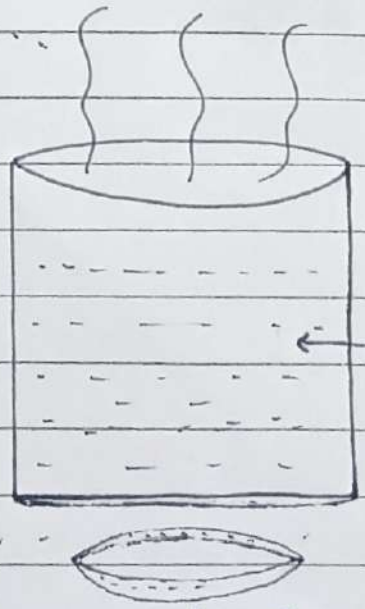
* ऊष्मागतिकी (Thermodynamics) ÷ रसायन विज्ञान की वह शाखा जिसमें किसी रासायनिक अभिक्रिया में हो रहे ऊष्मा परिवर्तनों का अध्ययन किया जाए।

किसी एक ही अभिक्रिया के लिए ये दोनों (ऊष्माशोषी ऊष्माक्षेपी) मान बराबर नहीं होते हैं और इसीलिए रासायनिक अभिक्रियाएँ ऊष्माशोषी एवं ऊष्माक्षेपी प्रकृति की होती हैं।

* निकाय एवं परिवेश ÷

निकाय - ब्रह्माण्ड का वह विशिष्ट भाग जिसमें ऊर्जा परिवर्तन होता है, जिसका ऊष्मागतिकी अध्ययन के लिए चयन किया जाता है।

परिवेश - ब्रह्माण्ड का वह शेष हिस्सा जो निकाय को घेरे रहता है।



परिवेश (चारों ओर या कमरे का वातावरण)

* ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ÷ इस नियम के अनुसार - ऊर्जा को न तो उत्पन्न किया जा सकता है और न ही नष्ट, केवल एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित किया जा सकता है।

• माना किसी निकाय की आन्तरिक ऊर्जा E_1 है, तथा यदि उसे ऊष्मा की मात्रा q दी हो, तो इसकी आंतरिक ऊर्जा बढ़कर $E_1 + q$ के बराबर हो जाएगी।

यदि तन्त्र (निकाय) पर ω कार्य किया जाए तो उसकी आंतरिक ऊर्जा बढ़कर E_2 हो जाएगी।

$$E_2 = E_1 + q + \omega$$

$$E_2 - E_1 = q + \omega$$

$$\boxed{\Delta E = q + \omega}$$

उदा.- चाय का ठंडा होना ② कोयले का इंजन - जहाँ ऊष्मीय ऊर्जा को यांत्रिक ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है।

* ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम ÷ इस नियम के अनुसार - ऊष्मीय ऊर्जा को पूर्ण रूप से यांत्रिक ऊर्जा में परिवर्तन सम्भव नहीं है।

उदा.- मानव शरीर ② बाइक का इंजन

दोष → यह कभी स्पष्ट नहीं करता कि क्यों ठण्डे माध्यम से गर्म माध्यम में ऊष्मा प्रवाह सम्भव क्यों नहीं है।

* ऊष्मागतिकी तृतीय नियम ÷ इस नियम के अनुसार एक पूर्ण क्रिस्टलीय ठोस की ऐन्ट्रापी पूर्ण शून्य (OK) पर शून्य होती है,

दोष – सारे क्रिस्टलीय ठोस में ये मान्य नहीं होता है,

जैसे – कॉच, CO, H_2O आदि।

* ऊष्मागतिकी का चतुर्थ नियम ÷ इस नियम के अनुसार ऊष्मा या ताप का प्रवाह सदैव उच्च ताप से निम्न ताप की तरफ होता है, इसे शून्यक नियम भी कहते हैं।

यह नियम प्रथम, द्वितीय, तृतीय नियम के बाद प्रकाश में आया परन्तु यह उपरोक्त तीनों नियम की आधारशिला है।

उदा० – माना दो पिण्ड तापीय साम्यावस्था में हैं जिनका ताप 15°C है, यदि इनके संपर्क में कोई तीसरा 30°C ताप वाला पिण्ड (Body) आ जाए तो कुछ समय पश्चात तीनों पिण्डों का ताप 20°C हो जाएगा।

प्र॰ एंथैल्पी क्या हैं?

उ॰ एंथैल्पी – स्थिर दाब पर किसी निकाय में ऊष्मा परिवर्तनों को मापने के लिए नए ऊष्मागतिकी फलन का प्रयोग किया जाता हैं।

इसे H द्वारा दर्शाया जाता हैं।

$$H = U + pV$$

जहां U आंतरिक ऊर्जा व pV यांत्रिक प्रसरण कार्य हैं, अतः दूसरे शब्दों में, स्थिर दाब पर किसी निकाय की एंथैल्पी H, आंतरिक ऊर्जा U तथा pV ऊष्मा के योग के बराबर होता हैं।

* एंथैल्पी एक अवस्था फलन हैं इसका निरपेक्ष मान ज्ञात नहीं किया जा सकता।

प्र॰ एंट्रॉपी क्या हैं?

उ॰ एंट्रॉपी – ऊष्मागतिकी अवस्था राशि या निकाय में अणुओं की अनियमितता की माप को।

ताप बढ़ाने पर एंट्रापी (entropy) का मान बढ़ जाता हैं क्योंकि ताप बढ़ाने पर पदार्थ के अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती हैं जिसके कारण अणुओं की गतिशीलता भी बढ़ जाती हैं और अणुओं की अवस्था में वृद्धि हो जाती हैं इसके फलस्वरूप ताप के बढ़ने पर एंट्रॉपी का मान बढ़ जाता हैं।

* एंथैल्पी परिवर्तन :-

स्थिर दाब पर

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ ∵ P एक स्थिरांक है तब इस समीकरण को इस प्रकार भी लिख सकते हैं।

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$$

अतः जब स्थिर दाब पर ऊष्मा अवशोषित होती है तो यथार्थ में हम एंथैल्पी में परिवर्तन का मापन कर रहे होते हैं।

एंथैल्पी परिवर्तन $\boxed{\Delta H = q_P}$ स्थिर ताप पर अवशोषित ऊष्मा है।
अतः स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन को माप कर किसी भी प्रक्रम में एंथैल्पी परिवर्तन को मापा जा सकता है।

Note :- ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन ΔH ऋणात्मक होता है। (ऊष्मा उत्सर्जित होती है।)
ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए एंथैल्पी परिवर्तन ΔH धनात्मक होता है। (ऊष्मा का अवशोषण होता है।)

आंकिक प्रश्न

प्र० एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J. ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J. कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

हल ऊष्मागतिकी के पहले नियमानुसार,

$\Delta U = q + W$ ...... (i)

जहाँ,

ΔU = एक प्रक्रम के लिए आंतरिक ऊर्जा में परि०

q = ऊष्मा, W = कार्य

दिया है,

$q = +701$ J. (चूँकि ऊष्मा अवशोषित होती है)

$W = -394$ J. (" कार्य निकाय द्वारा किया जाता है)

व्यंजक (i) में मान रखने पर —

$(\Delta U = 701 \text{ J.}) + (-394 \text{ J.}) = 307$ J.

अतः इस प्रक्रिया में आंतरिक ऊर्जा में 307 J. का परिवर्तन होता है।

प्रश्न एक अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक 10 है। ΔG^θ का मान ज्ञात करे।

Solve - $R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$,
$T = 300\ K.$

अभिव्यक्ति से ——

$$\Delta G^\theta = -2.303\ RT \log K_{eq}$$

अभिक्रिया के लिए ΔG^θ

$$= (2.303)(8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1})(300K) \log 10$$
$$= -5744.14\ J.mol^{-1}$$
$$= \boxed{-5.744\ KJ.\ mol^{-1}}$$ Ans

प्रश्न एक हीटर किसी निकाय को 100 W की दर से ऊष्मा प्रदान करता है, यदि निकाय $75\ Js^{-1}$ की दर से कार्य करता है तो आन्तरिक ऊर्जा की वृद्धि किस दर से होगी?

Solve -

$$\Delta U = Q - W =$$
$$(100\ Js - 75\ Js) = 25\ Js$$

अर्थात् आन्तरिक ऊर्जा में वृद्धि की दर = $\boxed{25\ W}$ Ans

Page No.
Date:

परिक्षाउपयोगी महत्वपूर्ण प्रश्न —

प्र० कार्नो इंजन के कार्यकारी पदार्थ का नाम लिखिए।
उ० आदर्श गैस।

प्र० यदि स्त्रोत व सिंक के ताप क्र०स० T_1 तथा T_2 हों तो इंजन की दक्षता कितनी होगी?

उ० $\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$

प्र० कार्नो इंजन की दक्षता कब 1 होगी?
उ० जबकि सिंक का ताप 0K हो।

प्र० यदि ताप T_1 व T_2 के बीच कार्य कर रहे इंजन की दक्षता η है तो प्रत्येक ताप को 100K बढ़ा देने पर दक्षता पर क्या प्रभाव पड़ेगा?
उ० दक्षता कम हो जाएगी।

प्र० यदि 2 मोल नाइट्रोजन गैस के ताप में 10°c की वृद्धि कर दी जाए, तो उसकी आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन ज्ञात कीजिए ($R = 8.31$ जूल / मोल × K)

Solve- दिया है -
$$\Delta T = (T_2 - T_1) = 10°c$$
$$R = 8.31\ J./mol \times K$$

द्विपरमाणवीय सूत्र से - $\Delta U = 2 \times \frac{5}{2} RT = 2 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 10$

$$= 50 \times 8.31$$
$$= 415.5\ J.$$