ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર

"It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicablity of its basic concepts, it will never be overthrown."

- **Albert Einstein**

3.1 પ્રસ્તાવના
3.2 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પાયાના ખ્યાલો
3.2.1 પ્રણાલી અને પર્યાવરણ
3.2.2 પ્રક્રમ
3.2.3 માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો
3.2.4 અવસ્થા-વિધેય
3.2.5 ઉષ્માગતિકીય પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ
3.2.6 આંતરિક ઊર્જા
3.2.7 એન્થાલ્પી
3.3 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્ય નિયમ
3.4 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ
3.4.1 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ
3.4.2 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું ગાણિતીક સ્વરૂપ
3.4.3 કાર્ય અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ
3.4.4 એન્થાલ્પી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ
3.4.5 મોલ અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ
3.4.6 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની ઉપયોગિતા
3.4.7 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની મર્યાદાઓ
3.5 ઉષ્માક્ષમતા, વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા, મોલર ઉષ્માક્ષમતા
3.5.1 C_p અને C_v વચ્ચેનો સંબંધ
3.5.2 પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી, સર્જન એન્થાલ્પી, દહન એન્થાલ્પી
3.5.3 હેસનો અચળ ઉષ્મા-સંકલનનો નિયમ
3.6 આપમેળે થતી (સ્વયંભૂ) પ્રક્રિયાઓની મહત્ત્વની લાક્ષણિકતાઓ
3.7 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ
3.7.1 એન્ટ્રોપી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ
3.7.2 એન્ટ્રોપી ફેરફાર
3.7.3 આદર્શવાયુનું શૂન્યાવકાશમાં વિસ્તરણ અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર
3.7.4 મુક્ત ઊર્જા અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ
3.7.5 સંયોજનની પ્રમાણિત સર્જનમુક્ત ઊર્જા
3.7.6 મુક્ત ઊર્જા અને સંતુલન અચળાંક
3.7.7 ગિબ્સની મુક્ત-ઊર્જા અને ઉપયોગી કાર્ય
3.7.8 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમની મર્યાદાઓ.
3.8 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ

3.1 પ્રસ્તાવના (Introduction)

સૂક્ષ્મ દષ્ટિએ જોતાં બધી જ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓમાં સમાન પ્રક્રિયા થતી હોય છે : (i) રાસાયણિક પ્રક્રિયા અનુભવતા પ્રક્રિયકોના અણુમાં રહેલા કેટલાક બંધ તૂટવાની પ્રક્રિયા અને (ii) નીપજના કેટલાક નવા બંધ-નિર્માણની પ્રક્રિયા. કોઈ પણ રાસાયણિક બંધ તોડવા માટે પ્રક્રિયકને ઊર્જા આપવી પડે છે અર્થાત્ રાસાયણિક બંધ તૂટવાની પ્રક્રિયા ઉષ્માશોષક છે. દા.ત.,

$$H_{2(g)} + \text{ઊર્જા} \rightarrow 2\dot{H}$$

$$Cl_{2(g)} + \text{ઊર્જા} \rightarrow 2\dot{C}l$$

આથી વિરુદ્ધ બંધ-નિર્માણ થતાં ઊર્જા ઉત્પન્ન થાય છે. અર્થાત્ રાસાયણિક બંધ-નિર્માણની પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક છે. દા.ત.,

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)} + \text{ઊર્જા}$$

ઉપર્યુક્ત પ્રક્રિયા દરમિયાન રાસાયણિક બંધ તોડવા માટેની જરૂરી ઊર્જા અને બંધનિર્માણ થતાં ઉત્પન્ન થતી ઊર્જાનાં મૂલ્યો સમાન નહિ હોવાથી કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં કયાં તો ઊર્જાનું શોષણ થાય છે અથવા ઊર્જાનું ક્ષેપન થાય છે.

મિથેન જેવા બળતણનું જ્યારે દહન કરવામાં આવે છે ત્યારે તેમાંથી અમુક રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓને અંતે તેના અણુમાંથી સંગ્રહ કરાયેલી રાસાયણિક ઊર્જા મુક્ત થાય છે. રાંધણગૅસ અથવા કોલસાના દહનથી તે ઊર્જા હવામાં ભળે, જ્યારે એન્જિનમાં બળતણનું દહન થાય ત્યારે તે રાસાયણિક ઊર્જાના ઉપયોગ દ્વારા યાંત્રિક કાર્ય થાય, ગૅલ્વેનિક કોષ જેવા સૂકાકોષ દ્વારા આવી જ રીતે વિદ્યુત ઊર્જા મેળવાય છે. આવી જ રીતે ઉર્જાનાં વિવિધ સ્વરૂપોમાં અમુક શરતો દ્વારા આંતરપ્રક્રિયાઓની મદદથી ઊર્જા મેળવાય. તેઓનું એક સ્વરૂપમાંથી બીજા સ્વરૂપમાં રૂપાંતર થઈ શકે. આ બધી ઊર્જાઓના સ્વરૂપમાં રૂપાંતરણ પામવાના અભ્યાસને ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર (થરમૉડાયનેમિક્સ) કહે છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમો ઊર્જાનાં રૂપાંતરણો સાથે સંકળાયેલા છે. તે સ્થૂળ (Macro) પ્રણાલીમાં સંકળાયેલા વિશાળ માત્રામાં આવેલા અણુઓ તેમજ સૂક્ષ્મ (Micro) પ્રણાલીમાં આવેલા જૂજ અણુઓ સાથે સંકળાયેલ છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર, પ્રક્રિયા કેવી રીતે અને કેટલા દરથી થાય છે, તેની સાથે સંબંધિત નથી. આમ ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર એ રાસાયણિક ગતિકીના અભ્યાસથી સ્વતંત્ર છે. તે પ્રણાલીની પ્રારંભિક અવસ્થા અને અંતિમ અવસ્થામાં થતાં ઊર્જાના રૂપાંતરણ પર આધારિત છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમો જ્યારે એક સમતુલિત અવસ્થામાંથી બીજી સમતુલિત અવસ્થામાં પરિણમે તેના પર ઉપયોગી બને છે. તાપમાન, દબાણ જેવાં સ્થૂળ પરિબળો જે સમય સાથે સમતુલિત પ્રણાલી બદલી શકતાં નથી. આ એકમમાં આપણે ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર દ્વારા કેટલાક અગત્યના પ્રશ્નોના ઉત્તરો મેળવવાના પ્રયત્ન કરીશું.

રસાયણવિજ્ઞાનમાં નીચેના બે પ્રશ્નોના ઉત્તર મેળવવાનું કાર્ય ખૂબ જ મહત્ત્વનું છે :

(i) કોઈ પદાર્થો વચ્ચે નિયત સંજોગોમાં પ્રક્રિયા થશે કે નહિ ?

(ii) જો તે પદાર્થો વચ્ચે પ્રક્રિયા શક્ય હોય, તો તે કેટલા પ્રમાણમાં થશે ?

આ બે પ્રશ્નોના ઉત્તર જો સૈદ્ધાંતિક રીતે મળી શકે તો રસાયણવિજ્ઞાનનું કાર્ય ખૂબ જ સરળ થાય. આપણે જાણીએ છીએ કે ગ્રેફાઇટ અને હીરો બંને કાર્બનનાં અપરરૂપો છે. શું ગ્રેફાઇટનું હીરામાં રૂપાંતર થઈ શકે ? આ પ્રશ્નનો ઉત્તર પ્રથમ સૈદ્ધાંતિક રીતે તપાસતાં હકારમાં મળ્યો, આથી વૈજ્ઞાનિકોને ગ્રેફાઇટનું હીરામાં રૂપાંતર કરવાની પ્રેરણા મળી અને હવે તો ગ્રેફાઇટનું હીરામાં રૂપાંતર કરીને કૃત્રિમ હીરાનું ઉત્પાદન પણ કરવામાં આવે છે. જે વિજ્ઞાન રાસાયણિક પ્રશ્નોના ઉત્તર આપી શકે, તેને રાસાયણિક ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

રાસાયણિક ઉષ્માગતિશાસ્ત્રમાં ભૌતિક અને રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ સાથે સંકળાયેલી ઊર્જાના ફેરફારનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે. આ સમગ્ર અભ્યાસ મુખ્યત્વે ચાર પાયાના નિયમો પર આધારિત છે. આ ચાર નિયમોને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય, પ્રથમ, બીજા અને ત્રીજા નિયમ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આ નિયમો પ્રાપ્ય પ્રાયોગિક પરિણામોને આધારે મેળવેલાં તારણો છે. આ નિયમોમાં અપવાદરૂપ હોય તેવી કોઈ જ રાસાયણિક પ્રક્રિયા હજુ સુધી જોવા મળી નથી. અહીં આપણે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમોનો અભ્યાસ કરીએ તે પહેલાં તેની પૂર્વભૂમિકાની સમજણ મેળવવી જરૂરી છે.

3.2 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પાયાના ખ્યાલો (Basic Concepts of Thermodynamics)

આપણે રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ અને ઊર્જાના વિનિમયમાં રસ ધરાવીએ છીએ. તેના માટે આપણે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પાયાના ખ્યાલો વિશે જાણકારી મેળવી તેની ચર્ચા કરીએ.

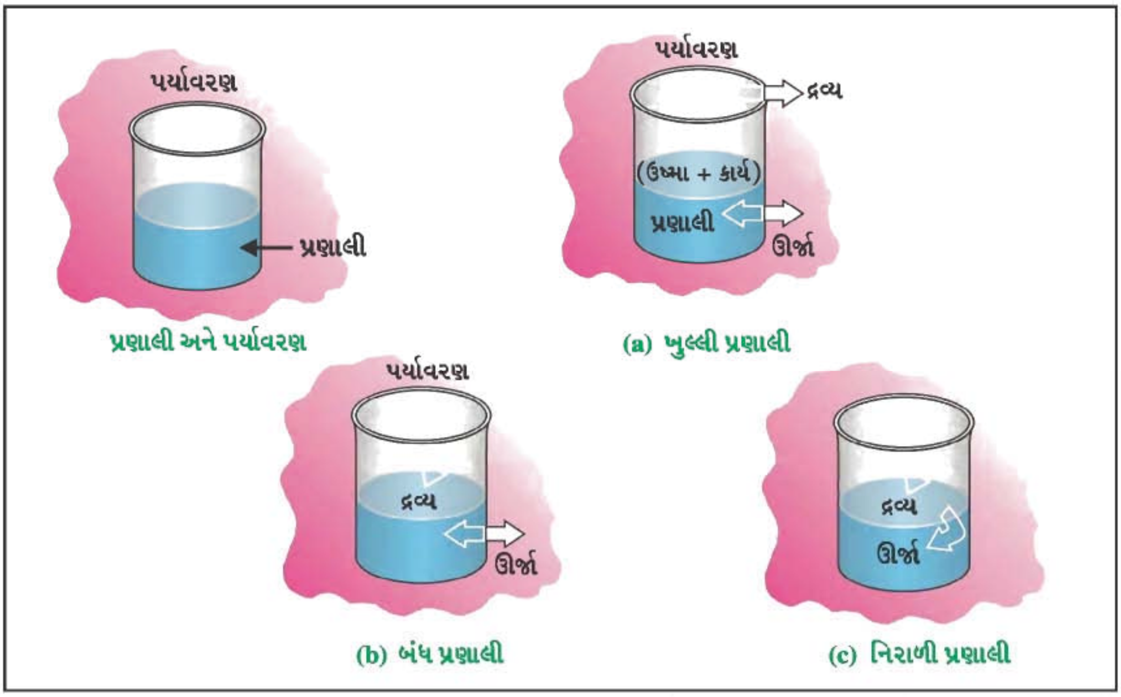
3.2.1 પ્રણાલી અને પર્યાવરણ (System and Surrounding) : વિશ્વનો એક અતિસૂક્ષ્મ ભાગ કે જે વિશ્વના બાકીના ભાગથી ચોક્કસ હદ રેખાથી અલગ થયેલો હોય અને જેના પર બાહ્ય ફેરફારો દ્વારા પ્રયોગો કરી અવલોકનની નોંધ કરવામાં આવતી હોય, તેને પ્રણાલી કહે છે. વિશ્વના પ્રણાલી સિવાયના બાકીના ભાગને પર્યાવરણ કહેવાય. પર્યાવરણ એટલે પ્રણાલી સિવાયનો વિશ્વનો સમગ્ર ભાગ. પ્રણાલી અને પર્યાવરણ એકઠાં થઈ વિશ્વની રચના કરે છે. જેમકે, ધોવાના સોડા (Na_2CO_3) પર હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ (HCl)ની અસર થાય છે કે નહિ તે સમજવા આપણે એક કસનળીમાં થોડોક ધોવાના સોડા લઈ તેના પર હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડનાં થોડાં ટીપાં નાખતાં કસનળીમાં કોઈ પ્રક્રિયા થાય છે કે કેમ તેનું અવલોકન કરીએ છીએ. અહીં ધોવાના સોડા અને હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડનું મિશ્રણ પ્રણાલી છે કસનળીનો પ્રણાલીમાં સમાવેશ થતો નથી. કસનળી એ પ્રણાલીની હદરેખા છે, જ્યારે તે સિવાયનું વિશ્વ પ્રણાલીના સંપર્કમાં રહેલ પ્રણાલીનું પર્યાવરણ છે.

પ્રણાલીના પ્રકાર : પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે ઊર્જા અને દ્રવ્યની આપ-લે થાય છે કે નહિ તેને આધારે પ્રણાલીના ત્રણ પ્રકાર પડે છે : (i) ખુલ્લી પ્રણાલી (ii) બંધ પ્રણાલી (iii) નિરાળી પ્રણાલી

(i) ખુલ્લી પ્રણાલી : જે પ્રણાલીમાંથી ઊર્જા અને દ્રવ્ય આપમેળે પર્યાવરણમાં જઈ શકે અથવા પર્યાવરણમાંથી આપમેળે પ્રણાલીમાં પ્રવેશી શકે, તેને ખુલ્લી પ્રણાલી કહે છે. જેમકે ખુલ્લા પાત્રમાં બરફનો ટુકડો મૂકીએ, તો તે વાતાવરણમાંથી આપમેળે ઉષ્મા મેળવે છે અને પીગળે છે. રકાબીમાં રાખેલા પાણીના બાષ્પીભવનથી ઉત્પન્ન થતી વરાળ વાતાવરણમાં પ્રવેશે છે. આથી ખુલ્લા પાત્રમાં મૂકેલો બરફનો ટુકડો, રકાબીમાંનું પાણી ખુલ્લી પ્રણાલી છે. તે જ રીતે બર્નરની જ્યોત એ ખુલ્લી પ્રણાલીનું ઉદાહરણ છે.

(ii) બંધ પ્રણાલી : જે પ્રણાલી પર્યાવરણ સાથે ઊર્જાની આપ-લે આપમેળે કરી શકે, પરંતુ દ્રવ્યની આપ-લે આપમેળે કરી શકતી નથી, તેને બંધ પ્રણાલી કહે છે. જેમકે બૂચ વડે બંધ કરેલી શીશીમાં ભરેલું ગરમ કે ઠંડું પાણી. આ પ્રણાલી જે પાત્રમાં હોય તે પાત્ર ઊર્જાવાહક હોવું જરૂરી છે. ગૃહવપરાશમાં વપરાતું કૂકર બંધ પ્રણાલી છે.

(iii) નિરાળી પ્રણાલી : જે પ્રણાલી ઊર્જા અને દ્રવ્યની આપ-લે આપમેળે પર્યાવરણમાં કરી શકતી નથી તેને નિરાળી પ્રણાલી કહે છે. ખરેખર તો નિરાળી પ્રણાલીનું નિર્માણ શક્ય નથી, પરંતુ ખૂબ જ સારી કક્ષાનું થરમૉસ ફ્લાસ્ક નિરાળી પ્રણાલીનું ઉદાહરણ છે. સારી કક્ષાના થરમૉસ ફ્લાસ્કમાં મૂકેલી ગરમ ચા જે-તે સમયે તેનું ઉદાહરણ પૂરું પાડે છે; પરંતુ થોડા સમય બાદ બંધ પ્રણાલીનું ઉદાહરણ પૂરું પાડે છે. આથી જ નિરાળી પ્રણાલીનું કોઈ આદર્શ ઉદાહરણ નથી.



પ્રણાલી અને પર્યાવરણ

(a) ખુલ્લી પ્રણાલી

(b) બંધ પ્રણાલી

(c) નિરાળી પ્રણાલી

3.2.2 પ્રક્રમ (Process) : પ્રણાલીનું એક અવસ્થામાંથી બીજી અવસ્થામાં થતું પરિવર્તન પ્રક્રમ કહેવાય છે. આ પરિવર્તન દરમિયાન **જો પ્રણાલીનું તાપમાન બદલાતું ના હોય એટલે કે તાપમાન અચળ રહેતું હોય તો તે પ્રક્રમને સમતાપી પ્રક્રમ (Isothermal Process) કહે છે.** પ્રણાલી જ્યારે આ પ્રકારનો ફેરફાર અનુભવે ત્યારે તાપમાન અચળ રાખવા માટે કાં તો પ્રણાલી પર્યાવરણમાંથી ઊર્જા મેળવે છે અથવા પર્યાવરણને ઊર્જા આપે છે.

જો પ્રણાલીમાં થતા ફેરફાર દરમિયાન પ્રણાલી ઉષ્મા ગુમાવે પણ નહિ અને ઉષ્મા મેળવે પણ નહિ, તો તે પ્રક્રમને સમોષ્મી પ્રક્રમ (Adiabatic Process) કહે છે.

જો પ્રણાલી વાયુરૂપ દ્રવ્યો ધરાવતી હોય અને પ્રણાલીમાં થતા ફેરફાર દરમિયાન પ્રણાલીનું દબાણ અચળ રહેતું હોય, તો તે પ્રક્રમને સમદાબી પ્રક્રમ (Isobaric Process) કહે છે.

3.2.3 માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો (Extensive and Intensive Properties) : પદાર્થોના કેટલાક ગુણધર્મો દ્રવ્યના જથ્થા પર આધાર રાખે છે. આ ગુણધર્મોને પદાર્થના **માત્રાત્મક (Extensive) ગુણધર્મો કહે છે.** પદાર્થનું દ્રવ્યમાન, કદ, સર્જન એન્થાલ્પી, એન્ટ્રોપી, મુક્ત ઊર્જા, ઉત્કલનબિંદુમાં વધારો, ઠારબિંદુમાં ઘટાડો

વગેરે આ પ્રકારના ગુણધર્મો છે. સામાન્ય રીતે આ ગુણધર્મો પ્રતિ મોલ (મોલ$^{-1}$) એકમમાં દર્શાવાય છે.

પદાર્થોના જે ગુણધર્મો દ્રવ્યના જથ્થા પર આધાર રાખતા નથી, પરંતુ પદાર્થના બંધારણ પર આધાર રાખે છે, તેને વિશિષ્ટ (Intensive) ગુણધર્મો કહે છે. ઘન પદાર્થનું ગલનબિંદુ, ઘનતા, પ્રવાહી પદાર્થનું ઉત્કલનબિંદુ, વહનશીલતા, વક્રીભવન વગેરે આ પ્રકારના ગુણધર્મો છે. આમ, પ્રવાહીનું ઉત્કલનબિંદુ વિશિષ્ટ ગુણધર્મ છે, જ્યારે તેના ઉત્કલનબિંદુમાં થતો વધારો માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે. તે જ રીતે પદાર્થનું ઠારબિંદુ વિશિષ્ટ ગુણધર્મ છે, જ્યારે ઠારબિંદુમાં થતો ઘટાડો માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે.

3.2.4 અવસ્થા-વિધેય (State Function) : **પ્રણાલીના ગુણધર્મોનાં જે મૂલ્યો ફક્ત પ્રણાલીની અવસ્થા પર આધાર રાખે છે, પરંતુ તે અવસ્થા પ્રાપ્ત કરવા માટેની પદ્ધતિ પર આધાર રાખતાં નથી, તેને અવસ્થા-વિધેય કહે છે.** જેમકે m દ્રવ્યમાન ધરાવતા પદાર્થને h ઊંચાઈએ લઈ જવા માટે વિવિધ પદ્ધતિઓ હોઈ શકે, પરંતુ તે ઊંચાઈએ તેની સ્થિતિજ-ઊર્જાનું મૂલ્ય mgh નિશ્ચિત હોય છે. આમ, સ્થિતિજ-ઊર્જા પદાર્થનું અવસ્થા-વિધેય છે.

આ જ પ્રમાણે કોઈ પણ 1 મોલ આદર્શવાયુ 273 K તાપમાને અને 1 વાતાવરણ (બાર) દબાણે 22.4 લિટર કદ ધરાવે છે. પરંતુ કદનો આધાર 273 K તાપમાન અને 1 બાર દબાણ લાવતાં પહેલાં જે-તે પદાર્થની કઈ સ્થિતિમાં હતો, તેના પર રહેતો નથી. આમ, નિયત તાપમાન અને દબાણે વાયુના નિશ્ચિત જથ્થાનું કદ વાયુનું અવસ્થા-વિધેય છે. આ પ્રકારનાં અન્ય અવસ્થા - વિધેયો (i) પદાર્થની આંતરિક ઊર્જા (ii) પદાર્થની એન્થાલ્પી (iii) પદાર્થની એન્ટ્રોપી (iv) પદાર્થની મુક્ત ઊર્જા વગેરે છે.

3.2.5 ઉષ્માગતિકીય પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ (Thermodynamically Reversible Process) : જો પ્રણાલીની અવસ્થા ખૂબ ધીમા વેગથી બદલાતી હોય, તો પ્રણાલીના કેટલાંક વિધેયનાં મૂલ્યો વચ્ચેનો તફાવત અતિ અલ્પ હોય છે. આ પ્રકારનો પ્રક્રમ ઉષ્માગતિકીય પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ (Thermodynamically Reversible Process) તરીકે ઓળખાય છે. આ પ્રકારના પ્રક્રમમાં પ્રત્યેક સૂક્ષ્મ તબક્કે પ્રણાલી અને પર્યાવરણ વચ્ચે સંતુલન સ્થપાયેલું હોય છે.

3.2.6 આંતરિક ઊર્જા (U) (Internal Energy) : **દરેક પદાર્થમાં તેના દ્રવ્યને આધારે તેમજ તેના લાક્ષણિક બંધારણને આધારે ચોક્કસ ઊર્જા સમાયેલી હોય છે, જેને આંતરિક ઊર્જા (U) કહે છે.** આ ઊર્જા ગતિજ-ઊર્જા અને સ્થિતિજ-ઊર્જા સ્વરૂપે સંગ્રહાયેલી હોય છે. પદાર્થના ઘટકકણોને રેખીય, ભ્રમણ અને આંદોલન ગતિ હોઈ શકે છે. વધુમાં તેમાંના ઇલેક્ટ્રૉન અને કેન્દ્ર પણ વિવિધ પ્રકારની ગતિ ધરાવે છે. આથી પદાર્થ ગતિ-ઊર્જા ધરાવે છે. તદ્ઉપરાંત પદાર્થના ઘટકકણો વચ્ચે આકર્ષણ અને અપાકર્ષણ-બળો કાર્યરત હોય છે. તે જ પ્રમાણે ઇલેક્ટ્રૉન-ઇલેક્ટ્રૉન વચ્ચે અપાકર્ષણ, કેન્દ્ર-કેન્દ્ર વચ્ચે અપાકર્ષણ અને ઇલેક્ટ્રૉન-કેન્દ્ર વચ્ચે આકર્ષણબળો હોવાથી પદાર્થ સ્થિતિજ-ઊર્જા ધરાવે છે. વધુમાં કેન્દ્રમાં રહેલા પ્રોટોન અને ન્યુટ્રૉન પણ આકર્ષણ બળ અનુભવે છે. $E = mc^2$ (જેમાં m = દ્રવ્યના જથ્થામાં થતો ઘટાડો, c = પ્રકાશની ગતિ) સમીકરણ અનુસાર દ્રવ્ય પોતે ઊર્જાનું એક સ્વરૂપ છે. આથી જો દ્રવ્યની ઊર્જાનું ઉષ્મા સ્વરૂપમાં રૂપાંતરણ કરવામાં આવે, તો ઉષ્માનો પ્રચંડ જથ્થો પ્રાપ્ત થાય છે. આમ, પદાર્થમાંથી પ્રાપ્ત થતી ઊર્જાના કુલ જથ્થાને પદાર્થની આંતરિક ઊર્જા (U) કહે છે.

કોઈ પણ દ્રવ્યની આંતરિક ઊર્જાનું મૂલ્ય તાપમાન પર આધારિત હોય છે. પદાર્થની ભૌતિક સ્થિતિ બદલાય તો તેમાં રહેલી આંતરિક ઊર્જા પણ બદલાય છે. આંતરિક ઊર્જાનું નિરપેક્ષ મૂલ્ય પ્રયોગ દરમિયાન બદલાતું હોવાથી તે મૂલ્યને માપી શકાતું નથી પરંતુ આંતરિક ઊર્જાના ફેરફારનું મૂલ્ય પ્રયોગો દ્વારા ચોકસાઈથી માપી શકાય છે.

કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમિયાન દ્રવ્યનો જથ્થો અચળ રહે છે. જોકે પ્રક્રિયા દરમિયાન પદાર્થોમાં પરિવર્તન થતું હોવાથી તેમની લાક્ષણિકતામાં ફેરફાર થાય છે. પરિણામે પ્રક્રિયકોની આંતરિક ઊર્જા (U_r) અને નીપજોની આંતરિક ઊર્જા (U_p) કરતાં જુદી હોય છે. નીપજોની આંતરિક ઊર્જા અને પ્રક્રિયકોની આંતરિક ઊર્જાના તફાવત જેટલી ઊર્જા ઉષ્મા સ્વરૂપે મુક્ત થાય છે અથવા શોષાય છે. તેને આંતરિક ઊર્જા-ફેરફાર (ΔU) તરીકે દર્શાવાય છે.

કોઈ પણ પ્રક્રિયા દરમિયાન દ્રવ્યના કદમાં ફેરફાર થાય, તો કાર્યશક્તિમાં પણ ફેરફાર થાય છે. આથી જો રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં આંતરિક ઊર્જાના ફેરફારથી ઉત્પન્ન થતી ઉષ્મા માપવી હોય, તો દ્રવ્યનું કદ અચળ રાખીને પ્રક્રિયા કરવી જોઈએ. કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા જ્યારે અચળ કદે કરવામાં આવે છે, ત્યારે થતો ઉષ્માનો ફેરફાર (q_v), નીપજની આંતરિક ઊર્જા અને પ્રક્રિયકની આંતરિક ઊર્જાના તફાવત (ΔU) જેટલો હોય છે.

$$q_v = U_p - U_r = \Delta U$$

આમ, આંતરિક ઊર્જા તફાવત અચળ કદે થતો ઉષ્માનો ફેરફાર છે.

3.2.7 એન્થાલ્પી (H) (Enthalpy) : પદાર્થની આંતરિક ઊર્જા (U) તથા તેનું કદ (V) અને દબાણ (P) ના ગુણાકારથી મળતી કાર્ય-ઊર્જાના કુલ જથ્થાને એન્થાલ્પી (H) કહે છે. એટલે કે

$$H = U + PV$$

જો કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા ખુલ્લા પાત્રમાં કરવામાં આવે, તો પ્રક્રિયાપ્રણાલી વાતાવરણ સાથે સીધા સંપર્કમાં હોવાથી તેના પર અચળ વાતાવરણનું દબાણ લાગુ પડે છે. આમ, કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા જ્યારે અચળ દબાણે કરવામાં આવે છે, ત્યારે થતા ઊર્જાના ફેરફારને એન્થાલ્પી-ફેરફાર (ΔH) કહે છે.

$$q_p = H_p - H_r = \Delta H$$

જ્યાં H_p એ નીપજોની કુલ એન્થાલ્પી અને

H_r એ પ્રક્રિયકોની કુલ એન્થાલ્પી છે.

આમ, એન્થાલ્પી-ફેરફાર અચળ દબાણે ઉષ્માનો ફેરફાર છે.

3.3 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્ય નિયમ (Zeroth Law of Thermodynamics)

જ્યારે જુદાં-જુદાં તાપમાન ધરાવતા બે ઉષ્માવાહક પદાર્થો એકબીજાના સંપર્કમાં આવે ત્યારે ઊંચા તાપમાન ધરાવતા પદાર્થમાંથી નીચા તાપમાન ધરાવતા પદાર્થમાં ઉષ્માનું આપમેળે વહન થાય છે. ઉષ્માનું આ વહન બંને પદાર્થોનું તાપમાન સમાન થાય ત્યાં સુધી થતું રહે છે. બંને પદાર્થોનું તાપમાન સમાન થતાં ઉષ્માનું વહન એકબીજામાં થતું નથી. આ સ્થિતિને ઉષ્મીય સંતુલન કહે છે. આમ, કોઈ પણ બે ઉષ્માવાહક (diathermic) પદાર્થો વચ્ચે તાપમાનની ઉષ્મીય સંતુલન સ્થિતિ પ્રાપ્ત થવાની વિધિને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્ય નિયમ કહે છે.

જ્યારે કોઈ વ્યક્તિને તાવ આવે છે, ત્યારે શરીરનું તાપમાન તાપમાપક (થર્મોમીટર) વડે માપવામાં આવે છે. થર્મોમીટર તે વ્યક્તિના સંપર્કમાં આવે છે, ત્યારે શરીરમાંની ઉષ્મા થર્મોમીટરમાંના પારામાં દાખલ થાય છે અને પારાનું કદ વધે છે. જ્યારે શરીરનું તાપમાન અને થર્મોમીટરના પારાનું તાપમાન સમાન થાય છે, ત્યારે પારાના કદમાં વધારો થતો અટકી જાય છે. આથી એમ કહી શકાય કે શરીરનું તાપમાન અને થર્મોમીટરમાંના પારાનું તાપમાન સમાન થયું છે. આ સ્થિતિને ઉષ્મીય સંતુલન કહે છે. થર્મોમીટર પરના આંક પરથી વ્યક્તિના તાવનું માપ જાણી શકાય છે.

3.4 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ (First Law of Thermodynamics)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ વાસ્તવમાં ઊર્જા-સંચયનો નિયમ છે, આ નિયમ જુદા-જુદા સ્વરૂપે દર્શાવાય છે. **(i) વિશ્વમાં રહેલી ઊર્જાનો કુલ જથ્થો નિયત હોય છે. (ii) ઊર્જાનું સર્જન કે વિનાશ શક્ય નથી, પરંતુ ઊર્જાનું એક સ્વરૂપમાંથી બીજા સ્વરૂપમાં રૂપાંતર થાય છે.**

પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જામાં બે રીતે ફેરફાર થઈ શકે છે. (i) પ્રણાલીમાં ઉષ્મા ઉમેરીને અથવા પ્રણાલીમાંથી ઉષ્મા દૂર કરીને અને (ii) પ્રણાલી પર કાર્ય કરવાથી અથવા પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થવાથી.

અહીં એક તરફ ઉષ્મા અને કાર્ય છે, જ્યારે બીજી તરફ ઊર્જા. આમ, બે વચ્ચેનો મહત્ત્વનો તફાવત સમજવો જરૂરી છે.

ઉષ્મા અને કાર્ય પ્રક્રમનો નિર્દેશ કરે છે, જે અવસ્થા વિધેય નથી. જ્યારે ઊર્જા, પ્રણાલીની કોઈ એક સંતુલન સ્થિતિ સાથે સંકળાયેલો ગુણધર્મ છે, જે અવસ્થા-વિધેય છે.

3.4.1 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ (Symbolic equation of the First Law of Theromodynamics) : ધારો કે કોઈ પણ એક પ્રણાલીની એક નિશ્ચિત સંતુલન-સ્થિતિમાં આંતરિક ઊર્જા U_1 છે. જો આ પ્રણાલી-પ્રક્રિયા અનુભવી આંતરિક ઊર્જા U_2 ધરાવતી નવી સંતુલન-સ્થિતિ પ્રાપ્ત કરે, તો આ પ્રક્રિયા દરમિયાન પ્રણાલીએ મેળવેલી અથવા ગુમાવેલી ઉષ્મા q છે. હવે જો પ્રણાલી પર થયેલું કાર્ય (W) અથવા પ્રણાલી દ્વારા થયેલું કાર્ય (W) હોય, તો ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમ અનુસાર

$U_2 = U_1 + q + W$ અર્થાત્

$U_2 - U_1 = q + W$ થશે.

હવે આંતરિક ઊર્જાનો ફેરફાર

$U_2 - U_1 = \Delta U$ મૂકતાં

$\Delta U = q + W$

આ સમીકરણ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ છે.

3.4.2 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું ગાણિતીય સ્વરૂપ (Mathematical form of the first Law of Thermodynamics) : ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમના સંજ્ઞારૂપના સમીકરણમાં જ્યારે ગણતરી માટે ઉપયોગ કરવામાં આવે છે, ત્યારે સામાન્ય રીતે q અને W સાથે ગાણિતીય ચિહ્નો (+) અને (–) જોડવામાં આવે છે.

(i) જો પ્રણાલી પ્રક્રમ દરમિયાન ઉષ્મા ગુમાવતી હોય તો qનું મૂલ્ય ઋણ (–) હોય છે. અર્થાત ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા માટે qનું મૂલ્ય હંમેશાં ઋણ (–) હોય છે.

(ii) જો પ્રણાલી પ્રક્રમ દરમિયાન ઉષ્મા મેળવતી હોય તો qનું મૂલ્ય ધન (+) હોય છે. અર્થાત્ ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા માટે q નું મૂલ્ય હંમેશાં ધન (+) હોય છે.

(iii) જો પ્રણાલી પર કાર્ય કરવામાં આવતું હોય, તો W નું મૂલ્ય હંમેશાં ધન (+) હોય છે.

(iv) જો પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થતું હોય, તો Wનું મૂલ્ય હંમેશા ઋણ (–) હોય છે.

જો કોઈ પ્રક્રમ દરમિયાન પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જા અચળ રહેતી હોય, તો $\Delta U = 0$ થાય છે. એટલે કે $q + W = 0$ અથવા $q = -W$ થાય છે, જે દર્શાવે છે કે પ્રક્રમ દરમિયાન પ્રણાલીએ શોષેલી બધી જ ઉષ્મા કાર્યમાં વપરાઈ જાય છે.

પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જા અવસ્થા-વિધેય હોવાથી, જો પ્રણાલી એક અવસ્થામાંથી બીજી અવસ્થામાં જવા માટે કોઈ પણ માર્ગ અપનાવે, તોપણ ΔUનું મૂલ્ય બદલાતું નથી. પરંતુ q અને W અવસ્થા-વિધેય નહિ હોવાથી તેનાં મૂલ્યો પ્રણાલીનું એક અવસ્થામાંથી બીજી અવસ્થામાં કેવી રીતે પરિવર્તન થાય છે, તેના પર આધાર રાખે છે.

દાખલો 1 : એક પ્રણાલી પર્યાવરણમાંથી 224 જૂલ ઉષ્મા મેળવી 156 જૂલ જેટલું કાર્ય કરે છે, તો આંતરિક ઊર્જામાં થતા ફેરફારની ગણતરી કરો.

ઉકેલ :

પ્રણાલી ઉષ્મા મેળવે છે $\therefore q = 224$ જૂલ

પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થાય છે. $\therefore W = -156$ જૂલ

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના નિયમ અનુસાર

$\Delta U = q + W$

$\Delta U = 224 - 156$

$\Delta U = 68$ જૂલ

3.4.3 કાર્ય અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ (Work and the First Law of Thermodynamics)

3.4.3 કાર્ય અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ (Work and the First Law of Thermo-dynamics) : ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની પ્રયુક્તિઓ સમજતાં પહેલા કાર્ય અંગે વધુ જાણકારી મેળવવી જરૂરી છે. કાર્ય થયેલું ક્યારે કહેવાય ? કોઈ એક પદાર્થ પર બળ લગાડતાં જે બિંદુએ લાગુ પડતું હોય તે બિંદુ બળની દિશામાં ખસે, તો કાર્ય થયેલું કહેવાય છે.

રાસાયણવિજ્ઞાનમાં મુખ્યત્વે બે પ્રકારનાં કાર્યો થતાં જોવા મળે છે : (i) વિદ્યુતકાર્ય (Electrical work) (ii) યાંત્રિકીય કાર્ય (Mechanical work)

જે પ્રણાલીઓમાં આયનો વચ્ચે પ્રક્રિયા થતી હોય તેમાં વિદ્યુતીય કાર્ય મહત્ત્વનું છે. જે પ્રણાલીઓમાં પ્રક્રિયા થતાં લાગુ પડેલા બાહ્ય દબાણની ઉપસ્થિતિમાં કદનો ફેરફાર થતો હોય તેમાં યાંત્રિકીય કાર્ય મહત્ત્વનું છે. જે પ્રણાલીઓ વાયુ અવસ્થા ધરાવે છે તેમાં મુખ્યત્વે યાંત્રિકીય કાર્ય ખૂબ મહત્ત્વનું છે. જો રાસાયણિક પ્રક્રિયા સાથે વાયુરૂપ પદાર્થો સંકળાયેલા હોય તો અચળ બાહ્ય દબાણ હેઠળ થતી મોટા ભાગની પ્રક્રિયામાં કદનો ફેરફાર થતો હોય છે. જો આ પ્રકારની પ્રણાલીનું કદ પ્રક્રિયામાં થતાં વધતું હોય, તો પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થાય છે. પરંતુ જો કદ ઘટતું હોય, તો પ્રણાલી પર કાર્ય થાય છે.

જો પ્રણાલીનું પ્રારંભિક કદ V_1 અને અંતિમ કદ V_2 હોય અને પ્રણાલી પર લાગુ પડેલું બાહ્ય દબાણ P અચળ હોય, તો કદના ફેરફારને કારણે પ્રણાલી વડે થયેલું કાર્ય W નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવી શકાય છે.

$$W = P(V_2 - V_1)$$
$$= P\Delta V$$

આથી જો પ્રક્રિયા દરમિયાન ફક્ત PV પ્રકારનું કાર્ય થતું હોય, તો $q = q_p$ થશે અને જો પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થતું હોય, તો

$W = -P\Delta V$ થશે.

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમના સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ

$\Delta U = q + W$ મુજબ

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

પરંતુ જો રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમિયાન પ્રણાલીના કદમાં ફેરફાર ન થતો હોય તો $\Delta V = 0$ થવાથી $\Delta U = q_v$ થશે. આમ, અચળ કદે થતી પ્રક્રિયાઓમાં પ્રણાલીની આંતરિક ઊર્જામાં થતાં ફેરફારનું મૂલ્ય પ્રણાલીએ અચળ કદે મેળવેલી અથવા ગુમાવેલી ઉષ્માના મૂલ્ય સમાન હોય છે.

દાખલો 2 : એક બાર દબાણે એક વાયુનું કદ 0.6 લિટર હતું જો આ વાયુ 122 જૂલ ઉષ્મા મેળવે તો એક બાર દબાણે તેનું કદ 2 લિટર થાય છે. તો તેની આંતરિક ઊર્જાની ગણતરી કરો. (1 લિટર બાર = 101.32 જૂલ)

ઉકેલ : દબાણ P = 1 બાર

શરૂઆતના વાયુનું કદ $V_1 = 0.6$ લિટર

અંતિમ વાયુનું કદ $V_2 = 2$ લિટર

$\Delta V = V_2 - V_1$

$= 2.0 - 0.6 = 1.4$ લિટર

હવે, $W = P\Delta V$

$W = 1 \times 1.4 = 1.4$ લિટર બાર

પરંતુ 1 લિટર બાર = 101.32 જૂલ

$\therefore W = 1.4 \times 101.32 = 141.85$ જૂલ

અહીં પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થાય છે.

$\therefore W = -141.85$ જૂલ

પ્રણાલીએ મેળવેલી ઉષ્મા $q = 122$ જૂલ

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમ અનુસાર

$\Delta U = q + W$ મુજબ

$= 122 - 141.85 = -19.85$ જૂલ

3.4.4 એન્થાલ્પી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ (Enthalpy and First Law of Thermodynamics) : સામાન્ય રીતે રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ ખુલ્લા પાત્રમાં અચળ દબાણ હેઠળ થતી હોય છે. આ પ્રકારના પ્રક્રમોમાં થતા ઊર્જાના ફેરફાર માટે એક નવી. અવસ્થા-વિધેયની વ્યાખ્યા કરવામાં આવી છે. આ નવી અવસ્થા-વિધેયને પ્રણાલીની એન્થાલ્પી (H) કહે છે. એન્થાલ્પી (H) અને આંતરિક ઊર્જા (U) વચ્ચેનો સંબંધ નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવાય છે :

$$H = U + PV$$

આથી જો પ્રણાલીની અવસ્થા બદલાય તો તેની એન્થાલ્પીમાં થતો ફેરફાર ΔH નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવાય છે :

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

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

હવે જો પ્રક્રિયા અચળ દબાણે થતી હોય, તો $\Delta P = 0$ થવાથી

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

પરંતુ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમના સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ $\Delta U = q + W$ મુજબ જો પ્રક્રિયા અચળ દબાણે થતી હોય, તો પ્રણાલી દ્વારા થતું કાર્ય ફક્ત PV પ્રકારનું થવાથી $q = q_p$ અને $W = -P\Delta V$ થશે.

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

આથી સમીકરણ $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ નીચે મુજબ થશે.

$$\Delta H = (q_p - P\Delta V) + P\Delta V$$

$$\therefore \Delta H = q_p$$

આમ, અચળ દબાણે થતી પ્રક્રિયાઓમાં પ્રણાલીની એન્થાલ્પીમાં થતાં ફેરફારનું મૂલ્ય પ્રણાલીએ અચળ દબાણે મેળવેલી અથવા ગુમાવેલી ઉષ્માના મૂલ્ય સમાન હોય છે.

આથી ફલિત થાય છે કે નિયત દબાણે અને નિયત તાપમાને દરેક પદાર્થની એન્થાલ્પી નિયત હોય છે.

પ્રક્રિયા	આંતરિક ઊર્જાનો ફેરફાર	એન્થાલ્પીનો ફેરફાર
ઉષ્માક્ષેપક	$\Delta U = -ve$	$\Delta H = -ve$
ઉષ્માશોષક	$\Delta U = +ve$	$\Delta H = +ve$

3.4.5 મોલ અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ (Mole and First Law of Thermodynamics) : જો રાસાયણિક પ્રક્રિયાને કારણે વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના મોલની સંખ્યા બદલાતી હોય અને પ્રક્રિયા અચળ દબાણે અને અચળ તાપમાને થતી હોય, તો પ્રણાલીનું કદ પણ બદલાય છે.

ધારો કે વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના n_1 મોલ ધરાવતી પ્રણાલીનું દબાણ P અને અચળ તાપમાન T હેઠળ કદ V_1 છે. હવે જો અચળ દબાણ અને અચળ તાપમાન હેઠળ પ્રક્રિયા થતાં વાયુરૂપ નીપજોના મોલની સંખ્યા n_2 થતાં કદ બદલાઈને V_2 થતું હોય તો આદર્શવાયુ સમીકરણ

$PV = nRT$ અનુસાર

$PV_1 = n_1RT$ અને $PV_2 = n_2RT$ અને

$$PV_2 - PV_1 = n_2RT - n_1RT$$

$$P(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)\ RT$$

$$P\Delta V = \Delta n_g RT$$

અહીં Δn_g વાયુરૂપ નીપજોના મોલની સંખ્યા અને વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના મોલની સંખ્યા વચ્ચેનો તફાવત દર્શાવે છે. હવે આંતરિક ઊર્જા-તફાવત અને એન્થાલ્પી-તફાવતનો સંબંધ દર્શાવતાં સમીકરણ

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

$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ અથવા

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

જો વાયુરૂપ નીપજોના મોલની સંખ્યા અને વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના મોલની સંખ્યા સમાન હોય તો તફાવત શૂન્ય થશે. $\Delta n_g = 0$ હોય, તો $\Delta H = \Delta U$ થશે.

જો વાયુરૂપ નીપજોના મોલની સંખ્યા કરતાં વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના મોલની સંખ્યા વધારે હશે, તો $\Delta n_g < 0$. આથી, $\Delta H < \Delta U$ થશે.

જો વાયુરૂપ નીપજોના મોલની સંખ્યા કરતાં વાયુરૂપ પ્રક્રિયકોના મોલની સંખ્યા ઓછી હશે, તો $\Delta n_g > 0$, આથી $\Delta H > \Delta U$ થશે.

જો $\Delta n_g \neq 0$ હોય, તો $\Delta H \neq \Delta U$

દાખલો 3 : બરફ અને પાણીના 273 K તાપમાને વિશિષ્ટ કદ અનુક્રમે 1.089 અને 1.0 મિલિ ગ્રામ$^{-1}$ છે. 273 K તાપમાને અને 1 બાર દબાણે બરફની આણ્વિય ગલનઉષ્મા 6.025 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે. જો 273 K તાપમાને અને 1 બાર દબાણે 90 ગ્રામ બરફ પીગળીને તે જ તાપમાન ધરાવતું પાણી બને, તો તે પ્રક્રમ માટે ΔH અને ΔUનાં મૂલ્યોની ગણતરી કરો. (1 લિટર બાર = 101.32 જૂલ)

ઉકેલ :

$$\text{બરફના મોલ} = \frac{\text{બરફનું વજન}}{\text{બરફનું આણ્વિય દળ}}$$

$$= \frac{90 \text{ ગ્રામ}}{18 \text{ ગ્રામ મોલ}^{-1}} = 5 \text{ મોલ}$$

પ્રમાણિત દબાણે 1 મોલ બરફ પીગળે ત્યારે 6.025 કિલો જૂલ ઉષ્મા શોષાય છે.

$\therefore$ 5 મોલ બરફ પીગળતાં

= 5 મોલ × 6.025 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

= 30.125 કિલો જૂલ

= 30125 જૂલ ઉષ્મા શોષાશે.

$\therefore$ અચળ દબાણે $\Delta H = q_p = 30125$ જૂલ

હવે, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + P(V_2 - V_1)$

$\therefore \Delta U = \Delta H - P(V_2 - V_1) = q_v$

V_1 = બરફનું કદ અને V_2 = પાણીનું કદ છે.

1 ગ્રામ બરફનું કદ = 1.089 મિલિલિટર

$\therefore$ 90 ગ્રામ બરફનું કદ (V_1) = 90 × 1.089

= 98 મિલિલિટર

1 ગ્રામ પાણીનું કદ = 1.0 મિલિલિટર

$\therefore$ 90 ગ્રામ પાણીનું કદ (V_2) = 90 × 1

= 90 મિલિલિટર

અહીં પ્રણાલીના કદમાં થતો ફેરફાર

$\Delta V = V_2 - V_1$

= 90 − 98 = − 8 મિલિલિટર

= − 0.008 લિટર

$P(V_2 - V_1) = 1 \times - 0.008$

= − 0.008 લિટર બાર

હવે 1 લિટર બાર = 101.32 જૂલ

$\therefore$ − 0.008 લિટર બાર

= 101.32 જૂલ × (− 0.008) = − 0.81 જૂલ

હવે ઉપરના સમીકરણ મુજબ

$\Delta U = q_v = \Delta H - P(V_2 - V_1)$

= 30125 − (− 0.81)

= 30125 + 0.81 જૂલ

$\therefore \Delta U$ = 30125 જૂલ (0.81 જૂલ 30125ની સરખામણીમાં નહિવત્ છે)

દાખલો 4 : અચળ કદે પ્રવાહી બેન્ઝિનના દહન સાથે સંકળાયેલી ઉષ્મા − 3268 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે. 300 K તાપમાને આ પ્રક્રિયામાં થતા એન્થાલ્પીના ફેરફારની ગણતરી કરો. (R = 8.314 જૂલ મોલ$^{-1}$ કેલ્વીન$^{-1}$)

સમીકરણ $C_6H_{6(l)} + 7.5O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$

ઉકેલ : અહીં અચળ કદે ઉષ્મામાં થતો ફેરફાર

$= q_v = \Delta U = - 3268$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

Δn_g = (વાયુસ્વરૂપ નીપજોના કુલ મોલ) − (વાયુસ્વરૂપ પ્રક્રિયકોના કુલ મોલ)

= 6 − 7.5

= − 1.5 મોલ

T = 300 K, R = 8.314 જૂલ મોલ$^{-1}$ કેલ્વીન$^{-1}$

= 8.314×10^{-3} કિલો જૂલ

હવે સમીકરણ $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ પ્રમાણે

$\therefore \Delta H = -3268 + (-1.5 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300)$

= − 3268 − 3.74

= −3271.74 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

દાખલો 5 : એક નળાકારમાં 300 K તાપમાને અને 10 બાર દબાણે 1 મોલ આદર્શવાયુ ભરેલો છે. નળાકારના વાલ્વની ખામીના કારણે આ વાયુ વાતાવરણમાં પ્રસરે છે, તો આ પરિસ્થિતિમાં વાયુના પ્રસરણમાં કેટલું કાર્ય થયું હશે ? આ પ્રક્રમ માટે ΔH અને ΔUના મૂલ્યોની ગણતરી કરો (1 લિટર બાર 101.32 જૂલ) (R = 0.082 લો.)

ઉકેલ : કોઈપણ આદર્શવાયુનું અચળ તાપમાને વિસ્તરણ અથવા સંકોચન થાય, તો વાયુની આંતરિક ઊર્જા અને એન્થાલ્પી બદલાતાં નથી.

વાયુ આદર્શ છે, માટે $\Delta U = 0$ અને $\Delta H = 0$.

હવે વાયુ દ્વારા થતું કાર્ય $W = P\Delta V$ કે જેમાં $P = 1$ બાર અને ΔV = વાયુના કદમાં થતો ફેરફાર.

અહીં 1 મોલ વાયુનું કદ-વિસ્તરણ પહેલાંનું અને વિસ્તરણ પછીનું શોધવું પડશે.

હવે $PV_1 = nRT$

$\therefore\ 10 \times V_1 = 1 \times 0.082 \times 300$

$\therefore\ V_1$ વિસ્તરણ પહેલાંનું કદ = 2.46 લિટર

વિસ્તરણ પછીનું વાયુનું કદ V_2 માટે

$PV_2 = nRT$

$\therefore\ 1.0 \times V_2 = 1 \times 0.082 \times 300$

$\therefore$ વિસ્તરણ પછીનું કદ V_2 = 24.60 લિટર

$\Delta V = (V_2 - V_1)$

$= 24.6 - 2.46 = 22.14$ લિટર

વાયુ દ્વારા થતું કાર્ય $W = P\Delta V$

$= 1 \times 22.14 = 22.14$ લિટર બાર

હવે 1 લિટર બાર = 101.32 જૂલ

$\therefore\ 101.32 \times 22.14 = 2243.23$ જૂલ

અહીં પ્રક્રમ દ્વારા કાર્ય થતું હોવાથી $W = -2243.23$ જૂલ

દાખલો 6 : 300 K તાપમાને નીચે આપેલી પ્રક્રિયામાં થતા આંતરિક ઊર્જાના ફેરફારની ગણતરી કરો. ($R = 8.314$ જૂલ)

પ્રક્રિયા $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$

$\Delta H = -110.53$ કિલો જૂલ

ઉકેલ : $\Delta n_g = n_p - n_r = 2 - 1 = 1$

$T = 300$ K, $R = 8.314$ જૂલ

$= 8.314 \times 10^{-3}$ કિલો જૂલ

હવે $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

$\therefore\ \Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$

$\therefore\ \Delta U = -110.53 - (1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300)$

$= -110.53 - 2.494$

$\Delta U = -113.024$ કિલો જૂલ

3.4.6 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની ઉપયોગિતા (Applications of First Law of Thermodynamics) :

ઉષ્મારસાયણવિજ્ઞાનનો પાયો ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમ પર આધારિત છે. આમ, પ્રથમ નિયમનો ઉપયોગ કરી બંધ એન્થાલ્પી, સંયોજનની સર્જન એન્થાલ્પી, દહન-એન્થાલ્પી, પ્રક્રિયાઓમાં થતા આંતરિક ઊર્જાના ફેરફાર (ΔU), એન્થાલ્પીના ફેરફાર (ΔH) વગેરે મેળવી શકીએ છીએ. પ્રથમ નિયમ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓના ઉષ્મા રસાયણ સાથે સંકળાયેલો છે, આથી પ્રથમ નિયમના આધારે જ ઉષ્મારસાયણનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે, કેટલાંક સંયોજનોની પ્રમાણિત સર્જન-એન્થાલ્પી અને પ્રમાણિત દહન-એન્થાલ્પીનાં મૂલ્યો કોષ્ટક 2.1 અને કોષ્ટક 2.2માં આપેલ છે.

કોષ્ટક 3.1 કટલાંક સંયોજનોની પ્રમાણિત સર્જન-એન્થાલ્પી 298 K તાપમાને

સંયોજન	$\Delta_f H^0$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$	સંયોજન	$\Delta_f H^0$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$
$H_2O_{(g)}$	−241.82	$CH_{4(g)}$	−74.81
$H_2O_{(l)}$	−285.83	$C_2H_{6(g)}$	−84.68
$HCl_{(g)}$	−92.31	$C_2H_{4(g)}$	52.26
$SO_{2(g)}$	−296.83	$CH_3OH_{(l)}$	−238.86
$SO_{3(g)}$	−395.72	$C_2H_5OH_{(l)}$	−277.69
$NO_{(g)}$	+90.25	$CH_3COOH_{(l)}$	− 484.5
$NO_{2(g)}$	+33.18	$C_6H_{6(l)}$	49.0
$CO_{(g)}$	−110.53	$Fe_2O_{3(s)}$	−1118.4
$CO_{2(g)}$	−393.51	$Al_2O_{3(s)}$	−1675.7

કોષ્ટક 3.2 કટલાંક સંયોજનોની પ્રમાણિત દહન-એન્થાલ્પી 298 K તાપમાને

સંયોજન	$\Delta_c H^0$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$	સંયોજન	$\Delta_c H^0$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$
$CH_{4(g)}$	−890	$C_4H_{10(g)}$	−2878
$C_2H_{6(g)}$	−1560	$CH_3OH_{(l)}$	−726
$C_2H_{4(g)}$	−1411	$C_2H_5OH_{(l)}$	−1368
$C_2H_{2(g)}$	−1300	$CH_3COOH_{(l)}$	−875
$C_2H_{6(g)}$	−1560	$C_6H_{6(l)}$	−3268
$C_3H_{8(g)}$	−2220		

3.4.7 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની મર્યાદાઓ (Limitations of First Law of Thermodynamics) :

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમને આધારે કોઈ પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તે જાણી શકાતું નથી. વધુમાં આપમેળે થતી પ્રક્રિયામાં લીધેલા પ્રક્રિયકોનું કેટલા પ્રમાણમાં નીપજમાં

રૂપાંતર થશે તે માહિતી પણ પ્રથમ નિયમને આધારે મળતી નથી. આ બાબતો નીચેના ભૌતિક ફેરફારોનાં ઉદાહરણોથી સ્પષ્ટ થશે :

(i) એક રકાબીમાં બરફનો ટુકડો ઓરડાના તાપમાને રાખવામાં આવે, તો વાતાવરણમાંથી ઉષ્મા મેળવી બરફ પીગળે છે અને બરફે મેળવેલી ઉષ્મા વાતાવરણે ગુમાવેલી ઉષ્મા બરાબર થાય છે. આ ક્રિયા આપમેળે થાય છે અને તે પ્રથમ નિયમને આધીન રહે છે. આથી વિરુદ્ધ પ્રક્રિયામાં જો રકાબીમાંનું પાણી ઉષ્મા ગુમાવી ફરીથી બરફમાં ફેરવાય, તો તેમાં પણ પ્રથમ નિયમ તો જળવાય છે, પરંતુ આ ક્રિયા આપમેળે થતી નથી.

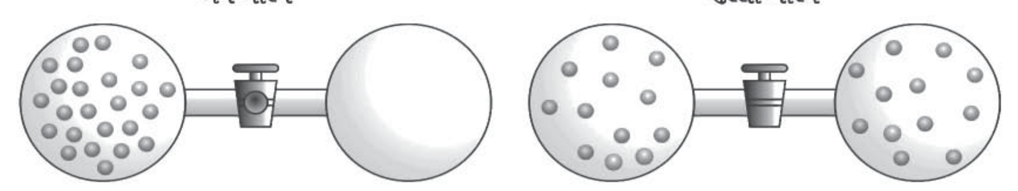
આ પ્રમાણે ઓરડાના તાપમાને કપમાં રાખેલી ગરમ ચા આપમેળે ઠંડી થાય છે, પરંતુ આપમેળે ઠંડી થયેલી ચા ગરમ થાય, તો પ્રથમ નિયમ જળવાય છે, પરંતુ અહીં આ ક્રિયા આપમેળે શક્ય નથી.

(ii) આકૃતિ 3.2માં બતાવ્યા પ્રમાણે વાયુભરેલા એક ગોળાને શૂન્યાવકાશ કરેલા બીજા ગોળા સાથે જોડી બે ગોળાને જોડતી નળીમાંનો વાલ્વ ખોલતાં એક ગોળામાંનો વાયુ બીજા ગોળામાં, જ્યાં સુધી બંને ગોળામાંના વાયુનું દબાણ સમાન ન થાય ત્યાં સુધી પ્રસરે છે. આ ક્રિયા આપમેળે થાય છે. આ પ્રણાલી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમને અનુસરે છે. હવે જો આ પ્રમાણે સમાન વાયુદબાણ ધરાવતા બે ગોળામાંથી એક ગોળાનો વાયુ બીજા ગોળામાં પ્રસરણ પામી ફરીથી મૂળ અવસ્થા પ્રાપ્ત કરે, તો એક ગોળામાં સંપૂર્ણ શૂન્યાવકાશ ઉત્પન્ન થતો કલ્પી શકાય. તેમાં પણ ઉષ્મા-ગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું પાલન તો થાય છે, પરંતુ આ ક્રિયા આપમેળે થતી નથી.

(iii) પાણી ભરેલા બીકરમાં શાહીનું એક ટીપું નાખતાં તે ટીપું આપમેળે સમગ્ર બીકરના પાણીમાં પ્રસરે છે. અને સમગ્ર પાણી રંગીન બને છે. શું આની વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા આપમેળે શક્ય છે ? શું પ્રથમ નિયમ જળવાય છે ?

હવે, રાસાયણિક ફેરફારના અનુભવ માટે નીચેનું ઉદાહરણ જોઈએ.

સમાન કદ અને સમાન સાંદ્રતા ધરાવતા હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ (HCl) અને સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડ (NaOH)નાં મંદ દ્રાવણોને મિશ્ર કરતાં, તટસ્થીકરણની પ્રક્રિયા આપમેળે થઈને સોડિયમ ક્લોરાઇડ અને પાણી બને છે. આ ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં 56 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ ઊર્જા ઉત્પન્ન થાય છે. આ પ્રક્રિયા આપમેળે થાય છે. પરંતુ સોડિયમ ક્લોરાઇડને પાણીમાં ઓગાળતાં અને 56 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ ઊર્જા આપતાં આપમેળે પ્રતિગામી પ્રક્રિયા થઈ સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડ અને હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ મળતા નથી. આમ, આ રાસાયણિક ફેરફારમાં પ્રથમ નિયમ જળવાય છે, પરંતુ પ્રતિગામી પ્રક્રિયા આપમેળે થતી નથી.



આકૃતિ 3.2

આમ, કોઈ પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તેની આગાહી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમને આધારે થઈ શકતી નથી. આ અંગેની માહિતી મેળવવા ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમનો ઉપયોગ કરી શકાય છે.

3.5 ઉષ્માક્ષમતા (Heat Capacity)

એન્થાલ્પી ફક્ત નિયત દબાણે પ્રણાલીમાં થતા ઉષ્માના ફેરફારો માપવા માટેનું વિધેય છે. આ વિધેય નિયત કદે થતા ઉષ્માના ફેરફારો માપવા માટે ઉપયોગી નથી. આથી નિયત દબાણે અથવા નિયત કદે થતાં ઉષ્માના ફેરફારો અને તાપમાન વચ્ચેનો સંબંધ દર્શાવવા નવા વિધેયની જરૂર પડી. આ નવા વિધેયને ઉષ્માક્ષમતા કહે છે. તે અવસ્થા-વિધેય નથી.

કોઈ પણ પદાર્થનું તાપમાન 1^0 સે વધારવા માટેની જરૂરી ઉષ્માના જથ્થાને તે પદાર્થની ઉષ્માક્ષમતા (C) કહે છે.

જો અચળ કદે પદાર્થનું તાપમાન 1^0 સે વધારવામાં આવે, તો ઉષ્માક્ષમતાને C_v વડે દર્શાવવામાં આવે છે. તેમજ જો અચળ દબાણે પદાર્થનું તાપમાન 1^0 સે વધારવામાં આવે તો ઉષ્માક્ષમતાને C_p વડે દર્શાવવામાં આવે છે. પ્રવાહી અને ઘન પદાર્થોની ઉષ્માક્ષમતા C_p અને C_vમાં ખાસ તફાવત રહેતો નથી, પરંતુ વાયુમય પદાર્થોમાં આ તફાવત સારા એવા પ્રમાણમાં જોવા મળે છે.

જ્યારે વાયુમય પદાર્થના નમૂનાનું પ્રારંભિક તાપમાન T_1 થી અંતિમ તાપમાન T_2 કરવામાં આવે, ત્યારે ઉષ્મા (q),

ઉષ્માક્ષમતા (C) અને તાપમાનના તફાવત $(T_2 - T_1)$ વચ્ચેના સંબંધને નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવાય છે,

$$q = C \times (T_2 - T_1)$$

$$(T_2 - T_1) = \Delta T$$

$$\therefore\ C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$\therefore\ \text{ઉષ્માક્ષમતા} = \frac{\text{શોષાતી ઉષ્મા}}{\text{તાપમાનનો તફાવત}}$$

ઉષ્માક્ષમતાનો એકમ જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ છે.

ઉષ્માક્ષમતા પદાર્થના જથ્થાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. તેથી તે માત્રાત્મક ગુણધર્મ છે, આથી રસાયણવિજ્ઞાનમાં કેટલીક વખત વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા અને મોલર ઉષ્માક્ષમતાનો ઉપયોગ થાય છે.

વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા : 1 ગ્રામ પદાર્થનું તાપમાન 1^0 સે વધારવા માટેના જરૂરી ઉષ્માના જથ્થાને વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા કહે છે.

∴ વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા

$$= \frac{\text{શોષાતી ઉષ્મા}}{\text{તાપમાનનો તફાવત} \times \text{પદાર્થનું ગ્રામમાં વજન}}$$

વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતાનો એકમ જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ ગ્રામ$^{-1}$ છે.

મોલર ઉષ્માક્ષમતા : 1 મોલ પદાર્થનું તાપમાન 1^0 સે સુધી વધારવા માટેના જરૂરી ઉષ્માના જથ્થાને મોલર ઉષ્માક્ષમતા કહે છે.

∴ મોલર ઉષ્માક્ષમતા

$$= \frac{\text{શોષાતી ઉષ્મા}}{\text{તાપમાનનો તફાવત} \times \text{મોલ}}$$

મોલર ઉષ્માક્ષમતાનો એકમ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$ છે.

3.5.1 C_p અને C_v વચ્ચેનો સંબંધ (Relation between C_p and C_v) : અચળ દબાણે થતા તાપમાનના ફેરફાર માટે ઉષ્માક્ષમતા,

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T},\ \text{તેથી}\ q_p = C_p \times \Delta T = \Delta H$$

અચળ કદે થતા તાપમાનના ફેરફાર માટે ઉષ્માક્ષમતા

$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T}\ \ \text{તેથી}\ q_v = C_v \times \Delta T = \Delta U$$

અગાઉ શીખ્યા તે પ્રમાણે 1 મોલ આદર્શવાયુ માટે

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

PV = nRT તેથી n = 1 મોલ માટે PV = RT લેતાં

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(RT)$$

$$\Delta H = \Delta U + R\Delta T$$

ΔH અને ΔUનાં મૂલ્યો મૂકતાં

$$C_p\Delta T = C_v\Delta T + R\Delta T$$

$$\therefore\ C_p = \frac{(C_v + R)\Delta T}{\Delta T}$$

$$\therefore\ C_p = C_v + R$$

$$\therefore\ C_p - C_v = R$$

એજ પ્રમાણે C_p અને C_v નો ગુણોત્તર C_p/C_v અચળ થશે. તેને γ (ગેમા) વડે દર્શાવાય છે.

$$\therefore\ C_p/C_v = \gamma\ (\text{ગેમા})$$

જ્યાં γ અચળાંક છે. માટે આદર્શ વાયુમાં γ નું મૂલ્ય 1.4 હોય છે.

3.5.2 પ્રક્રિયા-એન્થાલ્પી (Enthapy of reaction) : જ્યારે રાસાયણિક પ્રક્રિયા અચળ દબાણે અને અચળ તાપમાને થાય ત્યારે તેમાં થતા ઉષ્માના ફેરફારને એન્થાલ્પી-ફેરફાર ΔH અથવા પ્રક્રિયા ઉષ્મા કહે છે.

પ્રક્રિયાની લાક્ષણિકતા સમજવા વૈજ્ઞાનિક વ્યવહારમાં ઉષ્માને પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફાર (ΔH^0) તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે. આ માટે તત્ત્વ અને સંયોજનની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ગણવી જરૂરી હોય છે. વૈજ્ઞાનિક વ્યવહારમાં 1 વાતાવરણ (બાર) દબાણ અને 298 K તાપમાને તત્ત્વ અથવા સંયોજનનું ઘન, પ્રવાહી અથવા વાયુ સ્વરૂપ પૈકી જે સ્વરૂપ સ્થાયી હોય તેને પ્રમાણિત સ્વરૂપ કહે છે.

સોડિયમ, કૉપર, સિલ્વર વગેરે ઘન તત્ત્વોને પ્રમાણિત સ્વરૂપમાં સ્વીકારેલ છે. H, N, O અને Cl જેવાં વાયુમય તત્ત્વોનું પ્રમાણિત સ્થિતિમાં તેમના દ્વિપરમાણ્વિક અણુ અનુક્રમે H_2, N_2, O_2 અને Cl_2 તરીકે સ્વીકારવામાં આવ્યા છે. જે તત્ત્વો અપરરૂપે મળતાં હોય તેમાંના સૌથી સ્થાયી અપરરૂપને પ્રમાણિત ગણવામાં આવે છે. જેમકે કાર્બન માટે ગ્રેફાઇટ અપરરૂપને અને સલ્ફર માટે રૂહોમ્બિક અપરરૂપને પ્રમાણિત ગણવામાં આવે છે. તત્ત્વ અથવા સંયોજનની પ્રમાણિત સ્થિતિમાંની એન્થાલ્પીને પ્રમાણિત એન્થાલ્પી H^0 તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે.

કોઈ પણ તત્ત્વની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી (H^0)નું મૂલ્ય શૂન્ય ગણવામાં આવે છે. પ્રક્રિયકોના પ્રમાણિત સ્વરૂપથી શરૂઆત કરીને જે રાસાયણિક પ્રક્રિયાના અંતે મળતી નીપજોને પ્રમાણિત સ્થિતિમાં લાવવાથી, પ્રક્રિયા દરમિયાન થયેલા એન્થાલ્પીના કુલ ફેરફારના મૂલ્યને તે પ્રક્રિયાની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફાર (ΔH^0) કહે છે. આ પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફારને 'પ્રક્રિયા ઉષ્મા' કહે છે અને તેનું મૂલ્ય કિલો જૂલમાં દર્શાવાય છે.

દાખલો 7 : નીચેની પ્રક્રિયામાં $Al_2O_{3(s)}$ અને $Fe_3O_{4(s)}$ ની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી અનુક્રમે −1669.4 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ અને −1117 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે, તો આ પ્રક્રિયાની પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી શોધો.

પ્રક્રિયા : $8Al_{(s)} + 3Fe_3O_{4(s)} \rightarrow 4Al_2O_{3(s)} + 9Fe_{(s)}$

ઉકેલ : ΔH^0 = (નીપજોની કુલ એન્થાલ્પી) − (પ્રક્રિયકોની કુલ એન્થાલ્પી)

$$\therefore \Delta H^0 = (4 \times \Delta H^0_{Al_2O_3} + 9 \times \Delta H^0_{Fe}) - (8 \times \Delta H^0_{Al} + 3 \times \Delta H^0_{Fe_3O_4})$$

$$\therefore \Delta H^0 = [4 \times (-1669.4) + 9 \times (0)] - [8 \times (0) + 3 \times (-1117)]$$

(મૂળ તત્ત્વો Al અને Fe ની એન્થાલ્પી શૂન્ય લેવામાં આવે છે.)

$$\therefore \Delta H^0 = -6677.6 - (-3351)$$
$$= -6677.6 + 3351$$
$$= -3326.6 \text{ કિલો જૂલ}$$

$\therefore$ પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી = − 3326.6 કિલો જૂલ

તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી : પ્રાયોગિક પરિણામો દર્શાવે છે કે HCl, H_2SO_4 અથવા HNO_3 જેવા પ્રબળ ઍસિડના જલીય મંદદ્રાવણનું NaOH અથવા KOH જેવા પ્રબળ બેઇઝના જલીય મંદદ્રાવણ વડે થતી તટસ્થીકરણ પ્રક્રિયામાં જો ક્ષાર અને એક મોલ પાણી બને, તો 56 કિલો જૂલ ઉષ્મા ઉત્પન્ન થાય છે, તેને તટસ્થીકરણ ઉષ્મા કહે છે. ટૂંકમાં, કોઇ પણ પ્રબળ બેઇઝના એક તુલ્યભારનું તેના મંદદ્રાવણમાં કોઈ પણ પ્રબળ ઍસિડના એક તુલ્યભાર વડે તેના મંદદ્રાવણમાં પ્રમાણિત સ્થિતિમાં તટસ્થીકરણ પ્રક્રિયાથી ઉદ્‌ભવતી ઉષ્માને તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી કહે છે. પ્રમાણિત તટસ્થીકરણ ઉષ્મા 56 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ જેટલી અચળ હોય છે.

તટસ્થીકરણના પ્રયોગમાં મંદદ્રાવણોનો ઉપયોગ કરવાથી ઍસિડ તેમજ બેઇઝનું સંપૂર્ણ વિયોજન થાય છે અને ઍસિડ અને બેઇઝ વચ્ચે થતી તટસ્થીકરણ પ્રક્રિયામાં એકંદરે ઍસિડ દ્રાવણમાંના $H^+_{(aq)}$ આયનની પ્રક્રિયા બેઇઝ દ્રાવણમાંના $OH^-_{(aq)}$ આયન સાથે થવાથી $H_2O_{(l)}$ બને છે. આથી આ બે આયનો વચ્ચેની પ્રક્રિયામાં થતા એન્થાલ્પી ફેરફારને પ્રમાણિત તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી કહે છે. આમ, કોઇપણ પ્રબળ ઍસિડના, પ્રબળ બેઇઝના તટસ્થીકરણમાંની એકંદર પ્રક્રિયા સરખી હોવાથી તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય અચળ રહે છે.

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$$
$$\Delta H = -56 \text{ કિલો જૂલ મોલ}^{-1}$$

સર્જન એન્થાલ્પી ($\Delta_f H^0$) : જ્યારે પ્રમાણિત સ્થિતિમાં એક મોલ સંયોજન તેમાં રહેલા તત્ત્વોની પ્રમાણિત સ્થિતિમાંથી બને છે ત્યારે થતા એન્થાલ્પી ફેરફારને તે સંયોજનની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી $\Delta_f H^0$ કહે છે. સામાન્ય રીતે સ્થાયી સંયોજનોની સર્જન એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય ઋણ (−) હોય છે, પરંતુ કેટલાક સ્થાયી સંયોજનોની સર્જન એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય ધન (+) પણ હોય છે.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
$$\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ કિલો જૂલ મોલ}^{-1}$$

કાર્બનના દહનથી કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ બનવાની પ્રક્રિયામાં પ્રમાણિત એન્થાલ્પી ફેરફાર $\Delta_f H^0 = -393.5$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે.

$$\Delta_f H^0 = H_p^{\ 0} - H_r^{\ 0}$$

$\Delta_f H^0$ = (નીપજોની કુલ પ્રમાણિત એન્થાલ્પી) − (પ્રક્રિયકોની કુલ પ્રમાણિત એન્થાલ્પી)

= ($CO_{2(g)}$ની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી) − ($C_{(s)}$ અને $O_{2(g)}$ની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી)

અહીં $C_{(s)}$ અને $O_{2(g)}$ તત્ત્વો પ્રમાણિત સ્થિતિમાં હોવાથી તેમની એન્થાલ્પી શૂન્ય ગણાય છે.

$\therefore \Delta_f H^0$ = ($CO_{2(g)}$ની પ્રમાણિત એન્થાલ્પી)

= $\Delta_f H^0_{CO_2}$ = સર્જન એન્થાલ્પી

$\therefore$ સર્જન એન્થાલ્પી $\Delta_f H^0_{CO_2} = -393.5$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

આ પ્રક્રિયામાં ΔH^0નું મૂલ્ય (−) હોવાથી પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક છે. આથી નીપજોની કુલ એન્થાલ્પી તેના પ્રક્રિયકોની કુલ એન્થાલ્પી કરતાં ઓછી છે.

દાખલો 8 : $C_6H_{6(s)} + 7.5O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$ $\Delta H^0 = -3267.7$ કિ જૂલ આ પ્રક્રિયામાં $CO_{2(g)}$ અને $H_2O_{(g)}$ની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી ફેરફાર અનુક્રમે − 393.5 અને − 285.85 કિ જૂલ મોલ$^{-1}$ છે, તો પ્રવાહી બેન્ઝિનની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી ગણો.

ઉકેલ : ΔH^0 = (Σ નીપજોની સર્જન એન્થાલ્પી) − (Σ પ્રક્રિયકોની સર્જન એન્થાલ્પી)

$$\therefore \Delta H^0 = (6\Delta_f H^0_{CO_2} + 3\Delta_f H^0_{H_2O}) - (\Delta_f H^0_{C_6H_6} + 7.5\Delta_f H^0_{O_2})$$

$$-3267.7 = [6(-393.5) + 3(-285.85)] - [(\Delta_f H^0_{C_6H_6} + 7.5\Delta_f H^0_{O_2})]$$

$\because$ મૂળતત્ત્વ O_2 ની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી શૂન્ય છે.

$$\therefore -3267.7 = [-2361 - 857.55] - \Delta_f H^0_{C_6H_6}$$

$\therefore\ -3267.7 = -3218.55 - \Delta_f H^0_{C_6H_6}$

$\therefore\ \Delta_f H^0_{C_6H_6} = 49.15$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

બેન્ઝિનની પ્રમાણિત સર્જન એન્થાલ્પી = 49.15 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

દહન એન્થાલ્પી : અચળ દબાણે એક મોલ કાર્બનિક પદાર્થનું ઑક્સિજનની હાજરીમાં સંપૂર્ણ દહન કરતાં મુક્ત થતી એન્થાલ્પીને દહન એન્થાલ્પી કહે છે.

મુખ્યત્વે કાર્બનિક પદાર્થના દહનથી કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ અને પાણી નીપજો તરીકે મળે છે. આથી જો તેની એન્થાલ્પી અને પ્રક્રિયાની દહન એન્થાલ્પી જાણતા હોઈએ, તો કાર્બનિક પદાર્થની એન્થાલ્પી ગણી શકાય છે. ખરેખર, તો દહન એન્થાલ્પી એ એક પ્રકારની પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી છે.

આમ, દહન એન્થાલ્પીને આધારે કેટલાંક તત્ત્વોનાં જુદાં-જુદાં અપરરૂપો વચ્ચે રહેલી ઊર્જાનો તફાવત ગણી શકાય છે. કાર્બનનાં અપરરૂપો ગ્રેફાઇટ અને હીરા વચ્ચેના ઊર્જા-તફાવતનું મૂલ્ય તેની દહન એન્થાલ્પી પરથી નક્કી થાય છે.

(i) C (ગ્રેફાઇટ)$_{(S)}$ + $O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

$\Delta_f H = -393.5$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(ii) C (હીરો)$_{(S)}$ + $O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

$\Delta_f H = -395.4$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

પ્રક્રિયા (i)માંથી પ્રક્રિયા (ii) બાદ કરતાં

(C (ગ્રેફાઇટ)$_{(S)}$) − (C (હીરો)$_{(S)}$)

$\Delta H = 1.9$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

આથી કહી શકાય કે ગ્રેફાઇટનું હીરામાં રૂપાંતર થવું એ ઉષ્માશોષક ઘટના છે. આ રૂપાંતર દરમિયાન 1.9 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ ઉષ્મા શોષાય છે.

પ્રવૃત્તિ : વિચારો 1.9 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ ઉષ્મા આપીને ગ્રેફાઇટમાંથી હીરો બનાવી શકાય ? શા માટે ?

દાખલો 9 : $C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ આ પ્રક્રિયામાં ઇથેનોલ$_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ અને $H_2O_{(l)}$ ની સર્જન એન્થાલ્પી અનુક્રમે −185.35, −393.5 અને −285.85 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે, તો ઇથેનોલની દહન એન્થાલ્પી શોધો.

ઉકેલ : $\Delta_f H^0$ = (નીપજોની સર્જન એન્થાલ્પી) − (પ્રક્રિયકોની સર્જન એન્થાલ્પી)

$\therefore\ \Delta_f H^0 = (2\Delta H^0_{CO_2} + 3\Delta H^0_{H_2O}) - (\Delta H^0_{C_2H_5OH} + 3\Delta H^0_{O_2})$

$= [2(-393.5) + 3(-285.85)] - [(-185.35) + 3(0)]$

$= [-787 + (-857.55)] + 185.35$

$= -1644.55 + 185.35$

$\therefore\ \Delta_f H^0 = -1459.20$ કિલો જૂલ

ઇથેનોલની દહન એન્થાલ્પી = − 1459.20 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

3.5.8 હેસનો અચળ ઉષ્માસંકલનનો નિયમ (Hess' Law of Constant Heat Summation) : 1840માં રશિયન વૈજ્ઞાનિક હેસે (Hess) રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓમાં થતા ઉષ્મા (એન્થાલ્પી)ના ફેરફારનો અભ્યાસ કરી નીચે પ્રમાણેનો નિયમ તારવ્યો.

"રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં થતો કુલ એન્થાલ્પી-ફેરફાર પ્રક્રિયાના જુદાં-જુદાં તબક્કાઓની એન્થાલ્પી-ફેરફારના બૈજિક સરવાળા બરાબર થાય છે."

આમ, પ્રક્રિયા એક અથવા એક કરતાં વધુ તબક્કામાં થતી હોય તોપણ કુલ પ્રક્રિયામાં એન્થાલ્પી ફેરફાર અચળ રહે છે. આ નિયમને હેસનો અચળ એન્થાલ્પી સંકલનનો નિયમ કહે છે. આ નિયમ ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમને આધારે સમજાવી શકાય છે.

અચળ દબાણે અને અચળ તાપમાને રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં થતો ઉષ્માનો ફેરફાર (q_p) એન્થાલ્પી ફેરફાર (ΔH)ને સમાન હોય છે. અચળ દબાણે અને અચળ તાપમાને પ્રક્રિયકો અને નીપજોની એન્થાલ્પી નિયત હોય છે, આથી રાસાયણિક પ્રક્રિયા એક અથવા વધારે તબક્કાઓમાં થતી હોવા છતાં પણ કુલ એન્થાલ્પીના ફેરફારનું મૂલ્ય અચળ રહે છે.

આ ઉપરથી ફલિત થાય છે કે રાસાયણિક પ્રક્રિયા જુદાં જુદાં તબક્કાઓમાં થતી હોય તો પણ પ્રક્રિયાનો કુલ એન્થાલ્પી ફેરફાર પ્રક્રિયાના દરેક તબક્કાના એન્થાલ્પીના ફેરફારના બૈજિક સરવાળા બરાબર થાય છે.

હેસના નિયમની અગત્યની ફલશ્રુતિ એ છે કે ઉષ્મા રાસાયણિક સમીકરણોનો સરવાળો અથવા બાદબાકી તેને અનુરૂપ એન્થાલ્પીના ફેરફારોના સરવાળા બાદબાકીથી કરી શકાય છે. પરિણામે પ્રાયોગિક રીતે માપી શકાય નહિ તેવા એન્થાલ્પીના ફેરફારોની ગણતરી હેસના નિયમના આધારે થઈ શકે છે. વિવિધ રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમિયાન મુક્ત

થતી અથવા શોષાતી એન્થાલ્પી જેવી કે સર્જન એન્થાલ્પી, દહન એન્થાલ્પી, તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી વગેરેની ગણતરી હેસના નિયમના આધારે થઇ શકે છે. નીચેના ઉદાહરણથી હેસના નિયમની ઉપયોગિતા સમજી શકાય છે.

ઉદાહરણ a : કાર્બન અને ઑક્સિજન વચ્ચેની રાસાયણિક પ્રક્રિયાથી કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ બને છે. આ પ્રક્રિયા નીચે દર્શાવ્યા મુજબ બે તબક્કામાં થઈ શકે છે,

(a) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H = -393.5$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(b) (i) $C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$

$\Delta H(i) = -110.54$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(ii) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

$\Delta H(ii) = -282.96$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

$\Delta H(i) + \Delta H(ii) = \Delta H = -393.5$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

પ્રક્રિયા (a)માં કાર્બનનું સીધું જ દહન થઈને કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ સીધો જ મળે છે. આ પ્રક્રિયા એક તબક્કામાં થાય છે, જ્યારે પ્રક્રિયા (b) બે તબક્કાની છે. પહેલો તબક્કો (i) અને બીજો તબક્કો (ii) આ બેનો સરવાળો કરતાં મળતા ΔHનું મૂલ્ય પ્રક્રિયા (a)માં મળતા ΔHના મૂલ્યને સમાન છે.

ઉદાહરણ b : એમોનિયમ ક્લોરાઇડનું જલીય દ્રાવણ વાયુરૂપ એમોનિયામાંથી બે અલગ-અલગ રીતે મેળવી શકાય છે. બંને રીતોમાં થતી જુદી-જુદી પ્રક્રિયાઓમાં થતો એન્થાલ્પીનો ફેરફાર નીચે મુજબ છે. તેમજ બંને રીતોમાં એન્થાલ્પીના ફેરફારનાં મૂલ્યોના સરવાળા સમાન છે.

પ્રથમ રીત :

(a) $NH_{3(g)} \xrightarrow{\text{પાણી}} NH_{3(aq)}$

$\Delta H(i) = -35.15$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(b) $HCl_{(g)} \xrightarrow{\text{પાણી}} HCl_{(aq)}$

$\Delta H(ii) = -72.38$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(C) $NH_{3(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)}$

$\Delta H(iii) = -51.46$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} NH_4Cl_{(aq)}$

$\Delta H = \Delta H(i) + \Delta H(ii) + \Delta H(iii)$

$= -158.99$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

દ્વિતીય રીત :

(a) $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$

$\Delta H(i) = -175.30$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(b) $NH_4Cl_{(s)} \xrightarrow{\text{પાણી}} NH_4Cl_{(aq)}$

$\Delta H(ii) = +16.31$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \xrightarrow{\text{પાણી}} NH_4Cl_{(aq)}$

$\Delta H = \Delta H(i) + \Delta H(ii)$

$= -158.99$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

3.6 આપમેળે થતી (સ્વયંભૂ) પ્રક્રિયાઓની મહત્ત્વની લાક્ષણિકતાઓ (Important Characteristics of Spontaneous Processes)

એક રકાબીમાં લીધેલી ગરમ ચા કે પાત્રમાં લીધેલું ગરમ પાણી આપમેળે ઠંડું થાય છે, પરંતુ ક્યાં સુધી ? સામાન્ય અનુભવ પરથી જણાય છે કે તેનું તાપમાન પર્યાવરણના તાપમાન જેટલું થાય, ત્યાર પછી ગરમ ચા કે ગરમ પાણીનું તાપમાન ઘટતું અટકે છે. આ રીતે પાણી અને પર્યાવરણ વચ્ચે ઉષ્મીય સંતુલન સ્થપાય નહિ, ત્યાં સુધી ગરમ પાણી ઉષ્મા ગુમાવતા રહે છે. આ પ્રમાણે વાયુ ભરેલા ગોળામાંથી શૂન્યાવકાશ કરેલા ગોળા તરફ વાયુનું પ્રસરણ બંને ગોળામાંના દબાણ સમાન ન થાય ત્યાં સુધી થાય છે. આ પણ એક પ્રકારની દબાણની સંતુલન સ્થિતિ છે.

બધી જ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ પણ આ પ્રમાણે સંતુલન-સ્થિતિ સ્થપાય નહિ ત્યાં સુધી આપમેળે થતી રહે છે. અને સંતુલન-સ્થિતિ સ્થપાતાં પ્રક્રિયકો અને નીપજોની સાંદ્રતા અચળ રહે છે. આ વિધાનને અન્ય રીતે સમજીએ, તો આપમેળે થતી પ્રક્રિયાઓ પ્રક્રિયકો અને નીપજો વચ્ચે સંતુલન સ્થપાવાની દિશામાં થતી હોય છે. સંતુલન સ્થપાતાં જે તે પ્રક્રિયા સંતુલિત થાય છે. આમ, પ્રક્રિયા પ્રક્રિયકથી નીપજ તરફ અથવા નીપજથી પ્રક્રિયક તરફ થતાં સંતુલન સ્થિતિ પ્રાપ્ત કરે છે.

3.7 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ (Second Law of Thermodynamics)

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ રાસાયણિક પ્રક્રિયા પુરોગામી કે પ્રતિગામીમાંની કઈ દિશામાં આપમેળે થશે તે સમજાવે છે. આ નિયમ નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

(i) આપમેળે થતા બધા પ્રક્રમોમાં વિશ્વની એન્ટ્રોપી વધે છે.

(ii) આપમેળે થતા બધા પ્રક્રમોમાં પ્રણાલીની મુક્ત- ઊર્જા ઘટે છે.

આપમેળે થતી પ્રક્રિયાઓનાં ઉદાહરણ નીચે પ્રમાણે છે :

(i) જુદાં-જુદાં તાપમાન ધરાવતાં બે પદાર્થોને એકબીજાના સંપર્કમાં રાખવામાં આવે, તો હંમેશાં ઉષ્મા ઊંચા તાપમાનથી નીચા તાપમાન તરફ આપમેળે વહે છે.

(ii) પાણી હંમેશાં ઊંચી સપાટીથી નીચેની સપાટી તરફ આપમેળે વહે છે.

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમને સમજવા માટે એન્ટ્રોપી-વિધેય અને મુક્ત-ઊર્જા વિધેય સમજવાની જરૂર છે. આ બંને અવસ્થા-વિધેયો છે.

3.7.1 એન્ટ્રોપી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ (Entropy and Second Law of Thermodynamics) : આપણે પ્રથમ 'એન્ટ્રોપી' પર્યાયને ભૌતિક સ્વરૂપ દ્વારા સમજીશું અને ત્યાર પછી ગાણિતીય સ્વરૂપ દ્વારા. એન્ટ્રોપી એટલે શું ? આ પ્રશ્નનો ઉત્તર મેળવતા પહેલાં બીજો પણ એક પ્રશ્ન છે. તાપમાન એટલે શું ? આપણે જાણીએ છીએ કે પદાર્થનું તાપમાન તેમાં રહેલી ઉષ્માનો જથ્થો દર્શાવતું નથી, પરંતુ તે પદાર્થમાંની ઉષ્મીય ઊર્જા (Thermal energy)નો સ્તર દર્શાવે છે, જે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના શૂન્ય નિયમ સાથે સંકળાયેલ છે.

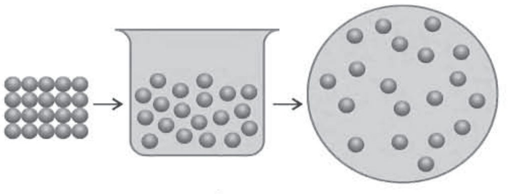
એન્ટ્રોપી એ પદાર્થની અવ્યવસ્થાનો માપદંડ છે. વળી, પાછો પ્રશ્ન થશે કે અવ્યવસ્થા એટલે શું ? આ પ્રશ્નનો ઉત્તર મેળવતાં પહેલાં એક ઉદાહરણ સમજવું જરૂરી છે.

ધારો કે 1 સેન્ટિમીટર × 1 સેન્ટિમીટર માપના ચાર ચોરસ એક કાગળ ઉપર દોરેલા છે અને તેની ઉપર એક મધમાખી ફરે છે. આ મધમાખીનું સ્થાન દર્શાવવા વધુમાં વધુ ચાર આંક 1, 2, 3, 4 ની જરૂર પડે છે. હવે જો આ મધમાખી એજ માપના નવ ચોરસ ધરાવતા બીજા કાગળ ઉપર જઈને બેસે તો તેનું સ્થાન દર્શાવવા વધુમાં વધુ નવ આંક 1 થી 9 ની જરૂર પડે છે. આમ, મધમાખીનું સ્થાન દર્શાવવા વધુ નિર્દેશકો (Co-ordinater)ની જરૂર પડે છે.

1	2
3	4

1	2	3
4	5	6
7	8	9

આ ઘટનાની રજૂઆત વૈજ્ઞાનિક ભાષામાં કરીએ તો કહી શકાય કે મધમાખી એક કાગળ ઉપરથી ઊડીને બીજા કાગળ ઉપર જઈને બેસે તો મધમાખીના સ્થાનની એન્ટ્રોપી વધે છે. કોઈ પણ પ્રણાલીમાં એન્ટ્રોપીનું માપન એટલે અવ્યવસ્થાનું માપ.



આકૃતિ 3.3

આકૃતિ 3.3માં બતાવ્યા પ્રમાણે સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થમાં અણુઓની વ્યવસ્થિત ગોઠવણી થયેલી હોવાથી સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થની એન્ટ્રોપી સૌથી ઓછી હોય છે જ્યારે વાયુ અવસ્થામાં એન્ટ્રોપી સૌથી વધારે હોય છે, કારણ કે વાયુમાં અણુઓની અવ્યવસ્થા સૌથી વધુ હોય છે. પ્રવાહી અવસ્થા આ બંને અવસ્થાની વચ્ચેની હોય છે. આમ, વાયુ અવસ્થામાં અણુઓની અવ્યવસ્થા વધુ અને એન્ટ્રોપી વધુ, પ્રવાહીમાં ઘન કરતાં અણુઓની અવ્યવસ્થા વધુ અને એન્ટ્રોપી વધુ, પરંતુ ઘનના સ્ફટિકમાં અણુઓની વધુ વ્યવસ્થા અને ઓછી એન્ટ્રોપી હોય છે.

આ પ્રમાણે એક ગોળામાં ભરેલો વાયુ તેની સાથે જોડાયેલા શૂન્યાવકાશ ધરાવતા બીજા ગોળામાં પ્રસરે ત્યારે વાયુનું કદ વધે છે. એટલે કે વાયુના અણુઓને ઘૂમવા માટે વધુ અવકાશ પ્રાપ્ત થાય છે. આથી એમ કહી શકાય કે વાયુનું પ્રસરણ બે ગોળામાં થતાં અવ્યવસ્થા વધે છે અને વાયુની એન્ટ્રોપી વધે છે. એન્ટ્રોપીનું આ પ્રમાણે વર્ણવેલું શાબ્દિક સ્વરૂપ પ્રક્રમોની સ્વયંભૂયિતા સમજવા માટે ઉપયોગી થતું નથી. આ માટે એન્ટ્રોપીનું ગાણિતીય સ્વરૂપ સમજવું જરૂરી છે.

એન્ટ્રોપી સંજ્ઞા "S" વડે રજૂ કરવામાં આવે છે. એન્ટ્રોપી પદાર્થનું અવસ્થા વિધેય છે. વધુમાં તે પદાર્થનો માત્રાત્મક ગુણધર્મ પણ છે. એટલે કે પદાર્થના દળ પર આધાર રાખે છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો નિયત તાપમાને અને દબાણે દરેક પદાર્થના 1 મોલની એન્ટ્રોપી ફક્ત એક જ નિશ્ચિત મૂલ્ય ધરાવે છે.

ઉપર જોયું તે પ્રમાણે જો પ્રણાલીની અવસ્થા બદલાય તો તેની એન્ટ્રોપી પણ બદલાય છે. એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર ΔS ($S_{\text{અંતિમ અવસ્થા}} - S_{\text{પ્રારંભિક અવસ્થા}}$) દ્વારા દર્શાવાય છે અને તેની રજૂઆત નીચેના ગાણિતીય સમીકરણથી કરવામાં આવે છે.

$$S_{\text{અંતિમઅવસ્થા}} - S_{\text{પ્રારંભિક અવસ્થા}} = \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

જ્યાં, પ્રણાલીએ પ્રતિવર્તીપણે T તાપમાને મેળવેલી કે ગુમાવેલી ઉષ્મા q_{rev} છે. જો q_{rev} જૂલ એકમમાં અને T તાપમાન કેલ્વિન એકમમાં દર્શાવવામાં આવે, તો એન્ટ્રોપીના ફેરફારનો એકમ જૂલ પ્રતિ કેલ્વિન થાય છે.

તેને એન્ટ્રોપી એકમ (e.u) તરીકે પણ દર્શાવી શકાય છે. જો એક મોલ પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય લેવામાં આવે તો એન્ટ્રોપીનો એકમ જૂલ પ્રતિ કૅલ્વિન પ્રતિ મોલ થશે. પદાર્થોની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યોની ગણતરી થઈ શકે છે. કેટલાંક તત્ત્વો અને સંયોજનોના નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો કોષ્ટક 3.4માં આપવામાં આવ્યાં છે.

કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તે નક્કી કરવા માટે પ્રક્રિયા થશે જ એમ માનીને પ્રણાલી (System) અને પર્યાવરણની (Surrounding) એન્ટ્રોપીમાં થતા ફેરફાર ($\Delta S_{પ્રણાલી}$ અને $\Delta S_{પર્યાવરણ}$)ની ગણતરી કરવામાં આવે છે.

જો આ બે મૂલ્યોનો સરવાળો ધન (+) મળે, તો તે દર્શાવે છે કે પુરોગામી પ્રક્રિયા આપમેળે થશે અને જો આ બે મૂલ્યોનો સરવાળો ઋણ (–) મળે, તો પુરોગામી પ્રક્રિયા આપમેળે થશે નહિ, પરંતુ તેની પ્રતિગામી પ્રક્રિયા આપમેળે થશે. જો આ બે મૂલ્યોનો સરવાળો શૂન્ય મળે, તો પ્રક્રિયા સંતુલન સ્થિતિમાં રહેશે.

$\Delta S_{પ્રણાલી} + \Delta S_{પર્યાવરણ} > 0$ પ્રક્રિયા આપમેળે થશે (સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા)

$\Delta S_{પ્રણાલી} + \Delta S_{પર્યાવરણ} < 0$ પ્રક્રિયા આપમેળે થશે નહિ (બિનસ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયા)

$\Delta S_{પ્રણાલી} + \Delta S_{પર્યાવરણ} = 0$ પ્રક્રિયા સંતુલન સ્થિતિમાં રહેશે. (સંતુલન પ્રક્રિયા)

નિયત તાપમાને ઘનનું પ્રવાહીમાં રૂપાંતર (ગલન) અથવા પ્રવાહીનું વાયુમાં રૂપાંતર (બાષ્પાયન) થાય ત્યારે પ્રણાલીની એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર અનુક્રમે આણ્વિય ગલન એન્ટ્રોપી અને આણ્વિય બાષ્પાયન એન્ટ્રોપી કહેવાય છે. જે તે પદાર્થની આણ્વિય ગલન એન્થાલ્પી અથવા આણ્વિય બાષ્પાયન એન્થાલ્પીનાં મૂલ્યોના ઉપયોગથી શોધી શકાય છે.

આપણે જાણીએ છીએ કે $\Delta H = q_{rev}$ અને $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ છે

એટલેકે $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

$$\Delta S_{ગલન} = \frac{\Delta H_{ગલન}}{T} \text{ અને } \Delta S_{બાષ્પાયન} = \frac{\Delta H_{બાષ્પાયન}}{T}$$

આ પ્રમાણે ઊર્ધ્વપાતન (ઘનમાંથી સીધા જ વાયુસ્વરૂપમાંનો ફેરફાર)

અનુભવતા પદાર્થો માટે

$$\Delta S_{ઊર્ધ્વપાતન} = \frac{\Delta H_{ઊર્ધ્વપાતન}}{T}$$

દાખલો 10 : 373 K તાપમાને 3 મોલ પાણીને ઉકાળી તે જ તાપમાન ધરાવતી બાષ્પમાં રૂપાંતર કરવામાં આવે, તો પ્રણાલીની એન્ટ્રોપીમાં શું ફેરફાર થશે ? પાણીની આણ્વિય બાષ્પાયન એન્થાલ્પી 406.68 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે.

ઉકેલ : 3 મોલ પાણીના બાષ્પાયન માટે શોષાયેલી એન્થાલ્પી

$\Delta H_{બાષ્પાયન} = 3 \times 406.68 = 1220.04$ કિલો જૂલ

$$\Delta S_{બાષ્પાયન} = \frac{\Delta H_{બાષ્પાયન}}{T} = \frac{1220.04}{373}$$

$= 3.271$ કિલો જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$

દાખલો 11 : બેન્ઝિનની બાષ્પાયન એન્થાલ્પી 30.799 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે અને તેનું ઉત્કલનબિંદુ 353 K છે, તો પ્રવાહી બેન્ઝિનનું તેના ઉત્કલનબિંદુએ બાષ્પમાં રૂપાંતર કરતાં થતો એન્ટ્રોપી ફેરફાર શોધો.

ઉકેલ : અહીં પ્રણાલી એન્થાલ્પી શોષે છે.

$H_{બાષ્પાયન} = 30.799$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

$$\Delta S_{બાષ્પાયન} = \frac{\Delta H_{બાષ્પાયન}}{T} = \frac{30.799}{353}$$

$= 0.0872$ કિલો જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$

દાખલો 12 : 273 K તાપમાન ધરાવતા બરફને 298 K તાપમાન ધરાવતા વાતાવરણમાં મૂકતાં બરફ આપમેળે પીગળીને 273 K તાપમાન ધરાવતું પાણી આપશે. આ વિધાન સાબિત કરો. 273 K તાપમાને બરફની આણ્વિય ગલન એન્થાલ્પી 6.025 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે.

ઉકેલ : 1 મોલ બરફનું 273 K તાપમાને પાણીમાં રૂપાંતર થવા માટે બરફે વાતાવરણમાંથી 6.025 કિલો જૂલ ઉષ્મા મેળવવી પડે છે. આથી પ્રણાલીની એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર અને વાતાવરણની એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર નીચે પ્રમાણે ગણી શકાય છે :

$$\Delta S_{પ્રણાલી} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6.025}{273}$$

$= 0.0221$ કિલો જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$

વાતાવરણ 6.025 કિલો જૂલ એન્થાલ્પી ગુમાવે છે. પરંતુ વિશાળ વાતાવરણમાંથી 6.025 કિલો જૂલ એન્થાલ્પી ઓછી થતાં વાતાવરણના તાપમાનમાં ખરેખર તો બિલકુલ ફેર પડતો નથી, માટે તેને અવગણી શકાય.

$$\Delta S_{પર્યાવરણ} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-6.025}{298}$$

$= -0.0202$ કિલો જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$

(વાતાવરણમાંથી ઉષ્મા શોષે છે, માટે – 6.025)

$\Delta S_{કુલ} = \Delta S_{પ્રણાલી} + \Delta S_{પર્યાવરણ}$

$= 0.0221 + (-0.0202)$

$= 0.0019$ કિલો જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$

અહીં $\Delta S_{કુલ} > 0$ હોવાથી આ ઘટના આપમેળે થશે.

$\Delta S_{કુલ}$નું મૂલ્ય (+) ધન છે માટે કહી શકાય કે 298 K તાપમાન ધરાવતા વાતાવરણમાં બરફ મૂકતાં તે આપમેળે પીગળીને પ્રથમ 273 K તાપમાન ધરાવતું પાણી આપશે. આથી વિરુદ્ધ જો 298 K તાપમાને રાખેલ પાણી તે તાપમાને આપમેળે બરફમાં ફેરવાશે કે નહિ તેનું કારણ ગણતરી કરીને સમજો.

3.7.2 એન્ટ્રોપી-ફેરફાર (Change in Entropy) : કોઈ પણ પ્રક્રમ (પ્રક્રિયા) માટે જેમ એન્થાલ્પીના ફેરફાર ($\Delta H = H_p - H_r$) ની ગણતરી થાય છે, તેમ એન્ટ્રોપીના ફેરફાર (ΔS) ની ગણતરી કરી શકાય છે.

$\Delta S_{પ્રક્રિયા} = \Delta S_{પ્રણાલી} =$ એન્ટ્રોપી ફેરફાર$_{(પ્રક્રિયા\ અથવા\ પ્રણાલી)}$

પ્રારંભિક અને અંતિમ અવસ્થાનો એન્ટ્રોપીનો તફાવત ΔS છે. રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે આ પ્રકારનો ફેરફાર નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય છે.

$\Delta S =$ નીપજોની કુલ એન્ટ્રોપી (S_p) – પ્રક્રિયકોની કુલ એન્ટ્રોપી (S_r)

તાપમાન વધતાં એન્ટ્રોપીમાં વધારો થાય છે : તાપમાન વધતાં અણુઓની રેખીય ગતિ ઉપરાંત ભ્રમણગતિ અને આંદોલનીય ગતિમાં વધારો થતો હોવાથી આણ્વિય સ્તરે અવ્યવસ્થામાં વધારો થાય છે. આંતરિક ઊર્જા (U) અને એન્થાલ્પી (H)ની જેમ એન્ટ્રોપી (S) પણ અવસ્થા વિધેય છે. આથી એન્ટ્રોપી ફેરફાર પ્રણાલીની પ્રારંભિક અવસ્થા અને અંતિમ અવસ્થા પર આધાર રાખે છે, નહિ કે આ પ્રાપ્ત કરવાના પથ પર. ધારો કે પ્રણાલીની પ્રારંભિક અવસ્થાની એન્ટ્રોપી S_i અને અંતિમ અવસ્થાની એન્ટ્રોપી S_f છે. આ ફેરફારને લીધે અવ્યવસ્થિતતામાં અથવા એન્ટ્રોપીમાં વધારો થતો હોય, તો $\Delta S = (S_f - S_i) > 0$

3.7.3 આદર્શવાયુનું શૂન્યાવકાશમાં વિસ્તરણ અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર (Expansion of an Ideal Gas in Vacuum and Change in Entropy) : એક મોલ આદર્શ વાયુ ભરેલા પાત્રને શૂન્યાવકાશ કરેલા પાત્ર સાથે જોડતાં શૂન્યાવકાશમાં વાયુનું આપમેળે વિસ્તરણ થાય ત્યારે પ્રણાલી દ્વારા કોઈ કાર્ય થતું નથી, કારણ કે કાર્ય $W = P\Delta V$ માં Pનું મૂલ્ય શૂન્યાવકાશને લીધે શૂન્ય છે. વધુમાં આ પ્રક્રમમાં વાયુ ઉષ્મા ગુમાવતો નથી અને મેળવતો પણ નથી. આથી q = 0 અને પરિણામે $\Delta U = 0$ થશે. આ પ્રક્રમ પ્રતિવર્તી નથી. આથી $q_{irr} = 0$ થશે. આમ, આદર્શવાયુ માટેના શૂન્યાવકાશમાં થતા વિસ્તરણ માટે $P = 0$, $\Delta U = 0$ અને $q_{irr} = 0$ થશે. પ્રતિવર્તી પ્રક્રમ દરમિયાન વાયુનું કદ વધતું હોવાથી એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવી શકાય છે. આપણે જાણીએ છીએ કે એક મોલ વાયુ માટે,

$$q_{rev} = RT\ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore \frac{q_{rev}}{T} = R\ln \frac{V_2}{V_1}$$

પરંતુ, $\frac{q_{rev}}{T} = \Delta S$

$$\therefore \Delta S = R\ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303\ R \log \frac{V_2}{V_1}$$

જ્યાં V_1 = વાયુનું પ્રારંભિક કદ અને

V_2 = વાયુનું અંતિમ કદ છે.

બૉઇલના નિયમ પ્રમાણે $P_1V_1 = P_2V_2$

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

જ્યાં P_1 = વાયુનું પ્રારંભિક દબાણ અને

P_2 = વાયુનું અંતિમ દબાણ છે.

$\therefore \Delta S = R\ln \frac{P_1}{P_2} = 2.303\ R \log \frac{P_1}{P_2}$ થાય.

3.7.4 મુક્ત ઊર્જા અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ (Free Energy and Second Law of Thermodynamics) : કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તેને એન્ટ્રોપીના આધારે નક્કી કરવા પ્રણાલી અને પર્યાવરણ એમ બંનેમાં થતા એન્ટ્રોપીના ફેરફાર નક્કી કરવા પડે છે. મુક્ત ઊર્જા એ એક એવું અવસ્થા વિધેય છે કે જેમાં પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તે નક્કી કરવા ફક્ત પ્રણાલીની મુક્ત ઊર્જામાં થતો ફેરફાર શોધવો પડે છે. આ અવસ્થા વિધેય મુક્ત ઊર્જા (G), પ્રણાલીની એન્થાલ્પી (H) અને એન્ટ્રોપી (S) વચ્ચેનો સંબંધ નીચેના સમીકરણ દ્વારા દર્શાવાય છે.

$$G = H - TS$$

પરંતુ જો નિયત તાપમાને પ્રણાલીની અવસ્થા બદલાય તો ત્રણેય અવસ્થા વિધેયનાં મૂલ્યોમાં ફેરફાર થાય છે, જે નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય છે

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

જેમાં ΔH અને ΔS અનુક્રમે પ્રણાલીની એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપીમાં થતા ફેરફારનાં મૂલ્યો છે. તેની મદદથી

ΔGનું મૂલ્ય મેળવી શકાય છે. આ ત્રણેય અવસ્થા વિધેયોનાં મૂલ્યો તાપમાન બદલાતાં બદલાય છે.

આપમેળે થતી પ્રક્રિયાઓમાં ΔGનું મૂલ્ય ઋણ(–) મળે છે, કારણ કે આપમેળે થતી બધી પ્રક્રિયાઓમાં પ્રણાલીની મુક્ત ઊર્જા ઘટે છે. આપમેળે ન થતી પ્રક્રિયામાં ΔG નું મૂલ્ય ધન (+) અને સંતુલન પ્રક્રિયામાં ΔGનું મૂલ્ય શૂન્ય (0) થાય છે.

અહીં સંજ્ઞા G ગિબ્સની મુક્ત ઊર્જા માટે છે અને તે અવસ્થા વિધેય છે. જે માત્રાત્મક ગુણધર્મ ધરાવે છે. કોઈ પણ પદાર્થની મુક્ત ઊર્જાનું નિરપેક્ષ મૂલ્ય શોધી શકાતું નથી, કારણ કે તે પદાર્થની એન્થાલ્પીના નિરપેક્ષ મૂલ્ય પર આધાર રાખે છે. અને પદાર્થની એન્થાલ્પીનું નિરપેક્ષ મૂલ્ય પણ શોધી શકાતું નથી. આથી જ ત્રણેય વિધેયોમાંના ફેરફારનાં મૂલ્યોને મહત્ત્વ આપવામાં આવ્યું છે.

3.7.5 સંયોજનની પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જા (Standard Free Energy of Formation of Compounds) : પ્રમાણિત સ્થિતિમાં બધાં જ તત્ત્વોની મુક્ત ઊર્જાનું મૂલ્ય શૂન્ય સ્વીકારવામાં આવ્યું છે. આને આધારે, "એક મોલ સંયોજન પ્રમાણિત સ્થિતિમાં પ્રમાણિત સ્થિતિ ધરાવતાં તત્ત્વોની પ્રત્યક્ષ પ્રક્રિયાથી ઉત્પન્ન થાય, તો પ્રક્રિયામાં થતા મુક્ત ઊર્જાના ફેરફારનું મૂલ્ય તે સંયોજનની પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જા સમાન થશે."

જેમકે 298 K તાપમાને અને 1 બાર દબાણે H_2 અને O_2 વાયુ વચ્ચેની પ્રત્યક્ષ પ્રક્રિયાથી 1 મોલ પ્રવાહી સ્વરૂપે પાણી બને, તો મુક્ત ઊર્જાનો ફેરફાર

$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ પ્રક્રિયા માટે 298 K તાપમાને –237.13 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ પ્રવાહી પાણીની સર્જન મુક્ત ઊર્જા

$$[\Delta_f G^0(H_2O)_{(l)}] = -237.13 \text{ કિલો જૂલ મોલ}^{-1}$$

કારણ કે $H_{2(g)}$ અને $O_{2(g)}$ની મુક્ત ઊર્જા તેઓ તત્ત્વ સ્વરૂપમાં હોવાથી સ્વીકાર્યા પ્રમાણે શૂન્ય થશે.

કોષ્ટક 3.3માં 298 K તાપમાને સંયોજનનાં પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જાનાં મૂલ્યો આપવામાં આવ્યાં છે :

કોષ્ટક 3.3 કટલાંક સંયોજનોનાં પ્રમાણિત સર્જન-મુક્ત ઊર્જાનાં મૂલ્યો (298 K)

સંયોજન	$\Delta_f G^0$ કિ જૂલ મોલ$^{-1}$	સંયોજન	$\Delta_f G^0$ કિ જૂલ મોલ$^{-1}$
$H_2O_{(l)}$	–237.13	$CH_3OH_{(l)}$	–166.23
$H_2O_{(g)}$	–228.61	$C_2H_5OH_{(l)}$	–174.77
$CH_{4(g)}$	–50.79	$HCl_{(g)}$	–95.27
$C_2H_{2(g)}$	+209.2	$NH_{3(g)}$	–16.65
$CO_{(g)}$	–137.28	$NO_{(g)}$	+86.69
$CO_{2(g)}$	–394.38	$NO_{2(g)}$	+51.84
$C_6H_{6(l)}$	+124.52		

રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં થતો પ્રમાણિત મુક્ત ઊર્જાનો ફેરફાર પ્રક્રિયકો અને નીપજોની પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જાની માહિતીના આધારે ગણી શકાય છે.

$\Delta_f G^0_{\text{પ્રક્રિયા}}$

$= \Sigma\, \Delta_f G^0_{\text{નીપજો}} - \Sigma\, \Delta_f G^0_{\text{પ્રક્રિયકો}}$

= (નીપજોની કુલ પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જા) – (પ્રક્રિયકોની કુલ પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જા)

નિયત તાપમાને આદર્શવાયુનું દબાણ બદલાતાં કદમાં ફેરફાર થાય છે, આ સાથે તેની મુક્ત ઊર્જામાં થતો ફેરફાર નીચેના સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને શોધી શકાય છે :

$$\Delta G = nRT\ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\therefore\ \Delta G = 2.303\ nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

જેમાં n વાયુના મોલની સંખ્યા છે. P_1 અને P_2 પ્રારંભિક અને અંતિમ સ્થિતિએ દબાણ છે. આદર્શ વાયુ માટે $P_1V_1 = P_2V_2$ હોવાથી ઉપરનું સમીકરણ નીચેના સ્વરૂપે લખી શકાય છે.

$$\Delta G = nRT\ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\therefore\ \Delta G = 2.303\ nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

જેમાં n વાયુના મોલની સંખ્યા છે. V_1 અને V_2 પ્રારંભિક અને અંતિમ સ્થિતિએ વાયુનું કદ છે.

દાખલો 13 : $C_6H_{6(l)}$, $CO_{2(g)}$, અને $H_2O_{(l)}$ ની પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જા અનુક્રમે 124.52 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$, – 394.38 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ અને – 237.13 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે, તો $C_6H_{6(l)} + 7.5O_2 = 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ પ્રક્રિયા માટે 298k તાપમાને મુક્ત ઊર્જાનો ફેરફાર ΔG^0 શોધો.

ઉકેલ : $\Delta_r G^0 = \Sigma\Delta_f G^0_{\text{નીપજો}} - \Sigma\Delta_f G^0_{\text{પ્રક્રિયકો}}$

$$\therefore \Delta_f G^0 = [6(\Delta_f G^0_{CO_2}) + 3(\Delta_f G^0_{H_2O})] - [(\Delta_f G^0_{C_6H_6} + 7.5\ (\Delta_f G^0_{O_2})]$$

$$\therefore \Delta_f G^0 = [6\ (-\ 394.38) + 3(-\ 237.13)] - [124.52 + 7.5(0)]$$

$$= [(-\ 2366.28) + (-\ 711.39)] - 124.52$$

$$= (-\ 3077.67) - 124.52$$

$= 3202.19$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

3.7.6 મુક્ત ઊર્જા અને સંતુલન અચળાંક (Free Energy and Equilibrium Constant) : નિયત તાપમાને અને નિયત દબાણે થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ માટે પ્રમાણિત મુક્ત-ઊર્જાનો ફેરફાર પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંક (K) સાથે નીચે પ્રમાણે સંબંધ ધરાવે છે :

$\Delta_r G^0 = -\ RT\ln K = -\ 2.303\ RT \log K$. જો પ્રણાલી વાયુ-અવસ્થા ધરાવતી હોય તો $K = K_p$ અને જો પ્રક્રિયકો અને નીપજોનું સમાંગ પ્રવાહી દ્રાવણ બનતું હોય તો, $K = K_c$ થાય છે.

જે પ્રક્રિયાઓ માટે $\Delta_r G^0$ નું મૂલ્ય ઋણ (–) હોય તેવી પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંકનું મૂલ્ય 1 કરતાં વધારે હોય છે. જે પ્રક્રિયાઓ માટે ΔG^0 નું મૂલ્ય ધન (+) હોય તે પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંકનું મૂલ્ય 1 કરતાં ઓછું હોય છે.

આથી, $K > 1$ હોય, તો ΔG^0 = ઋણ (–), જેથી પ્રક્રિયા આપમેળે થશે.

$K < 1$ હોય, તો ΔG^0 = ધન (+), જેથી પ્રક્રિયા આપમેળે થશે નહિ.

$K = 1$ હોય, તો ΔG^0 = શૂન્ય (0), જેથી પ્રક્રિયા સંતુલન-સ્થિતિમાં હશે.

દાખલો 14 : 298 K તાપમાને $NO_{(g)}$ અને $NO_{2(g)}$ની પ્રમાણિત સર્જન ઉષ્માનાં મૂલ્યો અનુક્રમે 90.37 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ અને 33.85 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે, $NO_{(g)}$, $O_{2(g)}$ અને $NO_{2(g)}$ની 298 K તાપમાને અને 1 બાર દબાણે એન્ટ્રોપી અનુક્રમે 210.45, 205 અને 240.6 જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$ છે, તો નીચેની પ્રક્રિયા માટે ΔH^0, ΔS^0 અને ΔG^0 અને સંતુલન-અચળાંક K_pનાં મૂલ્યો 298K તાપમાને શોધો :

પ્રક્રિયા : $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

ઉકેલ :

$$\Delta H^0 = [2 \times \Delta H^0_{NO_2}] - [(2 \times \Delta H^0_{NO}) + (1 \times \Delta H^0_{O_2})]$$

$$= [2 \times 33.85] - [(2 \times 90.37) + 1(0.0)]$$

$$= 67.7 - 180.74$$

$= -\ 113.04$ કિલો જૂલ

$= -\ 113040$ જૂલ

$$\Delta S^0 = [2 \times \Delta S^0_{NO_2}] - [(2 \times \Delta S^0_{NO}) + (1 \times \Delta S^0_{O_2})]$$

$$= [2 \times 240.6] - [(2 \times 210.45) + 1(205)$$

$$= 481.2 - 625.9$$

$= -\ 144.7$ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$= [-\ 113040] - [298 \times (-\ 144.7)]$$

$$= -\ 113040 + 43120.6$$

$= -\ 69919.4$ જૂલ

$$\Delta G^0 = -\ 2.303\ RT \log K_p$$

$$-\ 69919.4 = -\ 2.303 \times 8.314 \times 298 \log K_p$$

$$\log K_p = \frac{-\ 69919.4}{-\ 2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$= \frac{+\ 69919.4}{+\ 5705.85}$$

$$\log K_p = 12.2540$$

એન્ટિલોગ લેતાં,

$K_p = 1.795 \times 10^{12}$ બાર$^{-1}$

દાખલો 15 : 298 K તાપમાને નીચેની એસ્ટરીકરણ પ્રક્રિયાના સંતુલન-અચળાંકનું મૂલ્ય 4.0 છે, તો આ પ્રક્રિયા માટે ΔG^0નું મૂલ્ય શોધો.

પ્રક્રિયા : $CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$

ઉકેલ : $\Delta G^0 = -2.303\ RT\ log\ K_c$

$= -2.303 \times 8.314 \times 298\ log\ 4$

$= -5705.84 \times 0.6021$

($log\ 4 = 0.6021$)

$= -3435.49$ જૂલ

3.7.7 ગિબ્સની મુક્ત ઊર્જા અને ઉપયોગી કાર્ય (Gibbs' Free Energy and Useful Work) :

(i) ઉપર વર્ણવેલાં ઉદાહરણો પરથી સમજાશે કે ΔG^0નું મૂલ્ય રાસાયણિક પ્રક્રિયાની આપમેળે થવાની વૃત્તિનું પરિમાણ છે, આ ઉપરાંત મુક્ત ઊર્જા ઉપયોગી કાર્ય સાથે પણ સંબંધ ધરાવે છે. કોઈ પણ પ્રક્રમ સાથે સંકળાયેલા મુક્ત ઊર્જાના ફેરફારનું મૂલ્ય તે પ્રક્રમ દ્વારા પ્રાપ્ત થઈ શકતું મહત્તમ શક્ય કાર્ય છે. એટલે કે મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર મહત્તમ ઉપયોગી કાર્ય સાથે સંકળાયેલ છે, જેમકે

$\Delta G = -W_{max}$ (ઋણ (–) મૂલ્ય આપમેળે થતા પ્રક્રમ માટે)

આમ, સૈદ્ધાંતિક રીતે આપમેળે થતો કોઈ પણ પ્રક્રમ કાર્ય કરવા માટે ઉપયોગમાં લઈ શકાય છે. જે પ્રક્રમ માટે ΔG નું મૂલ્ય વધારે ઋણ (–) હોય, તેવા પ્રક્રમ દ્વારા સૌથી વધારે કાર્ય થઈ શકે છે.

(ii) વિદ્યુતરાસાયણિક કોષ કાર્યરત હોય ત્યારે કોષ દ્વારા થતું વિદ્યુતકાર્ય $W_{(વિદ્યુત)}$ કોષમાં આપમેળે થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયા સાથે સંકળાયેલા મુક્ત ઊર્જાના ફેરફાર ΔG સાથે નીચે પ્રમાણે સંબંધ ધરાવે છે :

$\Delta G = -W_{(વિદ્યુત)}$

પરંતુ કોષ દ્વારા થતું વિદ્યુતકાર્ય કોષ પોટૅન્શિયલ ($E_{કોષ}$) અને કોષમાંથી મેળવેલા વિદ્યુતના જથ્થા (nF) સાથે નીચે પ્રમાણે સંબંધ ધરાવે છે.

$W_{(વિદ્યુત)} = nFE_{(કોષ)}$

જ્યાં F = ફેરાડે-અચળાંક = 96500 કુલમ્બ

n = કોષમાં બાહ્ય પરિપથમાંથી પસાર થતા ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા છે.

$\Delta G = -W_{(વિદ્યુત)}$ પરિપથમાં પસાર થતા ઉપરનાં બંને સમીકરણમાંથી નીચેનો સંબંધ તારવી શકાય :

$\Delta G = -nFE_{કોષ}$

જો કોષ પ્રમાણિત અવસ્થામાં હોય તો પ્રક્રિયા સાથે સંકળાયેલ મુક્ત ઊર્જાનો ફેરફાર અને પ્રમાણિત વીજરાસાયણિક કોષના પોટૅન્શિયલ વચ્ચેનો સંબંધ નીચેના સમીકરણ વડે દર્શાવી શકાય છે. $\Delta G^0 = -nFE^0_{કોષ}$

જ્યાં $E^0_{કોષ}$ પૂર્ણ કોષના બંને અર્ધકોષોના પ્રમાણિત રિડક્શન પોટૅન્શિયલનો તફાવત છે.

દાખલો 16 : પ્રમાણિત કોષમાં થતી પ્રક્રિયા $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ માટે ΔG^0નું મૂલ્ય શોધો. 298 K તાપમાને પ્રમાણિત કોષ-પોટૅન્શિયલ ($E^0_{કોષ}$)નું મૂલ્ય 1.1 વૉલ્ટ છે. F = 96500 કુલમ્બ (4.184 જૂલ = 1 કૅલરી)

ઉકેલ : $\Delta G^0 = -nFE^0_{કોષ}$

આપેલી પ્રક્રિયા માટે n = 2 લેતાં

$= -2 \times 96500 \times 1.1$ વૉલ્ટ કુલમ્બ

(વૉલ્ટ કુલમ્બ = જૂલ)

$= -212300$ જૂલ

4.184 જૂલ = 1 કૅલરી

$$\Delta G^0 = \frac{-212300}{4.184}$$

$= -50740.9$ કૅલરી

3.7.8 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમની મર્યાદાઓ (Limitations of Second Law of Thermodynamics) :

રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ આપમેળે થવાની ક્ષમતા ધરાવે છે. કે નહિ અને જો તે પ્રક્રિયા આપમેળે થઈ શકતી હોય, તો તે પ્રક્રિયાઓના સંતુલન-અચળાંકનાં મૂલ્યોની ગણતરી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમને આધારે થઈ શકે છે. પરંતુ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓના વેગ અંગેની માહિતી આ નિયમ અને વિજ્ઞાન આપી શકતું નથી. આમ, ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર રાસાયણિક ગતિકી વિષયથી સ્વતંત્ર છે.

3.8 ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ (Third Law of Thermodynamics)

સામાન્ય રીતે પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય તાપમાન-વધારાની સાથે વધે છે, કારણ કે તાપમાન વધતાં પદાર્થના અણુઓમાં અવ્યવસ્થિતતા વધે છે, અણુઓની આંદોલન ગતિ, રેખીય ગતિ અને ભ્રમણગતિમાં વધારો થવાથી પદાર્થની

એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય વધે છે. તેનાથી વિરુદ્ધ તાપમાનના ઘટાડાની સાથે પદાર્થના અણુઓની આંદોલનગતિ, રેખીય ગતિ અને ભ્રમણગતિમાં ઘટાડો થવાથી અવ્યવસ્થિતતા ઘટે છે અને વ્યવસ્થિતતામાં વધારો થતાં એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય ઘટે છે.

1906માં જર્મન વૈજ્ઞાનિક નર્નસ્ટે જણાવ્યું કે સંપૂર્ણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય તાપમાનના ઘટાડાની સાથે ઘટતું જાય છે. તેના ઉપરથી ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ આ પ્રમાણે દર્શાવી શકાય છે.

"નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને સંપૂર્ણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય શૂન્ય હોય છે." એટલે કે નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને સંપૂર્ણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થમાં તેના ઘટકકણોની ગોઠવણી સંપૂર્ણપણે વ્યવસ્થિત હોય છે. આથી ઘનમાં સૌથી ઓછી, પ્રવાહીમાં વધારે અને વાયુમાં સૌથી વધારે એન્ટ્રોપી હોય છે.

નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને પદાર્થના અણુઓની ગતિજ-ઊર્જા બિલકુલ નહિવત્ હોય છે. પરંતુ તેની સ્થિતિજ-ઊર્જા શૂન્ય હોતી નથી. પરિણામે આંતરિક ઊર્જાનું મૂલ્ય શૂન્ય હોતું નથી. વધુમાં આંતરિક ઊર્જા પદાર્થની લાક્ષણિકતા છે. પરિણામે પદાર્થની આંતરિક ઊર્જાનું નિરપેક્ષ મૂલ્ય ગણી શકાતું નથી, પરંતુ પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું નિરપેક્ષ મૂલ્ય ગણી શકાય છે.

એક મોલ પદાર્થની એન્ટ્રોપીને મોલર એન્ટ્રોપી S_m દ્વારા દર્શાવવામાં આવે છે. નિયત તાપમાને અને પ્રમાણિત સ્થિતિએ એક મોલ પદાર્થની એન્ટ્રોપીને પ્રમાણિત મોલર એન્ટ્રોપી S^0_m કહે છે. પદાર્થની પ્રમાણિત મોલર એન્ટ્રોપીને નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપી પણ કહે છે. મોલર એન્ટ્રોપીનો એકમ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$ છે. 298 K તાપમાને કેટલાંક તત્ત્વો અને સંયોજનોની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો કોષ્ટક 3.4માં આપવામાં આવ્યાં છે.

કોષ્ટક 3.4 કેટલાંક તત્ત્વો અને સંયોજનોની નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો 298 K તાપમાને

ઘન S^0_m		પ્રવાહી S^0_m		વાયુ S^0_m	
તત્ત્વ/સંયોજન	જૂલ કે$^{-1}$ મોલ$^{-1}$	તત્ત્વ/સંયોજન	જૂલ કે$^{-1}$ મોલ$^{-1}$	તત્ત્વ/સંયોજન	જૂલ કે$^{-1}$ મોલ$^{-1}$
C (ગ્રેફાઇટ)	5.740	$Hg_{(l)}$	76.62	$Hg_{(g)}$	130.68
C (હીરો)	2.377	$H_2O_{(g)}$	188.83	$N_{2(g)}$	191.61
S (રહોમ્બિક)	31.80	$H_2O_{(l)}$	69.91	$O_{2(g)}$	205.14
$Al_{(s)}$	28.33	$C_2H_5OH_{(g)}$	282.7	$CO_{2(g)}$	213.74
$NaCl_{(s)}$	72.13	$C_2H_5OH_{(l)}$	160.7	$NO_{(g)}$	210.76
$NaCl_{(aq)}$	115.5	$C_6H_{6(l)}$	173.3	$NO_{2(g)}$	240.06
$CaCO_3$ (કેલ્સાઇટ)	92.9	$CH_3COOH_{(l)}$	159.8	$NH_{3(g)}$	192.45
$CaCO_3$ (એરેગોનાઇટ)	88.7	$CH_3OH_{(l)}$	126.8	$CH_{4(g)}$	186.26
$CaO_{(s)}$	39.75				

પદાર્થોના નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો ઉપરથી કહી શકાય છે કે ઘન પદાર્થની એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો ઓછાં હોય છે. પ્રવાહી પદાર્થોની એન્ટ્રોપીનાં મૂલ્યો ઘન કરતાં વધુ અને વાયુ પદાર્થો કરતાં ઓછાં હોય છે.

સારાંશ

આ એકમમાં રાસાયણિક પ્રક્રિયા અનુભવતા પ્રક્રિયાના અણુમાં રહેલા બંધ તૂટવાની અને નવા બંધ-નિર્માણની પ્રક્રિયા, ઉષ્માશોષક અને ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાઓ. કેટલીક પાયાની સંકલ્પનાઓ જેવી કે પ્રણાલી વિશ્વનો એક અતિ સૂક્ષ્મ ભાગ કે જે વિશ્વના બાકીના ભાગથી કે ચોક્કસ હદ રેખાથી અલગ થયેલો હોય અને જેના પર બાહ્ય ફેરફારો દ્વારા પ્રયોગો કરી અવલોકનની નોંધ કરવામાં આવતી હોય તેને પ્રણાલી કહે છે. પ્રણાલી સિવાયના ભાગને પર્યાવરણ કહેવાય. દ્રવ્ય અને ઊર્જાના વિનિમયને આધારે પ્રણાલીના ત્રણ પ્રકાર જેવા કે ખુલ્લી પ્રણાલી, જેમાં દ્રવ્ય અને ઊર્જાનો વિનિમય થાય છે. બંધ પ્રણાલી, જેમાં દ્રવ્યનો વિનિમય થતો નથી, પરંતુ ઊર્જાનો વિનિમય થાય છે. નિરાળી પ્રણાલી, જેમાં દ્રવ્ય અને ઊર્જાનો વિનિમય થતો નથી. પ્રક્રમ જેવા કે સમદાબી પ્રક્રમ, સમતાપી પ્રક્રમ અને સમોષ્મી પ્રક્રમની ચર્ચા કરી છે. માત્રાત્મક ગુણધર્મો જે દ્રવ્યની માત્રા ઉપર આધારિત છે અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો જે દ્રવ્યની માત્રા ઉપર આધારિત નથી, અવસ્થા-વિધેય અને તેનો ખ્યાલ આપ્યો. આંતરિક ઊર્જા (U), એન્થાલ્પી (H) અને આંતરિક ઊર્જા-ફેરફાર (ΔU) અને એન્થાલ્પી-ફેરફાર (ΔH) વિશે સમજ કેળવી અને તેમની બંને વચ્ચેનો સંબંધ ($\Delta H = \Delta U + P\Delta V$) તેમજ ($\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$) ના સૂત્રો અને તેના ઉપરથી દાખલાઓનો અભ્યાસ કર્યો.

કોઈ પણ બે ઉષ્માવાહક (Diathermic) પદાર્થો વચ્ચે તાપમાનની ઉષ્મીય સંતુલન સ્થિતિ પ્રાપ્ત થવાની વિધિને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો શૂન્ય નિયમ કહે છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ વાસ્તવમાં ઊર્જા સંચયનો નિયમ છે, જે જુદાં જુદાં સ્વરૂપે દર્શાવાય છે, એટલે કે વિશ્વમાં રહેલી ઊર્જાનો કુલ જથ્થો નિયત હોય છે. ઊર્જાનું સર્જન કે વિનાશ શક્ય નથી. પરંતુ ઊર્જાનું એક સ્વરૂપમાંથી બીજા સ્વરૂપમાં રૂપાંતર શક્ય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું સંજ્ઞારૂપ $\Delta H = q + W$ અને ગાણિતિક સ્વરૂપ પ્રથમ નિયમની મદદથી કાર્યની સમજૂતી, પ્રણાલી ઉપર કાર્ય કરવાથી અથવા પ્રણાલી દ્વારા કાર્ય થવાથી આંતરિક ઊર્જાના ફેરફાર થાય છે. એન્થાલ્પી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ $\Delta H = q_p$ અચળ દબાણે એન્થાલ્પી ફેરફાર અને અચળ કદે આંતરિક ઊર્જા ફેરફાર ઉદાહરણો અને દાખલાઓમા ઉકેલ દ્વારા મેળવી શકાય.

એન્થાલ્પી ફક્ત નિયત દબાણે પ્રણાલીમાં થતા ઉષ્માના ફેરફારો માપવા માટેનું વિધેય છે. આ વિધેય નિયત કદ થતા ઉષ્માના ફેરફારો માપવા માટે ઉપયોગી નથી, આથી નિયત દબાણે અથવા નિયત કદે થતા ઉષ્માના ફેરફારો અને તાપમાન વચ્ચેનો સંબંધ દર્શાવવા ઉષ્માક્ષમતાની જરૂર પડી. ઉષ્માક્ષમતા અવસ્થા વિધેય નથી. વિશિષ્ટ ઉષ્માક્ષમતા મોલર ઉષ્માક્ષમતા તેમજ C_p અને C_v વચ્ચેનો સંબંધ $C_p - C_v = R$ પ્રસ્થાપિત કર્યો. આદર્શવાયુ માટે $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ અને γ (ગેમા)નું મૂલ્ય 1.4 છે. પ્રમાણિત સ્થિતિમાં ઘન અને વાયુરૂપ અણુ માટે પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી મૂલ્યો શૂન્ય ગણવામાં આવ્યાં. તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી, સર્જન એન્થાલ્પી અને દહન એન્થાલ્પીની સમજૂતી વ્યાખ્યા તેમજ દાખલાઓ દ્વારા ઉકેલ મેળવીને અભ્યાસ કર્યો. હેસનો અચળ ઉષ્મા સંકલનનો નિયમ કાર્બનના દહનથી અને એમોનિયમ ક્લોરાઇડ (NH_4Cl)નાં ઉદાહરણો દ્વારા તેમજ તેની ફળશ્રુતિ વિશે સમજ્યા.

ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની મર્યાદા ભૌતિક અને રાસાયણિક ફેરફાર અનુભવતાં ઉદાહરણો દ્વારા, સ્વયંભૂ પ્રક્રિયાની લાક્ષણિકતા અને પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તેની સમજૂતી માટે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમની રજૂઆત. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમમાં આપમેળે થતા બધા પ્રક્રમમાં એન્ટ્રોપી વધે છે અને આપમેળે થતા બધા પ્રક્રમમાં વિશ્વની એન્ટ્રોપી વધે છે. અને આપમેળે તથા બધા પ્રક્રમમાં પ્રણાલીની મુક્ત-ઊર્જા ઘટે છે. એન્ટ્રોપી (S) અને મુક્ત-ઊર્જા (G), એન્ટ્રોપી-ફેરફારો, ΔS જે પ્રણાલી અને પર્યાવરણ માટે નક્કી કરી અને $\Delta S_{\text{કુલ}}$નું મૂલ્ય નક્કી કરતાં જો ΔSનું મૂલ્ય ધન (+) હોય, તો પ્રક્રિયા આપમેળે થશે. જો ΔSનું મૂલ્ય ઋણ (–) હોય, તો પ્રક્રિયા આપમેળે થશે નહિ. તેમજ $\Delta S = 0$ હોય, તો પ્રક્રિયા સંતુલન સ્થિતિમાં રહે છે. $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$ થાય છે, તે પરથી $\Delta S_{\text{ગલન}} = \frac{\Delta H_{\text{ગલન}}}{T}$,

$\Delta S_{\text{બાષ્પાયન}} = \frac{\Delta H_{\text{બાષ્પાયન}}}{T}$, $\Delta S_{\text{ઊર્ધ્વપાતન}} = \frac{\Delta H_{\text{ઊર્ધ્વપાતન}}}{T}$ તે જ રીતે એન્ટ્રોપી-ફેરફાર $\Delta S = (S_f - S_i) > 0$ પ્રક્રિયા આપમેળે થાય છે. આદર્શવાયુનું શૂન્યાવકાશમાં વિસ્તરણ થતાં ΔH અને ΔU = 0 થાય છે. તેમજ એન્ટ્રોપી ફેરફાર $\Delta S = 2.303\ R \log \frac{V_2}{V_1}$ થાય છે.

કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ તેને પ્રણાલી અને પર્યાવરણ એમ બંનેમાં થતા એન્ટ્રોપી ફેરફારને આધારે નક્કી કરી શકાય છે. પરંતુ મુક્ત ઊર્જા (G) ફક્ત પ્રણાલીની મુક્ત ઊર્જામાં થતા ફેરફાર દ્વારા નક્કી કરી શકાય છે. અહીં સંજ્ઞા G ગિબ્સની મુક્ત ઊર્જા છે. જો મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર ΔGનું મૂલ્ય ઋણ (–) હોય, તો પ્રક્રિયા આપમેળે થાય છે. ΔGનું મૂલ્ય ધન (+)હોય તો પ્રક્રિયા આપમેળે થતી નથી, ΔG = 0 હોય તો પ્રક્રિયા સંતુલન સ્થિતિ ધરાવે છે. મુક્ત ઊર્જા (G), એન્થાલ્પી (H) અને એન્ટ્રોપી (S) વચ્ચેનો સંબંધ G = H – TS, જો નિયત તાપમાને પ્રણાલીની અવસ્થા બદલાય, તો ત્રણેય, અવસ્થા વિધેયનાં મૂલ્યોમાં ફેરફાર થાય છે, જેથી ΔG = ΔH – TΔS, જેમાં ΔH એન્થાલ્પી ફેરફાર અને ΔS એન્ટ્રોપી ફેરફાર દર્શાવે છે. નિયત તાપમાને આદર્શવાયુનું દબાણ બદલાતાં કદમાં ફેરફાર થાય છે. આ સાથે તેની મુક્ત ઊર્જામાં થતો ફેરફાર $\Delta G = nRT\ln \frac{P_2}{P_1}$ $\therefore \Delta G = 2.303\ nRT \log \frac{P_2}{P_1}$ અને $\therefore \Delta G = 2.303\ nRT \log \frac{V_1}{V_2}$ મેળવી શકાય. મુક્ત ઊર્જા ફેરફાર અને સંતુલન અચળાંક માટે $\Delta G^0 = -\ 2.303\ RT \log K$, જેના દ્વારા સંતુલન અચળાંકનું મૂલ્ય 1 હોય, તો $\Delta G^0 = 0$ થાય, Kનું મૂલ્ય 1 કરતાં વધારે (K > 1) હોય, તો ΔG^0 = ઋણ (–) અને Kનું મૂલ્ય 1 કરતાં ઓછું (K < 1) હોય તો ΔG^0 = ધન (+) હોય છે. મુક્ત, ઊર્જા ફેરફાર અને ઉપયોગી કાર્ય $\Delta G = -W_{max}$ તેમજ વીજરાસાયણિક કોષ માટે $\Delta G = nFE_{\text{કોષ}}$ના સૂત્ર દ્વારા મુક્ત ઊર્જાનું ફેરફાર મૂલ્ય શોધી શકાય છે, જે વ્યાખ્યાઓ અને ઉદાહરણો દ્વારા સમજી શકાય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમની ઉપયોગિતા તેમજ મર્યાદાઓ તેમજ નર્નસ્ટ વૈજ્ઞાનિકે આપેલો ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ "નિરપેક્ષ શૂન્ય તાપમાને સંપૂર્ણ શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય શૂન્ય હોય છે." આથી શુદ્ધ સ્ફટિકમય પદાર્થમાં તેના ઘટકકણોની ગોઠવણી સંપૂર્ણપણે વ્યવસ્થિત હોય છે. ઘનમાં સૌથી ઓછી, પ્રવાહીમાં ઘન કરતાં વધારે અને વાયુમાં સૌથી વધારે એન્ટ્રોપી હોય છે. પ્રમાણિત મોલર એન્ટ્રોપી S^0_m દ્વારા દર્શાવાય છે, જેનો એકમ જૂલ કૅલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$ છે.

સ્વાધ્યાય

1. આપેલા બહુવિકલ્પમાંથી યોગ્ય વિકલ્પ પસંદ કરો :

(1) નીચેનામાંથી કયું ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું સંજ્ઞારૂપ છે ?

(A) $\Delta U = q - w$ (B) $w = \Delta U - q$

(C) $\Delta U = q + P_v$ (D) $\Delta q + w = \Delta U$

(2) પ્રણાલીનો ગુણધર્મ પદાર્થના જથ્થા ઉપર આધારિત છે, તેવો ગુણધર્મ કયો ગુણધર્મ કહેવાય ?

(A) વિશિષ્ટ ગુણધર્મ (B) માત્રાત્મક ગુણધર્મ

(C) ઉષ્મીય ગુણધર્મ (D) ભૌતિક ગુણધર્મ

(3) કુદરતમાં થતી ઉષ્મા-પ્રક્રિયા માટે

(A) હંમેશાં તાપમાન શૂન્ય (B) હંમેશાં તાપમાન ઊંચું

(C) હંમેશાં તાપમાન નીચું (D) તાપમાન કોઈ પણ ક્રમનું હોય

(4) બંધ પ્રણાલી માટે કઈ પરિસ્થિતિમાં $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$નો સંબંધ સાચો કહી શકાય ?

(A) અચળ તાપમાન (B) અચળ દબાણ

(C) અચળ તાપમાન, દબાણ અને બંને સાથે (D) અચળ તાપમાન અને કદ

(5) કઈ પ્રક્રિયા માટે ΔS મહત્તમ હોઈ શકે ?

(A) $Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow MgO_{(s)}$ (B) $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

(C) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ (D) $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}$

(6) શામાં એન્ટ્રોપી ઘટે છે ?

(A) મીઠાનું જલીય દ્રાવણ બનાવતાં (B) પાણીનું બરફમાં રૂપાંતર

(C) ખુલ્લા પાત્રમાં મૂકેલો સૂકો બરફ (D) બરફનું પીગળવું

(7) આદર્શવાયુમાં સમતાપી સ્થિતિમાં શું ફેરફાર જોવા મળે છે ?

(A) એન્થાલ્પીમાં ઘટાડો (B) આંતરિક ઊર્જામાં વધારો

(C) આંતરિક ઊર્જામાં ઘટાડો (D) એન્થાલ્પી અચળ બને

(8) પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા માટે ΔSનું મૂલ્ય કયો સંબંધ દર્શાવે છે ?

(A) $T - q_{rev}$ (B) $\frac{q_{rev}}{T}$ (C) $q_{rev} + T$ (D) $q_{rev} - T$

(9) સ્વયંભૂ રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે

(A) $\Delta H = +ve, \Delta S = -ve$ (B) $\Delta H = -ve, \Delta S = +ve$

(C) $\Delta G = +ve, \Delta S = -ve$ (D) $\Delta G = +ve, \Delta H = +ve$

(10) મુક્ત-ઊર્જા-ફેરફાર અને કોષ પોટૅન્શિયલ વચ્ચે નીચેનામાંથી કયો સંબંધ સાચો છે ?

(A) $\Delta G = nFE_{\text{કોષ}}$ (B) $\Delta G = \frac{n}{F}E_{\text{કોષ}}$

(C) $\Delta G = -nFE_{\text{કોષ}}$ (D) $\Delta G = \frac{nF}{E_{\text{કોષ}}}$

(11) $A + B \rightleftharpoons C + D$ પ્રક્રિયા પુરોગામી દિશામાં સ્વયંભૂ છે, તો ΔG અને ΔS અનુક્રમે કઈ સંજ્ઞા રજૂ કરે છે ?

(A) ધન અને ઋણ (B) ધન અને ધન (C) ઋણ અને ધન (D) ઋણ અને ઋણ

(12) આદર્શવાયુ માટે સમોષ્મી-પ્રક્રિયા વખતે હંમેશાં

(A) તાપમાનમાં ઘટાડો જોવા મળે (B) $q = 0$

(C) $W = 0$ (D) $\Delta H = 0$

(13) નીચેનાંમાંથી કયું વિધાન સાચું છે ?

(A) ΔGએ ΔH કરતાં નાનું અથવા મોટું અથવા તેને સમાન હોઈ શકે.

(B) ΔG હંમેશાં ΔHના પ્રમાણમાં બદલાય છે.

(C) ΔG હંમેશાં ΔH કરતાં મોટું હોય છે.

(D) ΔG હંમેશાં ΔH કરતાં નાનું હોય છે.

(14) પ્રક્રિયા માટે $K_c = 1$ હોય, તો ΔG^0ની કિંમત શું હોઈ શકે ?

(A) અનંત (B) 0 (C) ઋણ (D) ધન

(15) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો કયો નિયમ પદાર્થની ચોક્કસ એન્ટ્રોપી વિશે માહિતી આપે છે ?

(A) પ્રથમ નિયમ (B) બીજો નિયમ (C) ત્રીજો નિયમ (D) શૂન્ય નિયમ

(16) આપમેળે થતી પ્રક્રિયા માટે આદર્શ પરિસ્થિતિ કઈ છે ?

(A) $T\Delta S = \Delta H$, $\Delta H = +ve$ $\Delta S = +ve$

(B) $T\Delta S = \Delta H$, $\Delta H = -ve$ $\Delta S = -ve$

(C) $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta H = +ve$ $\Delta S = +ve$

(D) $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta H = +ve$ $\Delta S = -ve$

(17) કળીચૂનાની પાણી સાથેની પ્રક્રિયા ઓરડાના તાપમાને અને નીચા તાપમાને પ્રતિગામી થાય છે, તેથી

(A) ΔH અને ΔS બંને +ve (B) ΔH = +ve અને ΔS = −ve

(C) ΔH = −ve અને ΔS = +ve (D) ΔH અને ΔS બંને −ve

(18) ΔG^0 અને K_p વચ્ચેનો સાચો સંબંધ કયો છે ?

(A) $K_p = \left(\frac{e}{RT}\right)^{\Delta G^0}$ (B) $K_p = \frac{\Delta G^0}{RT}$

(C) $K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$ (D) $K_p = -RT\ log\Delta G^0$

(19) મુક્ત તત્ત્વ માટે નિરપેક્ષ એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય કયું હોઈ શકે ?

(A) હંમેશાં ઋણ હોય છે. (B) હંમેશાં ધન હોય છે.

(C) હંમેશાં શૂન્ય હોય છે. (D) 273 K તાપમાને શૂન્ય

(20) પ્રેસરકૂકરમાં મૂકેલા ચોખા રંધાવાની પ્રક્રિયા કઈ પ્રણાલી સૂચવે છે ?

(A) ખુલ્લી પ્રણાલી (B) બંધ પ્રણાલી (C) નિરાળી પ્રણાલી (D) બધી જ પ્રણાલી

2. નીચેના પ્રશ્નોના ટૂંકમાં જવાબ આપો :

(1) પ્રણાલી એટલે શું ?

(2) નિરાળી પ્રણાલી કોને કહે છે ? ઉદાહરણ આપી સમજાવો.

(3) બંધ પ્રણાલી એટલે શું ?

(4) ઉષ્માશોષક અને ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા કોને કહે છે ?

(5) માત્રાત્મક ગુણધર્મ કોને કહે છે ?

(6) વિશિષ્ટ ગુણધર્મ કોને કહે છે ?

(7) અવસ્થા વિધેય કોને કહે છે ?

(8) આંતરિક ઊર્જા અને એન્થાલ્પીની વ્યાખ્યા આપો.

(9) રસાયણવિજ્ઞાનમાં મુખ્યત્વે કયા પ્રકારનાં કાર્યો થતાં જોવા મળે છે ?

(10) ઉષ્માક્ષમતાની વ્યાખ્યા આપો.

(11) પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી અને સર્જન-એન્થાલ્પીની વ્યાખ્યા આપો.

(12) ઉષ્મીય સંતુલન કોને કહે છે ?

(13) પ્રક્રમ દરમિયાન પ્રણાલીએ શોષેલી બધી જ ઉષ્મા કાર્યમાં ક્યારે વપરાઈ જાય છે ?

(14) આદર્શવાયુના શૂન્યાવકાશમાં વિસ્તરણ માટે એન્ટ્રોપી ફેરફારનું સમીકરણ દર્શાવો.

(15) ઊર્ધ્વપાતન અનુભવતા પદાર્થો માટે એન્ટ્રોપીનું સૂત્ર લખો.

(16) બરફનો ટુકડો ઓરડાના તાપમાને રાખતાં આપમેળે પીગળે છે. આ ક્રિયા ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના કયા નિયમને આધીન છે ?

(17) પદાર્થનું તાપમાન એટલે શું ?

(18) પાણીની બાષ્પની એન્ટ્રોપી પાણી કરતાં વધુ હોય છે. શા માટે ?

(19) 270 K અને 275 K તાપમાને રહેલા બરફ માટે ΔGનું મૂલ્ય કેવું હશે ?

(20) પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત ઊર્જાની વ્યાખ્યા આપો.

(21) મુક્ત ઊર્જાના ફેરફાર અને કોષ પોટેન્શિયલ વચ્ચે સંબંધ દર્શાવતું સમીકરણ લખો.

(22) તાપમાનના વધારા સાથે પદાર્થની એન્ટ્રોપીનું મૂલ્ય શા માટે વધે છે ?

(23) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના બીજા નિયમની મર્યાદા લખો.

(24) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ લખો.

(25) મુક્ત ઊર્જા અને આદર્શવાયુના દબાણના ફેરફારનો સંબંધ દર્શાવતું સમીકરણ આપો.

(26) એન્ટ્રોપી એટલે શું ?

(27) કઈ પ્રણાલી દ્વારા મહત્તમ કાર્ય થઈ શકશે ?

(28) 298 K તાપમાને $\Delta H < T\Delta S$ હોય, તો સંતુલન-અચળાંકનું મૂલ્ય કેટલું થાય ?

(29) 275 K અને 265 K તાપમાને રહેલા બરફ માટે ΔSનું મૂલ્ય કેવું હશે ?

(30) "કોઈ પણ પદાર્થની નિરપેક્ષ મુક્ત ઊર્જાનું મૂલ્ય માપી શકાતું નથી. શા માટે ?

3. નીચેના પ્રશ્નોના ઉત્તર આપો :

(1) પ્રણાલી એટલે શું ? તેના પ્રકાર આપી સમજાવો.

(2) પ્રક્રમ એટલે શું ? તેના પ્રકાર સમજાવો.

(3) માત્રાત્મક અને વિશિષ્ટ ગુણધર્મો સમજાવો.

(4) અવસ્થા-વિધેય સવિસ્તર સમજાવો.

(5) આંતરિક ઊર્જા સમજાવો.

(6) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ લખો અને સંજ્ઞારૂપ સમીકરણ લખો.

(7) એક પ્રણાલીએ 525 જૂલ ઉષ્મા ગુમાવીને 785 જૂલ કાર્ય કર્યું, તો તેનો આંતરિક-ઊર્જાનો ફેરફાર શોધો.

(8) એક પ્રણાલીએ 650 જૂલ ઉષ્મા શોષીને તેમાં કાર્ય કર્યું. તેનો આંતરિક ઊર્જાનો ફેરફાર 440 જૂલ છે, તો કેટલું કાર્ય થયું હશે તે શોધો.

(9) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમનું ગાણિતીય સ્વરૂપ સમજાવો.

(10) એન્થાલ્પી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ સમજાવો.

(11) C_p અને C_v વચ્ચેનો સંબંધ તારવો

(12) ઉષ્માક્ષમતા વિશે ટૂંક નોંધ લખો.

(13) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ લખો. તે કયાં-કયાં સ્વરૂપે રજૂ કરી શકાય છે ?

(14) મુક્ત ઊર્જા અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ સમજાવો.

(15) ગિબ્સની મુક્ત ઊર્જા અને ઉપયોગી કાર્ય સમજાવો.

(16) સંયોજનની પ્રમાણિત સર્જન મુક્ત-ઊર્જા સમજાવો.

(17) આદર્શવાયુનું શૂન્યાવકાશમાં વિસ્તરણ અને એન્ટ્રોપી ફેરફાર સમજાવો.

(18) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ લખો.

(19) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પ્રથમ નિયમની મર્યાદાઓ લખો.

(20) આપમેળે થતી પ્રક્રિયાની લાક્ષણિકતા ચર્ચો.

(21) એન્ટ્રોપી એટલે શું ? એન્ટ્રોપી ખ્યાલનો ઉપયોગ કરી પ્રક્રિયાની આપમેળે થવાની દિશા કઈ રીતે નક્કી થાય છે તે સમજાવો.

4. નીચેના પ્રશ્નોના વિગતવાર ઉત્તર આપો :

(1) આંતરિક ઊર્જા અને એન્થાલ્પી સમજાવી, તેમની વચ્ચેનો સંબંધ તારવો.

(2) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો પ્રથમ નિયમ લખી સંજ્ઞારૂપે સમીકરણ અને ગાણિતીય સ્વરૂપ વિગતવાર સમજાવો.

(3) પ્રક્રિયા એન્થાલ્પી, તટસ્થીકરણ એન્થાલ્પી અને સર્જન એન્થાલ્પી સમજાવો.

(4) હેસનો અચળ ઉષ્મા સંકલનનો નિયમ લખી, ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવી તેની ઉપયોગિતા લખો.

(5) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો બીજો નિયમ લખો અને એન્ટ્રોપી સમજાવો.

(6) મુક્ત ઊર્જા એટલે શું ? રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમિયાન મુક્ત ઊર્જામાં થતો ફેરફાર, એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપીના ફેરફાર સાથે શો સંબંધ ધરાવે છે ? આ સંબંધને આધારે કયા સંજોગોમાં પ્રક્રિયા આપમેળે થઈ શકે છે તે સમજાવો.

(7) નીચેના દાખલાઓ ગણો :

(1) 300 K તાપમાને નીચે આપેલી પ્રક્રિયા માટે આંતરિક ઊર્જા ફેરફાર –908 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે તો તેનો એન્થાલ્પી ફેરફાર શોધો.

$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 6H_2O_{(l)} + 4NO_{(g)}$ (R = 8.314 જૂલ)

(2) $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $N_2O_{(g)}$ અને $N_2O_{4(g)}$ની સર્જન એન્થાલ્પી (Enthalpy of Formation) અનુક્રમે –110, –393.81, 82 અને 9.7 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ છે. નીચેની પ્રક્રિયાનો $\Delta_f H$ શોધો.

$N_2O_{4(g)} + 3CO_{(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + 3CO_{2(g)}$

(3) નીચે આપેલાં સમીકરણોને આધારે $CH_3OH_{(l)}$ની પ્રમાણિત સર્જન-એન્થાલ્પીની ગણતરી કરો.

$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta_f H^0 = -\ 726$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

C ગ્રેફાઇટ + $O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta_f H^0 = -\ 393$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ $\Delta_f H^0 = -\ 286$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$

(4) પ્રક્રિયા $2x + y \rightarrow z$ માટે $\Delta H = 400$ કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ અને $\Delta S = 0.2$ કિલો જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ મોલ$^{-1}$ હોય, તો કયા લઘુતમ તાપમાને પ્રક્રિયા સ્વયંભૂ થઈ શકશે ?

(5) નીચેની પ્રક્રિયા $2P_{(g)} + Q_{(g)} \rightarrow 2R_{(g)}$ માટે $\Delta U^0 = -10.5$ કિલો જૂલ અને $\Delta S^0 = -\ 44.2$ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ છે. પ્રક્રિયા માટે $\Delta_f G^0$ શોધો. પ્રક્રિયા આપમેળે થશે કે નહિ ? શા માટે ?

(6) નીચે આપેલી માહિતીને આધારે 298 K તાપમાને કઈ પ્રક્રિયા આપમેળે થશે તે જણાવો.

પ્રક્રિયા X : $\Delta H = 52$ કિલો જૂલ; $\Delta S = 958$ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$

પ્રક્રિયા Y : $\Delta H = -\ 60$ કિલો જૂલ; $\Delta S = -65$ જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$

(7) $P + Q \rightleftharpoons R + S$ પ્રક્રિયા 320 કેલ્વિન તાપમાને કરતાં એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપીમાં થતો ફેરફાર અનુક્રમે 170 કિલો જૂલ અને 26 જૂલ કેલ્વિન$^{-1}$ છે. આ પ્રક્રિયા સ્વયંભૂ થશે ? શા માટે શોધો.

(9) 298 K તાપમાને પ્રમાણિત વિદ્યુતકોષમાં થતી $Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ પ્રક્રિયા માટે પ્રમાણિત મુક્ત ઊર્જાનો ફેરફાર અને સંતુલન અચળાંક શોધો. પ્રમાણિત વિદ્યુતકોષ પોટૅન્શિયલ 0.78 વૉલ્ટ અને F = 96500 કુલોમ્બ છે.

(10) 298 K તાપમાને નીચેની કોષ પ્રક્રિયા માટે મુક્ત ઊર્જાના ફેરફારનું મૂલ્ય –76322 કેલરી છે, તો વિદ્યુતકોષનો પોટૅન્શિયલ ગણો. F = 96500 કુલોમ્બ 1 કેલરી = 4.184 જૂલ. પ્રક્રિયા $A_{(s)} + B^{2+}_{(aq)} \rightarrow A^{2+}_{(aq)} + B_{(s)}$

(11) 298 K તાપમાને નીચેની કોષ-પ્રક્રિયાનો સંતુલન-અચળાંક $K_p = 6.022 \times 10^{-5}$ છે, તો આપેલી પ્રક્રિયા માટે $\Delta_r G^0$નું મૂલ્ય ગણો. પ્રક્રિયા $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$

•

ડૉ. વેંકટરામન રામાક્રિષ્નન

ડૉ. વેંકટરામન રામાક્રિષ્નન, જન્મભૂમિ તરીકે ભારતને આખા વિશ્વમાં શ્રેય અપાવનાર સાતમા ભારતીય (જન્મ ભારતમાં) નૉબેલ પારિતોષિક વિજેતા છે. તેમનો જન્મ 1952માં તમિલનાડુ રાજ્યના ચિદમ્બરમ્ શહેરમાં થયો હતો. આ શહેર કુડ્ડાલૉર (Cuddalore) જિલ્લાના તેહસિલ (Tehsil) તાલુકામાં આવેલું છે. તેમની ત્રણ વર્ષની ઉંમરે તે તેમનાં માતા-પિતા સાથે ગુજરાત રાજ્યના વડોદરા શહેરમાં આવ્યા હતા. અહીં તેમને શાળાના શિક્ષણથી માંડીને વિજ્ઞાનનું સ્નાતક કક્ષાનું શિક્ષણ મેળવ્યું હતું. વડોદરાની મહારાજા સયાજીરાવ યુનિવર્સિટીમાંથી તેમને 1971માં B.Sc. (Physics)ની ઉપાધિ મેળવી હતી. B.Sc. કર્યા બાદ તેઓએ USAની ઓહિયો સ્ટેટ યુનિવર્સિટી (Ohio State University)માંથી ભૌતિકવિજ્ઞાનના વિષય સાથે Ph.D. કર્યું હતું (1976). આટલું પણ ઓછું પડતું હોય તેમ તેઓ યુનિવર્સિટી ઑફ કેલિફૉર્નિયામાં બે વર્ષ સુધી જીવવિજ્ઞાનના સ્નાતક અભ્યાસક્રમના વિદ્યાર્થી તરીકે રહ્યા હતા. આમ, તેમણે જીવવિજ્ઞાનનું પાયાનું જ્ઞાન પણ મેળવ્યું હતું.

ભૌતિકવિજ્ઞાનમાં Ph.D. કરનાર રામાક્રિષ્નન રિબોઝોમ્સ પર કામ કરી પોસ્ટડૉક્ટરેટ (Ph.D. બાદ પણ વિશેષ સંશોધન કરનાર) થયા હતા. 1983થી 1995 દરમિયાન બ્રુકહવેન નેશનલ લૅબોરેટરી (Brookhaven National Laboratory)માં જોડાઈને તેમને રિબોઝોમ્સ પર કામ ચાલુ રાખ્યું હતું. તેમને આ અંગે ઘણાં સંશોધન-પત્રો પણ રજૂ કર્યાં હતાં. 1995માં તે ઉતાહ યુનિવર્સિટી (University of Utah) માં જૈવરસાયણવિજ્ઞાનના પ્રાધ્યાપક તરીકે જોડાયા હતા. ત્યાં તેઓએ પ્રોટીન RNA સંકીર્ણ અને તેના ઘટકોનો અભ્યાસ શરૂ કર્યો હતો. 1999માં તેઓ મેડિકલ રિસર્ચ કાઉન્સિલ લૅબોરેટરી ઑફ મોલેક્યુલર બાયોલૉજી, કૅમ્બ્રિજ, ઇંગ્લૅન્ડ ખાતે વરિષ્ઠ વૈજ્ઞાનિક તરીકે જોડાયા હતા. ત્યાં તેઓ બંધારણીય અભ્યાસ એકમ જૂથના નાયક તરીકે કામ કરતા હતા. રિબોઝોમ્સ આધારિત કાર્ય માટે સમર્પિત કરેલાં વર્ષો અને મહેનતના પરિણામે ડૉ. વેંકટરામન રામાક્રિષ્નની ટીમને 'રિબોઝોમ્સના બંધારણ અને કાર્યોના અભ્યાસ અંતર્ગત 2009માં રસાયણવિજ્ઞાનનું નૉબેલ પારિતોષિક એનાયત કરવામાં આવ્યું. તેમની આ સિદ્ધિના સહકાર્યકર્તા થોમસ એ સ્ટેઇટ્ઝ (Thomas A. Steitz) કે જે યેલ યુનિવર્સિટી ખાતે આણ્વિય જૈવભૌતિક વિજ્ઞાન અને જૈવરસાયણવિજ્ઞાનના પ્રાધ્યાપક છે અને ઇઝરાયેલના મહિલા પ્રાધ્યાપક અદા-ઇ-યોનાથ (Ada-E-Yonath) કે જેઓ બંધારણીય જીવવિજ્ઞાનના નિષ્ણાત છે.