



टिप्पणियाँ

9

## रसायनिक ऊष्मागतिकी

जब एक रासायनिक अभिक्रिया होती है तो उसमें ऊर्जा परिवर्तन भी होता है जोकि विभिन्न रूपों में हो सकता है। उदाहरण के लिए, ईंधनों, जैसे मिट्टी के तेल, कोयला, लकड़ी तथा प्राकृतिक गैस के जलने में यह ऊर्जा परिवर्तन ऊष्मा तथा प्रकाश का रूप ले लेता है। बैटरियों में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया से विद्युत ऊर्जा प्राप्त होती है। प्रकाशसंश्लेषण प्रक्रम द्वारा ग्लूकोस ( $C_6H_{12}O_6$ ) के निर्माण में भी सूर्य की प्रकाश ऊर्जा का अवशोषण होता है। इस प्रकार हम देखते हैं कि एक रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाला ऊर्जा परिवर्तन विभिन्न रूप ले सकता है। इस पाठ में आप उन अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है अथवा अवशोषित होती है।



### उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप;

- ऊष्मागतिकी में आमतौर पर प्रयुक्त शब्दों की परिभाषा दे सकेंगे;
- ऊष्माक्षेपी तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं में भेद कर सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के पहले नियम की व्याख्या कर सकेंगे;
- आंतरिक ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे;
- एन्थैल्पी तथा एन्थैल्पी परिवर्तन को परिभाषित कर सकेंगे;
- संभवन एन्थैल्पी, दहन एन्थैल्पी उदासीनीकरण एन्थैल्पी अण्विकरण एन्थैल्पी, संक्रमण एन्थैल्पी, विलयन एन्थैल्पी एवं आयतन एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकेंगे;
- अभिक्रिया एन्थैल्पी और अभिकर्मकों तथा उत्पादों की संभवन एन्थैल्पियों में परस्पर संबंध बता सकेंगे;
- एन्थैल्पी परिवर्तन पर आधारित संख्यात्मक प्रश्न हल कर सकेंगे;

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक ऊष्मागतिकी

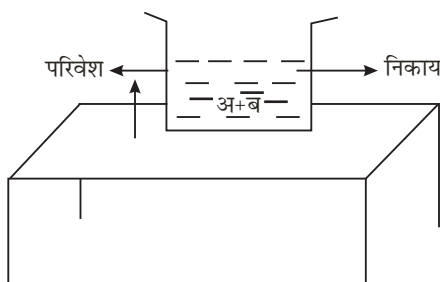
- हेस नियम बता सकेंगे;
- हेस नियम की सहायता से अभिक्रिया एन्थैल्पी को परिकलित कर सकेंगे;
- आबंध एन्थैल्पी और आबंध-वियोजन एन्थैल्पी की परिभाषा दे सकेंगे; तथा
- आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों की सहायता से अभिक्रिया-एन्थैल्पी को परिकलित कर सकेंगे।

### 9.1 आमतौर पर प्रयुक्त शब्द

इस पाठ में कुछ शब्दों का बहुधा उपयोग किया गया है। आइए, पहले उनका अर्थ समझते हैं।

#### 9.1.1 निकाय और परिवेश

यदि हम किसी बीकर में रखे दो पदार्थों A तथा B की अभिक्रिया का अध्ययन कर रहे हैं तो इसमें अभिक्रिया मिश्रण A और B, निकाय हैं तथा बीकर और कमरा, जहाँ उसे रखा गया है, परिवेश हैं जैसा कि चित्र 9.1 में दिखाया गया है।



चित्र 9.1: निकाय और परिवेश

निकाय उस भौतिक समष्टि, जिसका अध्ययन किया जा रहा है, का एक भाग होता है जबकि समष्टि का शेष भाग परिवेश कहलाता है।

आप जानते हैं कि एक डाटदार थर्मस फ्लास्क में रखी गरम चाय/दूध (जिसे निकाय कहेंगे) कुछ ही घंटों तक गरम रहती है। यदि फ्लास्क पूर्णतया ऊष्मारोधी पदार्थ का बना हो तो निकाय और परिवेश के बीच किसी भी प्रकार का द्रव्य अथवा ऊर्जा-विनिमय नहीं होता है। ऐसे निकाय को वियुक्त निकाय (isolated system) कहते हैं।

वियुक्त निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ न तो द्रव्य का तथा न ही ऊर्जा का विनिमय कर सकता है।

यदि हम गरम चाय/दूध को डाटदार स्टेनलेस स्टील के फ्लास्क में रखें तो यह कुछ समय के बाद गर्म नहीं रहती। यहाँ ऊर्जा, स्टील की दीवारों से, परिवेश में लुप्त हो जाती है जबकि डाट के कारण द्रव्य की हानि नहीं होती। ऐसे निकाय को संवृत निकाय (closed system) कहते हैं।



टिप्पणियाँ

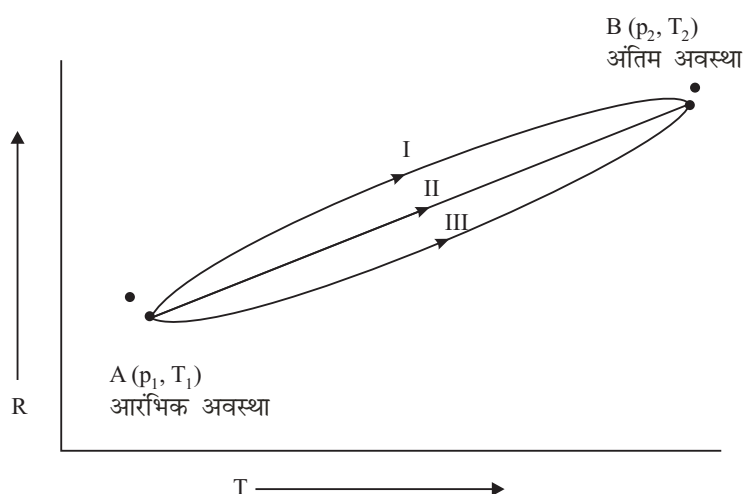
संवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय तो कर सकता है परन्तु द्रव्य का विनिमय नहीं करता।

यदि हम स्टेनलेस स्टील के फ्लास्क को अथवा थर्मस फ्लास्क को खुला रख दें तो ऊर्जा हानि के साथ-साथ वाष्पन द्वारा कुछ द्रव्य की भी हानि होगी। ऐसे निकाय को **विवृत निकाय (open system)** कहते हैं। पादप, जन्तु, मनुष्य आदि विवृत निकाय के उदाहरण हैं क्योंकि वे लगातार परिवेश के साथ द्रव्य (भोजन आदि) तथा ऊर्जा का निरंतर विनिमय करते रहते हैं।

विवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा तथा द्रव्य, दोनों का विनिमय कर सकता है।

### 9.1.2 निकाय की अवस्था

हम किसी निकाय की अवस्था को उसके मापने योग्य गुणधर्मों के द्वारा व्यक्त करते हैं। उदाहरण के लिए, किसी गैस की अवस्था को व्यक्त करने के लिए उसके दाब, आयतन तथा ताप आदि को विनिर्दिष्ट किया जाता है। इन चर गुणधर्मों को अवस्था चर अथवा अवस्था-फलन कहते हैं। उनके मान निकाय द्वारा तय किए पथ पर नहीं बल्कि केवल निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं। अर्थात् जब निकाय की अवस्था में परिवर्तन होता है तो परिवर्तन, निकाय की केवल आरंभिक और अंतिम अवस्थाओं पर निर्भर करता है (चित्र 9.2)।



चित्र 9.2: I, II तथा III पथों द्वारा आरंभिक अवस्था से अंतिम अवस्था में अवस्था परिवर्तन।  $p_1 \rightarrow p_2$  तथा  $T_1 \rightarrow T_2$  पथ पर निर्भर नहीं करते क्योंकि दाब एवं तापमान अवस्था-फलन हैं।

अवस्था-फलन उन फलनों को कहते हैं जो केवल निकाय की आरंभिक अवस्था और अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं।

निकाय की अवस्था में परिवर्तन को, निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था द्वारा परिभाषित किया जाता है। एक अन्य उदाहरण द्वारा इसे समझा जा सकता है। हम एक स्थान से दूसरे स्थान तक जाते हैं। तय की गई दूरी उस पथ पर निर्भर करती है जिसका हम अनुसरण करते हैं जबकि इन दोनों स्थानों के बीच की दूरी निश्चित होती है। इस प्रकार, दूरी एक 'अवस्था-फलन' है किन्तु तय की गई दूरी अवस्था-फलन नहीं है।



टिप्पणियाँ

### 9.1.3 निकाय के गुणधर्म

पहले बताया जा चुका है कि निकाय के गुणधर्म ही अवस्था-चर कहलाते हैं। उन्हें मुख्यतः दो वर्गों में बाँटा जा सकता है—मात्राश्रित गुणधर्म और मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म।

- (i) **मात्राश्रित गुणधर्म (चर)** वह है जिसका मान निकाय की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। उदाहरण के लिए आयतन, द्रव्यमान, भार, ऊष्मा आदि।
- (ii) **मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म (चर)** वह है जिसका मान निकाय की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। उदाहरण के लिए ताप, दाब, अपवर्तनांक, श्यानता, घनत्व, पृष्ठ-तनाव आदि।

आप देखेंगे कि संबंधित पदार्थ की इकाई मात्रा को निर्दिष्ट करने से मात्राश्रित गुणधर्म, मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म बन सकते हैं। उदाहरण के लिए, द्रव्यमान तथा आयतन मात्राश्रित गुणधर्म हैं परन्तु (आयतन प्रति इकाई द्रव्यमान) मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है।

### 9.1.4 प्रक्रमों के प्रकार

आइए, हम पहले यह समझें कि प्रक्रम का क्या अर्थ होता है। मान लीजिए कि हम किसी निकाय का तापमान बढ़ाना चाहते हैं। यह कार्य हम उसे गर्म करके कर सकते हैं। यहाँ **गर्म करना** ही प्रक्रम है।

**किसी अवस्था में परिवर्तन करने की विधि ही प्रक्रम कहलाती है।**

प्रक्रम विभिन्न प्रकार के हो सकते हैं, जिनकी व्याख्या नीचे की गई है:

- i) **समतापी प्रक्रम (Isothermal process):** बर्फ  $273^\circ \text{K}$  तथा  $1\text{atm}$  दाब पर पिघलती है। जब तक पिघलने की क्रिया पूरी नहीं हो जाती तब तक निकाय के ताप में कोई परिवर्तन नहीं होता। ऐसे प्रक्रम, समतापी प्रक्रम के उदाहरण हैं। समतापी प्रक्रम की परिभाषा निम्नलिखित प्रकार से दी जा सकती है:

जब विभिन्न प्रक्रियाओं के दौरान निकाय का ताप स्थिर रहता है तो यह प्रक्रम समतापी प्रक्रम कहलाता है। इस प्रक्रम में निकाय से या तो ऊष्मा निष्कासित होती है अथवा अवशोषित होती है।

- ii) **रुद्धोष्म प्रक्रम (Adiabatic process):** यदि एक बंद थर्मस फ्लास्क में एक अम्ल को एक क्षार के साथ मिलाया जाए तो उत्पन्न ऊष्मा निकाय में ही रहती है। ऐसे प्रक्रमों को रुद्धोष्म प्रक्रम कहते हैं क्योंकि थर्मस फ्लास्क के कारण निकाय तथा परिवेश के बीच ऊष्मा-विनिमय नहीं होता है। रुद्धोष्म प्रक्रम की परिभाषा इस प्रकार दी जा सकती है:

रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय और परिवेश के बीच ऊष्मा-विनिमय नहीं होता है। इस प्रकार, रुद्धोष्म प्रक्रम के दौरान सदैव ताप में परिवर्तन होता है।

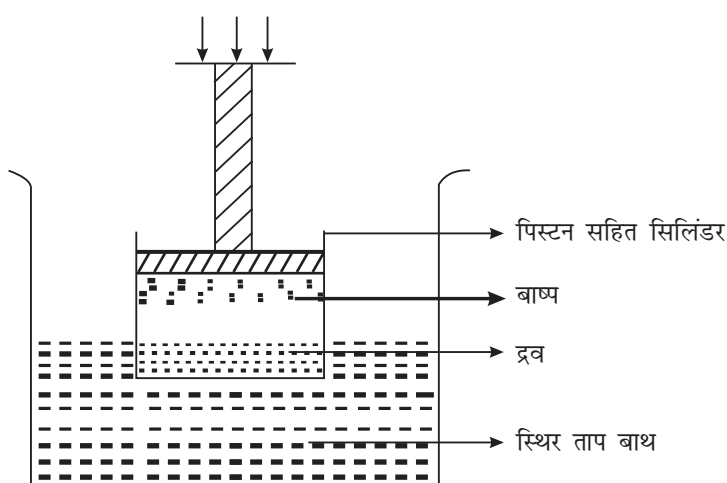
- iii) **उत्क्रमणीय प्रक्रम (Reversible process):** उत्क्रमणीय प्रक्रम में आरंभिक और अंतिम अवस्थाएँ एक दूसरे के साथ क्रमिक साम्य-अवस्थाओं से जुड़ी रहती हैं। प्रक्रम के किसी



टिप्पणियाँ

भाग में होने वाले परिवर्तन, विपरीत दिशा में होने पर, ठीक उलट जाते हैं। इस प्रकार, प्रक्रिया को पूरा करने के बाद और फिर उत्क्रमणीय दिशा में करने पर निकाय और परिवेश दोनों ही अपनी आरंभिक अवस्था में प्राप्त हो जाते हैं।

आइए, इसे एक उदाहरण से समझें। मान लीजिए, एक द्रव अपने वाष्प के साथ एक घर्षणरहित पिस्टन वाले सिलिंडर में साम्यावस्था में बंद है और उसे स्थिर-तापी बाथ में रखा गया है, जैसा कि चित्र 9.3 में दिखाया गया है। यदि पिस्टन पर बाहरी दाब अत्यल्प मात्रा में बढ़ाया जाए तो वाष्प संघनित हो जाएँगे किन्तु संघनन इतना धीरे-धीरे होगा कि उत्पन्न ऊष्मा, स्थिर ताप बाथ द्वारा अवशोषित हो जाएगी। निकाय का ताप नहीं बढ़ेगा और इस द्रव के ऊपर का दाब स्थिर रहेगा। यद्यपि वाष्प का संघनन हो रहा है किन्तु प्रत्येक क्षण निकाय साम्यावस्था में रहता है। यदि बाहरी दाब को वाष्प दाब से तनिक कम कर दिया जाए तो द्रव बहुत धीरे-धीरे वाष्पित होगा और इसके फलस्वरूप ताप और दाब स्थिर रहेंगे।



चित्र 9.3: उत्क्रमणीय प्रक्रम

उत्क्रमणीय प्रक्रम उन प्रक्रमों को कहते हैं जिनमें परिवर्तन इतने धीरे-धीरे होते हैं कि निकाय और परिवेश सदैव साम्यावस्था में रहते हैं।

iv) **अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (Irreversible process):** उपर्युक्त उदाहरण में बाहरी दाब की एकाएक कमी अथवा वृद्धि से तीव्र उद्वाष्पन अथवा संघनन होता है जिससे निकाय में ताप और दाब असमान रहेंगे और साम्य नहीं रहेगा। ऐसे प्रक्रमों को **अनुत्क्रमणीय प्रक्रम** कहते हैं।

### 9.1.5 मानक अवस्थाएँ

आपने देखा कि किसी निकाय को अवस्था-चरों द्वारा व्यक्त किया जाता है। विभिन्न यौगिकों की ऊर्जाओं की तुलना के लिए मानक अवस्था **सेट** का चयन किया जाता है। इसका अर्थ है स्थाई रूप से किसी पदार्थ का विशिष्ट ताप पर 1 बार दाब पर सबसे स्थाई रूप।



टिप्पणियाँ

### 9.2 ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ

- (i) एक परखनली में दानेदार जिंक के कुछ टुकड़े लें और उसमें तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की कुछ मात्रा मिलाएँ तथा उससे उत्पन्न होने वाली गैस को देखें। परखनली को छुएँ। वह गरम लगेगी।
- (ii) आपने देखा होगा कि सफेदी करने के लिए जब बिना बुझे चूने में पानी मिलाया जाता है तो बहुत ऊष्मा उत्पन्न होती है।
- (iii) जब खाना पकाने वाली गैस या कोयले को जलाया जाता है तो प्रकाश के साथ-साथ ऊष्मा भी उत्पन्न होती है। बहुत सी रासायनिक अभिक्रियाओं के फलस्वरूप परिवेश में ऊर्जा (ऊष्मा) मुक्त होती है।

इस प्रकार की अभिक्रियाओं को हम **ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ** (exothermic reactions) कहते हैं।

**ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ होती हैं जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है।**

अब हम निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार करते हैं :

- (i) एक परखनली में, जो कि पानी से आधी भरी हो, ठोस अमोनियम क्लोराइड की कुछ मात्रा मिलाएँ। परखनली को हिलाएँ और छुएँ। वह ठंडी लगेगी।
- (ii) इसी प्रयोग को पोटेशियम नाइट्रेट के साथ दोहराएँ तथा परखनली को छुएँ। वह ठंडी लगेगी।
- (iii) एक परखनली में पानी लेकर उसमें थोड़ी मात्रा में बेरियम हाइड्रॉक्साइड और अमोनियम क्लोराइड मिलाएँ। परखनली को छुएँ। वह ठंडी लगेगी।

उपर्युक्त सभी प्रक्रमों में हम देखते हैं कि निकाय अपने परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण करता है। ऐसी अभिक्रियाओं को **ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ** (endothermic reactions) कहते हैं।

**ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ होती हैं जिनके होने में परिवेश से ऊष्मा का अवशोषण होता है।**

### 9.3 ऊष्मारासायनिक समीकरण

आप रासायनिक अभिक्रियाओं के समीकरणों से परिचित हैं। अब हम उन रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखेंगे जिनमें ऊष्मा परिवर्तनों तथा अभिकारकों एवं उत्पादों की अवस्थाओं को निर्दिष्ट किया जाएगा। इन्हें **ऊष्मारासायनिक समीकरण** (thermochemical equations) कहते हैं। इन समीकरणों को लिखने के लिए निम्नलिखित परिपाटी का अनुसरण किया जाता है :

- (i) किसी अभिक्रिया में उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा अभिकारक पदार्थों की भौतिक अवस्था द्वारा प्रभावित होती है। इसलिए, गैसीय, द्रव और ठोस अवस्थाओं को निरूपित करने के लिए रासायनिक सूत्रों के साथ क्रमशः (g), (l), और (s) प्रतीक लिखे जाते हैं।

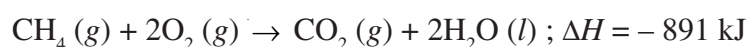
उदाहरण के लिए, ऑक्सीजन में मथेन के दहन को हम इस प्रकार निरूपित करेंगे :



ऊष्मारासायनिक अभिक्रियाओं को लिखने में उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को  $\Delta H$  प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को समीकरण के बाद लिखा जाता है।  $\Delta H$  और समीकरण के बीच में अर्धविराम का चिन्ह लिखा जाता है।  $\Delta H$ , ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाओं के लिए ऋणात्मक तथा ऊष्माशोषी अभिक्रियाओं के लिए धनात्मक होता है।

उदाहरण के लिए,

एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जाती है :



जबकि एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जाएगी :



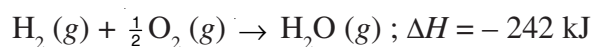
(ii) अपरूपता प्रदर्शित करने वाले तत्वों के साथ अपरूप का नाम लिखा जाता है। उदाहरण के लिए,

C (ग्रेफाइट), C (हीरा), आदि।

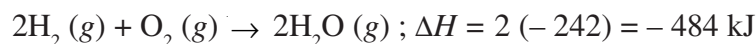
(iii) जलीय विलयन वाले पदार्थों को (aq) प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए, सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन के लिए NaCl (aq) लिखा जाता है।

(iv) यदि आवश्यक हो तो ऊष्मा रासायनिक समीकरणों को भिन्नात्मक गुणांकों द्वारा भी संतुलित किया जा सकता है। रासायनिक समीकरणों में पदार्थों के गुणांक उनके मोलों की संख्या को व्यक्त करते हैं और  $\Delta H$  का मान उन पदार्थों की मात्रा के तदनुरूप होता है।

(v) यदि गुणांकों को किसी गुणक द्वारा गुणा या भाग किया जाता है तो  $\Delta H$  के मान को भी उसी गुणक द्वारा गुणा या भाग करना चाहिए। ऐसे मामलों में  $\Delta H$  मान गुणांकों पर निर्भर करेगा। उदाहरण के लिए, निम्नलिखित समीकरण में :



यदि गुणांकों को 2 से गुणा किया जाए तो समीकरण इस प्रकार लिखा जाएगा :



### 9.4 ऊष्मागतिकी का पहला नियम

आप जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊर्जा-परिवर्तन होता है। इन ऊर्जा-परिवर्तनों को हम कैसे निर्धारित करते हैं? आपको ज्ञात है कि ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है। ऊर्जा को केवल एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है। अनेक वैज्ञानिकों ने इसका प्रेक्षण कई वर्षों तक किया है। यही प्रेक्षण ऊष्मागतिकी



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

का पहला नियम कहलाता है। यह नियम विभिन्न परिस्थितियों में मान्य पाया गया है। इस नियम को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

**ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है, न ही नष्ट किया जा सकता है। समष्टि अथवा किसी वियुक्त निकाय की कुल ऊर्जा स्थिर रहती है।**

गणित की भाषा में, ऊष्मागतिकी के पहले नियम को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta U = q + w \quad \text{.....(9.1)}$$

जहाँ  $\Delta U$  = आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन,  $q$  = निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा, तथा  $w$  = निकाय पर किया गया कार्य है।

इन पदों की व्याख्या इस प्रकार दी जाती है :

### 9.4.1 आंतरिक ऊर्जा (U)

प्रत्येक निकाय में ऊर्जा की निश्चित मात्रा होती है। यह मात्रा भिन्न पदार्थों के लिए भिन्न होती है। इसके अंतर्गत अणुओं की स्थानांतरण, कंपन तथा घूर्णन ऊर्जा और इलेक्ट्रॉनों तथा नाभिकों की ऊर्जा आती है।

**आंतरिक ऊर्जा निकाय में विद्यमान सभी परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों की ऊर्जाओं का योग होता है।**

यह अवस्था-चर होती है। आंतरिक ऊर्जा के निरपेक्ष मानों को मापना संभव नहीं है। किन्तु, हम आंतरिक ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन को परिकलित कर सकते हैं। यदि निकाय की आंतरिक ऊर्जा आरंभिक अवस्था में  $U_1$  एवं अंतिम अवस्था में  $U_2$  हो तो आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन,  $\Delta U$  उस पथ पर निर्भर नहीं करता जिसका निकाय आरंभिक अवस्था से अन्तिम अवस्था तक पहुँचने में अनुसरण करता है। हम इस परिवर्तन को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

निकाय की आंतरिक ऊर्जा में दो प्रकार से परिवर्तन किया जा सकता है :

- (i) निकाय में ऊष्मा प्रवाहित करने अथवा निष्कासित करने से।
- (ii) निकाय पर कार्य करने अथवा निकाय द्वारा कार्य करने से।

### 9.4.2 ऊष्मा (q) और कार्य (w)

ऊष्मा और कार्य अवस्था-फलन नहीं हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि  $q$  तथा  $w$  के मान, परिवर्तन की विधि पर निर्भर करते हैं।

चूँकि नियम ऊष्मा और कार्य के स्थानान्तरण से सम्बंधित है, अतः हम इन मात्राओं के लिए कुछ चिन्ह निर्धारित करते हैं। निकाय की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि करने वाली किसी भी वस्तु को धनात्मक चिन्ह दिया जाता है।





टिप्पणियाँ

निकाय को दी गई उष्मा ( $q$ ) और उस पर किए गए कार्य ( $w$ ) को धनात्मक चिन्ह दिए जाते हैं। आइए, उदाहरण द्वारा इसे स्पष्ट रूप से समझें :

माना किसी परिवर्तन में 50 kJ ऊर्जा का अवशोषण और 30 kJ कार्य का व्यय होता है, तो

$$q = + 50 \text{ kJ}$$

$$w = - 30 \text{ kJ}$$

आंतरिक उर्जा में परिवर्तन  $\Delta U = (+ 50 \text{ kJ}) + (- 30 \text{ kJ}) = + 20 \text{ kJ}$

इस प्रकार निकाय की आंतरिक ऊर्जा में + 20 kJ की वृद्धि होती है। अतः परिवेश की आंतरिक ऊर्जा में -20KJ, ऊर्जा का परिवर्तन होगा।

### 9.4.3 प्रसार का कार्य

मान लीजिए कि दाब  $p$  स्थिर है तथा निकाय का आयतन  $V_1$  से बदलकर  $V_2$  हो गया है। तब निकाय द्वारा किया गया कार्य इस प्रकार दिया जाएगा:

$$w = -p (V_2 - V_1) = -p \Delta V \quad (9.2)$$

(यहाँ ऋणात्मक चिन्ह इसलिए लिखा गया है क्योंकि निकाय द्वारा कार्य किया गया है।) समीकरण 9.1 से  $w$  के मान को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं :

$$\Delta U = q - p \Delta V \quad (9.3)$$

यदि इस प्रक्रम को स्थिर आयतन पर किया जाए, अर्थात्  $\Delta V = 0$ , तो

$$\Delta U = q_v \quad (9.4)$$

$q$  में पादाक्षर  $v$  दर्शाता है कि परिवर्तन स्थिर आयतन होता है।

समीकरण 9.4 से ज्ञात होता है कि यदि निकाय के ऊष्मा परिवर्तन को स्थिर आयतन पर मापा जाए तो आंतरिक ऊर्जा-परिवर्तन को ज्ञात किया जा सकता है। परन्तु, रसायन विज्ञान में, साधारणतया रासायनिक अभिक्रियाओं को स्थिर दाब (वायुमंडलीय दाब) पर सम्पन्न किया जाता है। तब हम क्या करते हैं? आइए एक अन्य अवस्था-फलन, एन्थैल्पी को परिभाषित करें।

### 9.4.4 एन्थैल्पी ( $H$ )

स्थिर दाब पर ऊष्मा-परिवर्तनों को मापने के लिए हम एक नए अवस्था-फलन, जिसे एन्थैल्पी कहते हैं, की व्याख्या करते हैं। इसे  $H$  प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है एवं इस प्रकार दिया जाता है :

$$H = U + p V \quad (9.5)$$

एन्थैल्पी परिवर्तन  $\Delta H$ , इस प्रकार होगा :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (9.6)$$

$$\text{अथवा } \Delta H = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p$$

यदि परिवर्तन स्थिर दाब पर किया जाए तो  $\Delta p = 0$ . तब समीकरण 9.6 इस प्रकार हो जाएगा।



टिप्पणियाँ

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \text{ (स्थिर दाब पर)} \quad (9.7)$$

समीकरण 9.3 से  $\Delta U$  का मान समीकरण 9.7 में रखने पर :

$$\begin{aligned} \Delta H &= q - p \Delta V + p \Delta V \\ &= q \text{ (स्थिर दाब पर)} \end{aligned}$$

हम स्थिर दाब पर  $q$  को  $q_p$  से दर्शाते हैं। अतः

$$\Delta H = q_p \quad (9.8)$$

समीकरण 9.8 से ज्ञात होता है कि स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन को माप कर किसी भी प्रक्रम के एन्थैल्पी परिवर्तन को मापा जा सकता है।

#### 9.4.5 $\Delta_r H$ तथा $\Delta_r U$ के परस्पर संबंध

द्रवों तथा ठोसों के लिए  $\Delta_r H$  और  $\Delta_r U$  के बीच अन्तर बहुत महत्वपूर्ण नहीं होता परन्तु गैसों के लिए यह अन्तर महत्वपूर्ण होता है जैसे कि हम यहाँ पर देखते हैं।

माना स्थिर दाब तथा ताप पर  $V_A$ , गैसीय अभिकारकों का कुल आयतन है,

$V_B$ , गैसीय उत्पादों का कुल आयतन है,

$n_A$ , गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या है

तथा  $n_B$ , गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या है। तब आदर्श गैस नियम की सहायता से हम लिख सकते हैं कि :

$$pV_A = n_A RT \quad (9.9)$$

$$pV_B = n_B RT \quad (9.10)$$

समीकरण 9.9 को समीकरण 9.10 से घटाने पर,

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

$$p(V_B - V_A) = p \Delta V = \Delta n_g RT$$

स्थिर दाब पर,

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

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

$\Delta n_g$  = (गैसीय उत्पादों के मोलों की संख्या) - (गैसीय अभिकारकों के मोलों की संख्या)

इस प्रकार, हम  $\Delta H$  से  $\Delta U$  का मान तथा  $\Delta U$  से  $\Delta H$  का मान ज्ञात कर सकते हैं।

ठोसों तथा द्रवों के लिए  $\Delta V$  का मान बहुत कम होता है, अतः  $p \Delta V$  पद को छोड़ा जा सकता है और इसलिए  $\Delta H$  लगभग  $\Delta U$  के बराबर ही होगा।



**पाठगत प्रश्न 9.1**

- निम्नलिखित कथनों में कौन-सा कथन असत्य है ?  
 (क)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 185 \text{ kJ}$   
 यह ऊष्माशोषी अभिक्रिया है।  
 (ख) एन्थैल्पी परिवर्तन अवस्था-फलन है।  
 (ग) गैसीय निकाय के लिए मानक अवस्था स्थिति विशिष्ट ताप पर और 1 बार दाब पर निर्दिष्ट की जाती है।
- 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए  

$$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}); \Delta H = -46 \text{ kJ}$$
 (क)  $\Delta n_g$  का मान कितना है?  
 (ख) 298 K पर  $\Delta U$  का मान परिकलित कीजिए।
- निम्नलिखित में से किसके कारण निकाय की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होगी?  
 (क) निकाय को दी गई उष्मा  
 (ख) निकाय द्वारा किया गया कार्य



टिप्पणियाँ

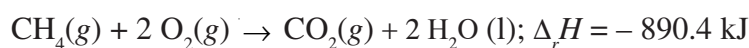
**9.5 अभिक्रियाओं की मानक एन्थैल्पी**

$$\Delta_r H = H_{\text{उत्पाद}} - H_{\text{अभिकारक}}$$

जब  $H_{\text{उत्पाद}}$  से  $H_{\text{अभिकारक}}$  अधिक होता है तो  $\Delta H$  धनात्मक होता है और अभिक्रिया में ऊष्मा अवशोषित होती है। अतः अभिक्रिया ऊष्माशोषी होगी। उदाहरणार्थ



जब  $H_{\text{अभिकारक}}$  से  $H_{\text{उत्पाद}}$  कम होता है तो  $\Delta H$  का मान ऋणात्मक होता है और अभिक्रिया में ऊष्मा उत्पन्न होती है। अतः अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी होगी। उदाहरणार्थ



दाब और ताप के साथ अभिक्रिया की एन्थैल्पी में परिवर्तन होता है। अभिक्रियाओं की एन्थैल्पी को पदार्थों की मानक अवस्था में व्यक्त करना सुविधाजनक रहता है। मानक अवस्था को पहले स्पष्ट किया जा चुका है। जब पदार्थ मानक अवस्था में होते हैं तो अभिक्रिया एन्थैल्पी को **अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी** कहते हैं। मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी किसी अभिक्रिया का वह एन्थैल्पी



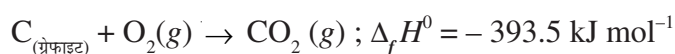
टिप्पणियाँ

परिवर्तन होता है जबकि मानक ताप और दाब पर अभिकारक और उत्पाद अपनी मानक अवस्था में होते हैं। इसे  $\Delta_r H^0$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

### 9.5.1 संभवन एन्थैल्पी ( $\Delta_f H^0$ )

जब अभिकारक तत्व और निर्मित उत्पाद सभी मानक अवस्था में होते हैं तो रासायनिक अभिक्रिया के साथ होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन मानक संभवन एन्थैल्पी कहलाता है और उसे  $\Delta_f H^0$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। परिपाटी के अनुसार, मानक अवस्था में किसी तत्व की मानक संभवन एन्थैल्पी को शून्य माना जाता है।

उदाहरण के लिए



इसका अर्थ यह हुआ कि कार्बन डाइऑक्साइड अपने तत्वों से उनकी सबसे स्थाई अवस्थाओं से निर्मित होती है—कार्बन ग्रेफाइट के रूप में 1 बार दाब और सामान्य ताप पर होता है और  $O_2$  तथा  $CO_2$  गैसों के रूप में 1 बार दाब पर हैं।

### 9.5.2 दहन एन्थैल्पी ( $\Delta_{\text{comb}} H^0$ )

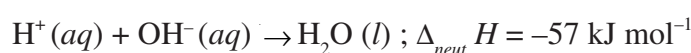
उदाहरण के लिए



$C_2H_5OH(l)$  की दहन एन्थैल्पी  $-1365.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  है।

### 9.5.3 उदासीनीकरण एन्थैल्पी ( $\Delta_{\text{neut}} H^0$ )

उदाहरण के लिए



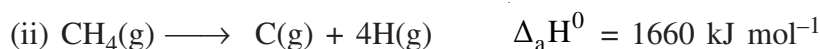
प्रबल अम्ल की प्रबल क्षार के साथ उदासीनीकरण एन्थैल्पी सदैव स्थिर होती है जिसका मान  $-57 \text{ kJ mol}^{-1}$  होता है। किन्तु प्रबल अम्ल का दुर्बल क्षार और दुर्बल अम्ल का प्रबल क्षार के साथ उदासीनीकरण-एन्थैल्पी का मान भिन्न होगा क्योंकि दुर्बल अम्लों और दुर्बल क्षारकों के आयनन की मात्रा भिन्न होती है।

### 9.5.4 परमाणु कणन की एन्थैल्पी ( $\Delta_a H^0$ )

उदाहरणतः



तत्वों की ठोस अवस्था यह उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी के बराबर होता है





टिप्पणियाँ



तत्वों की द्रवीय अवस्था में यह वाष्पीकरण की एंथैल्पी के बराबर होता है।

### 9.5.5 संक्रमण की एंथैल्पी (चरण परिवर्तन) ( $\Delta_{\text{trs}} H^0$ )

चरण परिवर्तन/संक्रमण एक सामान्य पद निम्नलिखित रूप में शामिल किया जाता है।

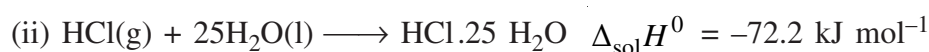
प्रक्रम का नाम	प्रक्रय	विशिष्ट संकेत
(i) उर्ध्वपातन	ठोस $\longrightarrow$ गैस	$\Delta_{\text{sub}} H^0$
(ii) वाष्पण	द्रव $\longrightarrow$ गैस	$\Delta_{\text{vap}} H^0$
(iii) गलन	ठोस $\longrightarrow$ द्रव	$\Delta_{\text{fus}} H^0$
(iv) संक्रमण	ठोस (एक क्रिस्टलीय अवस्था) $\longrightarrow$ ठोस (दूसरी क्रिस्टलाइन रूप)	$\Delta_{\text{trs}} H^0$

**उदाहरण:**



### 9.5.6 विलयन की एंथैल्पी ( $\Delta_{\text{sol}} H^0$ )

विलायक की मात्रा को इसके मोल में ही दर्शाया जाता है जब कि एक मोल विलेयक को विलेय किया जाता है उदाहरण

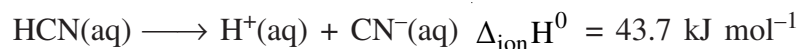




टिप्पणियाँ

## 9.5.7 आयनन की एन्थैल्पी ( $\Delta_{\text{ion}}H^0$ )

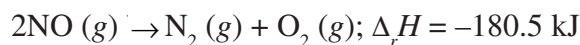
उदाहरण:



## 9.6 ऊष्मारसायन के नियम

ऊष्मारसायन के दो नियम हैं। ये लेवोजियर लाप्लास नियम और हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन का नियम है।

**लेवोजियर लाप्लास नियम :** जब किसी रासायनिक समीकरण को विपरीत रूप से लिखा जाता है, तो  $\Delta_rH$  का चिह्न बदल जाता है। उदाहरणार्थ,

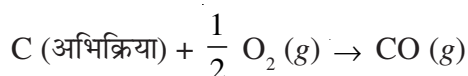


**हेस का स्थिर ऊष्मा संकलन नियम :** हेस नियम के अनुसार किसी अभिक्रिया की एन्थैल्पी मध्यवर्ती पदों की संख्या और प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है।

आपने पढ़ा है कि अभिक्रिया :



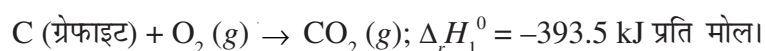
का मानक एन्थैल्पी परिवर्तन  $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  है। यह मान एक कैलोरीमीटर की सहायता से जाना जा सकता है। यद्यपि कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी हैं जिनका प्रयोगशाला में प्रत्यक्ष एन्थैल्पी-मापन संभव नहीं है। उदाहरणार्थ, अभिक्रिया



के मानक एन्थैल्पी परिवर्तन को कैलोरीमीटर की सहायता से मापना संभव नहीं है क्योंकि ऑक्सीजन की अधिकता के बिना कार्बन का पूर्ण दहन नहीं होता। परन्तु यदि ऑक्सीजन की अधिकता का प्रयोग किया जाए तो कुछ CO का CO<sub>2</sub> में ऑक्सीकरण हो जाता है। अतः इस प्रकार की अभिक्रियाओं जिनके लिए प्रत्यक्ष मापन संभव नहीं है, का एन्थैल्पी परिवर्तन कैसे ज्ञात किया जाए?

चूँकि  $\Delta H$  एक अवस्था-फलन है अतः उसका मान इस पर निर्भर नहीं करता कि अभिक्रिया किस प्रकार की जाए। आइए, अभिक्रिया को इस प्रकार करें :

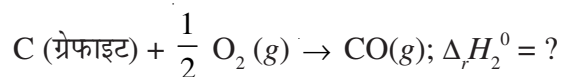
(1) पहले निम्नलिखित अभिक्रिया करें और माना कि इस अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन  $\Delta_rH_1^0$  है।



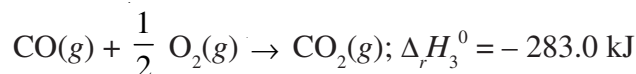


टिप्पणियाँ

(2) अब उस अभिक्रिया को लिखें जिसके लिए अभिक्रिया एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना है। माना यह  $\Delta_r H_2^0$  है।



(3) अब निम्नलिखित अभिक्रिया करें जिसका अभिक्रिया एन्थैल्पी परिवर्तन, माना,  $\Delta_r H_3^0$  है।



हमने कार्बन और ऑक्सीजन से  $\text{CO}_2(\text{g})$  उत्पाद दो मार्गों से प्राप्त किया है, पहला चरण (1) से और दूसरा चरण (2) + (3) से।

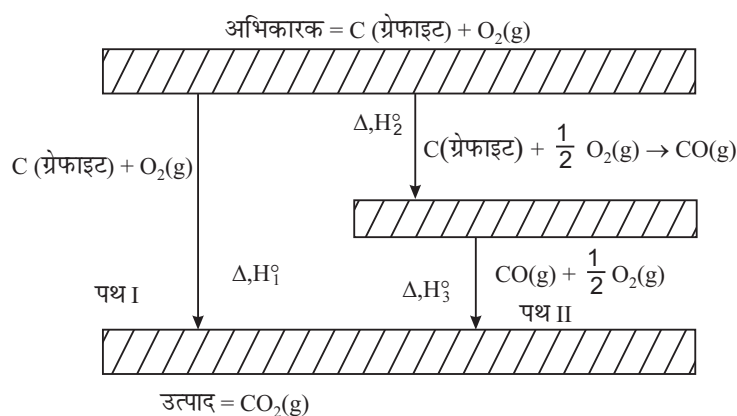
हेस नियम के अनुसार

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0$$

अथवा

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_3^0$$

चित्र 9.4 में कार्बन और ऑक्सीजन के  $\text{CO}_2$  में परिवर्तन के वैकल्पिक पथ दिखाए गए हैं।



चित्र 9.4: कार्बन और ऑक्सीजन के कार्बन डाइऑक्साइड में परिवर्तन के वैकल्पिक पथ

हेस नियम से यह परिणाम निकलता है कि बीजगणितीय समीकरणों की भाँति ऊष्मारासायनिक समीकरणों को भी जोड़ा अथवा घटाया जा सकता है जिससे वांछित अभिक्रिया प्राप्त होती है। इस नियम का एक व्यावहारिक अनुप्रयोग यह है कि इससे उन अभिक्रियाओं के एन्थैल्पी-परिवर्तन परिकलित किए जा सकते हैं जिनका सीधा अध्ययन नहीं किया जा सकता है जैसा कि हमने अभी उपरोक्त स्थिति में देखा था।

इस अभिक्रिया के एन्थैल्पी-परिवर्तन को ज्ञात करने के लिए हम  $\Delta_r H^0$  के ज्ञात मानों को बीजगणितीय विधि से जोड़ते हैं जिस प्रकार स्वयं अभिक्रियाओं को जोड़ते हैं।

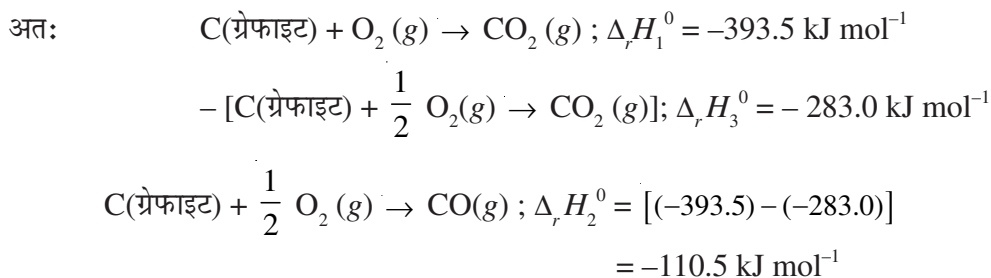
## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

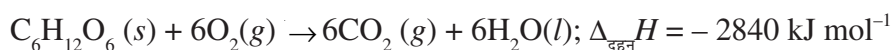


टिप्पणियाँ

रासायनिक ऊष्मागतिकी

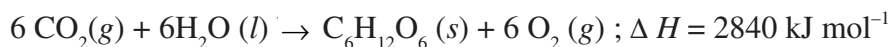


**उदाहरण 9.1:** ग्लूकोज के दहन से उत्पन्न ऊर्जा निम्नलिखित समीकरण में दी गई है :



1.08 g ग्लूकोज के उत्पादन के लिए कितनी ऊर्जा की आवश्यकता होगी?

**हल :** ग्लूकोज को उत्क्रम अभिक्रिया द्वारा बनाया जाएगा अर्थात्



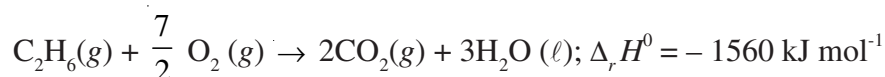
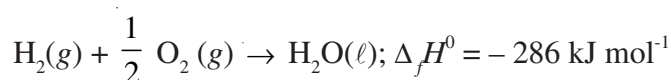
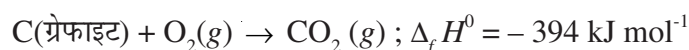
यह समीकरण 1 मोल ग्लूकोज (180 g ग्लूकोज) के लिए है।

$$180 \text{ g ग्लूकोज बनाने के लिए ऊर्जा} = 2840 \text{ kJ}$$

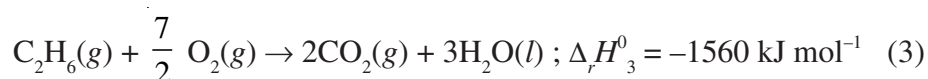
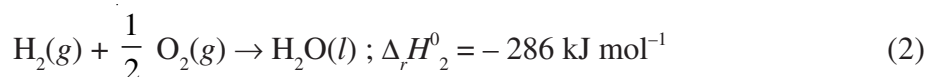
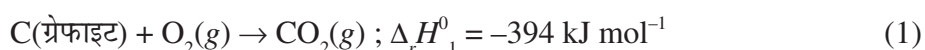
∴ 1.08 g ग्लूकोज बनाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता

$$= \frac{2840 \text{ kJ}}{180 \text{ g}} \times 1.08 \text{ g} = 17.04 \text{ kJ}$$

**उदाहरण 9.2 :** एथेन की मानक संभवन एन्थैल्पी परिकलित कीजिए। दिया है :



उदाहरण : दिया है-

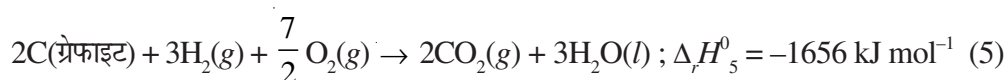




वांछित समीकरण



इस समीकरण को प्राप्त करने के लिए समीकरण (1) को 2 तथा समीकरण (2) को 3 से गुणा करके दोनों समीकरणों को जोड़िए। हम प्राप्त करते हैं कि



$$(\text{जहाँ } \Delta_f H^0_5 = 2\Delta_f H^0_1 + 3\Delta_f H^0_2 = 2 \times (-394) + 3 \times (-286) = -1656 \text{ kJ/mol})$$

समीकरण (4) को प्राप्त करने के लिए समीकरण (5) में से समीकरण (3) को घटाइए। इस प्रकार,



$$\text{जहाँ } \Delta_f H^0 = -1656 - (-1560) = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः एथेन की मानक संभवन एन्थैल्पी  $-96 \text{ kJ mol}^{-1}$  है।



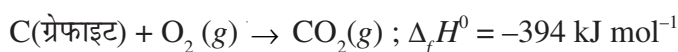
### पाठगत प्रश्न 9.2

1. निम्नलिखित में कौन-सा सत्य है?

(क) जब किसी पदार्थ का एक ग्राम उसके तत्वों से जोकि अपने सबसे स्थाई रूप में होते हैं, बनता है तो उत्पन्न अथवा अवशोषित ऊष्मा को संभवन एन्थैल्पी कहते हैं।

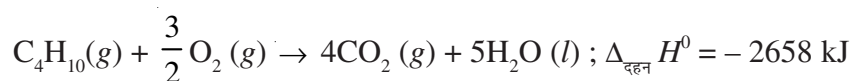
(ख) जब  $\text{H}^+(\text{aq})$  का एक मोल तथा  $\text{OH}^-(\text{aq})$  का एक मोल परस्पर क्रिया करते हैं तो  $57.1 \text{ kJ}$  ऊर्जा अवशोषित होती है।

(ग) निम्नलिखित ऊष्मारासायनिक समीकरण में,

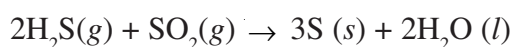


$\Delta_f H^0$  को  $\text{CO}_2(\text{g})$  की संभवन एन्थैल्पी कहते हैं।

2.  $29.0 \text{ g}$  ब्यूटेन के पूर्ण दहन में होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को परिकलित कीजिए, यदि



3. निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी परिकलित कीजिए :



दिया है :



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{S}) = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

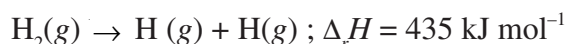
$$\Delta_f H^0 (\text{SO}_2) = -296.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}) = -289.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 9.7 आबंध एन्थैल्पी

आपने देखा कि एक रासायनिक अभिक्रिया में ऊर्जा या तो अवशोषित होती है अथवा उत्पन्न होती है। क्या आपको इस ऊर्जा स्रोत के उद्गम की जानकारी है? आप जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रियाओं में आबंध टूटते हैं तथा नए आबंध बनते हैं। अभिकारकों के आबंधों के टूटने से और उत्पादों के नए आबंधों के बनने में ऊर्जा-परिवर्तन होते हैं। इस प्रकार, किसी रासायनिक अभिक्रिया में होने वाले ऊर्जा-परिवर्तन आबंधों के टूटने और बनने के फलस्वरूप होते हैं। आइए गैसीय, अभिक्रियाओं पर विचार करें, क्योंकि उनमें केवल आबंधों के टूटने और बनने के कारण ही ऊर्जा-परिवर्तन होते हैं।

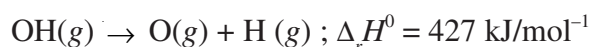
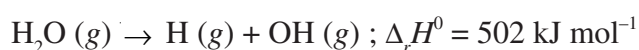
उच्च ताप पर हाइड्रोजन अणु वियोजित होकर परमाणु बनाते हैं जैसे :



इस अभिक्रिया में अवशोषित ऊष्मा हाइड्रोजन परमाणुओं को परस्पर आबंधित करने वाले रासायनिक आबंधों को तोड़ने में प्रयुक्त होती है।  $\text{H}_2(\text{g})$  के जैसे द्विपरमाणुक अणुओं के लिए हम 'आबंध वियोजन ऊर्जा' को इस प्रकार परिभाषित करते हैं:

**आबंध वियोजन ऊर्जा (bond dissociation enthalpy), अभिक्रिया का वह एन्थैल्पी परिवर्तन होता है जिसमें गैसीय अणु, गैसीय परमाणुओं से पृथक हो जाते हैं।**

आइए, अब  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  जैसे बहुपरमाणुक अणु पर विचार करें। इसके एक अणु के वियोजन से एक परमाणु और एक परमाणु-समूह, जिसे मूलक कहते हैं, प्राप्त होते हैं। जैसे कि :



पहली अभिक्रिया में,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  के दो OH आबंधों में से एक वियोजित होता है जिसका एन्थैल्पी परिवर्तन  $502 \text{ kJ mol}^{-1}$  है और दूसरी अभिक्रिया में, दूसरे OH आबंध का वियोजन होता है जिसमें  $427 \text{ kJ mol}^{-1}$  एन्थैल्पी परिवर्तन होता है। यह स्पष्ट है कि O-H आबंध की आबंध वियोजन ऊर्जा अपने पर्यावरण के अनुसार भिन्न होती है परन्तु अंतर बहुत अधिक नहीं होता। हम, बहुपरमाणुक अणुओं के मामले में औसत मान (इस मामले में  $464.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) लेते हैं और उसे **आबंध एन्थैल्पी (bond enthalpy)** कहते हैं।

**विभिन्न गैसीय यौगिकों में विद्यमान आबंधों के एक मोल को वियोजित करने में एन्थैल्पी परिवर्तन की औसत मात्रा को आबंध एन्थैल्पी कहते हैं।**

अब आपको आबंध वियोजन एन्थैल्पी और आबंध एन्थैल्पी के बीच भिन्नता की जानकारी हो गई है। आबंध वियोजन एन्थैल्पी का अर्थ किसी विशिष्ट अणु में विशिष्ट आबंध का भंगन करना



टिप्पणियाँ

है जबकि आबंध एन्थैल्पी किसी विशेष प्रकार के आबंध के लिए आबंध वियोजन ऊर्जाओं का औसत मान होता है। कुछ आबंधों की आबंध एन्थैल्पियों की सूची तालिका 9.1 में दी गई है।

आबंध एन्थैल्पियों (B.E.) के उपयोग द्वारा, गैसीय परमाणुओं द्वारा किसी गैसीय अणु के बनने में मुक्त ऊर्जा का आकलन किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, स्थिर दाब पर निम्नलिखित अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा ( $\Delta_r H$ ):



तीन C – H आबंधों और एक C – Cl आबंध की ऊर्जाओं का योग होता है। इसमें ऊर्जा मुक्त होती है, अतः सबके चिन्ह ऋणात्मक होंगे। तालिका 9.1 से आबंध एन्थैल्पियों (B.E.) के मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है,

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= -3 \times \text{B.E. (C – H)} - \text{B.E. (C – Cl)} \\ &= (-3 \times 415 - 335) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= (-1245 - 335) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1580 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

अब हम देखेंगे कि जब कैलोरीमीटर से सीधे आँकड़े उपलब्ध न हों तो अभिक्रिया की एन्थैल्पी आकलन के लिए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग कैसे किया जाता है। ध्यान दीजिए कि भाग 9.7 में हमने अभिक्रिया एन्थैल्पी के आकलन के लिए संभवन एन्थैल्पी के आँकड़ों का उपयोग किया था। सैद्धांतिक रूप में किसी गैसीय अवस्था में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया के  $\Delta_r H$  का परिकलन करने के लिए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग किया जाता है, इसके लिए अभिकारक आबंधों के टूटने में और उत्पाद के आबंधों के बनने में मुक्त ऊर्जा के अंतर का उपयोग किया जाता है।

$$\Delta_r H = \Sigma \text{B.E. (अभिकारक)} - \Sigma \text{B.E. (उत्पाद)} \quad (9.10)$$

तालिका 9.1 : औसत आबंध एन्थैल्पियाँ

आबंध	आबंध एन्थैल्पी ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
H – H	435
C – H	415
C – Br	284
C – C	356
C = C	598
Br – Br	193
Cl – Cl	242
C – Cl	339
F – F	155
H – Cl	431
H – O	462
H – N	390

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

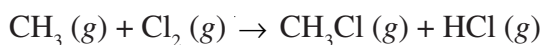


टिप्पणियाँ

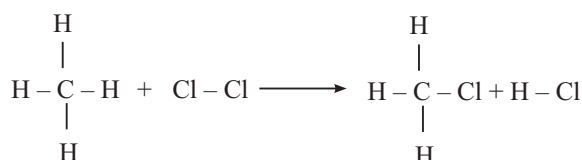
रासायनिक ऊष्मागतिकी

H - F	563
H - Br	366
H - I	296
C - O	355
C = O	723
C - N	391
C = N	619
C ≡ N	878
C ≡ C	832

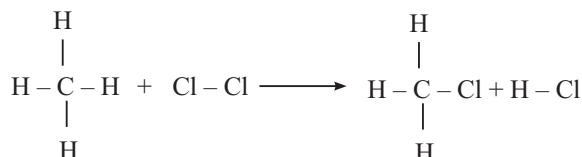
**उदाहरण 9.3 :** निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिकलित करने के लिए तालिका 9.1 में दिए गए आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग कीजिए।



**हल :** 1. संरचनात्मक सूत्रों में समीकरण लिखिए :



2. समीकरण में विभक्त आबंधों और निर्मित आबंधों की सूची बनाइए :



विभक्त आबंधों की संख्या निर्मित आबंधों की संख्या

$$\text{C}-\text{H} = 4$$

$$\text{C}-\text{Cl} = 1$$

$$\text{Cl}-\text{Cl} = 1$$

$$\text{H}-\text{Cl} = 1$$

$$\text{C}-\text{H} = 3$$

3. अभिकारकों एवं उत्पादों के आबंधों की आबंध एन्थैल्पियों का मान दीखिए तथा उन्हें सूचीबद्ध कीजिए।

अभिकारक

उत्पाद

$$\text{B.E. (C-H)} = 435 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{B.E. (Cl-C)} = 339 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{B.E. (Cl-Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{B.E. (H-Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{B.E. (C-H)} = 435 \text{ kJ/mol}^{-1}$$



टिप्पणियाँ

4. समीकरण 11.10 का उपयोग करें :

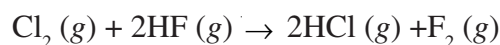
$$\begin{aligned} & \text{अभिक्रिया एन्थैल्पी, } \Delta_r H = \Sigma \text{ आबंध एन्थैल्पी (आ. ए.) (अधिकारक)} \\ & - \Sigma \text{ आबंध एन्थैल्पी [आ.ए. (उत्पाद)]} \\ & = 4[\text{आ.ए. (C-H)} + \text{आ.ए. (C-Cl)}] - [\text{आ.ए. (C-Cl)} + \text{आ.ए. (H-Cl)} + 3 \text{ आ.ए. (C-H)}] \\ & = [4 \times 435 + 242] - [339 + 431 + 3 \times 435] = -93 \text{ kJ} \end{aligned}$$

आइए अब ऐसा उदाहरण लें जिसमें हम

(i) संभवन एन्थैल्पी आँकड़ों                      (ii) आबंध एन्थैल्पी आँकड़ों

का प्रयोग करके अभिक्रिया एन्थैल्पी को परिकलित करते हैं।

**उदाहरण 9.4:** निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए  $\Delta_r H^\circ$  परिकलित कीजिए



(क) संभवन एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग करने पर

$$\Delta_f H^\circ (\text{HCl}) = -92.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{HF}) = -269 \text{ kJ}$$

(ख) आबंधन एन्थैल्पी आँकड़ों का उपयोग करने पर

$$\text{आ. ए. (H-Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (F-F)} = 155 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (H-F)} = 563 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आ. ए. (Cl-Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**हल :** (क) यौगिकों की संभवन एन्थैल्पी का उपयोग करने पर

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= [2\Delta_f H^\circ (\text{HCl}) + \Delta_f H^\circ (\text{F}_2)] - [2\Delta_f H^\circ (\text{HF}) + \Delta_f H^\circ (\text{Cl}_2)] \\ &= [2x(-92.5) + 0] - [2x(-269) + 0] \text{ kJ} \\ &= -185 \text{ kJ} + 538 \text{ kJ} = +353 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(ख) आबंध एन्थैल्पियों का उपयोग करने पर

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma \text{ आ.ए. (अधिकारक आबंध)} - \Sigma \text{ आ.ए. (उत्पाद आबंध)} \\ &= [\text{आ.ए. (Cl-Cl)} + 2\text{आ.ए. (H-F)}] - [2 \text{ आ.ए. (H-Cl)} + \text{आ.ए. (F-F)}] \\ &= [242 + 2(563)] \text{ kJ} - [2 \times 431 + 155] \text{ kJ} = 1368 \text{ kJ} - 1017 \text{ kJ} \\ \Delta_r H^\circ &= 351 \text{ kJ} \end{aligned}$$

इन दो भिन्न विधियों द्वारा परिकलित  $\Delta_r H^\circ$  का मान लगभग समान है।

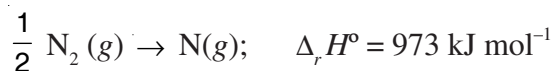
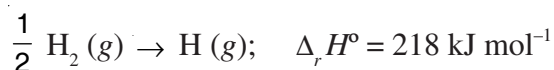
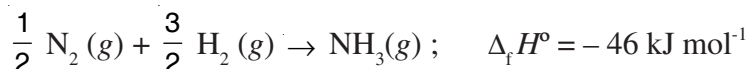


टिप्पणियाँ



## पाठगत प्रश्न 9.3

- सत्य अथवा असत्य बताइए:
  - उत्पादों की संभवन एन्थैल्पियों के योग में से अभिकारकों की संभवन एन्थैल्पियों के योग को घटाने से अभिक्रिया एन्थैल्पी प्राप्त होती है।
  - किसी तत्व की संभवन एन्थैल्पी शून्य होती है।
  - जब कोई अभिक्रिया अनेक चरणों में होती है तो सम्पूर्ण अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन अन्तिम चरण के एन्थैल्पी परिवर्तन के बराबर होता है।
  - बहुपरमाणुक अणुओं की आबंध एन्थैल्पी और आबंध वियोजन एन्थैल्पी समान होते हैं।
- $\text{NH}_3$  में N - H की आबंध एन्थैल्पी परिकलित कीजिए। दिया है :



- निम्नलिखित अभिक्रिया की एन्थैल्पी को परिकलित कीजिए:



दिया है

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (H - H)} = 435 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (Cl - Cl)} = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{आबंध एन्थैल्पी (H - Cl)} = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$$



## आपने क्या सीखा

- भौतिक समष्टि के जिस भाग का अध्ययन किया जाता है वह निकाय कहलाता है जबकि समष्टि का शेष भाग परिवेश कहलाता है।
- वियुक्त निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ न तो द्रव्य और न ही ऊर्जा का विनिमय कर सकता है।
- संवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा का विनिमय तो कर सकता है किन्तु द्रव्य का विनिमय नहीं कर सकता।



टिप्पणियाँ

- विवृत निकाय उस निकाय को कहते हैं जो परिवेश के साथ ऊर्जा और द्रव, दोनों का विनिमय कर सकता है।
- अवस्था फलन वे फलन होते हैं जो केवल निकाय की आरंभिक और अंतिम अवस्था पर निर्भर करते हैं।
- मात्राश्रित गुणधर्म निकाय में उपस्थित द्रव्यमान की मात्रा पर निर्भर करते हैं जबकि मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म निकाय के द्रव्यमान की मात्रा पर निर्भर नहीं करते हैं।
- जब किसी प्रक्रम के दौरान निकाय का ताप स्थिर रखा जाता है तब ऐसे प्रक्रम को समताप प्रक्रम कहते हैं।
- रुद्धोष्म प्रक्रम में निकाय और परिवेश के बीच कोई ऊष्मा विनिमय नहीं होता है।
- उत्क्रमणीय प्रक्रम उन प्रक्रमों को कहते हैं जिनमें परिवर्तन इतने धीरे-धीरे होते हैं कि निकाय और परिवेश सदैव साम्यावस्था में रहते हैं।
- ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें ऊष्मा उत्पन्न होती है।
- ऊष्माशोषी अभिक्रियाएँ वे अभिक्रियाएँ हैं जो परिवेश से ऊष्मा का शोषण करती हैं।
- ऊष्मागतिकी के पहले नियम के अनुसार न तो ऊर्जा उत्पन्न की जा सकती है और न उसे नष्ट किया जा सकता है।
- आंतरिक ऊर्जा निकाय में उपस्थित सभी परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों की ऊर्जाओं का योग होता है।
- अवस्था फलन एन्थैल्पी ( $H$ ) संबंध  $H = U + PV$  द्वारा प्राप्त होती है।
- जब रासायनिक समीकरण विपरीत दिशा में लिखा जाता है, तो  $\Delta H$  का चिह्न बदल जाता है।
- अभिक्रिया की एन्थैल्पी मध्यवर्ती चरणों की संख्या और प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है।
- विभिन्न गैसीय यौगिकों में विद्यमान किसी विशिष्ट आबंध के लिए आबंध वियोजन एन्थैल्पियों की औसत मात्रा को आबंध एन्थैल्पी कहते हैं जबकि गैसीय अवस्था में आबंधों के एक मोल का भंगन किया जाता है।
- हम अभिकारकों की कुल एन्थैल्पी को  $H_{\text{अभिकारक}}$  तथा उत्पादों की कुल एन्थैल्पी को  $H_{\text{उत्पाद}}$  मानते हैं। इन दो एन्थैल्पी मानों का अंतर,  $\Delta H_r$ , अभिक्रिया की एन्थैल्पी होती है।
- जब किसी शुद्ध यौगिक का एक मोल अपने तत्वों द्वारा निर्मित होता है तो उसमें होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को संभवन एन्थैल्पी (enthalpy of formation) कहते हैं और इसे  $\Delta_f H^0$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।
- दिए गए ताप और 1 बार दाब पर एक मोल यौगिक के ऑक्सीजन में पूर्ण दहन से होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन (उत्पन्न ऊष्मा) को दहन एन्थैल्पी (enthalpy of combustion) कहते हैं।
- जब तनु जलीय माध्यम में एक मोल हाइड्रोजन आयनों ( $H^+$ ) का एक मोल हाइड्रॉक्सिल आयनों ( $OH^-$ ) द्वारा उदासीनीकरण होकर जल बनाता है तो एन्थैल्पी-परिवर्तन (उत्पन्न ऊष्मा) को उदासीनीकरण एन्थैल्पी (enthalpy of neutralization) कहते हैं।
- यह एन्थैल्पी में परिवर्तन है जब पदार्थ के एक मोल परमाणुओं का दिये गये तापमान तथा 1 बार दाब पर उनके अणुओं में परिवर्तन होता है।

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

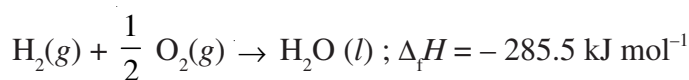
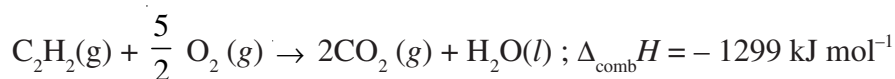
रसायनिक ऊष्मागतिकी

- यह एंथैल्पी में परिवर्तन है जब पदार्थ के एक मोल का एक अवस्था से दूसरे अवस्था में स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर परिवर्तन होता है।
- यह एंथैल्पी में परिवर्तन है जब विलेयक के एक मोल को विलायक के एक विशिष्ट मात्रा में स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर विलेय किया जाता है।
- यह एंथैल्पी में परिवर्तन होता है जब स्थिर तापमान तथा 1 बार दाब पर जब विलयन एक मोल दुर्बल विद्युत अपघटित किसी विलयन में पूर्णतया आयनित हो जाता है।



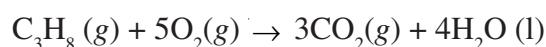
### पाठान्त प्रश्न

1. एथिल ऐल्कोहल,  $C_2H_5OH$ , की दहन एन्थैल्पी  $-950 \text{ kJ mol}^{-1}$  है। एक ग्राम एथिल ऐल्कोहल के दहन पर कितनी ऊष्मा उत्पन्न होगी?
2. दिया है,

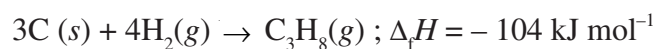
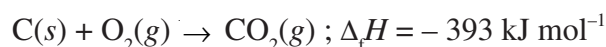
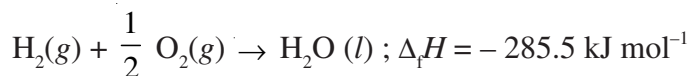


$C_2H_2(g)$  की संभवन एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।

3. प्रोपेन के दहन की एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।



दिया है



4. जब 373K ताप और 1 बार दाब पर  $H_2$  के दो मोल और  $O_2$  का एक मोल की परस्पर अभिक्रिया से गैसीय जल के दो मोल प्राप्त होते हैं तो कुल 484 kJ ऊर्जा उत्पन्न होती है। एक मोल गैसीय जल उत्पन्न करने के लिए (क)  $\Delta H$  और (ख)  $\Delta U$  का मान कितना है?
5. अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिकलित कीजिए।  
 $2Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 4NaOH(s) + O_2(g)$

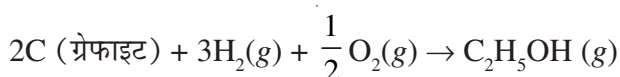




टिप्पणियाँ

NaOH (s), Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (s) और H<sub>2</sub>O(l) की संभवन एन्थैल्पियाँ क्रमशः - 426.4 kJ mol<sup>-1</sup>, 504 kJ mol<sup>-1</sup> और - 285 kJ mol<sup>-1</sup> हैं।

6. गैसीय एथिल ऐल्कोहल की संभवन ऊष्मा परिकलित कीजिए।



दिया है कि, ग्रेफाइट की ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी 714 kJ mol<sup>-1</sup> है और H-H, O=O, C-C, C-H, C-O और O-H की आबंध एन्थैल्पियाँ क्रमशः 435 kJ mol<sup>-1</sup>, 498 kJ mol<sup>-1</sup>, 347 kJ mol<sup>-1</sup>, 415 kJ mol<sup>-1</sup>, 355 kJ mol<sup>-1</sup> और 462 kJ mol<sup>-1</sup> हैं।



### पाठगत प्रश्नों के उत्तर

#### 9.1

1. (क)

2. (क)  $\Delta n = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$

(ख)  $\Delta U = \Delta H - \Delta n RT$

$$= 46000 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} - (-1) (8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$= -46000 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} + 2247.6 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = -43.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. (क)

#### 9.2

1. (ग)

2. - 1329 kJ

3.  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S}) - \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) = -241.7 \text{ kJ}$

#### 9.3

1. (क) सत्य (ख) सत्य (ग) असत्य (घ) असत्य

2.  $\Delta_r H^\circ = \sum \text{आ.ए. (अभिकारक आबंध)} - \sum \text{आ.ए. (उत्पाद आबंध)}$

या - 46 (kJ mol<sup>-1</sup>) = 3 × 218 (kJ mol<sup>-1</sup>) + 973 (kJ mol<sup>-1</sup>) - आ.ए. (NH<sub>3</sub>(g) आबंध)

आ.ए. (NH<sub>3</sub>(g) आबंध) = 1673 kJ mol<sup>-1</sup>

आ.ए. (N-H) = 557.7 kJ mol<sup>-1</sup>

3.  $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ mol}^{-1}$