

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ



313hi10

10

# रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

पाठ 9 में हमने ऊष्मागतिकी के पहले नियम के बारे में पढ़ा। इस नियम के अनुसार प्रक्रम इस प्रकार होते हैं कि विश्व की सम्पूर्ण ऊर्जा स्थिर रहती है। किन्तु उस नियम से यह ज्ञात नहीं होता है कि कोई विशिष्ट परिवर्तन अथवा रासायनिक अभिक्रिया सहित कोई प्रक्रम स्वतः हो सकता है अथवा नहीं। उदाहरण के लिए पहला नियम इस संभावना से इंकार नहीं करता कि एकसमान ताप वाली कोई धातु की छड़ स्वतः एक सिरे पर गरम और दूसरे सिरे पर ठंडी हो सकती है। किन्तु अनुभव से ज्ञात होता है कि किसी बाहरी स्रोत से ऊर्जा खर्च किए बिना ऐसा परिवर्तन नहीं होता है।

पहला नियम यह भी बतलाता है कि एक प्रकार की ऊर्जा को दूसरे प्रकार की ऊर्जा में परिवर्तित किया जा सकता है। किन्तु वह यह नहीं बतलाता है कि अन्यत्र कुछ परिवर्तन उत्पन्न किए बिना ऊष्मा को पूर्णतया तुल्य मात्रा के कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता है। इस पाठ में हम पढ़ेंगे कि इस बात की प्रागुक्ति किस प्रकार की जाए कि कोई प्रक्रम अथवा रासायनिक अभिक्रिया स्वतः हो सकती है अथवा नहीं।



### उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- एन्ट्रॉपी की परिभाषा दे सकेंगे;
- जान सकेंगे कि किसी निकाय में एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त होता है:

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

- बता सकेंगे कि स्वतः प्रक्रम के लिए  $\Delta S_{\text{समष्टि}} > 0$  और साम्यावस्था में  $\Delta S_{\text{समष्टि}} = 0$ ;
- ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम को बता सकेंगे;
- ऊष्मागतिकी के तीसरे नियम को बता सकेंगे;

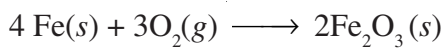
- $G$ ,  $H$  तथा  $S$  के मध्य संबंध बता सकेंगे;
- $\Delta G_{\text{system}} = T\Delta S_{\text{system}}$  संबंध की व्युत्पत्ति कर सकेंगे;
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए गिब्स-ऊर्जा मापदंडों को बता सकेंगे;  
स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए  $\Delta G < 0$   
साम्यावस्था पर  $\Delta G = 0$   
गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए  $\Delta G > 0$
- किसी पदार्थ की मानक गिब्स संभवन ऊर्जा की परिभाषा दे सकेंगे;
- मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे, और
- संख्यात्मक प्रश्नों को हल कर सकेंगे।

### 10.1 स्वतः प्रवर्तित एवं गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम

हम जानते हैं कि एक बर्तन में रखा गर्म पानी अपने परिवेश में ऊष्मा खोकर धीरे-धीरे ठंडा हो जाता है जबकि कक्ष-ताप पर रखा पानी अपने परिवेश से ऊष्मा प्राप्त करके गर्म नहीं होता। इसे एक गैस-बर्नर पर गर्म करके ही गर्म किया जा सकता है। गर्म पानी का धीरे-धीरे ठंडा होना स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का एक उदाहरण है। (कक्ष-ताप पर) पानी का गर्म होना एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का उदाहरण है क्योंकि इसमें एक बाह्य उपक्रम (गैस बर्नर) का प्रयोग किया गया है।

**स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम:** एक निकाय में स्वतः ही हो जाने वाले प्रक्रम को कहते हैं। इसमें एक बार शुरू हो जाने पर किसी बाह्य उपक्रम की आवश्यकता नहीं होती तथा निकाय के बाहर से किसी भी कार्य की, प्रक्रम को पूरा करने के लिए, आवश्यकता नहीं होती।

**गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम** में प्रक्रम तब तक नहीं पूरा हो पाता जब तक कि उसे बाह्य उपक्रम की सहायता लगातार न मिलती रहे। आइए, एक अन्य उदाहरण देखें। हम जानते हैं कि लोहे की किसी भी वस्तु को नम वातावरण में रखने पर उस वस्तु पर जंग लग जाता है। यद्यपि लोहे पर जंग लगने की प्रक्रिया एक धीमा प्रक्रम है तथापि यह हमेशा इसी प्रकार से इसी दिशा में होती है। अतः हम कह सकते हैं कि लोहे पर जंग स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है। लोहे पर जंग लगने की प्रक्रिया में,  $\text{Fe(II)}$  ऑक्सीकृत होकर  $\text{Fe(III)}$  ऑक्साइड बनाता है।



इस अभिक्रिया का विपरीत दिशा में होना भी संभव है परन्तु वह एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है। इसमें एक बाह्य उपक्रम का प्रयोग करके ही  $\text{Fe(III)}$  ऑक्साइड को लोहे में बदला जा सकता है।

इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि

- यदि एक प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है तो उसका विपरीत दिशा में होना एक गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम होता है।
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम तथा गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम दोनों ही संभव हैं।
- स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम प्राकृतिक रूप से होते हैं जबकि गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों के लिए किसी बाह्य उपक्रम की सहायता की आवश्यकता होती है।

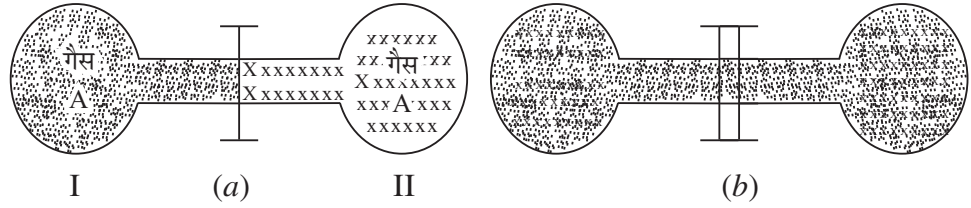




टिप्पणियाँ

### 10.2 एन्ट्रॉपी

चित्र 10.1 (a) में, बल्ब I में एक आदर्श गैस A का 1 मोल 1.00 बार दाब पर तथा बल्ब II में एक अन्य आदर्श गैस B का 1 मोल 1.00 बार दाब पर लिया गया है। दोनों बल्बों को वाल्व द्वारा जोड़ा गया है।



चित्र 10.1

जब दोनों बल्बों के बीच का वाल्व खोल दिया जाता है [चित्र 10.1(b)] तो दोनों गैसों स्वतः परस्पर मिल जाती हैं। ये गैसों तब तक मिश्रित होती रहती हैं जब तक दोनों बल्बों में प्रत्येक गैस का आंशिक दाब 0.5 बार न हो जाए अर्थात् साम्यावस्था प्राप्त न हो जाए। अनुभव द्वारा हम जानते हैं कि प्रक्रम को स्वतः उलटा नहीं जा सकता है, अर्थात् गैसों को स्वतः पृथक नहीं किया जा सकता है। इस प्रक्रम के लिए कौन सा प्रेरक बल कार्य करता है?

हम जानते हैं कि किसी आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा ( $U$ ) और एन्थैल्पी ( $H$ ), गैस के केवल ताप पर ही निर्भर करती हैं परन्तु उसके दाब और आयतन पर निर्भर नहीं करती। चूँकि आदर्श गैसों में अंतरा-अणुक बल नहीं होते, इसलिए जब आदर्श गैसों स्थिर ताप पर परस्पर मिश्रित होती हैं तो  $\Delta U = \Delta H = 0$ । अतः आदर्श गैसों के स्वतः मिश्रण में ऊर्जा-परिवर्तन, प्रेरक बल का कार्य नहीं करता है। इसमें दो गैसों के अणुओं द्वारा अधिकतम मिश्रण की स्थिति प्राप्त करने की प्रवृत्ति ही प्रेरक बल है। इससे अव्यवस्था से सम्बंधित ऊष्मागतिक गुणधर्म को एन्ट्रॉपी कहते हैं। इसे 'S' प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

एन्ट्रॉपी किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता का माप होती है। निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी, निकाय की एन्ट्रॉपी उतनी ही अधिक होगी।

किसी दिए गए पदार्थ के लिए,

- क्रिस्टलीय अवस्था सबसे अधिक व्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी एन्ट्रॉपी सबसे कम होती है।
- गैसीय अवस्था सबसे अधिक अव्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी एन्ट्रॉपी सबसे अधिक होती है।
- द्रव अवस्था की अव्यवस्था ठोसों और गैसीय अवस्थाओं के बीच की होती है।

जब कोई निकाय एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होता है तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन  $\Delta S$  निम्नलिखित समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \dots(10.1)$$

जहाँ  $q_{\text{rev}}$ ,  $T$  ताप पर उत्क्रमणीयता : दी गई ऊष्मा है।

### 10.3 स्वतः परिवर्तन के मापदंड : ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम

अभी तक हमने आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी के बारे में पढ़ा। क्या किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवर्तित प्रवृत्ति को इन गुणों के आधार पर परिभाषित किया जा सकता है? आइए देखते हैं कि क्या इन परिवर्तनों के गुणों को प्रक्रम की स्वतः प्रवर्तित प्रवृत्ति की कसौटी के रूप में प्रयोग किया जा सकता है अथवा नहीं।

- (i) हम जानते हैं कि स्वतः होने वाली अधिकांश अभिक्रियाएँ ऊष्माक्षेपी होती हैं। किन्तु सामान्य ताप पर किसी पात्र में रखा पानी स्वतः वाष्पित हो जाता है यह प्रक्रम ऊष्माशोषी है। अतः एन्थैल्पी परिवर्तन का उपयोग स्वतः परिवर्तन के मापदंड के रूप में नहीं किया जा सकता है।
- (ii) क्या हम एन्ट्रॉपी वृद्धि का उपयोग स्वतः परिवर्तन की कसौटी के रूप में कर सकते हैं? तब हम  $-10^{\circ}\text{C}$  ताप पर पानी के स्वतः जमने की प्रवृत्ति की व्याख्या कैसे कर सकते हैं? हम जानते हैं कि क्रिस्टलीय जल द्रव जल से अधिक व्यवस्थित होता है, इससे एन्ट्रॉपी कम हो जानी चाहिए। इस प्रश्न का उत्तर यह है कि हमें एक साथ दो एन्ट्रॉपी परिवर्तनों पर विचार करना चाहिए:

(a) स्वयं निकाय का एन्ट्रॉपी परिवर्तन, तथा

(b) परिवेश का एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{समष्टि}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0 \quad \dots(10.2)$$

यह समीकरण ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के अनेक रूपों में से एक है।

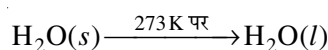
ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के अनुसार, सभी स्वतः प्रवर्तित अथवा प्राकृतिक प्रक्रम, समष्टि की एन्ट्रॉपी में वृद्धि करते हैं।

अतः स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए जब कोई निकाय साम्यावस्था में होता है तो एन्ट्रॉपी अधिकतम होती है और एन्ट्रॉपी परिवर्तन शून्य होता है।

$$\Delta S = 0 \text{ (साम्यावस्था पर)}$$

### 10.4 प्रावस्था संक्रमणों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन

जब कोई ठोस पिघलता है और द्रव बनाता है तब यह प्रक्रम ठोस के गलनांक पर होता है। उदाहरणार्थ, बर्फ  $273\text{ K}$  पर पिघलती है और उसी तापमान पर जल बनता है।



गलन की प्रक्रिया में प्रयुक्त ऊष्मा को गलन की एन्थैल्पी ( $\Delta_{\text{गलन}} H$  या  $\Delta_{\text{fus}} H$ ) कहते हैं। इसलिए गलन की एन्ट्रॉपी ( $\Delta_{\text{गलन}} S$ ) को इस प्रकार दिया जाएगा :



टिप्पणियाँ

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

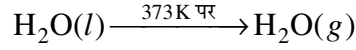


टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T} \quad (\because q_{\text{rev}} \text{ स्थिर दाब पर } p = \Delta_{\text{fus}}H)$$

उसी प्रकार, साम्यावस्था के लिए



$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}, \text{ (T क्वथनांक है)}$$

**उदाहरण 10.1:** 373 K पर द्रव जल की भाप में संक्रमण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन 40.8 kJ mol<sup>-1</sup> है। इस प्रक्रम का एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।

**हल :**  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 40.8 \text{ kJ mol}^{-1} = 40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 373 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



### पाठगत प्रश्न 10.1

- 273 K पर बर्फ के द्रव जल में संक्रमण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन 6.02 kJ mol<sup>-1</sup> है। इस प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- निम्नलिखित निकायों को बढ़ती हुए यादृच्छिकता के क्रम में लिखिए:
  - गैस A का एक मोल
  - ठोस A का एक मोल
  - द्रव A का एक मोल
- बताइए कि निम्नलिखित अभिक्रियाओं में निकाय की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होगी अथवा कमी होगी।
  - $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{SO}_3(g)$
  - $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$
  - $\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{O}(g)$

### 10.5 ऊष्मागतिकीय का तीसरा नियम एवं संपूर्ण एन्ट्रॉपी

जब किसी पदार्थ का ताप बढ़ाया जाता है तो उसकी स्थानांतरीय, कांपनिक एवं घूर्णन गतियाँ अधिक उत्तेजित हो जाती हैं जिससे अव्यवस्था अधिक हो जाती है और इसके कारण पदार्थ की एन्ट्रॉपी बढ़ जाती है। अतः पदार्थ के ताप को बढ़ाने पर पदार्थ की एन्ट्रॉपी भी बढ़ती है और पदार्थ का ताप घटाने पर घटती है।

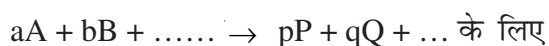
एक पूर्णतया शुद्ध क्रिस्टलीय पदार्थ का निरपेक्ष ताप जब शून्य के करीब होता जाता है तब उसकी एन्ट्रॉपी शून्य के करीब होती जाती है। इसे ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम कहते हैं। ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम हमें पदार्थों के विभिन्न तापमानों पर आण्विक एन्ट्रॉपी ( $S_m$ ) का निरपेक्ष मान परिकलित करने में सहायता करता है। कुछ पदार्थों के 298 K मानक आण्विक एन्ट्रॉपी मान तालिका 10.1 में दिए गए हैं।

तालिका 10.1: 298K पर मानक आण्विक एन्ट्रॉपी ( $S_m^0 / J K^{-1} mol^{-1}$ )

ठोस	एन्ट्रॉपी	द्रव	एन्ट्रॉपी	गैस	एन्ट्रॉपी
C (ग्रेफाइट)	5.7	H <sub>2</sub> O	69.9	H <sub>2</sub>	130.7
C (हीरा)	2.4	Hg	76.0	O <sub>2</sub>	205.1
Fe	27.3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	160.7	N <sub>2</sub>	191.6
Pb	64.8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	173.3	CO <sub>2</sub>	213.7
Cu	33.1	CH <sub>3</sub> COOH	159.8	NO <sub>2</sub>	240.1
Al	96.2			N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	304.3
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	360.8			NH <sub>3</sub>	192.3
CaCO <sub>3</sub>	92.9			CH <sub>4</sub>	186.2

### अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन

रासायनिक अभिक्रियाओं में होने वाले मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन को परिकलित करने में सम्पूर्ण एन्ट्रॉपी मानों का उपयोग किया जा सकता है। इसे, अभिकारकों की मानक एन्ट्रॉपी को उत्पादों की मानक एन्ट्रॉपी से घटा कर, प्राप्त किया जा सकता है। इसलिए एक सामान्य अभिक्रिया



$$\Delta S_m^0 = [pS_m^0(P) + qS_m^0(Q) + \dots] - [aS_m^0(A) + bS_m^0(B) + \dots]$$

$$\Delta_r S_m^0 = \sum S_m^0(\text{उत्पाद}) - \sum S_m^0(\text{अभिकारक}) \quad (10.3)$$

**उदाहरण 10.2 :** 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन  $\Delta_r S_m^0$  परिकलित कीजिए।



टिप्पणियाँ

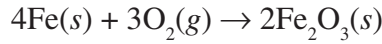
## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान

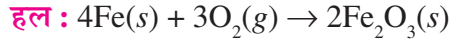


टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



दिया है: 298 K पर  $\text{Fe}(s)$ ,  $\text{O}_2(g)$ , और  $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$  के मानक आण्विक एन्ट्रॉपी मान क्रमशः 27.3, 205.0 तथा  $87.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  हैं।



$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_P S_m^\circ (\text{उत्पाद}) - \sum \nu_R S_m^\circ (\text{अभिकारक})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S_m^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) - [4S_m^\circ (\text{Fe}) + 3S_m^\circ (\text{O}_2)] \\ &= [2 \times 87.4 - (4 \times 27.3 + 3 \times 205.0)] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -549.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 10.6 गिब्स ऊर्जा और स्वतः प्रवृत्ति

स्वतः परिवर्तन की मूल कसौटी के रूप में हम निम्नलिखित व्यंजक का उपयोग कर सकते हैं।

$$\Delta S_{\text{समष्टि}} = \Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} > 0 \quad (10.4)$$

किन्तु इसे प्रयुक्त करना बहुत कठिन है, क्योंकि हमें संपूर्ण एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान अर्थात् निकाय और परिवेश की कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान ज्ञात करना है। यह जटिल प्रक्रिया है क्योंकि निकाय और परिवेश के बीच सभी पारस्परिक अभिक्रियाओं को ज्ञात करना कठिन है। इस प्रकार उस निकाय के लिए जो अपने परिवेश से वियुक्त नहीं है,

$$\Delta S_{\text{कुल}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} \quad (10.5)$$

स्थिर ताप और दाब पर, यदि निकाय द्वारा  $q_p$  उष्मा परिवेश को दी जाती है,  $q_p$  ऊष्मा परिवेश को प्राप्त होती है, तब हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-q_p}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{निकाय}}}{T} \quad (10.6)$$

(क्योंकि स्थिर दाब पर  $q_p = \Delta H$ )

समीकरण 10.6 को समीकरण 12.7 में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{कुल}} &= \Delta S_{\text{निकाय}} - \frac{\Delta H_{\text{निकाय}}}{T} \\ T \Delta S_{\text{कुल}} &= T \Delta S_{\text{निकाय}} - \Delta H_{\text{निकाय}} \\ \text{या } -T \Delta S_{\text{कुल}} &= \Delta H_{\text{निकाय}} - T \Delta S_{\text{निकाय}} \end{aligned} \quad (10.7)$$

अब हम एक अन्य ऊष्मागतिकी गुणधर्म गिब्स ऊर्जा, को परिभाषित करते हैं जिसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है।



टिप्पणियाँ

$$G = H - TS \quad (10.8)$$

गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन के लिए, हम लिख सकते हैं कि

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T$$

स्थिर ताप पर परिवर्तन के लिए,  $\Delta T = 0$  होता है,

$$\text{इसलिए} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10.9)$$

क्योंकि  $H$ ,  $T$  और  $S$  अवस्था फलन है इसलिए  $G$  भी अवस्था फलन है। समीकरणों 10.7 और 10.9 की तुलना करने पर,

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{कुल}} \quad (10.10)$$

हमने देखा कि यदि  $\Delta S_{\text{कुल}}$  धनात्मक हो तो परिवर्तन स्वतः होगा। समीकरण 10.10 का उपयोग किसी परिवर्तन की स्वतः प्रवृत्ति की प्रागुक्ति के लिए किया जा सकता है जो  $\Delta G$  के मान पर आधारित है।

गिब्स ऊर्जा के उपयोग का लाभ यह है कि उसका संबंध केवल निकाय से होता है। इस प्रकार, स्थिर ताप और दाब पर होने वाले प्रक्रम के लिए, यदि

$$\Delta G < 0 \text{ (ऋणात्मक) है तो प्रक्रम स्वतः होता है।}$$

$$\Delta G > 0 \text{ (धनात्मक) है तो प्रक्रम स्वतः नहीं होता है।}$$

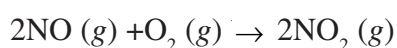
$$\Delta G = 0 \text{ (शून्य) है तो प्रक्रम साम्यावस्था में होता है।}$$

रासायनिक अभिक्रिया की स्वतः प्रवृत्ति को निर्धारित करने में समीकरण  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  दो कारकों पर निर्भर करता है— (i) उर्जा कारक,  $\Delta H$  और (ii) एन्ट्रॉपी कारक,  $\Delta S$ ।  $\Delta H$  और  $\Delta S$  के चिह्नों के आधार पर  $\Delta G$  के लिए चार संभावनाएँ हैं जिन्हें तालिका 10.2 में दिया गया है।

तालिका 10.2 स्वतः परिवर्तन के लिए मापदंड :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

क्रम संख्या	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	परिणाम
1	-	+	-	सभी तापों पर स्वतः
2.	-	-	-	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित
			+	उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
3.	+	+	+	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
			-	उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
4	+	-	+	सभी तापों पर स्वतः प्रवर्तित नहीं

उदाहरण 10.3 : 700 K पर





## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

अभिक्रिया के लिए  $\Delta_r G$  का मान परिकलित कीजिए जबकि एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तन ( $\Delta_r H$  और  $\Delta_r S$ ) क्रमशः  $-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  और  $-145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  हों।

हल :

$$\Delta H = -113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) - (700 \text{ K})(-145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

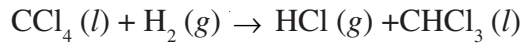
$$= (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (101.5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



### पाठगत प्रश्न 10.2

- ज्ञात कीजिए कि 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होती है अथवा नहीं। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर  $\Delta_r H$ , 91.35 kJ और  $\Delta_r S = 41.5 \text{ kJ}$  हैं।



- निम्नलिखित अवस्थाओं में से कौन-सी अवस्था सदैव स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम की प्रागुक्ति करेगी?
  - $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
  - $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
  - $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
  - $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

### 10.7 मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन ( $\Delta G^\circ$ ) और साम्य स्थिरांक (K)

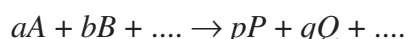
मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन उस प्रक्रम का गिब्स ऊर्जा परिवर्तन होता है, जिसमें मानक अवस्थाओं में अभिकारक मानक अवस्था में उत्पादों में परिवर्तित होते हैं। इसे  $\Delta G^\circ$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

पदार्थों की मानक संभवन गिब्स ऊर्जा से  $\Delta_r G^\circ$  का पता लगाया जा सकता है।

किसी यौगिक की मानक संभवन गिब्स ऊर्जा उस ऊर्जा परिवर्तन को कहते हैं जो यौगिक के 1 मोल के मानक अवस्थाओं में उसके घटक तत्वों से निर्मित होने पर होता है। किसी तत्व की मानक संभवन एन्थैल्पी के समान मानक अवस्था में उसकी गिब्स ऊर्जा भी शून्य ली जाती है। इस प्रकार, निम्नलिखित अभिक्रिया



टिप्पणियाँ



के लिए

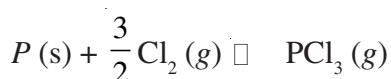
$$\Delta_r G^0 = (p \Delta_f G_p^0 + q \Delta_f G_q^0 + \dots) - (a \Delta_f G_A^0 + b \Delta_f G_B^0 + \dots)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{उत्पादों}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{अभिकारकों})$$

मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन ( $\Delta_r G^0$ ) के अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक ( $K$ ) के साथ संबंध को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है।

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$

**उदाहरण 10.4 :** 500 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक  $2.00 \times 10^{24}$  है।  $\Delta_r G^0$  का मान परिकलित कीजिए।



**हल :** दिया है कि,

$$K = 2.00 \times 10^{24}$$

$$T = 500 \text{ K}$$

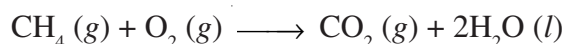
$$\Delta_r G^0 = -2.303 RT \log K$$

$$= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500 \text{ K}) \log 2.0 \times 10^{24}$$

$$= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500 \text{ K}) 24.30$$

$$= -232.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**उदाहरण 10.5 :** 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कीजिए।



दिया है: 298 K पर  $CH_4$ ,  $CO_2$  और  $H_2O$  की मानक गिब्स संभवन ऊर्जाएँ क्रमशः  $-50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-394.4 \text{ kJ}$  तथा  $-237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  हैं।

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

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(CO_2) + 2 \Delta_f G^0(H_2O) - \Delta_f G^0(CH_4) - 2\Delta_f G^0(O_2)$$

$$= -394.4 + 2 \times (-237.2) - (-50.8) - 2 \times 0$$

$$= -394.4 - 474.4 + 50.8$$

$$= -818 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



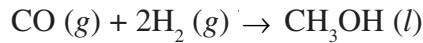
टिप्पणियाँ

रसायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



### पाठगत प्रश्न 10.3

1. किसी अभिक्रिया के लिए मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन और साम्य स्थिरांक में क्या संबंध होता है?
2. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया का मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन  $-24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  है। 298 K पर साम्य स्थिरांक का मान क्या होगा?



### आपने क्या सीखा

- सभी स्वतः प्रवर्तित प्रक्रमों में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता में वृद्धि होती है।
- किसी निकाय में अव्यवस्था से संबंधित ऊष्मागतिकी फलन को एन्ट्रॉपी 'S' कहते हैं।
- स्वतः परिवर्तन के लिए निकाय और परिवेश की सम्पूर्ण एन्ट्रॉपी में वृद्धि अवश्य होनी चाहिए।
- गिब्स ऊर्जा को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है,

$$G = H - TS$$

- स्थिर ताप पर, गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के साथ संबंध इस व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- स्वतः परिवर्तन के लिए गिब्स ऊर्जा में कमी होनी चाहिए अर्थात्  $\Delta G < 0$ .

$$\text{साम्यावस्था पर } \Delta G = 0$$

- किसी अभिक्रिया का गिब्स ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है,

$$\Delta_r G^0 = -2.303 RT \log K$$

- मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है:

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{उत्पादों}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{अभिकारकों})$$



### पाठांत प्रश्न

1. किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता की माप को क्या कहते हैं?
2. निम्नलिखित प्रक्रमों के लिए  $\Delta S$  के चिन्ह की प्रागुक्ति कीजिए,  
(i)  $\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{H (g)}$                       (ii)  $\text{O}_2 \text{ (g, 300 K)} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (g, 500 K)}$



टिप्पणियाँ

3. एन्ट्रॉपी की परिभाषा दीजिए।
4. स्पष्ट कीजिए कि किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति के निर्धारण के लिए एन्ट्रॉपी, उत्तम मापदंड क्यों नहीं है?
5. साम्यावस्था में किसी निकाय की एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तन के बीच क्या संबंध होता है?
6. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,  

$$\text{O}_3(g) + \text{O}(g) \rightarrow 2\text{O}_2(g)$$

$$\Delta_r H = -391.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ और } \Delta_r S = 10.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ हैं।}$$
 इस ताप पर  $\Delta_r G$  परिकलित कीजिए और बताइए कि अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी अथवा नहीं?
7. निम्नलिखित स्थितियों में  $\Delta_r G$  क्या होता है?  
 (क) स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम  
 (ख) गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम  
 (ग) साम्य-प्रक्रम
8. 298 K पर अभिक्रिया  

$$2\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g)$$
 के लिए  $\Delta_r G^0$  परिकलित कीजिए।  
 दिया है:  $\Delta_r H = -57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  और  $\Delta_r S = -175.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 क्या यह अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है?
9. 298 K पर मानक गिब्स संभवन ऊर्जाओं के मान  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$  के लिए  $-202.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3(g)$  के लिए  $-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$  तथा  $\text{HCl}(g)$  के लिए  $-95.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  हैं।  
 (a) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए  $\Delta_r G^0$  का मान क्या होगा?  

$$\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$$
 (b) इस अपघटन अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।
10. 298 K पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए  $\Delta_r G^0 = -103.7$  है।  

$$\text{CCl}_4(l) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{HCl}(g) + \text{CHCl}_3(l)$$
 अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।

## मॉड्यूल - 4

रसायनिक ऊर्जा विज्ञान



टिप्पणियाँ

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति



### पाठगत प्रश्नों के उत्तर

#### 10.1

$$1. \Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = \frac{6.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} \\ = 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2. ठोस का 1 मोल, द्रव का 1 मोल, गैस का 1 मोल
3. (a) कमी (b) कमी (c) वृद्धि

#### 10.2

1.  $\Delta G = -103.7 \text{ kJ}$ . इसलिए अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी।
2. (iii)

#### 10.3

1.  $\Delta G^0 = -2.303 RT \log K$