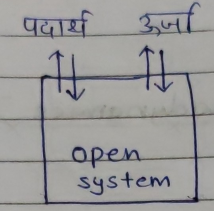
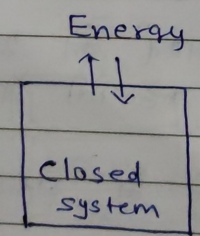
(1) Open System:- वह तंत्र जिसमें परिसीमा द्वारा तंत्र तथा पारिपार्श्विक में से ऊर्जा तथा द्रव्य दोनों का विनिमय होता है, खुला तंत्र कहलाता है।

Ex.- खुले बीकर में गर्म जल।



(2) Closed System:- वह तंत्र जिसमें परिसीमा द्वारा, तंत्र तथा पारिपार्श्विक में से ऊर्जा का विनिमय तो होता है, लेकिन द्रव्य का विनिमय नहीं होता है, बंद तंत्र कहलाता है।

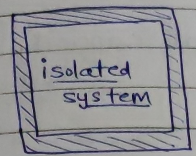
Ex.- बंद बीकर में गर्म जल।



(3) Isolated System:- वह तंत्र जिसमें परिसीमा द्वारा, तंत्र तथा पारिपार्श्विक ~~द्रव्य~~ में से ऊर्जा तथा पदार्थ

दोनों का ही विनिमय नहीं होता है, विलगित तंत्र कहलाता है।

Ex.- थर्मस फ्लास्क में गर्म जल।



⇒ संघटन की दृष्टि से तंत्र दो प्रकार के होते हैं:-

(1) Homogenous System:- वह तंत्र जिसके प्रत्येक भाग में, तंत्र का संघटन तथा उसके गुण एकसमान हो, समांगी तंत्र कहलाता है।

Ex.- शुद्ध ठोस, शुद्ध द्रव तथा गैसीय मिश्रण।

(2) Heterogenous System:- वह तंत्र जिसके एक भाग के संघटन तथा गुण, उसके दूसरे भाग से अलग हो, विषमांगी तंत्र कहलाता है।

Ex.- ठोस व द्रव का मिश्रण।

-:- तंत्र के गुण:-
तंत्र के गुण 2 प्रकार के होते हैं:-

(1) मात्रात्मक या विस्तीर्ण गुण:- वे गुण जो तंत्र में उप. पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते है तथा उनमें पदार्थ की मात्रा परिवर्तित करने से परिवर्तन होता है, मात्रात्मक गुण कहलाते है।

Ex.-
mass, volume, heat capacity, internal energy, Entropy etc.

(2) विशिष्ट या गहन गुण :- वे गुण जो तंत्र में उप. पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते है, उनकी मात्रा पर नहीं, विशिष्ट या गहन गुण कहलाते है।

Ex.-
T, P, d, C, μ, R etc.

-:- State And Path Functions :-

State functions (अवस्था फलन)

वे फलन (चर) जो केवल तंत्र की प्रारम्भिक तथा अंतिम अवस्था पर निर्भर करते है, अवस्था फलन कहलाते है

Ex.-
Internal energy, entropy, enthalpy, Gibbs free energy.

→ अवस्था फलनों को वर्णमाला के बड़े अक्षरों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$\left[\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i\right]$$

Path functions :- (पथ फलन)

वे फलन (चर), जो तंत्र के उस पथ पर निर्भर करते हो, जिस पथ से तंत्र प्रारम्भिक अवस्था से अंतिम अवस्था में आया हो, पथ फलन कहलाते है।

Ex.- उष्मा (q) व कार्य (w) ।

→ पथ फलनों को वर्णमाला के छोटे अक्षरों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$\left[\int_i^f dq = q\right]$$

Thermodynamics Process :-

(1) Isothermal process :- वह प्रक्रम जिसके दौरान तंत्र का ताप स्थिर रहता है, समतापी प्रक्रम कहलाता है।

→ ताप को स्थिर रखने के लिए तंत्र, surrounding से उष्मा का विनिमय कर सकता है।

(2) Isobaric Process:- वह प्रक्रम जिसके दौरान तंत्र का दाब स्थिर रहता है, समदाबी प्रक्रम कहलाता है।

→ दाब को स्थिर रखने के लिए तंत्र कोई कार्य कर सकता है।

(3) Isochoric Process:- वह प्रक्रम जिसके दौरान तंत्र का आयतन स्थिर रहता है, समआयतनी प्रक्रम कहलाता है।

→ आयतन को स्थिर रखने के लिए तंत्र पर कोई कार्य किया जा सकता है।

(4) Adiabatic process:- वह प्रक्रम जिसके दौरान तंत्र की ऊष्मा स्थिर रहती है, रुद्धोष्म प्रक्रम कहलाता है।

(5) चक्रीय प्रक्रम:- वह प्रक्रम जिसमें तंत्र विभिन्न परिवर्तनों से होकर अंत में अपनी मूल अवस्था में आ जाएँ, चक्रीय प्रक्रम कहलाता है।

(6) Reversible Process:- वह प्रक्रम जो प्रत्येक क्षण अपनी मूल अवस्था के साथ साम्यावस्था में हो, उत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है।

उत्क्रमणीय प्रक्रम के लक्षण :-

(1) पूरे प्रक्रम के दौरान तंत्र, अपने पारिपार्श्विक के साथ साम्य में रहता है।
(2) ये प्रक्रम अत्यन्त मंद गति से होते हैं
(3) इनसे अधिकतम कार्य प्राप्त होता है

(7) Irreversible Process :- वह प्रक्रम जिसमें तंत्र अपने पारिपार्श्व के साथ साम्य में नहीं रहता है तथा वह एक ही दिशा में होते हैं, अनुत्क्रमणीय प्रक्रम कहलाता है।

लक्षण :-
(i) ये तीव्र गति से सम्पन्न होते है।
(ii) इनसे प्राप्त कार्य अधिकतम नहीं होता है

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम :-

इस नियम के अनुसार ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट किया जा सकता है, जबकि ऊर्जा का एक रूप से दूसरे रूप में रूपान्तरण हो सकता है।

→ ब्रह्माण्ड की कुल ऊर्जा स्थिर होती है।
→ इसे ऊर्जा के संरक्षण का नियम भी कहते है

→ प्रक्रम के बाद तंत्र व पारिपार्श्विक की कुल ऊर्जा परिवर्तन शून्य होता है

ऊष्मा के प्रथम नियम का गणितीय रूप-

$$\boxed{\Delta U = q - \omega}$$

जहाँ
$\Delta U = U_f - U_i$
q = प्रदान की गई ऊष्मा
ω = लिया गया कार्य

आन्तरिक ऊर्जा :-

किसी पदार्थ से सम्बन्धित ऊर्जा, जो उसकी रासा० प्रकृति, संघटन, ताप व दाब, आयतन पर निर्भर करती है, आन्तरिक ऊर्जा कहलाती है।

→ आन्तरिक ऊर्जा एक अवस्था फलन है।

स्थिर आयतन पर ऊर्जा में परिवर्तन :-

तंत्र की ऊर्जा उसके ताप व आयतन का फलन है।

$$E = E(T, V) \quad -(1)$$

तंत्र की सूक्ष्म ऊर्जा परिवर्तन का समी० निम्न होता है-

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV \quad -(2)$$

जहाँ -

$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V$ → स्थिर आयतन पर ताप के साथ ऊर्जा परिवर्तन की दर।

$\left(\frac{\delta E}{dV}\right)_T$ → स्थिर ताप पर आयतन के साथ ऊर्जा परिवर्तन की दर।

→ माना तंत्र का आयतन स्थिर है, $dV = 0$

समी. (2) में $dV = 0$ रखने पर -

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT \quad -(3)$$

→ स्थिर आयतन पर ताप में dT की वृद्धि के लिए आवश्यक ऊष्मा ऊष्माधारिता C_V कहलाती है

$$C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \quad -(4)$$

→ समी. (3) व (4) से -

$$dE = C_V dT \quad -(5)$$

→ समी. (5) का समाकलन करने पर -

$$\left[\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT\right] \quad -(6)$$

$$\boxed{\Delta E = C_V \Delta T} \quad -(7)$$

अर्थात् स्थिर आयतन पर तंत्र की ऊर्जा उसके ताप का फलन होती है

ENTHALPY / Heat Content :- स्थिर दाब पर तंत्र की ऊष्मा, एन्थैल्पी व अन्तर्निहित ऊष्मा कहलाती है।

अर्थात्

$$\boxed{H = E + PV} \quad -(1)$$

H → एन्थैल्पी (यह एक अवस्था फलन है।)

एन्थैल्पी परिवर्तन,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV)$$

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

स्थिर दाब पर $\Delta P = 0$;

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad -(2)$$

हम जानते है कि-

$$\Delta E = Q - W \quad -(3)$$

स्थिर दाब पर किया गया कार्य -

$$\left\{ \begin{aligned} W &= P\Delta V \\ Q &= Q_p \end{aligned} \right\}$$

ये value समी. (3) में रखने पर-

$$\Delta E = Q_p - P\Delta V \quad -(4)$$

समी. (4) से ΔE का मान समी. (2) में रखने पर-

दाब पर
ऊष्मा

$$\Delta H = Q_p - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\boxed{\Delta H = Q_p} \quad -(5)$$

अर्थात स्थिर दाब पर तंत्र को दी गई ऊष्मा, उस तंत्र के एन्थैल्पी परिवर्तन के बराबर होती है।

:- **स्थिरदाबी प्रक्रम :-** किसी तंत्र की एन्थैल्पी उसके ताप व दाब का फलन होती है।

$$H = f(T, P) \quad -(1)$$

समी. (1) का अवकलन करने पर-

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T dP \quad -(11)$$

स्थिर दाब ~~dp~~ = 0 ;

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P dT \quad -(3)$$

→ स्थिर दाब पर ताप में dT परिवर्तन के लिए आवश्यक ऊष्मा, स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता (C_p) कहलाती है।

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P \quad -(4)$$

समी॰ (4) से value समी॰ (3) में रखने पर -

$$dH = C_p dT \quad -(5)$$

समी॰ (5) का समाकलन करने पर -

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\boxed{\Delta H = C_p \Delta T} \quad -(6)$$

स्थिर ताप पर परिवर्तन - स्थिरतापी प्रक्रम

स्थिरताप पर होने वाला प्रक्रम स्थिरतापी प्रक्रम कहलाता है।

समतापी प्रक्रम के लिए आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन -

$$\Delta E = 0$$

→ $H = E + PV$ (एन्थैल्पी)

एन्थैल्पी परिवर्तन -

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV$$

(ideal gas eq.^{n} → $PV = nRT$)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = \Delta E + nR\Delta T$$

स्थिरतापी प्रक्रम में $\Delta E = 0$

$$\Delta T = 0$$

$$\boxed{\Delta H = 0}$$

अर्थात समतापी प्रक्रम में एन्थैल्पी परिवर्तन भी शून्य होता है।

उष्मागतिकी के प्रथम नियम से -

$$\Delta E = q - w$$

स्थिर ताप पर - $\Delta E = 0$

$$\boxed{q = w}$$

अतः समतापी प्रक्रम में खर्च की गई उष्मा किये गये कार्य के बराबर होती है।

[C]

- उष्माधारिता (Heat Capacity) :-

किसी तंत्र को दी गई उष्मा की वह मात्रा, जो उस तंत्र का ताप 1°C बढ़ा दें, उष्माधारिता कहलाती है।

→ यदि तंत्र को δq उष्मा दी जाए, तो उसके ताप में dT की वृद्धि हो जाती है, अतः उष्माधारिता,

$$\boxed{C = \frac{\delta q}{dT}}$$

→ स्थिर आयतन पर ($\Delta V = 0$), तंत्र को उष्मा देने पर उष्माधारिता -

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\delta E}{dT}\right)_V}$$

→ स्थिर दाब पर तंत्र को δq ऊष्मा देने पर उसकी ऊष्माधारिता –

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p}$$

Thermodynamic Relation b/w C_p and C_v :-

स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता,

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p \quad -(i)$$

स्थिर आयतन पर ऊष्माधारिता,

$$C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v \quad -(ii)$$

→ स्थिर आयतन पर तंत्र को दी गई ऊष्मा केवल तंत्र का ताप बढ़ाती है, जबकि स्थिर दाब पर तंत्र को दी गई ऊष्मा का कुछ भाग तंत्र का ताप बढ़ाने के साथ, तंत्र में गैस के आयतन का प्रसार करने में भी प्रयुक्त होता है।
अतः C_p का मान C_v की तुलना में अधिक होता है।

समी॰ (i) व (ii) से –

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v \quad -(3)$$

एन्थैल्पी,

$$H = E + PV \quad -(4)$$

समी. (4) का स्थिर दाब पर T के सापेक्ष अवकलन करने पर -

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \quad -(5)$$

समी. (3) व (5) से -

$$C_P - C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \quad -(6)$$

→ $dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV$ में स्थिर दाब पर dT का भाग देने पर -

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \frac{\cancel{dT}}{\cancel{dT}} + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{dV}{\delta T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \quad -(7)$$

समी. (7) से value समी. (6) में रखने पर -

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p + \cancel{\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v} - \cancel{\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_v} + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \quad -(8)$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \left[\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T + P\right] \quad -(9)$$

आदर्श गैस के लिए,

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = 0$$

अतः आदर्श गैस के लिए समी॰ (9)

$$C_p - C_v = P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \quad -(10)$$

आदर्श गैस के लिए -

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad -(11)$$

समी॰ (11) का स्थिर दाब पर T के सापेक्ष अवकलन करने पर -

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p = \frac{nR}{P} \quad \left(\frac{d\cancel{T}}{d\cancel{T}}\right)$$

समी. (10) में यह value रखने पर -

$$C_p - C_v = \frac{\cancel{P} \times nR}{\cancel{P}}$$

$$\boxed{C_p - C_v = nR} \quad — (12)$$

n = 1 mol के लिए -

$$\boxed{C_p - C_v = R} \quad — (13)$$

जूल का नियम :-

इस नियम के अनुसार तंत्र की ऊर्जा आयतन पर निर्भर नहीं करती है।

→ तंत्र की ऊर्जा E, केवल ताप (T) पर निर्भर करती है।

$$\boxed{E = E(T)}$$

→ यह नियम केवल आदर्श गैसों पर ही लागू होता है।

जूल - टॉमसन प्रभाव :-

रुद्धोष्म प्रक्रम में जब कोई गैस उच्च दाब से निम्न दाब की ओर एक छोटे छिद्र द्वारा प्रवाहित / प्रसारित होती है, तो उसका ताप कम हो जाता है, अर्थात् गैस ठण्डी हो जाती है।

इसे जूल - टॉमसन प्रभाव कहते है।

अपवाद - H_2 व He गैस ।

→ विभिन्न गैसों को द्रवित करने में इसी सिद्धान्त का प्रयोग किया जाता है।

व्युत्क्रम ताप :- (inversion temp.)

वह निश्चित ताप जिससे कम ताप पर ये गैसे (H_2 तथा He) सामान्य गैसों की तरह जूल - टॉमसन प्रभाव दर्शाती है, व्युत्क्रम ताप कहलाता है।

$$\left.\begin{array}{l} H_2 \rightarrow -80^\circ C \\ He \rightarrow -240^\circ C \end{array}\right\} \text{inversion temp.}$$

-:- जूल - टॉमसन गुणांक :-

स्थिर एन्थैल्पी पर, दाब के सापेक्ष ताप में परिवर्तन की दर को जूल - टॉमसन गुणांक कहते है।

→ इसे μ_{JT} से प्रदर्शित किया जाता हैं।

$$\boxed{\mu_{JT} = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H}$$

→ आदर्श गैस के लिए $\boxed{\mu_{JT} = 0}$

→ वास्तविक गैस के लिए $\boxed{\mu_{JT} = \text{Positive}}$

Calculation of Joule- Thomson's Cofficient :-

वाण्डरवाल्स समी. की सहायता से μ_{JT} का परिकलन आसानी से किया जा सकता है।

वाण्डरवाल्स समी. -

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

$$PV-Pb+\frac{a}{V}-\frac{ab}{V^2}=RT$$

→ a and b vander wals constant की value very small होने के कारण $\frac{ab}{V^2}$ को neglate किया जा सकता है।

$$PV-Pb+\frac{a}{V}=RT$$

$$PV=RT-\frac{a}{V}+Pb \quad —(1)$$

$$\left\{PV=RT \rightarrow V=\frac{RT}{P}\right\}$$

V की यह value समी. (1) में रखने पर-

$$PV=RT-\frac{a \times P}{RT}+Pb \quad —(2)$$

समी. (2) के दोनों तरफ P का भाग देने पर-

$$\frac{PV}{P}=\frac{RT}{P}-\frac{aP}{RT \times P}+\frac{Pb}{P}$$

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b \quad \text{——} (3)$$

समी॰ (3) का स्थिर दाब पर ताप के सापेक्ष अवकलन करने पर-

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = \frac{R}{P} \times \left(\frac{\cancel{\delta T}}{\cancel{\delta T}}\right)_P + \frac{a}{RT} \times \frac{1}{T} + 0$$

{अकेले constant का differentiation 0 होता है}

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad -(4)$$

समी॰ (2) को rearrange करने पर-

$$RT = PV - pb + \frac{ap}{RT}$$

$$RT = p(V-b) + \frac{ap}{RT} \quad -(5)$$

समी॰ (5) के दोनों तरफ PT का भाग देने पर-

$$\frac{R\cancel{T}}{P\cancel{T}} = \frac{\cancel{P}(V-b)}{\cancel{P}T} + \frac{a\cancel{P}}{RT} \times \frac{1}{\cancel{P}T}$$

$$\frac{R}{P} = \frac{V-b}{T} + \frac{a}{RT^2} \quad \text{—}(6)$$

समी॰ (6) से $\frac{R}{P}$ का मान समी॰ (4) में रखने पर-

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = \frac{V-b}{T} + \frac{2a}{RT^2} \quad -(7)$$

समी॰ (7) को दोनों ओर T से गुणा करने पर-

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \times T = \frac{V-b}{\cancel{T}} \times \cancel{T} + \frac{2a}{RT\cancel{T}} \times \cancel{T}$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P T = V-b+\frac{2a}{RT}$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P (T-V)' = \frac{2a}{RT} - b \qquad -(8)$$

ऊष्मागतिकी समी॰ -

$$V = T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = V - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \qquad -(9)$$

Joule - Thomson cofficient से-

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = -\frac{(\delta H/\delta P)_T}{C_P} \qquad -(10)$$

समी. (10) में समी॰ (9) से value रखने पर-

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = -\left[V - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P\right] \times \frac{1}{C_P}$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - V\right] \qquad -(11)$$

समी. (8) व (11) की तुलना करने पर,

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \quad -(12)$$

→ यदि $\frac{2a}{RT} = b$ तो,

$$\left[\mu_{JT} = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = 0\right]$$

→ यदि $\frac{2a}{RT} > b$ तो,

$$\left[\mu_{JT} = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = +ve\right]$$

→ यदि $\frac{2a}{RT} < b$ हो तो,

$$\left[\mu_{JT} = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H = -ve\right]$$

Inversion Temp.:- किसी गैस का वह ताप जिस पर जूल-टॉमसन गुणांक (μ_{JT}) का sign बदलता है, व्युत्क्रम ताप कहलाता है

$[\mu_{JT} = 0]$ $\qquad \frac{2a}{RT_i} = b$

$$\boxed{T_i = \frac{2a}{Rb}} \quad [T_i \rightarrow \text{inversion temp.}]$$

→ किसी गैस का T_i उसके वान्डरवाल्स स्थिरांकों पर निर्भर करता है

Thermochemistry :-

रसायन विज्ञान की वह शाखा जिसमें विभिन्न रसा. अभिक्रियाओं में होने वाले ऊष्मा परिवर्तन का अध्ययन किया जाता है, ऊष्मारसायन कहलाती है।

→ रसा. अभि. मुख्य रूप से दो प्रकार की होती हैं:-

(1) **ऊष्माशोषी अभि.** (Endothermic Rexn) :-
वे अभि. जिनमें ऊष्मा का शोषण होता है, ऊष्माशोषी अभि. कहलाती है।

Ex.- $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$; $\Delta H = +43\,Kcal$

→ ऊष्माशोषी अभि. के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) का मान सदैव positive होता है।

(2) **ऊष्माक्षेपी अभि.** (Exothermic Rexn) :-
वे अभि. जिनके सम्पन्न होने में ऊष्मा बाहर निकलती है, ऊष्माक्षेपी अभि. कहलाती है

Ex.- $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H = -22.4\,Kcal$

→ ऊष्माक्षेपी अभि. के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) का मान सदैव negative होता है।

→ मानक ताप (298.15K / 25°C) तथा मानक दाब (1bar) पर होने वाले अभि० का एन्थैल्पी परिवर्तन, मानक एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH°) कहा जाता है।

Heat of Reaction :-

किसी अभि० की संतुलित समी० में उप० सभी क्रियाकारकों के पूर्ण रूप से उत्पाद में बदल जाने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन, अभि० ऊष्मा या अभि० एन्थैल्पी कहलाता है।

Ex.-

$$\underset{(12g)}{C_{(s)}} + \underset{(32gm)}{O_{2(g)}} \longrightarrow \underset{(44g)}{CO_{2(g)}} \; ; \Delta H = -94.03\,kcal$$

(ऊष्माक्षेपी अभि०)

संभवन की मानक एन्थैल्पी :-

जब एक मोल पदार्थ का अपने अवयवी तत्वों से निर्माण होता है, तो होने वाला ऊष्मा परिवर्तन, सम्भवन ऊष्मा कहलाता है।

यदि यह अभि० मानक ताप एवं मानक दाब पर करवायी जाए तो सम्भवन ऊष्मा को मानक सम्भवन ऊष्मा कहा जाता है।

→ इसे ΔH_f° से प्रदर्शित किया जाता है।

ex. $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \; ; \; \Delta H_f^\circ = -393.5\,kJ$

→ वह यौगिक, जिसके लिए मानक संभवन उष्मा का मान ऋणात्मक होता है, उष्माक्षेपी यौगिक कहलाता है।

→ वह यौगिक, जिसके लिए मानक संभवन उष्मा का मान धनात्मक होता है, उष्माशोषी यौगिक कहलाता है।

दहन उष्मा :-

1 मोल यौगिक का O_2 की उप. में पूर्ण दहन होने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन, दहन उष्मा कहलाता है।

→ यदि पदार्थ / यौगिक का दहन मानक ताप व दाब पर हो, तो दहन उष्मा को मानक दहन उष्मा कहते है।

→ इसे ΔH° से प्रदर्शित किया जाता है। इसका मान सदैव ऋणात्मक होता है।

Ex- $C_6H_6 + 7\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O \; ; \; \Delta H^\circ = -781.0 \, kcal$

हेस का स्थिर ताप योग का नियम :-

किसी रासा. अभि. को चाहे किसी भी पथ से सम्पन्न कराया जाए तथा किन्हीं भी परिस्थितियों में सम्पन्न कराया जाए, उस अभि. में कुल उष्मा परिवर्तन समान होता है।

Ex.- $1\,mol\ NH_3 + 1\,mol\ H_2 \longrightarrow 1\,mol\ NH_4Cl\ (aq)$

⇓

यह अभि. निम्न दो विधियों द्वारा हो सकती है:-

→ वह यौगिक, जिसके लिए मानक संभवन ऊष्मा का मान ऋणात्मक होता है, ऊष्माक्षेपी यौगिक कहलाता है।

→ वह यौगिक, जिसके लिए मानक संभवन ऊष्मा का मान धनात्मक होता है, ऊष्माशोषी यौगिक कहलाता है।

दहन ऊष्मा :-

1 मोल यौगिक का O_2 की उप. में पूर्ण दहन होने पर होने वाला एन्थैल्पी परिवर्तन, दहन ऊष्मा कहलाता है।

→ यदि पदार्थ / यौगिक का दहन मानक ताप व दाब पर हो, तो दहन ऊष्मा को मानक दहन ऊष्मा कहते हैं।

→ इसे ΔH° से प्रदर्शित किया जाता है। इसका मान सदैव ऋणात्मक होता है।

Ex- $C_6H_6 + 7\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$; $\Delta H^\circ = -781.0\,kcal$

हेस का स्थिर ताप योग का नियम :-

किसी रासा. अभि. को चाहे किसी भी पथ से सम्पन्न कराया जाए तथा किन्हीं भी परिस्थितियों में सम्पन्न कराया जाए, उस अभि. में कुल ऊष्मा परिवर्तन समान होता है।

Ex.- $1\,mol\ NH_3 + 1\,mol\ H_2 \longrightarrow 1\,mol\ NH_4Cl\,(aq)$

⇓

यह अभि. निम्न दो विधियों द्वारा हो सकती है:→

(i) $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$; $q_1 = x$ kcal

$NH_4Cl_{(s)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq.M)}$; $q_2 = y$ kcal

(ii) $NH_{3(g)} + aq \longrightarrow NH_{3(aq.2M)}$; $q_1 = r$ kcal

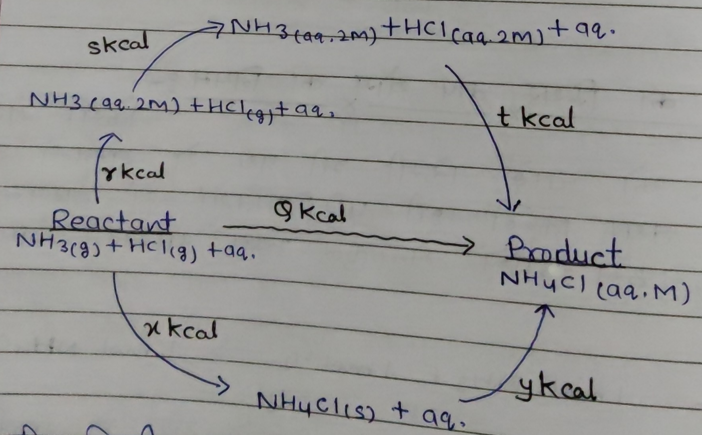
$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow HCl_{(aq.2M)}$; $q_2 = s$ kcal

$NH_{3(aq.2M)} + HCl_{(aq.2M)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq.M)}$; $q_3 = t$ kcal

यदि इस अभि• की ऊष्मा Q kcal हो तो,

→ $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq.M)}$; $q = Q$ kcal

$$\boxed{Q = x + y = r + s + t}$$



Imp → "यदि किसी एक अभि• को अलग-2 विधियों द्वारा सम्पन्न कराया जाए, तो उन सभी में होने वाला ऊष्मा परिवर्तन समान होता है

⇒ Applications of Hess's Law :-

(1) Calculation of heat of formation :-

हेस नियम की सहायता से यौगिकों की संभवन ऊष्मा का निर्धारण निम्न प्रकार से किया जा सकता है →

Ex. $C + 2S \longrightarrow CS_2$; $\Delta H_f = ?$ (A)

दहन ऊष्माएँ → $CS_2 \rightarrow -1071.52\ kJ$

$C \rightarrow -394.55\ kJ$

$S \rightarrow -379.91\ kJ$

→ $C + O_2 \longrightarrow CO_2$; $\Delta H = -394.55\ kJ$ —(i)

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$; $\Delta H = -379.91\ kJ$ —(ii)

$CS_2 + 3O_2 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2$; $\Delta H = -1071.52\ kJ$ —(iii)

समी. (2) को 2 से गुणा कर उसे समी. (1) में जोड़कर उसमें से समी. (3) को घटाने पर समी. (A) प्राप्त होती है।

$2S + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2$; $\Delta H = -759.82\ kJ$

$+\ C + O_2 \longrightarrow CO_2$; $\Delta H = -394.55\ kJ$

$C + 2S + 3\cancel{O_2} \longrightarrow \cancel{CO_2} + 2\cancel{SO_2}$; $\Delta H = -1154.37\ kJ$ —(iv)

$-CS_2 + \underset{-}{3}\cancel{O_2} \longrightarrow \underset{-}{\cancel{CO_2}} + \underset{-}{2}\cancel{SO_2}$; $\Delta H = \underset{+}{-}1071.52\ kJ$

$C + 2S \longrightarrow CS_2$; $\Delta H = -82.85\ kJ$

अतः CS_2 की संभवन ऊष्मा $= \underline{82.85\ kJ}$.

(2) **Calculation of heat of Rex^n :-** हेस नियम की सहायता से अभि० की अभि० ऊष्मा को ज्ञात किया जा सकता है।

Ex-

$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$; $\Delta H = -393.5\ kJ$ — (i)

$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$; $\Delta H = -282.0\ kJ$ — (ii)

इन दोनों Rex^n की सहायता से निम्न Rex^n की अभि० ऊष्मा ज्ञात की जा सकती है -

$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$; $\Delta H = ?$ — (iii)

समी० (i) में से समी० (ii) को घटाने पर समी० (iii) प्राप्त होती है:-

$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H = -393.5\ kJ$

$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H = -282.0\ kJ$

$-$ $-$ $-$ $+$

$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$ $\boxed{\Delta H = -111.5\ kJ}$

Ans

(3) **Calculation of heat of transition :-** किसी तत्व के एक अपररूप का दूसरे अपररूप में परिवर्तन, संक्रमण कहलाता है तथा इस दौरान होने वाला ऊष्मा परिवर्तन, संक्रमण - ऊष्मा कहलाता है।

Ex.-

$S_{(\text{विषमलम्बाक्ष})} \rightleftharpoons S_{(\text{एकनताक्ष})}$

(Rhombic) $\Delta H = ?$ (Monoclinic)

$S_{(\text{विषमलम्बाक्ष})} + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $\Delta H = -297.5\,kJ$ -(i)

$S_{(\text{एकनताक्ष})} + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $\Delta H = -300.0\,kJ$ -(ii)

समी. (i) को (ii) में से घटाने पर -

$S_{(\text{एकनताक्ष})} \longrightarrow S_{(\text{विषमलम्बाक्ष})}$; $\Delta H = -2.5\,kJ$

या $S_{(\text{विषमलम्बाक्ष})} \longrightarrow S_{(\text{एकनताक्ष})}$; $\Delta H = +2.5\,kJ$

(v) <u>जलयोजन -उष्मा का परिकलन</u>:-

किसी क्रिस्टलीय यौगिक का जलयोजन करने पर मुक्त होने वाली उष्मा, <u>जलयोजन उष्मा</u> कहलाती है।

Ex. $CuSO_{4\,(\text{निर्जलीय})} + 5H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $\Delta H = ?$

इस अभि. की जलयोजन उष्मा हेस नियम की सहायता से निम्न प्रकार से ज्ञात की जा सकती हैं-

(i) $CuSO_{4\,(\text{निर्जलीय})} + 800\,H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4(800\,H_2O)$; $\Delta H = -66.50\,kJ$

(ii) $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 795\,H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4(800\,H_2O)$; $\Delta H = +11.71\,kJ$

समी. (i) से (ii) को घटाने पर -

$CuSO_{4\,(\text{निर्जलीय})} + 5H_2O(l) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$

$\boxed{\Delta H_f = -66.50 - 11.71 = 78.21\,kJ}$ Ans.

स्थिर दाब व स्थिर आयतन पर अभि. ऊष्माएँ :-

→ वह अभि. जो स्थिर आयतन पर सम्पन्न होती है, उसमें होने वाले ऊष्मा परिवर्तन को, स्थिर आयतन पर अभि. ऊष्मा (q_v) कहा जाता है।

→ वह अभि. जो स्थिर दाब पर सम्पन्न होती है, उसमें होने वाले ऊष्मा परिवर्तन को, स्थिर दाब पर अभि. ऊष्मा (q_p) कहा जाता है।

(I) → वह अभि. जिसमें क्रियाकारक तथा उत्पाद के मोलों की संख्या समान होती है, उन गैसीय अभि. पर दाब का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।
इन Rexn के लिए-

$$\boxed{q_p = q_v}$$

Ex.-

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$$

(II) वे अभि. जिनमें क्रियाकारक से उत्पाद बनने में गैसीय पदार्थ के मोलों की संख्या कम हो रही हो, उनके लिए,

$$\boxed{q_p < q_v}$$

Ex.-

$$\underset{1mol}{N_{2(g)}} + \underset{3mol}{3H_{2(g)}} \longrightarrow \underset{2mole}{2NH_{3(g)}}$$

(III) वे अभि॰ जिनमें क्रियाकारक से उत्पाद बनने में गैसीय पदार्थ के मोलों की संख्या बढ़ रही हो, उनके लिए

$$\boxed{q_p > q_v}$$

Ex.- $2H_2O_{(g)} \longrightarrow 2H_2{}_{(g)} + O_2{}_{(g)}$
2mole — 2mole — 1mole

Heat of Neutralisation :-

1 ग्राम तुल्यांक अम्ल तथा 1 gm equi. क्षार की अभि. में वे उदासीन होकर लवण व जल का निर्माण करते है, इस क्रिया में उत्पन्न ऊष्मा उदासीनीकरण - ऊष्मा कहलाती है

Ex.-

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq.)} \longrightarrow NaCl_{(aq.)} + H_2O$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = -57.32\ kJ}$$

→ प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार की उदासीनिकरण ऊष्मा का मान अधिक तथा दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान कम होता है

-:- बंध वियोजन ऊर्जा एवं ऊष्मा रसायन आँकड़ों द्वारा उनकी गणना :-

1 mol यौगिक को उसके अवयवी परमाणुओं में वियोजित या विघटित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा बंध वियोजन ऊर्जा कहलाती है।

→ किसी बंध के बनने या किसी बंध के तोड़ने में आवश्यक ऊर्जा बंध ऊर्जा कहलाती है।

Ex.-

$$O_2(g) \longrightarrow 2O(g) \quad ; \Delta H = 495.16\ kJ$$
$(O \neq O)$

Ex.- 298K पर निम्न आकड़ों की सहायता से O–H बंध की बंध ऊर्जा ज्ञात करो :-

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad ; \Delta H = 436\ kJ \quad (i)$$
$$O_2(g) \longrightarrow 2O(g) \quad ; \Delta H = 498\ kJ \quad (ii)$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad ; \Delta H = -242\ kJ \quad (iii)$$

समी॰ (ii) में 2 का भाग देकर उसे समी॰ (i) में जोड़कर प्राप्त समी॰ (iv) में से समी॰ (iii) को घटाने पर-

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2H(g) + O(g) \ ; \Delta H = 685\ kJ \quad (iv)$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad ; \Delta H = -242\ kJ \quad (iii)$$
$$H_2O(g) \longrightarrow 2H(g) + O(g) \quad ; \Delta H = 927\ kJ$$

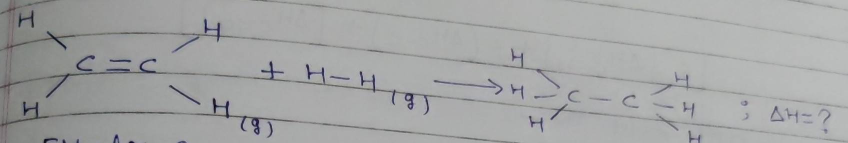
→ 2 O–H बंध की ऊर्जा $= 927\ kJ$

1 बंध की ऊर्जा $= \frac{927}{2}\ kJ = \underline{463.5\ kJ}$

Application of Bond Energies :-

(1) अभि॰ की एन्थैल्पी ज्ञात करना :-

बंध ऊर्जा के मानों की सहायता से निम्न प्रकार से अभि॰ की एन्थैल्पी को परिकलित किया जा सकता हैं :



Ethylene Ethane

इसमें
(i) $4\ C-H$ bond unchange
(ii) एक $C=C$ व $1\ H-H$ bond break
(iii) एक $C-C$ व $2\ C-H$ bond form

$$\Delta H = (\Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-H}) - (\Delta H_{C-C} + 2 \times \Delta H_{C-H})$$

इनके मान रखने पर -

$$\Delta H = (615.0 + 435.1) - (347.3 + 832.4) = -129.6\ kJ$$

$$\boxed{\Delta H = -129.6\ kJ}$$

(2) यौगिकों के संभवन की एन्थैल्पी ज्ञात करना :-

बंध ऊर्जा की सहायता से यौगिकों की संभवन एन्थैल्पी को निम्न प्रकार से ज्ञात किया जा सकता है :-

Ex.

$$3C_{(g)} + 6H_{(g)} + O_{(g)} \longrightarrow H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H_{(g)} \; ; \; \Delta H = ?$$

$$\Delta H_f = \left[3\{\Delta H_{C_{(g)}}\} + 3(\Delta H_{H-H}) + \tfrac{1}{2}[\Delta H_{O-O}]\right] -$$

$$\left[6 \cdot \{\Delta H_{C-H}\} + 2(\Delta H_{C-C}) + [\Delta H_{C=O}]\right]$$

मान रखने पर -

$$\Delta H_f = \left[(3 \times 719.6) + (3 \times 435.1) + \left(\tfrac{1}{2} \times 489.5\right)\right]$$

$$-\left[(6 \times 416.2) + (2 \times 347.3) + 711.3\right]$$

$$\Delta H_f = [2158.8 - 1305.3 + 244.75) - (2497.2 + 694.6 + 711.3)$$

$$\boxed{\Delta H_f = -194.25 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

(3) अनुनाद ऊर्जा को ज्ञात करना :-

किसी यौगिक की सम्भवन ऊष्मा के प्रायोगिक मान व बंध ऊर्जा के आधार पर परिकलित मान यदि लगभग समान आते हैं तो अणु में अनुनाद नहीं होता है।

→ लेकिन यदि किसी अणु में अनुनाद है तो इन दोनों प्रकार की ऊर्जाओं में अधिक अन्तर होता है, जिसे अनुनाद ऊर्जा कहा जाता है।

Ex बेंजीन की वियोजन ऊष्मा का प्रायोगिक मान = 5535.1 kJ mol⁻¹

बंध ऊर्जा से वियोजन ऊष्मा -

$$\Delta H_d = 3(\Delta H_{C-C}) + 3(\Delta H_{C=C}) + 6(\Delta H_{C-H})$$
$$= 3 \times 347.3 + 3 \times 615.0 + 6 \times 416.2$$
$$\Delta H_d = 5384.1\ kJ\ mol^{-1}$$

[अनुनाद ऊर्जा = 5535.1 − 5384.1 = 151 kJ mol⁻¹]

एन्थैल्पी की ताप पर निर्भरता :-

किसी अभि० की अभि० ऊष्मा के मान पर उस० अभि० के ताप का प्रभाव किर्कहॉफ समी० से बताया जाता है

एक Rexⁿ

$$A \longrightarrow B$$

इस० अभि० के लिए आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन

$$\Delta E = E_B - E_A \qquad -(1)$$

समी० (1) का स्थिर आयतन पर ताप के सापेक्ष अवकलन करने पर -

$$\left[\frac{\delta(\Delta E)}{\delta T}\right]_V = \left(\frac{\delta E_B}{\delta T}\right)_V - \left(\frac{\delta E_A}{\delta T}\right)_V \qquad -(2)$$

→ स्थिर आयतन पर ताप के सापेक्ष आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन

$$\left(\frac{\delta \Delta E}{\delta T}\right)_V = (C_V)_B - (C_V)_A = \Delta C_V \quad -(3)$$

$$d(\Delta E) = \Delta C_V dT \quad -(4)$$

समी॰ (4) का समाकलन करने पर -

$$\boxed{\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta C_V (T_2 - T_1)} \quad -(5)$$

→ यह समी॰ ताप के कम परास में किर्कहॉफ समी॰ है

→ इस अभि॰ के एन्थैल्पी परिवर्तन -

$$\Delta H = H_B - H_A \quad -(6)$$

इस समी॰ को स्थिर दाब पर ताप के सापेक्ष अवकलित करने पर -

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta H_B}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta H_A}{\delta T}\right)_P$$

स्थिर दाब पर ऊष्माधारिता

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = (C_P)_B - (C_P)_A = \Delta C_P \quad -(7)$$

$$\boxed{d(\Delta H) = \Delta C_P dT} \quad -(8)$$

→ इस समी॰ का समाकलन करने पर -

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad - (9)$$

यह समी॰ ताप के कम परास मे स्थिर दाब पर अभि॰ - एन्थैल्पी पर ताप के प्रभाव को प्रदर्शित करती है।

Thermodynamics – I

Thermodynamics :- विज्ञान की वह शाखा जिसमें ऊष्मा के प्रवाह, भौतिक व रसा. परिवर्तन के दौरान होने वाले ऊष्मा परिवर्तन तथा ऊर्जा के अन्य रूपों मे परस्पर सम्बन्धों का अध्ययन किया जाता है, ऊष्मागतिकी कहलाती है।

Definations of Thermodynamics Terms :-

(1) **System :-** ब्रह्माण्ड का वह भाग, जिस पर अध्ययन किया जाता है, तंत्र कहलाता है।

(2) **Surrounding :-** तंत्र के अलावा ब्रह्माण्ड का शेष भाग, पारिपार्श्विक कहलाता है।

(3) **Boundary :-** तंत्र व पारिपार्श्व को अलग करने वाली सीमा रेखा, परिसीमा कहलाती है।

→ यह real तथा imaginary हो सकती है।

Types of Systems :- तंत्र 3 प्रकार के होते हैं:-