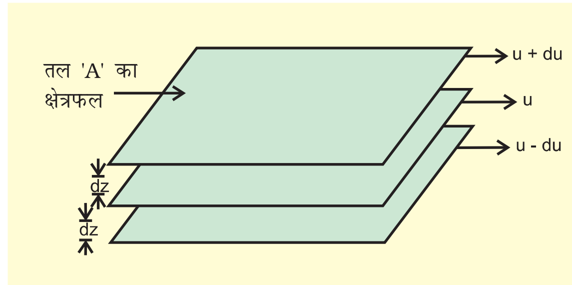
पृष्ठ-तनाव के कारण एक केशनलिका में द्रव चढ़ता या उतरता है। द्रव वस्तुओं को नम कर देता है, क्योंकि वह पतली परत के रूप में वस्तु की सतह पर फैल जाता है। मृदा के नम कण पास-पास होते हैं, क्योंकि जल की पतली परत का पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है। चूँकि जल के अणु दुर्बलता से मोमी सतह की ओर आकर्षित होते हैं, अतः सतह तथा जल के अणुओं के मध्य दुर्बल आकर्षण बलों से पृष्ठ-तनाव अधिक हो जाता है। गुरुत्व-प्रभाव के कारण पृथ्वी पर छोटी-छोटी बूँदें आंशिक चपटी हो जाती हैं, परंतु गुरुत्वविहीन वातावरण में बूँदें पूर्ण गोलाकार होती हैं।

पृष्ठ-तनाव का परिमाण द्रव के अणुओं के मध्य आकर्षण बलों पर निर्भर करता है। जब आकर्षण-बल अधिक होता है, तब पृष्ठ-तनाव अधिक होता है। ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज-ऊर्जा बढ़ जाती है तथा अंतर अणुक क्रिया की प्रभाविता कम हो जाती है। अतः ताप बढ़ाने पर पृष्ठ-तनाव कम हो जाता है।

5.10.3 श्यानता

यह द्रवों का अभिलाक्षणिक गुण है। द्रव के प्रवाह की अवस्था में जब तरल की परतें एक-दूसरे के ऊपर गुजरती हैं, तब उनके मध्य उत्पन्न घर्षण बल के माप को 'श्यानता' (विस्कसिता) कहते हैं। जब द्रव का प्रवाह किसी स्थिर सतह पर होता है, तब उस (द्रव) की वह परत, जो सतह के संपर्क में होती है, स्थायी हो जाती है। जैसे-जैसे स्थायी परत से ऊपरी परतों की दूरी बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे परत का वेग बढ़ता जाता है। अतः इस प्रकार का प्रवाह, जिसमें एक परत से दूसरी परत का वेग क्रमशः बढ़ता चला जाता है, 'स्तरीय प्रवाह' कहलाती है। यदि हम प्रवाहित द्रव में किसी भी परत को चुनें, तो उससे ऊपरी परत इसका वेग बढ़ाती है, जबकि निचली परत वेग को कम करती है।

यदि दूरी dz पर परत का वेग du परिवर्तित होता है, तो वेग प्रवणता को $\frac{du}{dz}$ से प्रदर्शित किया जाता है। अणुओं के मध्य प्रबल अंतराणुक बल उन्हें थामे रहते हैं तथा एक-दूसरे के गमन



चित्र 5.14 : स्तरीय प्रवाह में वेग का श्रेणीकरण

में प्रतिरोध उत्पन्न करते हैं। परतों के प्रवाह को बनाए रखने के लिए एक बल की आवश्यकता होती है। यह बल संपर्कयुक्त परतों के क्षेत्रफल तथा वेग-प्रवणता के समानुपाती होता है।

अतः $F \propto A$ (A संपर्क का क्षेत्रफल है)

$$F \propto \frac{du}{dz}$$

(यहाँ $\frac{du}{dz}$ वेग-प्रवणता है, अर्थात् दूरी के साथ वेग में परिवर्तन है।)

$$F \propto A.\frac{du}{dz} \Rightarrow F = \eta A \frac{du}{dz}$$

यहाँ एक समानुपातिक स्थिरांक है, जिसे 'श्यानता गुणांक' कहते हैं। श्यानता गुणांक वह बल है, जब वेग-प्रवणता तथा संपर्क का क्षेत्रफल इकाई हो। इस प्रकार η विस्कासिता की माप है। विस्कासिता गुणांक की SI इकाई 1 न्यूटन सेकंड प्रति वर्गमीटर, (Nsm^{-2}), अर्थात् पास्कल सेकंड Pas है। CGS पद्धति में श्यानता गुणांक की इकाई पॉइज (महान वैज्ञानिक जीन लूइस पाइज्जले के नाम पर) है।

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-1} = 10^{-1}\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$$

श्यानता अधिक होने पर द्रव का प्रवाह बहुत धीरे होता है। हाइड्रोजन बंध तथा वांडरवाल्स बल के कारण विस्कासिता बढ़ जाती है। काँच एक अति चिपचिपा द्रव है। यह इतना श्यान होता है कि इसके अधिकांश गुण ठोसों से मिलते हैं। काँच के प्रवाह के गुण को पुरानी इमारतों की खिड़कियों के पलड़े को देखकर महसूस किया जा सकता है, जिनकी मोटाई शीर्ष की तुलना में पेंदे में अधिक होती है।

ताप बढ़ाने पर श्यानता का गुण कम होता जाता है, क्योंकि अधिक ताप पर अणुओं की गतिज ऊर्जा अधिक होती है, जिससे अंतराणुक बलों को पराभूत कर एक-दूसरे पर फिसलती है।

सारांश

द्रव्य के कणों के मध्य अंतराणुक बल होते हैं। ये बल दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य उत्पन्न होने वाले स्थिर वैद्युत बलों से भिन्न होते हैं। साथ ही ये उन बलों को भी समाहित नहीं करते हैं, जो सहसंयोजक बंध में दो परमाणुओं को थामे रखता है। उष्मीय ऊर्जा तथा अंतराणुक अन्योन्य क्रिया के मध्य प्रतिद्वंद्विता द्रव्य की अवस्था को निर्धारित करती है। द्रव्य के स्थूल गुण (जैसे– गैसों का व्यवहार, द्रवों तथा ठोसों के गुण और उनकी अवस्था में परिवर्तन, अवयवी कणों तथा उनके मध्य अन्योन्य क्रिया पर निर्भर करते हैं। पदार्थ के रासायनिक गुण उसकी अवस्था के परिवर्तन से प्रभावित नहीं होते हैं, परंतु उनकी क्रियाशीलता भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है।

गैस के अणुओं के मध्य आकर्षण-बल अति न्यून होते हैं तथा उनकी रासायनिक प्रकृति पर लगभग निर्भर नहीं करते हैं। कुछ प्रेक्षणीय गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) की अंतनिर्भरता ने गैसों के प्रायोगिक अध्ययनों के उपरांत विभिन्न गैस नियम दिए। बॉयल के नियमानुसार समतापी परिस्थितियों में एक निश्चित संहति वाली गैस का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है। चार्ल्स का नियम समदाबी परिस्थितियों में आयतन तथा परम ताप के मध्य संबंध को दर्शाता है। इसके अनुसार, किसी निश्चित संहति वाली गैस का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है। यदि गैस की प्रारंभिक अवस्था p_1, V_1 तथा T_1 से प्रदर्शित की जाए तथा परिवर्तन को p_2, V_2 और T_2 से दर्शाया जाए, तो इन दो अवस्थाओं के मध्य संबंधों को संयुक्त गैस नियम द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं, जो $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$ है। इनमें से यदि पाँच अन्य चर ज्ञात हों, तो छठवाँ चर ज्ञात किया जा सकता है। आवोगाद्रो के अनुसार, ताप एवं दाब की समान परिस्थितियों में गैसों के समान आयतन में अणुओं की संख्या भी समान होती है। डाल्टन के आंशिक दाब के नियमानुसार, अक्रियाशील गैसों के मिश्रण का कुल दाब उनके आंशिक दाब के योग के बराबर होता है, अर्थात् ताप, दाब, आयतन तथा मोलों की संख्या के मध्य अंतर्संबंध गैस की अवस्था को निर्धारित करता है। इसे 'गैस की अवस्था समीकरण' कहते हैं। आदर्श गैस के लिए अवस्था समीकरण $pV = nRT$ होती है, जहाँ R गैस स्थिरांक है। दाब, आयतन तथा ताप की चुनी गई इकाई पर इसका मान निर्भर करता है।

उच्च दाब तथा कम ताप पर गैसों के अणुओं के मध्य अंतराणुक-बल प्रबल हो जाते हैं, क्योंकि ये अणु पास-पास आ जाते हैं। ताप एवं दाब की उपयुक्त परिस्थितियों में गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है। द्रव को कम आयतन क्षेत्र में गैस की संपीडन अवस्था माना जा सकता है। प्रबल अंतराणुक आकर्षण-बलों के कारण द्रव के कुछ गुण पृष्ठ-तनाव, श्यानता आदि हैं।

अभ्यास

5.1 30° से. तथा 1 bar दाब पर वायु के 500 dm^3 आयतन को 200 dm^3 तक संपीडित करने के लिए कितने न्यूनतम दाब की आवश्यकता होगी?

5.2 35° से. ताप तथा 1.2 bar दाब पर 120 mL धारिता वाले पात्र में गैस की निश्चित मात्रा भरी है। यदि 35° से. पर गैस को 180 mL धारिता वाले फ्लास्क में स्थानांतरित किया जाता है, तो गैस का दाब क्या होगा?

5.3 अवस्था-समीकरण का उपयोग करते हुए स्पष्ट कीजिए कि दिए गए ताप पर गैस का घनत्व गैस के दाब के समानुपाती होता है।

5.4 0°C पर तथा 2 bar दाब पर किसी गैस के ऑक्साइड का घनत्व 5 bar दाब पर डाइनाइट्रोजन के घनत्व के समान है, तो ऑक्साइड का अणु-भार क्या है?

5.5 27° से. पर एक ग्राम आदर्श गैस का दाब 2 bar है। जब समान ताप एवं दाब पर इसमें दो ग्राम आदर्श गैस मिलाई जाती है, तो दाब 3 bar हो जाता है। इन गैसों के अणु-भार में संबंध स्थापित कीजिए।

5.6 नाली साफ करने वाले ड्रेनेक्स में सूक्ष्म मात्रा में ऐलुमिनियम होता है। यह कास्टिक सोडा से क्रिया पर डाइहाइड्रोजन गैस देता है। यदि 1 bar तथा 20°C ताप पर 0.15 ग्राम ऐलुमिनियम अभिक्रिया करेगा, तो निर्गमित डाइहाइड्रोजन का आयतन क्या होगा?

5.7 यदि 27°C. पर 9 dm^3 धारितावाले फ्लास्क में 3.2 ग्राम मेथेन तथा 4.4 ग्राम कार्बन डाइऑक्साइड का मिश्रण हो, तो इसका दाब क्या होगा?

5.8 27°C ताप पर जब 1 लिटर के फ्लास्क में 0.7 bar पर 2.0 लिटर डाइऑक्सीजन तथा 0.8 bar पर 0.5 L डाइहाइड्रोजन को भरा जाता है, तो गैसीय मिश्रण का दाब क्या होगा?

5.9 यदि 27°C ताप तथा 2 bar दाब पर एक गैस का घनत्व 5.46 g dm^3 है, तो STP पर इसका घनत्व क्या होगा?

5.10 यदि 546°C तथा 0.1 bar दाब पर 34.05 mL फॉस्फोरस वाष्प का भार 0.0625 g है, तो फॉस्फोरस का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.11 एक विद्यार्थी 27°C पर गोल पेंदे के फ्लास्क में अभिक्रिया-मिश्रण डालना भूल गया तथा उस फ्लास्क को ज्वाला पर रख दिया। कुछ समय पश्चात् उसे अपनी भूल का अहसास हुआ। उसने उत्तापमापी की सहायता से फ्लास्क का ताप 477°C पाया। आप बताइए कि वायु का कितना भाग फ्लास्क से बाहर निकला।

5.12 3.32 bar पर 5 dm^3 आयतन घेरनेवाली 4.0 mol गैस के ताप की गणना कीजिए।
($R = 0.83$ bar dm^3 mol^{-1})

5.13 1.4 g डाइनाइट्रोजन गैस में उपस्थित कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए।

5.14 यदि एक सेकंड में 10^{10} गेहूँ के दाने वितरित किए जाएँ, तो आवोग्रादों-संख्या के बराबर दाने वितरित करने में कितना समय लगेगा?

5.15 27°C ताप पर 1 dm^3 आयतनवाले फ्लास्क में 8 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 4 ग्राम डाइहाइड्रोजन के मिश्रण का कुल दाब कितना होगा?

5.16 गुब्बारे के भार तथा विस्थापित वायु के भार के अंतर को 'पेलोड' कहते हैं। यदि 27°C पर 10m त्रिज्यावाले गुब्बारे में 1.66 bar पर 100 kg हीलियम भरी जाए, तो पेलोड की गणना कीजिए। (वायु का घनत्व = 1.2 gm m^{-3} तथा $R = 0.083$ bar dm^3 mol^{-1})

5.17 31.1 C तथा 1 bar दाब पर 8.8 ग्राम CO_2 द्वारा घेरे गए आयतन की गणना कीजिए।
$R = 0.083$ bar L mol^{-1}

5.18 समान दाब पर किसी गैस के 2.9 g द्रव्यमान का 95°C तथा 0.184 g डाइहाइड्रोजन का 17°C पर आयतन समान है। बताइए कि गैसें का मोलर द्रव्यमान क्या होगा?

5.19 एक bar दाब पर डाइहाइड्रोजन तथा डाइऑक्सीजन के मिश्रण में 20% डाइहाइड्रोजन (भार से) रखा जाता है, तो डाइहाइड्रोजन का आंशिक दाब क्या होगा?

5.20 pV^2T^2/n राशि के लिए SI इकाई क्या होगी?

5.21 चार्ल्स के नियम के आधार पर समझाइए कि न्यूनतम संभव ताप –273°C होता है।

5.22 कार्बन डाइऑक्साइड तथा मेथेन का क्रांतिक ताप क्रमशः 31.1°C एवं –81.9°C है। इनमें से किसमें प्रबल अंतर आण्विक बल है तथा क्यों?

5.23 वॉन्डरवाल्स प्राचल की भौतिक सार्थकता को समझाइए।

एकक 6

ऊष्मागतिकी

THERMODYNAMICS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- निकाय एवं परिवेश पदों को समझा सकेंगे;
- बंद, खुला एवं वियुक्त निकाय में अंतर कर सकेंगे;
- आंतरिक ऊर्जा, कार्य एवं ऊष्मा को समझा सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को व्यक्त कर सकेंगे एवं इसका गणितीय रूप लिख सकेंगे;
- रासायनिक निकायों में ऊर्जा-परिवर्तन को कार्य एवं ऊष्मा के योगदान के रूप में परिकलित कर सकेंगे;
- अवस्था-फलन U, H को समझ सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH में संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- ΔU एवं ΔH का प्रायोगिक मापन कर सकेंगे;
- ΔH के लिए मानक अवस्था को परिभाषित कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कर सकेंगे।
- हेस के स्थिर-ऊष्मा संकलन नियम को व्यक्त और अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर कर सकेंगे;
- स्वत: तथा अस्वत: प्रवर्तित प्रक्रमों को परिभाषित कर सकेंगे;
- एन्ट्रापी को ऊष्मागतिकी अवस्था-फलन के रूप में परिभाषित और इसका अनुप्रयोग कर सकेंगे;
- मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) को समझ सकेंगे;
- स्वत:प्रवर्तिता और ΔG तथा ΔG और साम्य स्थिरांक में संबंध स्थापित कर सकेंगे।

"यह सार्वत्रिक अंतर्वस्तु का केवल भौतिक सिद्धांत है, जिसके लिए मैं संतुष्ट हूँ कि इसके मौलिक सिद्धांतों को उनकी उपयुक्तता के प्राधार में कभी नकारा नहीं जा सकता है।"

अल्बर्ट आइन्स्टीन

जब ईंधन जैसे मेथेन गैस, रसोई गैस या कोयला हवा में जलते हैं, तो रासायनिक अभिक्रिया के दौरान अणुओं में संग्रहीत रासायनिक ऊर्जा ऊष्मा के रूप में निर्मुक्त होती है। जब एक इंजन में ईंधन जलता है, तब रासायनिक ऊर्जा यांत्रिक कार्य करने में प्रयुक्त हो सकती है या गैल्वनी सेल (शुष्क सेल) विद्युत् ऊर्जा प्रदान करती है। इस प्रकार ऊर्जा के विभिन्न रूप विशेष परिस्थितयों में एक-दूसरे से परस्पर संबंधित होते हैं एवं एक रूप से दूसरे रूप में बदले जा सकते हैं। इन ऊर्जा-रूपांतरणों का अध्ययन ही ऊष्मागतिकी की विषय-वस्तु है। ऊष्मागतिकी के नियम स्थूल निकायों, जिनमें बहुत-से अणु होते हैं, से संबंधित होते हैं, न कि सूक्ष्म निकायों से, जिनमें बहुत कम अणु होते हैं। ऊष्मागतिकी इस बात से संबंधित नहीं है कि ये परिवर्तन कैसे एवं किस दर से कार्यान्वित होते हैं। यह परिवर्तनकारी निकाय की प्रारंभिक एवं अन्तिम अवस्था से संबंधित हैं। ऊष्मागतिकी के नियम तभी लागू होते हैं, जब निकाय साम्यावस्था में होता है या एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था में जाता है। किसी निकाय के स्थूल गुण (जैसे– दाब एवं ताप) साम्यावस्था में समय के साथ परिवर्तित नहीं होते हैं। इस एकक में हम ऊष्मागतिकी के माध्यम से कुछ महत्वपूर्ण प्रश्नों के उत्तर देने का प्रयास करेंगे। जैसे–

एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम में हम ऊर्जा-परिवर्तन कैसे निर्धारित करते हैं ? यह परिवर्तन होगा अथवा नहीं? एक रासायनिक अभिक्रिया/प्रक्रम कैसे प्रेरित होता है? रासायनिक अभिक्रिया किस सीमा तक चलती है?

6.1 ऊष्मागतिकी के तकनीकी शब्द

हमारी उत्सुकता रासायनिक अभिक्रियाओं एवं उनमें होनेवाले ऊर्जा-परिवर्तनों को जानने की होती है इसके लिए हमें उष्मागतिकी में प्रयुक्त होने वाले कुछ तकनीकी शब्दों को जानना होगा इनका वर्णन नीचे दिया गया है–

6.1.1 निकाय एवं परिवेश

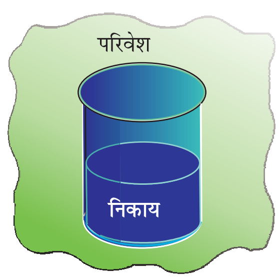
ऊष्मागतिकी में निकाय का अर्थ ब्रह्मांड के उस भाग से है, जिसपर प्रेक्षण किए जाते हैं तथा इसका शेष भाग 'परिवेश' कहलाता है। परिवेश में निकाय को छोड़कर सब कुछ सम्मिलित है। निकाय एवं परिवेश– दोनों मिलकर ब्रह्मांड बनता है।

निकाय + परिवेश = ब्रह्मांड

निकाय से अतिरिक्त संपूर्ण ब्रह्मांड निकाय में होनेवाले परिवर्तनों से प्रभावित नहीं होता है। इसीलिए प्रायोगिक कार्यों के लिए ब्रह्मांड का वही भाग, जो निकाय से अंतर्क्रिया करता है, परिवेश के रूप में लिया जाता है।

सामान्यत: समष्टि का वह क्षेत्र, जो निकाय के आसपास होता है, परिवेश के अंतर्गत लिया जाता है।

उदाहरण के लिए– यदि हम एक बीकर में उपस्थित दो पदार्थों A एवं B की अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हों, तो बीकर (जिसमें अभिक्रिया-मिश्रण है) निकाय* होगा एवं कमरा (जिसमें बीकर है) परिवेश का कार्य करेगा (चित्र 6.1)।



चित्र 6.1 : परिवेश एवं निकाय

ध्यान रहे कि निकाय भौतिक सीमाओं (जैसे–बीकर या परखनली) से परिभाषित किया जा सकता है या समष्टि में एक निश्चित आयतन के कार्तीय निर्देशांकों (Cartesian coordinates) के समुच्चय (set) से परिभाषित किया जा सकता है। यह आवश्यक है कि निकाय को वास्तविक या काल्पनिक दीवार या सीमा के द्वारा परिवेश से पृथक् सोचा जाए। वह दीवार, जो निकाय एवं परिवेश को पृथक् करती है, 'परिसीमा' (Boundary) कहलाती है। परिसीमा द्वारा हम निकाय के अंदर और बाहर द्रव्य तथा ऊर्जा के संचरण को नियंत्रित एवं प्रेक्षित कर सकते हैं।

6.1.2 निकाय के प्रकार

अब हम द्रव्य एवं ऊर्जा के संचरण के आधार पर निकाय को वर्गीकृत करते हैं–

1. खुला निकाय (Open System)

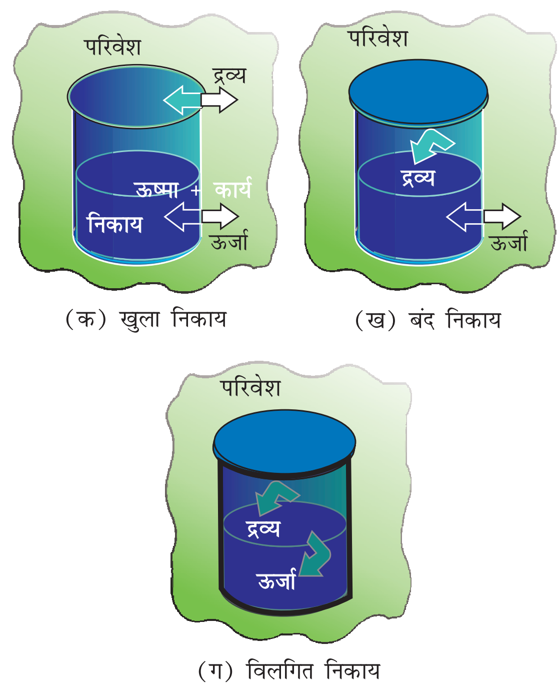
एक खुले निकाय में ऊर्जा एवं द्रव्य–दोनों का निकाय एवं परिवेश के मध्य विनिमय (Exchange) हो सकता है। उदाहरणार्थ–अभिकारक एक खुले बीकर में लिये जाएँ।

2. बंद निकाय (Closed system)

बंद निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य का विनिमय संभव नहीं है, परंतु ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। जैसे– अभिकारक बंद बीकर में लिये जाएँ।

3. विलगित निकाय (Isolated system)

एक विलगित निकाय में निकाय एवं परिवेश के मध्य द्रव्य एवं ऊर्जा– दोनों का ही विनिमय संभव नहीं होता है। उदाहरणार्थ– अभिकारक एक थर्मस फ्लास्क में लिये जाएँ। चित्र 6.2 में विभिन्न प्रकार के निकाय दर्शाए गए हैं।



चित्र 6.2 : खुला, बंद एवं विलगित निकाय

* यदि हम केवल अभिक्रिया मिश्रण को निकाय मानें, तो बीकर की दीवार परिवेश का कार्य करेगी।

6.1.3 निकाय की अवस्था

किसी भी ऊष्मागतिकी निकाय का वर्णन कुछ गुणों, जैसे– दाब (*p*), आयतन (*V*), ताप (*T*) एवं निकाय के संघटन (Composition) को निर्दिष्ट (Specify) करके किया जाता है। हमें निकाय को वर्णित करने के लिए इन गुणों को परिवर्तन से पूर्व एवं पश्चात् निर्दिष्ट करना पड़ता है। आपने भौतिक शास्त्र में पढ़ा होगा कि यांत्रिकी में किसी निकाय की क्षणिक अवस्था की व्याख्या निकाय के सभी द्रव्य-बिंदुओं के उस क्षण पर स्थिति एवं वेग के आधार पर की जाती है। ऊष्मागतिकी में अवस्था का एक अलग एवं सरल रूप प्रस्तावित किया गया है। इससे प्रत्येक कण की गति के विस्तृत ज्ञान की आवश्यकता नहीं है, क्योंकि यहाँ हम निकाय के औसत मापन योग्य गुणों का प्रयोग करते हैं हम निकाय की अवस्था को **'अवस्था-फलनों'** या **'अवस्था-चरों'** के द्वारा व्यक्त करते हैं।

ऊष्मागतिकीय में निकाय की अवस्था का वर्णन उसके मापनयोग्य अथवा स्थूल गुणों के द्वारा किया जाता है। हम एक गैस की अवस्था का उसके दाब (*p*), आयतन (*V*), ताप (*T*), मात्रा (*n*) आदि से वर्णन कर सकते हैं। *p*, *V*, *T* को अवस्था चर अथवा फलन कहते हैं, क्योंकि इनका मान निकाय की अवस्था पर निर्भर करता है, न कि इसको प्राप्त करने के तरीके पर। किसी निकाय की अवस्था को पूर्ण रूप से परिभाषित करने के लिए निकाय के सभी गुणों का वर्णन करने की आवश्यकता नहीं होती, क्योंकि कुछ गुण ही स्वतंत्र रूप में परिवर्तित हो सकते हैं। इन गुणों की संख्या निकाय की प्रकृति पर निर्भर करती है। एक बार कम से कम संख्या में इन स्थूल गुणों को तय कर दिया जाए, तो बाकी सारे गुणों का मान स्वत: निश्चित हो जाता है।

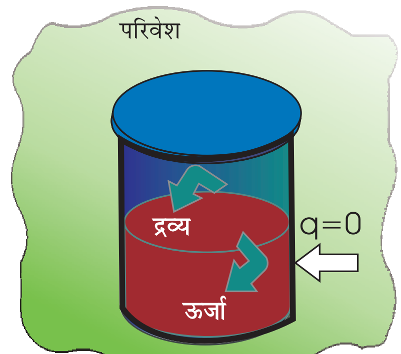
6.1.4 आंतरिक ऊर्जा : एक अवस्था-फलन

जब हम उन रासायनिक निकायों की चर्चा करते हैं, जिनमें ऊर्जा का निकास या प्रवेश होता है, तब हमें एक ऐसे गुण की आवश्यकता होती है, जो निकाय की ऊर्जा का प्रतिनिधित्व करता हो। यह ऊर्जा रासायनिक, वैद्युत या यांत्रिक ऊर्जा हो सकती है। इन सबका योग ही निकाय की ऊर्जा होती है। ऊष्मागतिकी में इसे आंतरिक ऊर्जा *U* कहते हैं। यह परिवर्तित होती है, जबकि

- ऊष्मा का निकाय में प्रवेश या निकास होता हो,
- निकाय पर या निकाय द्वारा कार्य किया गया हो,
- निकाय में द्रव्य का प्रवेश या निकास होता हो।

(क) कार्य

सबसे पहले हम कार्य करने पर निकाय की आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन की जाँच करेंगे। हम एक ऐसा निकाय लेते हैं, जिसमें एक थर्मस फ्लास्क या ऊष्मारोधी बीकर में जल की कुछ मात्रा है। इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य ऊष्मा का प्रवाह नहीं है, ऐसे निकाय को हम **रुद्धोष्म (Adiabatic) निकाय कहते हैं। ऐसे निकाय में अवस्था-परिवर्तन को रुद्धोष्म प्रक्रम कहते हैं।** इसमें निकाय एवं परिवेश के मध्य कोई ऊष्मा-विनिमय नहीं होती। यहाँ पर निकाय एवं परिवेश को पृथक् करनेवाली दीवार 'रुद्धोष्म दीवार' कहलाती है (चित्र 6.3)।



चित्र 6.3: *एक रुद्धोष्म निकाय, जिसमें परिसीमा से ऊष्मा-विनिमय संभव नहीं है।*

अब हम निकाय पर कुछ कार्य करके इसकी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन करते हैं। माना कि निकाय की प्रारंभिक अवस्था A है एवं इसका ताप T_A तथा आंतरिक ऊर्जा U_A है। निकाय की अवस्था को दो प्रकार से परिवर्तित कर सकते हैं–

प्रथम प्रकार–माना कि छोटे पैडल से जल को मथकर हम 1kJ कार्य करते हैं, जिससे निकाय की नई अवस्था माना B एवं उसका ताप T_B हो जाता है। यह देखा गया कि $T_B > T_A$ अत: ताप में परिवर्तन $\Delta T = T_B - T_A$ । माना अवस्था B में आंतरिक ऊर्जा U_B है, तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = U_B - U_A$

द्वितीय प्रकार–अब हम जल में एक निमज्जन छड़ (Immersion Rod) डालकर उतना ही वैद्युत कार्य (1kJ) करते हैं एवं निकाय में ताप-परिवर्तन नोट करते हैं। हम देखते हैं कि ताप-परितर्वन पूर्व के समान $T_B - T_A$ ही रहता है।

यथार्थ में उपरोक्त प्रयोग जे.पी. जूल द्वारा सन् 1845 के आसपास किया गया था। उन्होंने पाया कि निकाय पर किया गया निश्चित कार्य निकाय की अवस्था में समान परिवर्तन लाता

है, चाहे कार्य किसी भी प्रकार (प्रक्रम) द्वारा किया जाए, जैसा यहाँ पर ताप के परिवर्तन द्वारा देखा गया है।

अतः यह उपयुक्त दिखता है कि एक ऐसी राशि, आंतरिक ऊर्जा U, को परिभाषित किया जाए, जिसका मान निकाय की अवस्था का अभिलाक्षणिक हो, जहाँ रुद्धोष्म प्रक्रम में किया गया कार्य w_{ad} दो अवस्थाओं में U परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = U_2 - U_1 = w_{ad}$ है।

अतः निकाय की आंतरिक ऊर्जा एक अवस्था-फलन है।

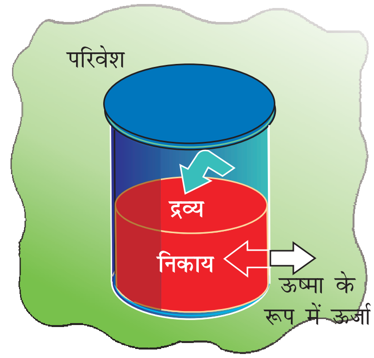
धनात्मक चिह्न बताता है कि कार्य w_{ad} निकाय पर किया गया है। इसी प्रकार यदि निकाय द्वारा कार्य किया जाए, तो w_{ad} ऋणात्मक होगा।

क्या आप किन्हीं अन्य परिचित अवस्था-फलनों के नाम बता सकते हैं? V, p एवं T कुछ अन्य परिचित अवस्था-फलन हैं। उदाहरण के लिए– यदि हम किसी निकाय के ताप में 25°C से 35°C तक परिवर्तन करें, तो ताप-परिवर्तन 35°C–25°C = +10°C होगा। चाहे हम सीधे ही 35°C तक जाएँ या निकाय को पहले कुछ अंशों (Degree) तक ठंडा करें और फिर निकाय को अंतिम ताप (35°C) तक ले जाएँ। इस प्रकार T एक अवस्था-फलन है। ताप में परिवर्तन पथ पर निर्भर नहीं करता है। एक तालाब में पानी का आयतन एक अवस्था-फलन है, क्योंकि इसके जल के आयतन में परिवर्तन इस बात पर निर्भर नहीं करता है कि तालाब कैसे भरा गया है– बारिश द्वारा, नलकूप द्वारा या दोनों द्वारा।

(ख) ऊष्मा

हम बिना कार्य किए भी परिवेश से ऊष्मा लेकर या परिवेश को ऊष्मा देकर एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन कर सकते हैं। यह ऊर्जा-विनिमय, जो तापांतर का परिणाम है, ऊष्मा q कहलाता है। अब हम समान तापांतर लाने के लिए [पूर्व में खंड 6.14 (क) में बताए अनुसार वही प्रारंभिक एवं अंतिम ताप] जो रूद्धोष्म दीवारों की अपेक्षा ऊष्मीय चालक दीवारों (चित्र 6.4) द्वारा ऊष्मा के चालन से होता है, पर विचार करेंगे।

माना कि ताँबे का एक पात्र (जिसकी दीवारें ऊष्मीय चालक हैं) में T_A ताप पर जल लिया गया है। इसे एक बड़े कुंड, जिसका ताप T_B है। में रखते हैं। निकाय (जल) द्वारा अवशोषित ऊष्मा q को ताप-परिवर्तन T_B–T_A द्वारा मापा जा सकता है। यहाँ पर भी आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta U = q$ है, जबकि स्थिर आयतन पर कोई कार्य नहीं किया गया है।



चित्र 6.4 : एक निकाय, जिसमें परिसीमा के आर-पार ऊष्मा का प्रवाह संभव है।

परिवेश से ऊष्मा का स्थानांतरण निकाय में होने पर q धनात्मक होता है एवं ऊष्मा के निकाय से परिवेश की ओर स्थानांतिरित होने पर q ऋणात्मक होता है।

(ग) सामान्य स्थिति

हम एक सामान्य स्थिति पर विचार करें, जबकि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन दोनों ही प्रकारों (कार्य करके एवं ऊष्मा-स्थानांतरण) द्वारा हो। उस स्थिति में हम आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं–

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

एक विशिष्ट अवस्था-परिवर्तन में परिवर्तन के प्रकार के अनुसार q एवं w के मान भिन्न हो सकते हैं, परंतु $q + w = \Delta U$ केवल प्रारंभिक एवं अंतिम अवस्था पर निर्भर करेगा। यह परिवर्तन के प्रकार से स्वतंत्र है। यदि ऊष्मा या कार्य के रूप में ऊर्जा-परिवर्तन न हो (विलगित निकाय) अर्थात् यदि $w = 0$ एवं $q = 0$, तब $\Delta U = 0$ है।

समीकरण 6.1 अर्थात् $\Delta U = q + w$, ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय कथन है। प्रथम नियम के अनुसार,

"एक विलगित निकाय की ऊर्जा अपरिवर्तनीय होती है।"

सामान्यतया इसे 'ऊर्जा के संरक्षण का सिद्धांत' कहते हैं, अर्थात् ऊर्जा न तो नष्ट की जा सकती है और न ही इसका सृजन किया जा सकता है।

नोट : एक ऊष्मागतिकीय गुण (जैसे–ऊर्जा) एवं एक यांत्रिक गुण (जैसे–आयतन) में अंतर होता है। हम किसी विशेष अवस्था में आयतन का तो निरपेक्ष (Absolute) मान निर्दिष्ट कर सकते हैं, परंतु आंतरिक ऊर्जा का निरपेक्ष मान निर्दिष्ट नहीं कर सकते हैं, यद्यपि आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन ΔU ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 6.1

एक निकाय की आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन बताइए, यदि–

(i) निकाय द्वारा परिवेश से ऊष्मा अवशोषित नहीं हो, परंतु निकाय पर (w) कार्य किया जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(ii) निकाय पर कोई कार्य नहीं किया जाए, परंतु ऊष्मा की मात्रा q निकाय से परिवेश को दे दी जाए। निकाय की दीवारें किस प्रकार की होंगी?

(iii) निकाय द्वारा w मात्रा का कार्य किया जाए एवं q मात्रा की ऊष्मा निकाय को दी जाए। यह किस प्रकार का निकाय होगा?

हल

(i) $\Delta U = w_{ad'}$ दीवारें रुद्धोष्म होंगी।

(ii) $\Delta U = -q$, दीवारें ऊष्मीय सुचालक होंगी।

(iii) $\Delta U = q - w$ यह बंद निकाय है।

6.2 अनुप्रयोग

कई रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसें उत्पन्न होती हैं, जो यांत्रिक कार्य करने या ऊष्मा उत्पन्न करने में सक्षम होती हैं। इन परिवर्तनों के परिमाण की गणना एवं इन्हें आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तनों से संबद्ध करना महत्त्वपूर्ण है। देखें कि यह कैसे होता है।

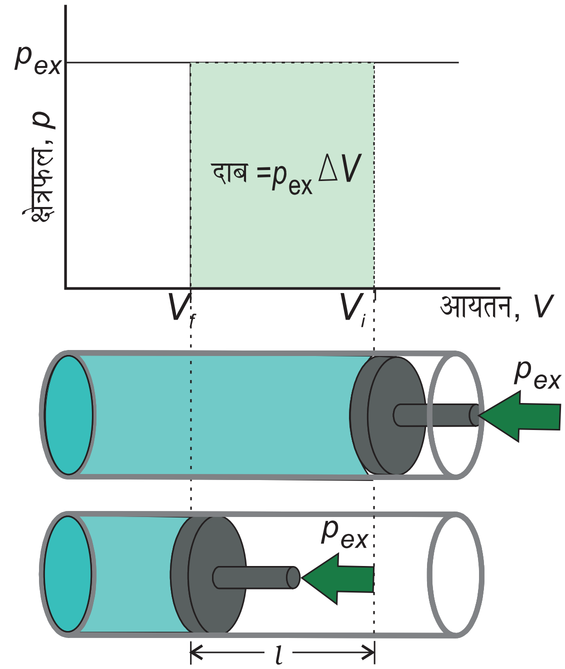
6.2.1 कार्य

सर्वप्रथम एक निकाय द्वारा किए गए कार्य की प्रकृति पर हम प्रकाश डालते हैं। हम केवल यांत्रिक कार्य, अर्थात् दाब-आयतन कार्य पर विचार करेंगे।

दाब-आयतन कार्य को समझने के लिए हम घर्षणरहित पिस्टनयुक्त सिलिंडर पर विचार करते हैं, जिसमें एक मोल आदर्श गैस भरी हुई है। गैस का कुल आयतन V_i एवं सिलिंडर में गैस का दाब p है। यदि बाह्य दाब p_{ex} है, जो p से अधिक हो, तो पिस्टन अंदर की ओर तब तक गति करेगा, जब तक आंतरिक दाब p_{ex} के बराबर हो जाए। माना कि यह परिवर्तन एक पद में होता है तथा अंतिम आयतन V_f है। माना कि इस संकुचन में पिस्टन l दूरी तय करता है एवं पिस्टन का अनुप्रस्थ क्षेत्रफल A है (चित्र 6.5 क)।

तब आयतन में परिवर्तन $= l \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

हम यह भी जानते हैं कि दाब $= \dfrac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}}$



अत: पिस्टन पर बल $= p_{ex} \cdot A$

चित्र 6.5 (क) *सिलिंडर में स्थित आदर्श गैस पर एक पद में स्थिर बाह्य दाब P_{ex} द्वारा किया गया संकुचन कार्य छायादार क्षेत्र द्वारा दर्शाया गया है।*

यदि पिस्टन चलाने से निकाय पर किया गया कार्य w हो, तो

w = बल x विस्थापन $= p_{ex} A.l$

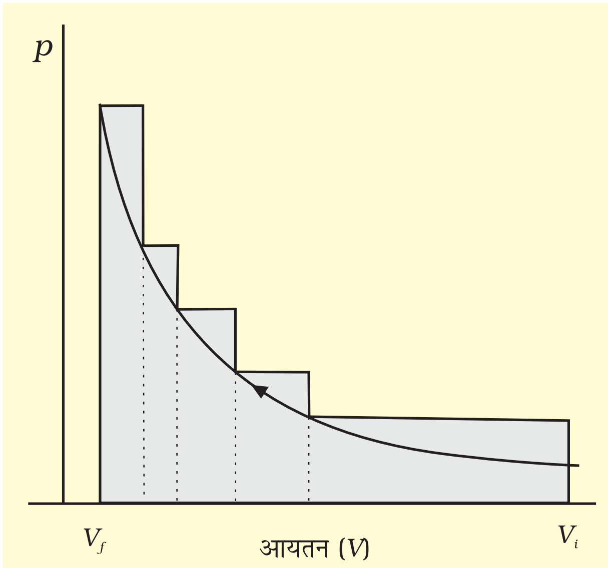
$$= p_{ex} \cdot (-\Delta V) = -p_{ex}\Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i) \quad (6.2)$$

यहाँ ऋणात्मक चिह्न देना इसलिए आवश्यक है कि परिपाटी (Convention) के अनुसार संपीडन में निकाय पर कार्य हो रहा है, जो धनात्मक होगा। यहाँ $(V_f - V_i)$ का मान ऋणात्मक होगा। जब ऋणात्मक से ऋणात्मक का गुणा होगा, तो w का मान धनात्मक हो जाएगा।

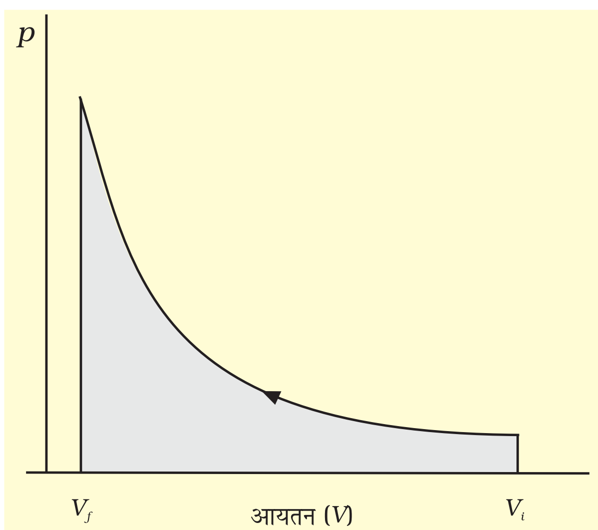
यदि संकुचन के प्रत्येक पद पर दाब स्थिर न हो एवं कई परिमित पदों में बदलता रहे, तो कुल कार्य समस्त पदों में हुए कार्यों का योग होगा एवं $-\sum p\Delta V$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5(ख)]।

यदि दाब स्थिर न हो एवं इस प्रकार बदलता हो कि यह हमेशा ही गैस के दाब से अनंतसूक्ष्म अधिक हो, तब संकुचन के प्रत्येक पद में आयतन अनंतसूक्ष्म मात्रा dV घटेगा। इस स्थिति में गैस द्वारा किए गए कार्य की गणना हम निम्नलिखित संबंध से ज्ञात कर सकते हैं–

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV \quad (6.3)$$



चित्र 6.5 (ख) *छायादार क्षेत्र परिमित पदों में बदलते हुए अस्थिर दाब पर प्रारंभिक आयतन से अंतिम आयतन तक संकुचन में किया गया कार्य दर्शाता है।*



चित्र 6.5 (ग) *pV वक्र जब प्रारंभिक आयतन V_i से V_f तक पहुँचने के लिए उत्क्रमणीय परिस्थितियों में लगातार बदलते हुए अस्थिर दाब पर अनंत पदों में किया गया कार्य छायादार क्षेत्र से दर्शाया गया है।*

संकुचन में p_{ex} प्रत्येक पद पर $(p_{in} + dp)$ के तुल्य होगा [चित्र 6.5-ग]। समान परिस्थितियों में प्रसरण में बाह्य दाब आंतरिक दाब से हमेशा कम होगा, अर्थात् $p_{ex} = p_{in} - dp$ व्यापक रूप में हम लिख सकते हैं कि $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$ ऐसे प्रक्रम 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाते हैं।

एक प्रक्रम या परिवर्तन तभी 'उत्क्रमणीय प्रक्रम' कहलाता है, जब इसे किसी भी क्षण अनंतसूक्ष्म परिवर्तन के द्वारा उत्क्रमित (Reversed) किया जा सके। एक उत्क्रमणीय प्रक्रम कई साम्यावस्थाओं में अनंतसूक्ष्म गति से इस प्रकार आगे बढ़ता है कि निकाय एवं परिवेश हमेशा लगभग साम्यावस्था में रहते हैं। उत्क्रमणीय प्रक्रम के अतिरिक्त अन्य सारे प्रक्रमों को अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहते हैं।

रसायन शास्त्र में बहुत सी ऐसी समस्याएँ आती हैं, जिन्हें हल करने के लिए कार्य, पद और निकाय के आंतरिक दाब के पारस्परिक संबंध की आवश्यक्ता पड़ती है।

हम समीकरण 6.3 को निम्नलिखित प्रकार से लिखकर उत्क्रमणीय परिस्थितियों में कार्य को आंतरिक दाब से संबद्ध कर सकते हैं–

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

(चूँकि $dp \times dV$ का मान नगण्य है)

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

अब गैस के दाब p_{in} को आदर्श गैस समीकरण द्वारा इसके आयतन के पदों में व्यक्त किया जा सकता है। किसी आदर्श गैस के n मोल के लिए $(pV = RT)$

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

अत: एक स्थिर ताप (समतापीय प्रक्रम) पर

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

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

मुक्तप्रसरण : गैस का निर्वात में प्रसरण $(p_{ex} = 0)$ मुक्त प्रसरण कहलाता है। आदर्श गैसों के मुक्त प्रसरण में कोई कार्य नहीं होता भले ही प्रक्रिया उत्क्रमणीय हो या अनुत्क्रमणीय, (समीकरण 6.2 एवं 6.3)।

अब हम समीकरण 6.1 को विभिन्न प्रक्रमों के अनुसार कई प्रकार से लिख सकते हैं–

$w = -p_{ex}\Delta V$ (समीकरण 6.2) को समीकरण 6.1 में स्थापित करने पर

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

यदि प्रक्रम स्थिर आयतन पर होता है ($\Delta V = 0$), तब $\Delta U = q_V$, q_V में पादांक v (Subscript v) दर्शाता है कि ऊष्मा स्थिर आयतन पर प्रदान की गई है।

आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण

एक आदर्श गैस का मुक्त एवं समतापीय प्रसरण एक (T = स्थिरांक) में, w = 0 है, क्योंकि $p_{ex} = 0$ है। जूल ने प्रयोगों द्वारा निर्धारित किया कि $q = 0$ है, इसलिए $\Delta U = 0$ होगा।

समीकरण 6.1, ($\Delta U = q + w$), को समतापीय उत्क्रमणीय एवं अनुत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है–

1. समतापीय अनुत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $q = -w = p_{ex}(V_f - V_i)$
2. समतापीय उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिए
   $$q = -w = nRT\ln\frac{V_f}{V_i} = 2.303\ nRT\log\frac{V_f}{V_i}$$
3. रुद्धोष्म प्रक्रम के लिए, q = 0
   $\Delta U = w_{ad}$

उदाहरण 6.2

10 atm दाब पर किसी आदर्श गैस के दो लिटर समतापीय रूप से निर्वात में तब तक प्रसरित होते हैं, जब तक इसका कुल आयतन 10 लिटर न हो जाए। इस प्रसरण में कितनी ऊष्मा अवशोषित होती है एवं कितना कार्य किया जाता है?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(10 - 2) = 0(8) = 0$

कोई कार्य नहीं होता है एवं कोई ऊष्मा अवशोषित नहीं होती है।

उदाहरण 6.3

यदि इसी प्रसरण में स्थिर बाह्य दाब 1 atm हो, तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = p_{ex}(8) = 1 \times 8 = 8$ L atm

उदाहरण 6.4

यदि यही प्रसरण उत्क्रमणीय रूप से हो और आयतन 10 L हो, तो क्या होगा?

हल

हम जानते हैं कि $q = -w = 2.303 \times 10 \log\frac{10}{2}$

= 16.1 L atm

6.2.2 एन्थैल्पी Enthalpy (H)

(क) एक उपयोगी नया अवस्था-फलन

हम जानते हैं कि स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन के तुल्य, अर्थात् $\Delta U = q_V$ होती है, परंतु अधिकांश रासायनिक अभिक्रियाएं स्थिर आयतन पर न होकर फ्लास्क, परखनली आदि में स्थिर वायुमंडलीय दाब पर होती हैं। इन परिस्थितियों के लिए हमें एक नए अवस्था–फलन की आवश्यकता होगी।

हम समीकरण (6.1) को स्थिर दाब पर $\Delta U = q_p - p\Delta V$ के रूप में लिख सकते हैं, जहाँ q_p निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा एवं $-p\Delta V$ निकाय द्वारा किया गया प्रसरण–कार्य है।

प्रारंभिक अवस्था को पादांक 1 से एवं अंतिम अवस्था को 2 से दर्शाते हैं।

हम उपरोक्त समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं–

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

पुनः व्यवस्थित करने पर

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

अब हम एक और ऊष्मागतिकी फलन को परिभाषित कर सकते हैं, जिसे एन्थैल्पी (ग्रीक शब्द 'एन्थैल्पियन', जिसका अर्थ 'गरम करना' या 'अंतर्निहित ऊष्मा' होता है) कहते हैं।

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

अतः समीकरण (6.6) हो जाती है:

$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

यद्यपि q एक पथ आश्रित फलन है, तथापि q_p पथ से स्वतंत्र है। स्पष्टतः H एक अवस्था–फलन है ($H.U, p$ एवं V का फलन है। ये सभी अवस्था–फलन हैं)। इस प्रकार ΔH पथ स्वतंत्र राशि है।

स्थिर दाब पर परिमित परिवर्तनों के लिए समीकरण 6.7 को लिखा जा सकता है।

$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$ क्योंकि p स्थिरांक है, अतः हम लिख सकते हैं–

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

उल्लेखनीय है कि जब स्थिर दाब पर ऊष्मा अवशोषित होती है, तो यथार्थ में हम एन्थैल्पी में परिवर्तन माप रहे होते हैं।

याद रखें कि $\Delta H = q_p$ स्थिर दाब पर अवशोषित ऊष्मा है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ΔH ऋणात्मक होता है, जहाँ अभिक्रिया के दौरान ऊष्मा उत्सर्जित होती है एवं ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए ΔH धनात्मक होता है, जहाँ परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण होता है।

स्थिर आयतन ($\Delta V = 0$) पर $\Delta U = q_V$, अत: समीकरण 6.8 हो जाती है। $\Delta H = \Delta U = q_V$

वे निकाय, जिनमें केवल ठोस या द्रव प्रावस्थाएँ होती हैं में ΔH एवं ΔU के मध्य अंतर सार्थक नहीं होता, क्योंकि ठोस एवं द्रवों में गरम करने पर आयतन में कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता। यदि गैसीय अवस्था हो, तो इनमें अंतर सार्थक हो जाता है। हम एक ऐसी अभिक्रिया पर विचार करते हैं, जिसमें गैसें शामिल हैं। स्थिर दाब एवं ताप पर V_A गैसीय अभिक्रियकों का एवं V_B गैसीय उत्पादों का कुल आयतन हो तथा n_A गैसीय अभिक्रियकों एवं n_B गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या हो, तो आदर्श गैस समीकरण के अनुसार–

$$pV_A = n_A RT$$

इस प्रकार $pV_B = n_B RT$

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

$$p(V_B - V_A) = (n_B - n_A) RT$$

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

यहाँ Δn_g गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या एवं गैसीय अभिक्रियकों के मोलों की संख्या का अंतर है।

समीकरण (6.9) से $p\Delta V$ का मान समीकरण (6.8) में रखने पर

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

समीकरण 6.10 का उपयोग ΔH से ΔU या ΔU से ΔH का मान ज्ञात करने में किया जाता है।

उदाहरण 6.5

जलवाष्प को आदर्श गैस मानने पर 100°C एवं 1 bar दाब पर एक मोल जल के वाष्पीकरण में परिवर्तन 41kJ mol^{-1} पाया गया। आंतरिक ऊर्जा–परिवर्तन की गणना कीजिए, जब

(i) 1 मोल जल को 1 bar दाब एवं 100°C पर वाष्पीकृत किया जाए।

(ii) 1 मोल जल को बर्फ में परिवर्तित किया जाए।

हल

(i) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ परिवर्तन के लिए

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

या $\Delta U = \Delta H -$

मान रखने पर

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

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

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

(ii) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ परिवर्तन के लिए आयतन में परिवर्तन अति न्यून है। अत: हम $p\Delta V = \Delta n_g RT \approx 0$ रख सकते हैं। इस स्थिति में

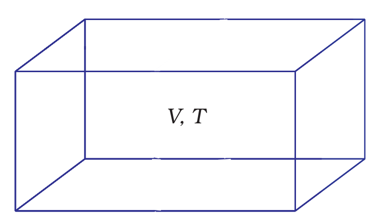
$$\Delta H \cong \Delta U$$

अत: $\Delta U = 41.00 \text{kJmol}^{-1}$

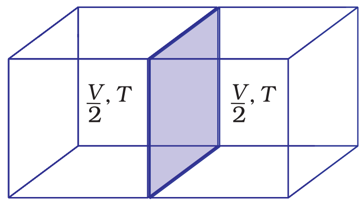
(ख) विस्तीर्ण एवं गहन गुण

विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में भेद किया गया है। विस्तीर्ण गुण वह गुण है, जिसका मान निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आमाप (साइज़) पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए–द्रव्यमान, आयतन, आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी, ऊष्माधारिता आदि विस्तीर्ण गुण हैं।

वे गुण, जो निकाय में उपस्थित द्रव्य की मात्रा/आकार (साइज़) पर निर्भर नहीं करते हैं, **गहन गुण** कहलाते हैं। उदाहरण के लिए– ताप, घनत्व, दाब आदि गहन गुण हैं। मोलर गुण C_m किसी निकाय के एक मोल के गुण के मान के तुल्य होती है। यदि द्रव्य की मात्रा n हो, तो $\chi_m = \frac{\chi}{n}$, जो द्रव्य की मात्रा से स्वतंत्र है। अन्य उदाहरण मोलर आयतन V_m एवं मोलर ऊष्माधारिता C_m है। विस्तीर्ण एवं गहन गुणों में अंतर हम एक गैस को आयतन V के पात्र में T ताप पर लेकर कर सकते हैं (चित्र 6.6 क)।



चित्र 6.6 (क) आयतन V एवं ताप T पर एक गैस



चित्र 6.6 (ख) विभाजक के द्वारा आयतन का आधा होना

अब यदि विभाजक के द्वारा आयतन आधा कर दिया जाए (चित्र 6.6-ख), जिससे अब आयतन $V/2$ हो जाता है, परंतु यह ताप समान ही रहता है। अतः स्पष्ट है कि आयतन विस्तीर्ण गुण है, जबकि ताप गहन गुण है।

(ग) ऊष्माधारिता

इस उपखंड में हम देखते हैं कि निकाय को अंतरित ऊष्मा कैसे मापी जाती है। यदि निकाय द्वारा ऊष्मा ग्रहण की जाए, तो यह ताप में वृद्धि के रूप में परिलक्षित होती है।

ताप में वृद्धि अंतरित ऊष्मा के समानुपाती होती है।

q = गुणांक x ΔT

गुणांक का मान निकाय के आकार, संघटन एवं प्रकृति पर निर्भर करता है। इसे हम इस प्रकार भी लिख सकते हैं,

$q = C\,\Delta T$

यहाँ गुणांक C को 'ऊष्माधारिता' कहते हैं।

इस प्रकार ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर हम तापीय वृद्धि को नाप कर प्रदत्त ऊष्मा ज्ञात कर सकते हैं।

यदि C ज्यादा है, तो ऊष्मा से तापीय वृद्धि अल्प होती है। जल की ऊष्माधारिता अधिक है, इसका अर्थ यह है कि इसका ताप बढ़ाने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा चाहिए।

C पदार्थ की मात्रा के समानुपाती होती है। किसी पदार्थ की मोलर ऊष्माधारिता $C_m \left(= \dfrac{C}{n}\right)$ एक मोल की ऊष्माधारिता है। यह ऊष्मा की वह मात्रा है, जो एक मोल पदार्थ का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। विशिष्ट ऊष्मा, जिसे 'विशिष्ट ऊष्माधारिता' भी कहते हैं, वह ऊष्मा है, जो इकाई द्रव्यमान के किसी पदार्थ का ताप एक डिग्री सेल्सियस (या एक केल्विन) बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है। किसी पदार्थ का ताप बढ़ाने के उद्देश्य से आवश्यक ऊष्मा q ज्ञात करने के लिए पदार्थ की विशिष्ट ऊष्मा C को हम द्रव्यमान m एवं ताप-परिवर्तन ΔT से गुणा करते हैं, अर्थात्

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

(घ) एक आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V में संबंध

ऊष्माधारिता को स्थिर आयतन पर C_V से एवं स्थिर दाब पर C_p से अंकित करते हैं। अब हम दोनों में संबंध ज्ञात करते हैं। q के लिए स्थिर आयतन पर समीकरण लिख सकते हैं–

$$q_V = C_V \Delta T = \Delta U$$

एवं स्थिर दाब पर $q_p = C_p \Delta T = \Delta H$

आदर्श गैस के लिए C_p एवं C_V के बीच अंतर इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है–

एक मोल आदर्श गैस के लिए $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

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

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

$$\therefore\ \Delta H = \Delta U + \mathrm{R}\,\Delta T \quad (6.12)$$

ΔH एवं ΔU के मान रखने पर

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

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

$$C_p - C_V = \mathrm{R} \quad (6.13)$$

6.3 ΔU एवं ΔH का मापन : कैलोरीमिति

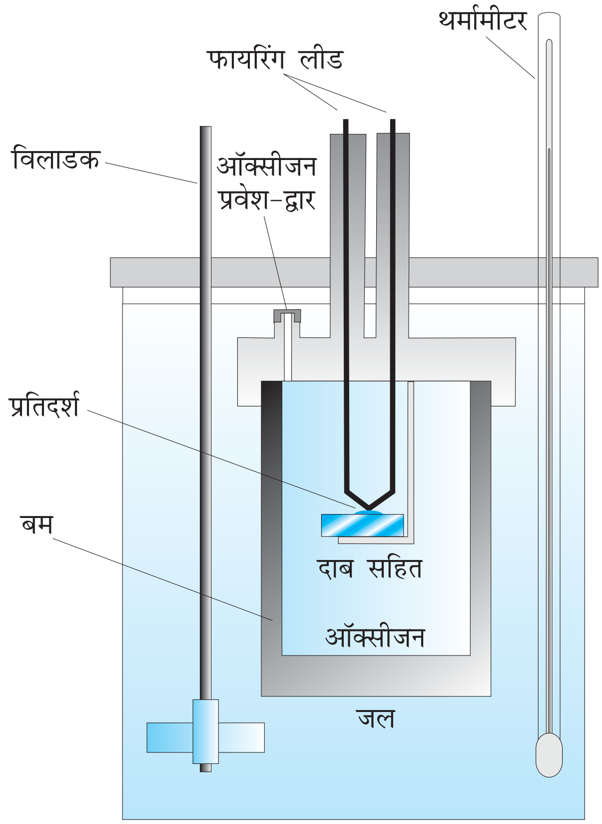
रासायनिक एवं भौतिक प्रक्रमों से संबंधित ऊर्जा, परिवर्तन को जिस प्रायोगिक तकनीक द्वारा ज्ञात करते हैं, उसे 'कैलोरीमीटर' (Calorimetry) कहते हैं। कैलोरीमिति में प्रक्रम एक पात्र में किया जाता है, जिसे 'कैलोरीमीटर' कहते हैं। कैलोरीमीटर एक द्रव के ज्ञात आयतन में डूबा रहता है। द्रव की ऊष्माधारिता एवं कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन के आधार पर प्रक्रम में उत्पन्न ऊष्मा ज्ञात की जा सकती है। मापन दो स्थितियों में किए जाते हैं–

(i) स्थिर-आयतन पर, q_V (ii) स्थिर दाब पर, q_p

(क) ΔU का मापन

रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा का मापन बम कैलोरीमीटर (Bomb calorimeter) में किया जाता है (चित्र 6.7) यहाँ एक स्टील का पात्र (बम कैलोरीमीटर) जल में डुबोया जाता है। स्टील बम में ऑक्सीजन प्रवाहित कर ज्वलनशील प्रतिदर्श (Sample) को जलाया जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न ऊष्मा जल को अंतरित हो जाती है।

उसके बाद जल का ताप ज्ञात कर लिया जाता है। चूँकि बम कैलोरीमीटर पूर्णतया बंद, है अतः इसके आयतन में कोई परिवर्तन नहीं होता। और कोई कार्य नहीं किया जाता है। यहाँ तक कि गैसों से संबंधित रासायनिक अभिक्रियाओं में भी कोई कार्य नहीं होता क्योंकि $\Delta V = 0$ होता है। समीकरण 6.11 की सहायता से कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता ज्ञात होने पर ताप-परिवर्तन को q_V में परिवर्तित कर लिया जाता है।

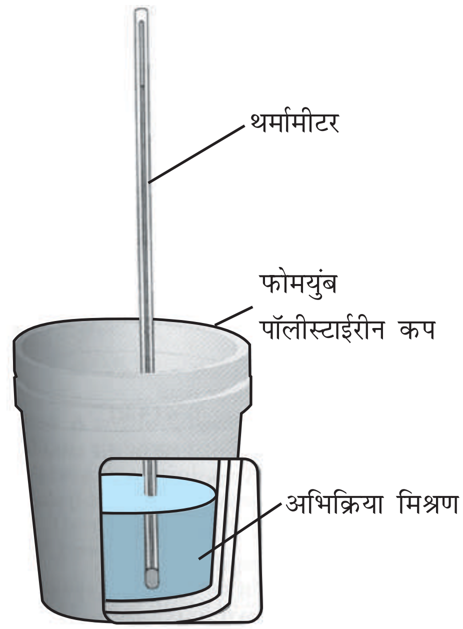


चित्र 6.7: *बम कैलोरीमीटर*

(ख) ΔH का मापन

स्थिर दाब (सामान्यतया वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन चित्र 6.8 में दर्शाए गए कैलोरीमीटर द्वारा मापा जा सकता है। हम जानते हैं कि $\Delta H = q_p$ (स्थिर दाब पर)। अतः स्थिर दाब पर उत्सर्जित अथवा अवशोषित ऊष्मा q_p अभिक्रिया ऊष्मा अथवा अभिक्रिया एन्थैल्पी $\Delta_r H$ कहलाती है।

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं में ऊष्मा निर्मुक्त होती है तथा निकाय से परिवेश में ऊष्मा का प्रवाह होता है। इसलिए q_p ऋणात्मक होगा तथा $\Delta_r H$ भी ऋणात्मक होगा। इसी तरह ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में ऊष्मा अवशोषित होगी। अतः q_p और $\Delta_r H$ दोनों धनात्मक होंगे।



चित्र 6.8 : *स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर ऊष्मा-परिवर्तन मापने के लिए कैलोरीमीटर*

उदाहरण 6.6

निम्नलिखित समीकरण के अनुसार, 1g ग्रैफाइट को ऑक्सीजन की अधिकता में 1atm दाब एवं 298 K पर बम कैलोरीमीटर में दहन करवाया जाता है।

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

अभिक्रिया के दौरान ताप 298 K से 299 K तक बढ़ता है। यदि बम कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता 20.7 kJ/K हो, तो उपरोक्त अभिक्रिया के लिए 1 atm दाब एवं 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा?

हल

माना अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा q एवं कैलोरीमीटर की ऊष्माधारिता C_V है, तब कैलोरीमीटर द्वारा अवशोषित ऊष्मा,

$q = C_V \times \Delta T$

अभिक्रिया से प्राप्त ऊष्मा का मान समान होगा, परंतु चिह्न ऋणात्मक होगा, क्योंकि निकाय (अभिक्रिया-मिश्रण) द्वारा प्रदत्त ऊष्मा कैलोरीमीटर द्वारा ग्रहण की गई ऊष्मा के तुल्य होगी।

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

(यहाँ ऋणात्मक चिह्न अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी होने को इंगित करता है)

अत: 1 g ग्रैफाइट के दहन के लिए $\Delta U = -20.7\ kJK^{-1}$

1 मोल ग्रैफाइट के दहन के लिए

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

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

यहाँ $\Delta n_g = 0$

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

6.4 अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन, $\Delta_r H$ अभिक्रिया एन्थैल्पी

रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रियक उत्पाद में बदलते हैं। इस प्रक्रिया को इस प्रकार दर्शाते हैं– अभिक्रियक $\longrightarrow$ उत्पाद अभिक्रिया के दौरान एन्थैल्पी-परिवर्तन अभिक्रिया-एन्थैल्पी कहलाता है। रासायनिक अभिक्रिया में एन्थैल्पी-परिवर्तन $\Delta_r H$ चिह्न से दर्शाया जाता है।

$\Delta_r H$ = (उत्पादों की एन्थैल्पियों का योग) – (अभिक्रियकों की एन्थैल्पियों का योग)

$$= \sum_i a_i H_{\text{उत्पाद}} - \sum_i b_i H_{\text{अभिक्रियक}} \qquad (6.14)$$

यहाँ $\sum$ (सिग्मा) चिह्न का उपयोग जोड़ने के लिए किया जाता है एवं a_i तथा b_i संतुलित समीकरण में क्रमश: अभिक्रियकों एवं उत्पादों के स्टाइकियोमीट्री गुणांक हैं। उदाहरण के लिए– निम्नलिखित अभिक्रिया में–

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

$$\Delta_r H = \sum_i a_i H_{\text{उत्पाद}} - \sum_i b_i H_{\text{अभिक्रियक}}$$

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

जहाँ H_m मोलर एन्थैल्पी है। एन्थैल्पी-परिवर्तन एक बहुत उपयोगी राशि है। इसका ज्ञान स्थिर ताप पर किसी औद्योगिक रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मन या शीतलन की योजना बनाने में आवश्यक है। इसकी आवश्यकता साम्य स्थिरांक की तापीय निर्भरता की गणना करने में भी पड़ती है।

(क) अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी

किसी रासायनिक अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिस्थितियों पर निर्भर करती है। अत: यह आवश्यक है कि हम कुछ मानक परिस्थितियों को निर्दिष्ट करें। **किसी रासायनिक अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी वह एन्थैल्पी परिवर्तन है, जब अभिक्रिया में भाग लेनेवाले सभी पदार्थ अपनी मानक अवस्थाओं में हों।**

किसी पदार्थ की मानक अवस्था किसी निर्दिष्ट ताप पर उसका वह शुद्ध रूप है, जो 298 K 1 bar दाब पर पाया जाता है। उदाहरण के लिए– द्रव एथेनॉल की मानक अवस्था 298 K एवं 1 bar पर शुद्ध द्रव होती है। लोहे की मानक-अवस्था 500 K एवं 1 बार (bar) पर शुद्ध ठोस होती है। आँकड़े प्राय: 298 K पर लिए जाते हैं। मानक परिस्थितियों को ΔH पर मूर्धांक $\ominus$ (Superscript) रखकर व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए–

(ख) प्रावस्था रूपांतरण में एन्थैल्पी-परिवर्तन

प्रावस्था परिवर्तन में ऊर्जा-परिवर्तन भी होता है। उदाहरण के लिए बर्फ़ को पिघलाने के लिए ऊष्मा की आवश्यकता होती है। साधारणतया बर्फ़ का पिघलना स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर होता है तथा प्रावस्था-परिर्वतन होते समय ताप स्थिर रहता है।

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

यहाँ $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ मानक अवस्था में गलन एन्थैल्पी है। यदि जल बर्फ़ में बदलता है, तो इसके विपरीत प्रक्रम होता है तथा उतनी ही मात्रा में ऊष्मा परिवेश में चली जाती है।

प्रति मोल ठोस पदार्थ के गलन में होनेवाले एन्थैल्पी परिवर्तन को पदार्थ की गलन एन्थैल्पी या मोलर गलन एन्थैल्पी $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ कहा जाता है।

ठोसों का गलन ऊष्माशोषी होता है, अत: सभी गलन एन्थैल्पियाँ धनात्मक होती हैं। जल के वाष्पीकरण में ऊष्मा की आवश्यकता होती है। इसके क्वथनांक T_b एवं स्थिर दाब पर:

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

$\Delta_{vap}H^{\ominus}$ वाष्पीकरण की मानक एन्थैल्पी है।

(T_f और T_b क्रमश: गलनांक एवं क्वथनांक है।)

किसी द्रव के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर वाष्पीकृत करने के लिए आवश्यक ऊष्मा को उसकी वाष्पन एन्थैल्पी या मोलर वाष्पन एन्थैल्पी $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ कहते हैं।

सारणी 6.1 गलन एवं वाष्पन के लिए मानक एन्थैल्पी परिवर्तन मान

Substance	T_f/K	$\Delta_{fus}H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	T_b/K	Δ_{vap}H0/(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	108.10	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

ऊर्ध्वपातन में ठोस सीधे ही गैस में बदल जाता है। ठोस कार्बन डाइऑक्साइड या शुष्क बर्फ (dry ice) $\Delta_{sub}H^\ominus$ = 25.2kJ mol $^{-1}$ के साथ 195 K पर ऊर्ध्वपातित होती है। नेफ्थलीन वायु में धीरे-धीरे ऊर्ध्वपातित होती है, जिसके लिए $\Delta_{sub}H^\ominus$ = 73.0 kJ mol $^{-1}$

किसी ठोस के एक मोल को स्थिर ताप एवं मानक दाब (1 बार) पर ऊर्ध्वपातन में होने वाली एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी कहते हैं। एन्थैल्पी-परिवर्तन का मान उस पदार्थ के अंतर-आणविक बलों की क्षमता पर निर्भर करता है, जिसका प्रावस्था-परिवर्तन हो रहा है। उदाहरण के लिए– जल के अणुओं के मध्य उपस्थित प्रबल हाइड्रोजन बंध इसकी द्रव अवस्था में जल के अणुओं को प्रबलता से बांधे रहते हैं। कार्बनिक द्रव (जैसे– ऐसीटोन) में अंतर-आण्विक द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया विशेष रूप से दुर्बल होती है। इस प्रकार इसके 1 मोल के वाष्पीकृत होने में जल के 1 मोल को वाष्पीकृत होने की अपेक्षा कम ऊष्मा की आवश्यकता होती है। सारणी 6.1 में कुछ पदार्थों की गलन एवं वाष्पीकरण की मानक एन्थैल्पी दी गई है।

उदाहरण 6.7

एक ताल (Pool) से निकला तैराक करीब 18 g पानी की परत से ढका (गीला) है। इस पानी को 298 K पर वाष्पित होने के लिए कितनी ऊष्मा आवश्यक होगी? 100°C पर वाष्पीकरण की आंतरिक ऊर्जा की गणना कीजिए।

जल के लिए 373 K पर $\Delta_{Vap}H^\ominus$=40.66 kJ mol^{-1}

हल

वाष्पीकरण के प्रक्रम को हम इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं–

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

18g H_2O (1) में मोलों की संख्या

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

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

(यह मानते हुए कि वाष्प आदर्श गैस के समान व्यवहार करती है।)

$$\Delta_{vap}H^\ominus - \Delta n_g RT = 40.66\ kJ\,mol^{-1}$$
$$-(1)(8.314\ JK^{-1}mol^{-1})(373K)(10^{-3}kJ\,J^{-1})$$

$$\Delta_{vap}U^\ominus = 40.66\,kJ\ mol^{-1} - 3.10\,kJ\ mol^{-1}$$
$$= 37.56\,kJ\ mol^{-1}$$

(ग) मानक विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$

किसी यौगिक के एक मोल को उसके ही तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूपों में लिये गए हों (ऐसे रूप को 'संदर्भ-अवस्था' भी कहते हैं), में से विरचित करने पर होनेवाले मानक एन्थैल्पी परिवर्तन को उसकी मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ कहा जाता है।

जहाँ पादांक 'f' बताता है कि संबंधित यौगिक का 1 मोल उसके तत्त्वों, जो अपने सबसे स्थायी रूप में हैं, से प्राप्त

सारणी 6.2 कुछ चुने हुए पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$

पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	पदार्थ	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})
Al_2O_3(s)	-167.5	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 (हीरा)	+1.89	NaF(s)	-573.65
C (ग्रैफाइट)	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)	+49.03	PCl_3(l)	-319.70
CO(g)	-110.525	PCl_5(s)	-443.5
CO_2(g)	-393.51	SiO_2(s) (क्वार्ट्ज़)	-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)	-58.2	SiH_4(g)	+ 34
H_2(g)	0	$SiCl_4$(g)	-657.0
H_2O(g)	-241.82	C(g)	+715.0
H_2O(l)	-285.83	H(g)	+218.0
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.3
HCl(g)	-92.31	Fe_2O_3(s)	–824.2
HBr(g)	-36.40		

किया जाता है। नीचे कुछ अभिक्रियाएं उनकी मानक विरचन मोलर एन्थैल्पी के साथ दी गई हैं–

$$H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$

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

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

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

$$2\text{C (ग्रैफाइट, s)} + 3H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l);$$

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

यहाँ यह समझना महत्त्वपूर्ण है कि मानक विरचन एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ की एक विशेष स्थिति है, जिसमें 1 मोल यौगिक अपने तत्त्वों से बनता है। जैसे उपरोक्त तीन अभिक्रियाओं में जल, मेथेन एवं एथेनॉल में से प्रत्येक का 1 मोल बनता है। इसके विपरीत एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया

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

$$\Delta_r H^\ominus = -178.3 \text{kJmol}^{-1}$$

में एन्थैल्पी-परिवर्तन कैल्सियम कार्बोनेट की विरचन एन्थैल्पी नहीं है, क्योंकि इसमें कैल्सियम कार्बोनेट अपने तत्त्वों से न बनकर दूसरे यौगिकों से बना है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए भी एन्थैल्पी-परिवर्तन HBr (g) की मानक एन्थैल्पी विरचन एन्थैलपी $\Delta_f H^\ominus$ नहीं है, बल्कि मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी है।

$$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g);$$
$$\Delta_r H^\ominus = -72.8\,kJ\,mol^{-1}$$

यहाँ पर उत्पाद के एक मोल की अपेक्षा दो मोल अपने तत्त्वों से बनते हैं, $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$

संतुलित समीकरण में समस्त गुणांकों को 2 से विभाजित कर HBr(g) के विरचन एन्थैल्पी के लिए समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow HBr(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -36.4\,kJ\ mol^{-1}$$

कुछ पदार्थों की 298 K पर मानक मोलर विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ सारणी 6.2 में दी गई है।

परिपाटी के अनुसार, एक तत्त्व के सबसे अधिक स्थायित्व की अवस्था में (संदर्भ-अवस्था) मानक विरचन एन्थैल्पी $\Delta_f H^\ominus$ का मान शून्य लिया जाता है।

मान लीजिए कि आप एक केमिकल इंजीनियर हैं और जानना चाहते हैं कि यदि सारे पदार्थ अपनी मानक अवस्था में हैं तो कैल्सियम कार्बोनेट को चूना एवं कार्बन डाइऑक्साइड में विघटित करने के लिए कितनी ऊष्मा की आवश्यकता होगी,

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

यहाँ हम मानक विरचन एन्थैल्पी का उपयोग कर सकते हैं एवं अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन परिकलित कर सकते हैं। एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना करने के लिए हम निम्नलिखित सामान्य समीकरण का उपयोग कर सकते हैं–

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

जहाँ संतुलित समीकरण मे a एवं b क्रमशः अभिक्रियकों एवं उत्पादों कें गुणांक है। उपरोक्त समीकरण को कैल्सियम कार्बोनेट के विघटन पर लागू करते हैं। यहाँ a एवं b दोनों 1 हैं। अतः

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

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

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

अतः $CaCO_3$(s) का विघटन ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। अतः इच्छित उत्पाद प्राप्त करने के लिए आपको इसे गरम करना होगा।

(घ) ऊष्मरासायनिक समीकरण

एक संतुलित रासायनिक समीकरण, जिसमें उसके $\Delta_r H$ का मान भी दिया गया हो, 'ऊष्मरासायनिक समीकरण' कहलाता है। हम एक समीकरण में पदार्थों की भौतिक अवस्थाएँ (अपररूप अवस्था के साथ) भी निर्दिष्ट करते हैं।

उदाहरण के लिए–

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l):$$
$$\Delta_r H^\ominus = -1367\,kJ\ mol^{-1}$$

उपरोक्त समीकरण निश्चित ताप एवं दाब पर द्रव एथेनॉल का दहन दर्शाता है। एन्थैल्पी परिवर्तन का ऋणात्मक चिह्न दर्शाता है कि यह एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है।

ऊष्मरासायनिक समीकरणों के संदर्भ में निम्नलिखित परिपाटियों को याद रखना आवश्यक है–

1. संतुलित रासायनिक समीकरण में गुणांक अभिक्रियकों एवं उत्पादों के मोलों (अणुओं को नहीं) को निर्देशित करते हैं।
2. $\Delta_r H^\ominus$ का गणितीय मान समीकरण द्वारा पदार्थों के मोलों की संख्या के संदर्भ में होता है। मानक एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta_r H^\ominus$ की इकाई kJ mol^{-1} होती है।

उपरोक्त धारणा को समझाने के लिए हम निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया-ऊष्मा की गणना करते हैं–

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

मानक विरचन एन्थैल्पी की सारणी (6.2) से हम पाते हैं–

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

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

$\Delta_f H^0$ (Fe, s) = 0 एवं

$\Delta_f H^0 (H_2, g) = 0$, परिपाटी के अनुसार

तब,

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

ध्यान रहे कि इन गणनाओं में प्रयुक्त गुणांक शुद्ध संख्याएं हैं, जो उचित स्टोकियोमिति गुणांकों (Stoichiometric