अध्याय–6

ऊष्मागतिकी एवं रासायनिक ऊर्जा विज्ञान
THERMODYNAMICS AND CHEMICAL ENERGY SCIENCE

ऊष्मागतिकी का शाब्दिक अर्थ ऊष्मा के प्रवाह का अध्ययन से है। इसके अन्तर्गत ऊर्जा के विभिन्न प्रकारों के साथ उसके मात्रात्मक सम्बन्धों का अध्ययन किया जाता है। कार्य करने की क्षमता को ऊर्जा कहते हैं। भोजन का शरीर में पाचन होने के प्रक्रम में ऊर्जा मुक्त होती है और यह ऊर्जा हमारे द्वारा किए जाने वाले कार्यों में प्रयुक्त होती है। ऊर्जा को कई रूपों में व्यक्त किया जाता है जैसे ऊष्मा ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा, प्रकाश ऊर्जा, यान्त्रिक ऊर्जा इत्यादि। ये सभी ऊर्जाएं एक दूसरे में तथा ऊष्मा में रूपान्तरित की जा सकती हैं।

जैसे विद्युत ऊर्जा से बल्ब का जलना, पंखा चलना, हीटर का जलना इत्यादि परिवर्तन है।

रासायनिक ऊर्जा में रासायनिक अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप होने वाले ऊर्जा के परिवर्तनों का अध्ययन किया जाता है।

6.1 ऊमागतिकी की मूल अवधारणाएं (Basic concepts of Thermodynamics) –

ऊष्मागतिकी में काम आने वाली प्रमुख शब्दावली व मूल धारणाओं को समझना आवश्यक है –

(अ) ऊष्मागतिकी तन्त्र (System) – ब्रह्माण्ड का वह वास्तविक भाग जिसका ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चयन किया जाता है वह ऊष्मागतिकी तन्त्र कहलाता है।

(ब) परिवेष या पारिपार्श्विक (Surroundings) – ऊष्मागतिकी तन्त्र के अतिरिक्त ब्रह्माण्ड का शेष भाग परिवेश कहलाता है। उदाहरणार्थ– एक पात्र में भरी गैस का ऊष्मागतिकी अध्ययन करने के लिए चयन किया जाता है तो पात्र में भरी गैस तन्त्र कहलाएगी तथा गैस के अलावा शेष भाग जिसमें पात्र भी सम्मिलित है, परिवेश कहलाएगा।

6.1.1 ऊष्मागतिकी तन्त्र के प्रकार (Types of System) –

1. समांगी तन्त्र (Homogeneous System) – जब किसी तन्त्र में उपस्थित सभी द्रव्य समान प्रावस्था या समान रासायनिक संगठन या समान गुण वाले हों तो वह तन्त्र **समांगी तन्त्र** कहलाएगा। उदाहरणार्थ – गैसों का मिश्रण, नमक का जलीय विलयन इत्यादि।

2. विषमांगी तन्त्र (Heterogeneous System) – जब किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं हों तो वह तन्त्र **विषमांगी तन्त्र** कहलाता है। उदाहरणार्थ – बर्फ व जल का मिश्रण आदि।

3. खुला तंत्र (Open System) – वह तंत्र जो परिवेश से ऊर्जा और द्रव्य दोनों का ही विनिमय कर सके उसे **खुला तंत्र** कहते हैं। उदाहरणार्थ – खुले पात्र में रखा जल अपने परिवेश या आसपास से ऊर्जा अवशोषित कर वाष्पित होता रहता है तथा वाष्प परिवेश में विलीन होती रहती है। इस प्रकार प्रक्रम में ऊर्जा तथा द्रव्य दोनों का वातावरण के साथ आदान–प्रदान होता है। (चित्र 6.1 अ)

4. बन्द तंत्र (Closed System) – वह तंत्र जो अपने परिवेश से केवल ऊर्जा (ऊष्मा अथवा कार्य) का ही विनिमय कर सके, द्रव्य (पदार्थ) का नहीं, उसे **बन्द तंत्र** कहते हैं। उदाहरणार्थ– ऊर्जा परिवर्तित होती है पर द्रव्य की मात्रा स्थिर रहती है। (चित्र 6.1 ब) किसी बन्द पात्र में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया में केवल उत्पन्न या अवशोषित ऊर्जा का ही परिवेश से आदान–प्रदान सम्भव है।

5. विलगित (वियुक्त) तंत्र (Isolated System) – वह तंत्र जो अपने परिवेश से न तो ऊर्जा का और ना ही द्रव्य का विनिमय (आदान–प्रदान) कर सके, **विलगित (वियुक्त) तंत्र** कहलाता है। अर्थात् इसमें निकाय के द्रव्य की मात्रा व ऊर्जा स्थिर रहती है। इसे रोधित तंत्र भी कहते हैं। उदाहरणार्थ – अगर कोई अभिक्रिया किसी ऐसे बन्द पात्र में हो जो स्वयं भी चारों ओर से ऊष्मारोधी (Heat insulator) हो तो ऐसी स्थिति में पात्र के अन्दर का तन्त्र न तो परिवेश से ऊष्मा और द्रव्य ले सकता है और

न ही दे सकता है। जैसे – थर्मस में रखा गर्म पानी, दूध, चाय, बर्फ का टुकड़ा आदि (चित्र सं. 6.1 स)। कोई भी तंत्र पूर्ण रूप से विलगित नहीं होता है।

6.1.2 ऊष्मागतिकीय प्रक्रम (Thermodynamic Process)

– तन्त्र एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होता है, उसे **ऊष्मागतिकीय प्रक्रम** कहते हैं। इस प्रक्रम में तन्त्र (system) तथा परिवेश (surrounding) के बीच द्रव्य एवं ऊर्जा का विनिमय हो सकता है। तन्त्र की अवस्थाओं में परिवर्तन निम्नलिखित प्रक्रमों द्वारा होता है –

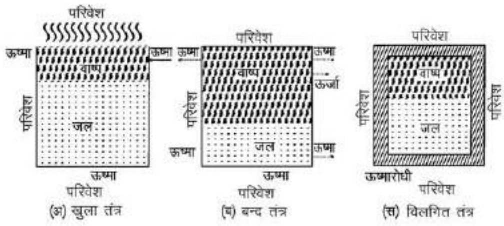
1. समतापीय प्रक्रम (Isothermal Process) – स्थिर ताप पर किया जाने वाला प्रक्रम **समतापीय प्रक्रम** कहलाता है। इस प्रक्रम में ताप स्थिर रखने के लिए तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान कर सकता है। यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो मुक्त हुई ऊष्मा परिवेश को दे दी जाती है। यदि प्रक्रम ऊष्माशोषी है तो परिवेश से ऊष्मा ले ली जाती है।

2. रूद्धोष्म प्रक्रम (Adiabatic Process) – इस प्रक्रम में तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान नहीं करता है। यदि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है तो ताप में वृद्धि होगी तथा यदि प्रक्रम ऊष्माशोषी है तो ताप में कमी हो जाएगी।

3. समदाबी प्रक्रम (Isobaric Process) – स्थिर दाब पर किया जाने वाला प्रक्रम **समदाबी प्रक्रम** कहलाता है।

4. समआयतनी प्रक्रम (Isochoric Process) – स्थिर आयतन पर किया जाने वाला प्रक्रम समआयतनी प्रक्रम कहलाता है।

5. चक्रीय प्रक्रम (Cyclic Process) – वे प्रक्रम जिनमें तन्त्र विभिन्न परिवर्तनों से गुजरता हुआ पुनः अपनी प्रारम्भिक अवस्था में आ जाए तो ऐसे प्रक्रम को **चक्रीय प्रक्रम** कहते हैं।



चित्र 6.1

6.1.3 ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम (First Law of Thermodynamics)

– इस नियम को ऊर्जा का संरक्षण नियम (Law of Conservation of Energy) कहते हैं। इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है किन्तु ऊर्जा को एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का गणितीय रूप – जब किसी तन्त्र द्वारा ऊष्मा के रूप में ऊर्जा अवशोषित होती है तो उसका कुछ भाग तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि करने में तथा शेष भाग तन्त्र द्वारा अपने वातावरण पर कार्य करने में व्यय हो जाता है।

माना कि किसी गैसीय तन्त्र की अवस्था A में आन्तरिक ऊर्जा U_A है। यह तन्त्र ऊष्मा की कुछ मात्रा q अवशोषित कर अवस्था B में चला जाता है। अवस्था B में इसकी आन्तरिक ऊर्जा U_B है। अतः तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि –

$$\Delta U = U_B - U_A$$

इस अवस्था परिवर्तन में तन्त्र पर परिवेश द्वारा किया गया कार्य w हो तो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार ऊर्जा न तो उत्पन्न की जा सकती है और न ही नष्ट की जा सकती है यद्यपि इसे एक से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।
तंत्र की आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि = तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा + तंत्र पर किया गया कार्य

$$\Delta U = q + w$$

उपर्युक्त समीकरण किसी तन्त्र की आन्तरिक ऊर्जा, ऊष्मा एवं कार्य के मध्य सम्बन्ध को प्रदर्शित करती हैं।

अतः ऊष्मागतिकी के प्रथम तन्त्र को इस प्रकार परिभाषित कर सकते हैं कि किसी प्रक्रम में तन्त्र की ऊर्जा में कुल परिवर्तन ΔU तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा q और तन्त्र पर किए गए कार्य w के योग के बराबर होता है।

जब तन्त्र में अनन्त सूक्ष्म परिवर्तन हों तो उपर्युक्त समीकरण को निम्नलिखित रूप में लिखा जा सकता है –

$$dU = dq + dw$$

∵ q तथा w दोनों ही बीजीय राशियां हैं।

अतः (1) यदि तन्त्र द्वारा ऊष्मा का अवशोषण होता है तो तन्त्र की ऊष्मा बढ़ जाएगी। अतः q का मान धनात्मक (+ve) होता है तथा तन्त्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित होती है तो q का मान ऋणात्मक (–ve) होता है।

(2) यदि तन्त्र पर परिवेश द्वारा कार्य किया जाता है तो w का मान धनात्मक (+ve) तथा तन्त्र द्वारा परिवेश पर कार्य किया जाता है तो w का मान ऋणात्मक (–ve) होता है।

6.2 एन्थैल्पी (Heat Content or Enthalpy)–

रसायन में सभी प्रक्रम स्थिर दाब पर ही होते हैं क्योंकि प्रयोगशाला में अधिकतर प्रक्रम खुले पात्रों में वायुमण्डलीय दाब पर ही होते हैं।

स्थिर आयतन पर तन्त्र की ऊष्मा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन के बराबर होती है क्योंकि स्थिर आयतन

$(dv = 0)$ पर किया गया कार्य शून्य होता है।

अतः $U_2 - U_1 = \Delta U = q_V$, यहां q_V, स्थिर आयतन पर अवशोषित ऊष्मा है तथा U_2 व U_1 क्रमशः अन्तिम तथा प्रारम्भिक अवस्थाओं में आन्तरिक ऊर्जा है।

इसी प्रकार स्थिर दाब पर तन्त्र की ऊष्मा (q_p) उसकी आन्तरिक ऊर्जा U तथा कार्य के योग के बराबर होती है। अतः स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन के मापन के लिए एक नए अवस्था फलन एन्थैल्पी (H) को निरूपित करते हैं। इस प्रकार तन्त्र की एन्थैल्पी उसमें निहित कुल ऊर्जा होती है जो कि आन्तरिक ऊर्जा तथा दाब आयतन ऊर्जा के योग के बराबर होती है। इसे H द्वारा व्यक्त करते हैं।

$$H = U + PV \ (W = PV)$$

$\because$ U, P तथा V तीनों अवस्था फलन होते हैं।

अतः H भी एक अवस्था फलन है। इस प्रकार एन्थैल्पी में परिवर्तन ΔH

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

यहां H_1, H_2 क्रमशः तन्त्र की प्रारम्भिक व अन्तिम अवस्था में एन्थैल्पी है। यदि स्थिर दाब P की परिस्थितियों में कोई तन्त्र अवस्था 1 से अवस्था 2 में बदलता है तो उसकी एन्थैल्पी में ΔH परिवर्तन होगा।

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

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

यहां ΔH, ΔU और ΔV तन्त्र में क्रमशः एन्थैल्पी, आन्तरिक ऊर्जा और आयतन में परिवर्तन हैं।

अतः किसी तन्त्र की एन्थैल्पी में परिवर्तन उसकी आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि तथा तन्त्र पर दाब आयतन कार्य के योग के बराबर होता है।

माना कि एक अभिक्रिया स्थिर दाब P पर की जा रही है तो इसके आयतन में ΔV की वृद्धि होती है। इस स्थिति में तन्त्र द्वारा किया गया कार्य $w = P\Delta V$ होगा। यदि तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा q_p हो तो ऊष्मागतिकी के प्रथम नियमानुसार,

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

हम जानते हैं कि, $w = P(V_2 - V_1)$

अतः $U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$ या

$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ अतः सामान्य रूप में

$H = U + PV$

$\therefore q_p = H_2 - H_1 = q_p = \Delta H$

अतः उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि निश्चित दाब पर तन्त्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा उसकी एन्थैल्पी में वृद्धि के बराबर होती है। चूंकि ΔH अवस्था फलन है अतः q_p भी अवस्था फलन होगा। एन्थैल्पी एक मात्रात्मक गुण है।

6.3 ऊष्मा धारिता (Heat Capacity) –

किसी तन्त्र या द्रव्य (पदार्थ) के ताप को 1K (1 केल्विन) बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे उस तन्त्र की **ऊष्मा धारिता** कहते हैं।

यदि एक तन्त्र को q ऊष्मा दिए जाने पर माना कि उसका ताप T_1 से T_2 हो जाता है तो ऊष्मा धारिता =

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T}$$

यदि तन्त्र में केवल एक ही पदार्थ निहित हो तथा उसका भार 1 ग्राम हो तब उसका ताप 1K बढ़ाने पर जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे **विषिष्ट ऊष्मा धारिता** या **विषिष्ट ऊष्मा** कहते हैं।

6.3.1 मोलर विषिष्ट ऊष्मा धारिता (Molar Heat Capacity) –

गैसों के लिए मात्रा एक ग्राम के बजाय एक ग्राम अणु (1 मोल) ली जाती है। अतः यदि द्रव्य की मात्रा एक ग्राम अणु या एक मोल ली जाए तो प्राप्त ऊष्मा धारिता को **मोलर ऊष्मा** कहते हैं। अर्थात् एक ग्राम अणु द्रव्य का ताप 1K बढाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है वह द्रव्य की मोलर ऊष्मा धारिता कहलाती है।

मोलर ऊष्मा धारिता =

विशिष्ट ऊष्मा (विशिष्ट ऊष्मा धारिता) x मोलर द्रव्यमान

ऊष्मा धारिता की इकाई : ऊष्मा धारिता की इकाई कैलोरी प्रति केल्विन प्रति मोल ($CalK^{-1}\ mol^{-1}$) तथा SI मात्रक में इसकी जूल प्रति केल्विन प्रति मोल ($JK^{-1}\ mol^{-1}$) है।

ऊष्मा धारिता एक मात्रात्मक या विस्तीर्ण गुण धर्म है जबकि विशिष्ट ऊष्मा एक मात्रा स्वतंत्र या गहन (Intensive) गुणधर्म है।

1. स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (Heat Capacity at Constant Volume) (C_V) – स्थिर आयतन पर किसी पदार्थ की ऊष्मा धारिता ऊष्मा की वह मात्रा है जब किसी द्रव्य का ताप 1K बढ़ जाए। इसे C_V से व्यक्त करते हैं। अर्थात् –

नोट : चिन्ह परिपाटी

(i) यदि तंत्र द्वारा ऊष्मा ग्रहण की जाती है (q = धनात्मक)

(ii) यदि तंत्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित की जाती है (q = ऋणात्मक)

(iii) यदि तंत्र पर कार्य किया जाता है (w = धनात्मक)

(iv) यदि तंत्र द्वारा कार्य किया जाता है (w = ऋणात्मक)

$$C_V = \left(\frac{q}{T_2 - T_1}\right)_V = \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_V$$

हम जानते हैं कि स्थिर आयतन पर किसी निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा की मात्रा उसकी आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि के तुल्य होती है। अर्थात् $q = \Delta U$ अतः

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{T_2 - T_1}\right)_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$$

इस प्रकार प्रति केल्विन ताप बढ़ाने से आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि स्थिर आयतन पर ऊष्मा धारिता (C_V) कहलाती है। दूसरे शब्दों में आन्तरिक ऊर्जा में ताप के साथ परिवर्तन की दर स्थिर आयतन पर निकाय की ऊष्मा धारिता कहलाती है।

2. स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता (Heat Capacity at constant Pressure) (C_P) – स्थिर दाब पर पदार्थ की ऊष्मा धारिता ऊष्मा की वह मात्रा है जब किसी पदार्थ का ताप 1K बढ़ जाए। अतः स्थिर दाब पर

$$C_P = \left(\frac{q}{T_2 - T_1}\right)_P = \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_P$$

हम जानते हैं कि $q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$ अतः

$$C_P = \left(\frac{\Delta H}{T_2 - T_1}\right)_P ; \; C_P = \left(\frac{\Delta E + P\Delta V}{\Delta T}\right)_P = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P$$

इस प्रकार प्रति केल्विन ताप बढ़ाने से निकाय की एन्थैल्पी में वृद्धि स्थिर दाब पर ऊष्मा धारिता कहलाती है। दूसरे शब्दों में एन्थैल्पी में ताप के साथ परिवर्तन की दर स्थिर दाब पर **ऊष्मा धारिता** कहलाती है।

6.3.2 प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा या प्रावस्था संक्रमणों में एन्थैल्पी परिवर्तन – जब पदार्थ की एक प्रावस्था (ठोस से द्रव या द्रव से गैस) से दूसरी प्रावस्था में परिवर्तन होता है तब निकाय की पूर्ण ऊष्मा में या एन्थैल्पी में भी परिवर्तन होता है। इसका कारण द्रव्य की तीनों प्रावस्था में अन्तराण्विक बल अलग–अलग होना है। अतः एक मोल द्रव्य (परमाणु/अणु) की एक प्रावस्था में परिवर्तन के परिणाम स्वरूप एन्थैल्पी में परिवर्तन प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा कहलाती है।

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g) + 44.0 \text{ KJ}$$

यहां एक मोल जल द्रव प्रावस्था से वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होती है और ऊष्मा में परिवर्तन 44.0 KJ का है अतः इसे प्रावस्था संक्रमण ऊष्मा कहते हैं। इसी प्रकार –

$$C \text{ (हीरा)} \rightarrow C \text{ (ग्रेफाइट)} : \Delta H = 1.9 \text{ KJ}$$

एक मोल कार्बन (अपररूप हीरा) के एक मोल कार्बन अपररूप ग्रेफाइट में परिवर्तन में 1.90 KJ ऊष्मा मुक्त होती है। अतः यह संक्रमण ऊष्मा (Heat of transition) कहलाती है।

6.4 एन्ट्रॉपी (Entropy) –

वैज्ञानिक क्लासियस ने सन् 1850 में ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अध्ययन के पश्चात् ऊष्मागतिकी के एक नए प्रावस्था फलन का प्रस्ताव दिया जिसे एन्ट्रॉपी कहते हैं तथा इसे अंग्रेजी वर्णमाला के S द्वारा व्यक्त करते हैं।

किसी तन्त्र की एन्ट्रॉपी उस तन्त्र की अव्यवस्था या यादृच्छिकता की मात्रा (Degree of disorderness or randomness) की माप है।

इस प्रकार तन्त्र जितना अधिक अव्यवस्थित होगा उसकी एन्ट्रॉपी का माप उतना ही अधिक होगा। इसी प्रकार तन्त्र जितना अधिक व्यवस्थित होगा उसकी एन्ट्रॉपी का माप उतना ही कम होगा।

एन्ट्रॉपी में परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है –

$$\Delta S = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T}$$

यहां $q_{\text{उत्क्रमणीय}}$ शोषित ऊष्मा है जबकि प्रक्रम उत्क्रमणीय है तथा T = ताप

तन्त्र द्वारा ऊष्मा अवशोषित करने पर S का मान बढ़ता है। इसे धनात्मक (+) चिन्ह से प्रदर्शित करते हैं। तन्त्र द्वारा ऊष्मा उत्सर्जित करने पर S का मान घटता है। इसे ऋणात्मक (–) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{q_{\text{उत्क्रमणीय}}}{T}$$

एक मोल पदार्थ के लिए एन्ट्रॉपी को $JK^{-1}mol^{-1}$ द्वारा व्यक्त करते हैं, यह **मोलर एन्ट्रॉपी** कहलाती है।

298 K ताप तथा एक वायुमण्डलीय दाब पर एक मोल शुद्ध पदार्थ की एन्ट्रॉपी को पदार्थ की **मानक एन्ट्रॉपी** कहा जाता है। इसे S° द्वारा व्यक्त करते हैं।

एन्ट्रॉपी का बढ़ता क्रम = ठोस < द्रव < गैस

किसी पदार्थ का जलीय विलयन बनाने पर तथा गैसों को मिश्रित करने पर एन्ट्रॉपी का मान बढ़ जाता है।

6.5 गलन की ऊष्मा (Heat of Fusion : ΔH_f)–

एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में जो परिवर्तन होता है उसे गलन की ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण – एक मोल जल (ठोस) को जल (द्रव) में बदलने पर 6.02 KJ ऊष्मा अवशोषित होती है। अतः जल की गलन ऊष्मा 6.02 $KJmol^{-1}$ है। इसे ΔH_f से व्यक्त करते हैं।

$H_2O\,(s) \rightleftharpoons H_2O\,(l)\;\; \Delta H_f = +6.02$ KJ

6.6 वाष्पन की ऊष्मा (Heat of Vapourisation : ΔH_v) –

दिए गए दाब तथा क्वथन बिन्दु पर 1 मोल द्रव (जल) के गैस (जल वाष्प) प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन वाष्पन की ऊष्मा कहलाती है। उदाहरण – 1 मोल जल (द्रव) को 373 K पर जल वाष्प (गैस) में बदलने पर पूर्ण ऊष्मा में वृद्धि होती है।

$$H_2O\,(\ell) \rightarrow H_2O\,(g)\;\; \Delta H_V = +\,44.0\;\; KJ$$

6.7 उर्ध्वपातन की ऊष्मा (Heat of Sublimation : ΔH_s) –

1 मोल वाष्पीय ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर जो पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन होता है उसे उर्ध्वपातन की ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण –

$$I_2\,(s) \rightarrow I_2\,(g)\;\; \Delta H_S = +\,62.4\,KJ$$

उर्ध्वपातन की ऊष्मा वाष्पन की ऊष्मा तथा गलन की ऊष्मा का योग होती है अर्थात् –

$$\Delta H_S = \Delta H_f + \Delta H_V$$

6.8 ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (Exothermic Reaction) –

जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होकर परिवेश में चली जाती है, वह **ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया** कहलाती है। उदाहरण–

$$A + B \rightarrow C + D + q \text{ (ऊष्मा ऊर्जा)}$$

$$N_2\,(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3\,(g) + 93.3\;\; KJ$$

6.9 ऊष्माशोषी अभिक्रिया (Endothermic Reaction) –

जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा परिवेश से अभिकारकों द्वारा अवशोषित होती है, वह **ऊष्माशोषी अभिक्रिया** कहलाती है। उदाहरण –

$$A + B + q \rightarrow C + D$$

$$A + B \rightarrow C + D - q \text{ (ऊष्मा ऊर्जा)}$$

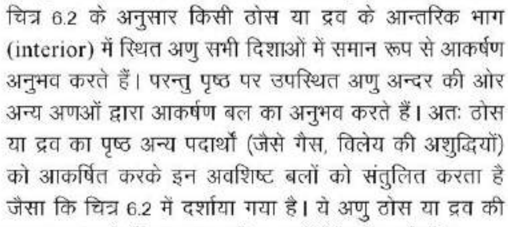
$$N_2\,(g) + O_2(g) + 180.5\,KJ \rightarrow 2NO\,(g)$$

$$N_2\,(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO\,(g) - 180.5\,KJ$$

ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H = -ve$ ऋणात्मक तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए $\Delta H = +ve$ धनात्मक होता है।

6.10 अधिषोषण (Adsorption) –

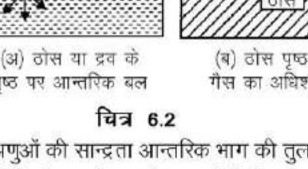
पदार्थ की दो प्रावस्थाओं को पृथक करने वाली सतह को पृष्ठ (surface) कहते हैं। अधिशोषण पृष्ठीय परिघटना है। चित्र 6.2 के अनुसार किसी ठोस या द्रव के आन्तरिक भाग (interior) में स्थित अणु सभी दिशाओं में समान रूप से आकर्षण अनुभव करते हैं। परन्तु पृष्ठ पर उपस्थित अणु अन्दर की ओर अन्य अणओं द्वारा आकर्षण बल का अनुभव करते हैं। अतः ठोस या द्रव का पृष्ठ अन्य पदार्थों (जैसे गैस, विलेय की अशुद्धियों) को आकर्षित करके इन अवशिष्ट बलों को संतुलित करता है जैसा कि चित्र 6.2 में दर्शाया गया है। ये अणु ठोस या द्रव की सतह पर रहते हैं तथा आन्तरिक भागों में नहीं जाते हैं।



(अ) ठोस या द्रव के पृष्ठ पर आन्तरिक बल (ब) ठोस पृष्ठ पर गैस का अधिशोषण

चित्र 6.2

इन अणुओं की सान्द्रता आन्तरिक भाग की तुलना में पृष्ठ पर अधिक होती है। रंजक के तनु विलयन में मिट्टी का बारीक चूर्ण डालकर हिलाने पर रंग की तीव्रता कम हो जाती है। इसमें रंजक के अणु ठोस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। अतः किसी ठोस या द्रव द्वारा किसी अन्य पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उनको पृष्ठ पर धारण करने की घटना जिससे पृष्ठ पर अणुओं का सान्द्रण बढ़ जाता है, इसे अधिशोषण कहते हैं।



चित्र 6.3 : अधिशोषक तथा अधिशोष्य

जिस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है उस पदार्थ को **अधिशोषक** (Adsorbent) कहते हैं।

जो पदार्थ अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होते हैं उन्हें **अधिशोष्य** (Adsorbate) कहते हैं।

अधिशोषित पदार्थ को उस पृष्ठ से जिस पर वह अधिशोषित है, उसे हटाने को **विशेषण** (Desorption) कहते हैं।

अधिशोषण के फलस्वरूप पृष्ठ ऊर्जा में कमी हो जाती है। जब किसी अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य की सान्द्रता बढ़ती है तो इसे धनात्मक तथा सान्द्रता घटती है तो ऋणात्मक अधिशोषण कहते हैं।

अधिशोषण (adsorption) तथा अवशोषण (absorption) को कृषि की दृष्टि से इस प्रकार समझ सकते हैं कि पौधे की जड़ों पर मिट्टी के कण चिपके रहते हैं, वह अधिशोषण तथा जड़ों द्वारा अन्दर लिया जाने वाला पानी अवशोषण कहलाता है। पृष्ठीय रसायन की दृष्टि से अधिशोषण तथा अवशोषण में निम्नांकित अन्तर है –

सारणी 6.1

क्र.सं.	अधिशोषण	अवशोषण
1.	यह केवल अधिशोषक की सतह पर होने वाली घटना है।	यह सम्पूर्ण पदार्थ पर एक समान होने वाली घटना है।
2.	अधिशोषण की सान्द्रता सतह पर स्थूल से भिन्न होती है।	अधिशोषण की सान्द्रता सभी जगह एक समान होती है।
3.	अधिशोषण की गति प्रारम्भ में तेज तथा बाद में धीरे–धीरे कम होती है।	यह समान गति से होती है।
	उदाहरण–सिलिका जैल द्वारा जल वाष्प का अधिशोषण।	उदाहरण–शुष्क $CaCl_2$ द्वारा जल वाष्प का अवशोषण।

6.9.1 अधिषोषण के प्रकार (Types of Adsorption)–

अधिशोषण दो प्रकार का होता है –

(i) भौतिक अधिशोषण (ii) रासायनिक अधिशोषण

(i) भौतिक अधिषोषण (Physical Adsorption) –
अधिशोष्य के कण अधिशोषक के पृष्ठ पर दुर्बल वाण्डर वॉल्स बलों अथवा भौतिक बलों द्वारा बन्धित होते हैं तो इसे भौतिक बलो अधिशोषण कहते हैं। उदाहरण–सक्रिय चारकोल पर अधिशोषित गैसें।

(i) रासायनिक अधिषोषण (Chemical Adsorption)–
अधिशोष्य के कण अधिशोषक के पृष्ठ पर रासायनिक बलों द्वारा बन्धित होते हैं तो इसे रासायनिक अधिशोषण कहते हैं। उदाहरण– टंग्सटन पर CO_2 या O_2 का अधिशोषण।

सारणी 6.2: भौतिक एवं रासायनिक अधिषोषण में अन्तर

क्र.सं.	भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1.	अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य दुर्बल वाण्डल वॉल अथवा भौतिक बल होते हैं।	अधिशोषक तथा अधिशोष्य के मध्य रासायनिक बन्ध होता है।
2.	यह विशिष्ट प्रकृति का नहीं होता है।	यह विशिष्ट प्रकृति का होता है।
3.	यह कम ताप पर होता है।	यह उच्च ताप पर होता है।
4.	दाब का प्रभाव पड़ता है।	दाब का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।
5.	यह अधिशोषण बहुपरतीय है।	यह अधिशोषण एक परतीय है।
6.	अधिशोष्य की अवस्था आन्तरिक एवं पृष्ठ भाग में समान होती है।	अधिशोष्य की अवस्था आन्तरिक एवं पृष्ठ भाग में भिन्न–भिन्न है।

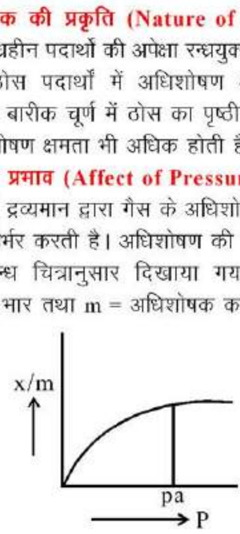
6.9.2 अधिषोषण को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting Adsorption) –

अधिशोषण को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं –

(i) गैस की प्रकृति (Nature of Gas) – प्रत्येक गैस किसी भी ठोस पर कम या अधिक सीमा तक अधिशोषित होती है किन्तु सरलता से द्रवित होने वाली गैस (NH_3, HCl, Cl_2, SO_2, CO_2) स्थाई गैसों (O_2, N_2, H_2) की अपेक्षा अधिक अधिशोषित होती हैं।

(ii) अधिशोषक की प्रकृति (Nature of Adsorbent) – कठोर तथा रन्ध्रहीन पदार्थो की अपेक्षा रन्ध्रयुक्त तथा बारीक चूर्ण के रूप में ठोस पदार्थों में अधिशोषण अधिक होता है। रन्ध्रयुक्त तथा बारीक चूर्ण में ठोस का पृष्ठीय क्षेत्रफल अधिक होने से अधिशोषण क्षमता भी अधिक होती है।

(iii) दाब का प्रभाव (Affect of Pressure) – अधिशोषक के प्रति इकाई द्रव्यमान द्वारा गैस के अधिशोषण की मात्रा गैस के दाब पर निर्भर करती है। अधिशोषण की मात्रा (x/m) तथा दाब में सम्बन्ध चित्रानुसार दिखाया गया है। यहां x = अधिशोष्य का भार तथा m = अधिशोषक का भार है।



निश्चित ताप पर अधिशोषण की मात्रा (x/m) तथा गैस का दाब (P) के मध्य आरेख को समतापी वक्र कहते हैं। फ्रैण्डलिच तथा लैंगम्यूर ने इसको विस्तार से समझाया है।

(iv) ताप का प्रभाव (Affect of Temperature) – निश्चित दाब पर ताप में वृद्धि से अधिशोषण की मात्रा में कमी आती है तथा ताप में कमी से अधिशोषण की मात्रा बढ़ जाती है।

(v) अधिषोषक का सक्रियण (Activation of Adsorbent)– सक्रियण से तात्पर्य अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता में वृद्धि करने से है। अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता में वृद्धि यांत्रिक रगड़ या रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा कर सकते हैं। अधिशोषक को छोटे–छोटे कणों में विभाजित कर उसकी अधिशोषण क्षमता में वृद्धि की जा सकती है।

महत्त्वपूर्ण बिन्दु

1. ऊष्मागतिकी का शाब्दिक अर्थ ऊष्मा के प्रवाह के अध्ययन से है।
2. कार्य करने की क्षमता को ऊर्जा कहते हैं।

3. भोजन का शरीर में पाचन होने के प्रक्रम में ऊर्जा मुक्त होती है जो हमारे कार्यों में प्रयुक्त होती है।
4. ब्रह्माण्ड का वह वास्तविक भाग जिसका ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चयन किया जाता है, ऊष्मागतिकी तन्त्र कहलाता है।
5. ऊष्मागतिकी तन्त्र के अतिरिक्त ब्रह्माण्ड का शेष भाग परिवेश कहलाता है।
6. ऊष्मागतिकी तन्त्र दो प्रकार के होते हैं – (1) समांगी तन्त्र (2) विषमांगी तन्त्र।
7. जब किसी तन्त्र में उपस्थित सभी द्रव्य समान प्रावस्था या समान गुण वाले हों तो समांगी तन्त्र कहलाता है।
8. जब किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं हों तो विषमांगी तन्त्र कहलाता है।
9. ऊष्मागतिक तन्त्र का एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होना ऊष्मागतिक प्रक्रम कहलाता है।
10. ऊष्मागतिक प्रक्रम की अवस्थाओं में परिवर्तन समतापीय, रूद्धोष्म, समदाबी, समआयतनी एवं चक्रीय प्रक्रमों द्वारा होता है।
11. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम को ऊर्जा का संरक्षण नियम कहते हैं। इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है, किन्तु ऊर्जा को एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।
12. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम $\Delta U = q + w$
13. स्थिर दाब पर तन्त्र की एन्थैल्पी (H) उसकी आन्तरिक ऊर्जा (U) तथा PV कार्य के योग के बराबर होती है। $H = U + PV$
14. किसी तन्त्र के ताप को 1 केल्विन बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है उसे उस तन्त्र की ऊष्मा धारिता कहते हैं।
15. एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर एन्थैल्पी में जो परिवर्तन होता है उसे गलन की ऊष्मा कहते हैं।
16. वैज्ञानिक क्लासियस ने ऊष्मागतिकी के एक नए अवस्था फलन का प्रस्ताव दिया जिसे एन्ट्रॉपी कहते हैं।
17. तन्त्र द्वारा ऊष्मा अवशोषित करने पर S का मान बढ़ता है तथा ऊष्मा उत्सर्जित करने पर S का मान घटता है।
18. एन्ट्रॉपी का मान ठोस < द्रव < गैस क्रम से बढ़ता है।
19. किसी पदार्थ को जल में विलेय करने तथा दो गैसों को मिश्रित करने से एन्ट्रॉपी का मान बढ़ जाता है।
20. एक मोल द्रव (जल) के गैस (जल वाष्प) प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन वाष्पन की ऊष्मा कहलाती है।
21. एक मोल वाष्पशील ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर जो ऊष्मा में परिवर्तन होता है उसे उध्र्वपातन की ऊष्मा कहते हैं।
22. जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा मुक्त होकर परिवेश में चली जाती है उसे ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया कहते हैं।
23. जिस रासायनिक अभिक्रिया में ऊष्मा परिवेश से तंत्र द्वारा अवशोषित होती है उसे ऊष्माशोषी अभिक्रिया कहते हैं।
24. किसी ठोस या द्रव द्वारा किसी पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उनको पृष्ठ पर धारण करने को अधिशोषण कहते हैं।
25. जिस पदार्थ के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है उसे अधिशोषक कहते हैं।
26. जो पदार्थ अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होते हैं उन्हें अधिशोष्य कहते हैं।
27. अधिशोषण दो प्रकार का होता है – (1) भौतिक अधिशोषण (2) रासायनिक अधिशोषण।
28. अधिशोषण को गैस की प्रकृति, अधिशोषक की प्रकृति, दाब, ताप एवं अधिशोषण का सक्रियण प्रभावित करते हैं।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :–

1. किसी तन्त्र में गैसों का मिश्रण कहलाता है –
   (अ) विषमांगी तन्त्र (ब) समांगी तन्त्र
   (स) विलगित तन्त्र (द) इनमें से कोई नहीं
2. किसी तन्त्र में उपस्थित द्रव्य की दो या दो से अधिक प्रावस्थाएं कहलाती हैं –
   (अ) विषमांगी तन्त्र (ब) समांगी तन्त्र
   (स) विलगित तन्त्र (द) इनमें से कोई नहीं
3. स्थिर दाब पर किया जाने वाला प्रक्रम कहलाता है –
   (अ) समतापी प्रक्रम (ब) चक्रीय प्रक्रम
   (स) रूद्धोष्म प्रक्रम (द) समदाबी प्रक्रम
4. तन्त्र अपने परिवेश से ऊष्मा का आदान–प्रदान नहीं करता है, प्रक्रम कहलाता है –
   (अ) समतापी प्रक्रम (ब) चक्रीय प्रक्रम
   (स) रूद्धोष्म प्रक्रम (द) समदाबी प्रक्रम
5. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम है –
   (अ) $\Delta.U = q + w$ (ब) $\Delta.U = q_V$
   (स) $\Delta.U = q_p - P\Delta V$ (द) $w = P\,\Delta\,V$
6. किसी तन्त्र द्वारा ऊष्मा का अवशोषण होता है और तन्त्र की ऊष्मा बढ़ जाती है तो q का मान होगा –
   (अ) ऋणात्मक (ब) धनात्मक
   (स) शून्य (द) इनमें से कोई नहीं

7. एक मोल पदार्थ के (उसके द्रवणांक पर) ठोस प्रावस्था से द्रव प्रावस्था में परिवर्तित होने पर ऊष्मा में परिवर्तन कहलाता है –

(अ)	वाष्पन ऊष्मा	(ब)	उर्ध्वपातन ऊष्मा
(स)	गलन ऊष्मा	(द)	इनमें से कोई नहीं

8. एक मोल वाष्पशील ठोस पदार्थ के सीधे वाष्प प्रावस्था में परिवर्तित होने पर पूर्ण ऊष्मा में परिवर्तन कहलाता है –

(अ)	वाष्पन ऊष्मा	(ब)	उर्ध्वपातन ऊष्मा
(स)	गलन ऊष्मा	(द)	इनमें से कोई नहीं

9. अधिशोषण का प्रकार हैं –
   (अ) भौतिक अधशोषण
   (ब) रासायनिक अधिशोषण
   (स) अ व ब दोनों
   (द) जैविक अधिशोषण
10. अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक हैं –
   (अ) गैस की प्रकृति
   (ब) अधिशोषक की प्रकृति
   (स) ताप व दाब का प्रभाव
   (द) उपर्युक्त सभी
11. एन्ट्रॉपी बढ़ने का सही क्रम है –
   (अ) ठोस < द्रव < गैस
   (ब) द्रव < गैस < ठोस
   (स) गैस < ठोस < द्रव
   (द) ठोस < गैस < द्रव

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :–

12. कार्य करने की क्षमता को क्या कहते हैं?
13. रासायनिक अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप होने वाले ऊर्जा के परिवर्तन का अध्ययन किसमें किया जाता है?
14. ऊष्मागतिक तन्त्र के दो प्रकार लिखिए।
15. ऊष्मागतिक प्रक्रम से आप क्या समझते हैं?
16. समतापी प्रक्रम से क्या अभिप्राय है?
17. ऊष्मागतिकी प्रथम नियम का गणितीय व्यंजक लिखिए।
18. एन्ट्रॉपी परिवर्तन ΔS का समीकरण व्यंजक लिखिए।
19. ऊष्माधारिता को परिभाषित कीजिए।
20. ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया किसे कहते हैं?
21. अधिशोषण किसे कहते हैं?
22. अधिशोषण के दो प्रकार लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :–

23. समांगी तन्त्र को उदाहरण सहित समझाइए।
24. ऊष्मागतिकी प्रक्रमों को संक्षेप में समझाइए।
25. गलन ऊष्मा को उदाहरण सहित समझाइए।
26. उर्ध्वपातन ऊष्मा को उदाहरण सहित समझाइए।
27. ऊष्माशोषी अभिक्रिया क्या है? समझाइए।
28. एन्ट्रॉपी से आप क्या समझते हैं?
29. अधिशोषण व अवशोषण में दो अन्तर लिखिए।
30. भौतिक अधिशोषण को समझाइए।
31. अधिशोषक का सक्रियण, अधिशोषण को किस प्रकार प्रभावित करता है? समझाइए।
32. रासायनिक अधिशोषण को उदाहरण सहित समझाइए।
33. भौतिक एवं रासायनिक अधिशोषण में एक मुख्य अन्तर लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :–

34. ऊष्मागतिकी से आपका क्या अभिप्राय है? ऊष्मागतिक तन्त्र के प्रकार का वर्णन कीजिए।
35. ऊष्मागतिक प्रक्रम को विस्तार से समझाइए।
36. ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के गणितीय रूप की विवेचना कीजिए।
37. एन्ट्रॉपी को परिभाषित कीजिये तथा इसका मान अधिक व कम होने को विस्तार से समझाइए।
38. ऊष्माधारिता किसे कहते हैं? विस्तारपूर्णक लिखिए।
39. अधिशोषण से आप क्या समझते हैं? इसे प्रभावित करने वाले कारकों का वर्णन कीजिए।
40. निम्नलिखित पर टिप्पणी कीजिए – (1) मोलर ऊष्मा धारिता (2) गलन की ऊष्मा (3) वाष्पन की ऊष्मा (4) उर्ध्वपातन ऊष्मा (5) ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया (6) ऊष्माशोषी अभिक्रिया

उत्तरमाला

1. (ब) 2. (अ) 3. (द) 4. (स) 5. (अ) 6. (ब) 7. (स) 8. (ब) 9. (स) 10. (द) 11. (अ)