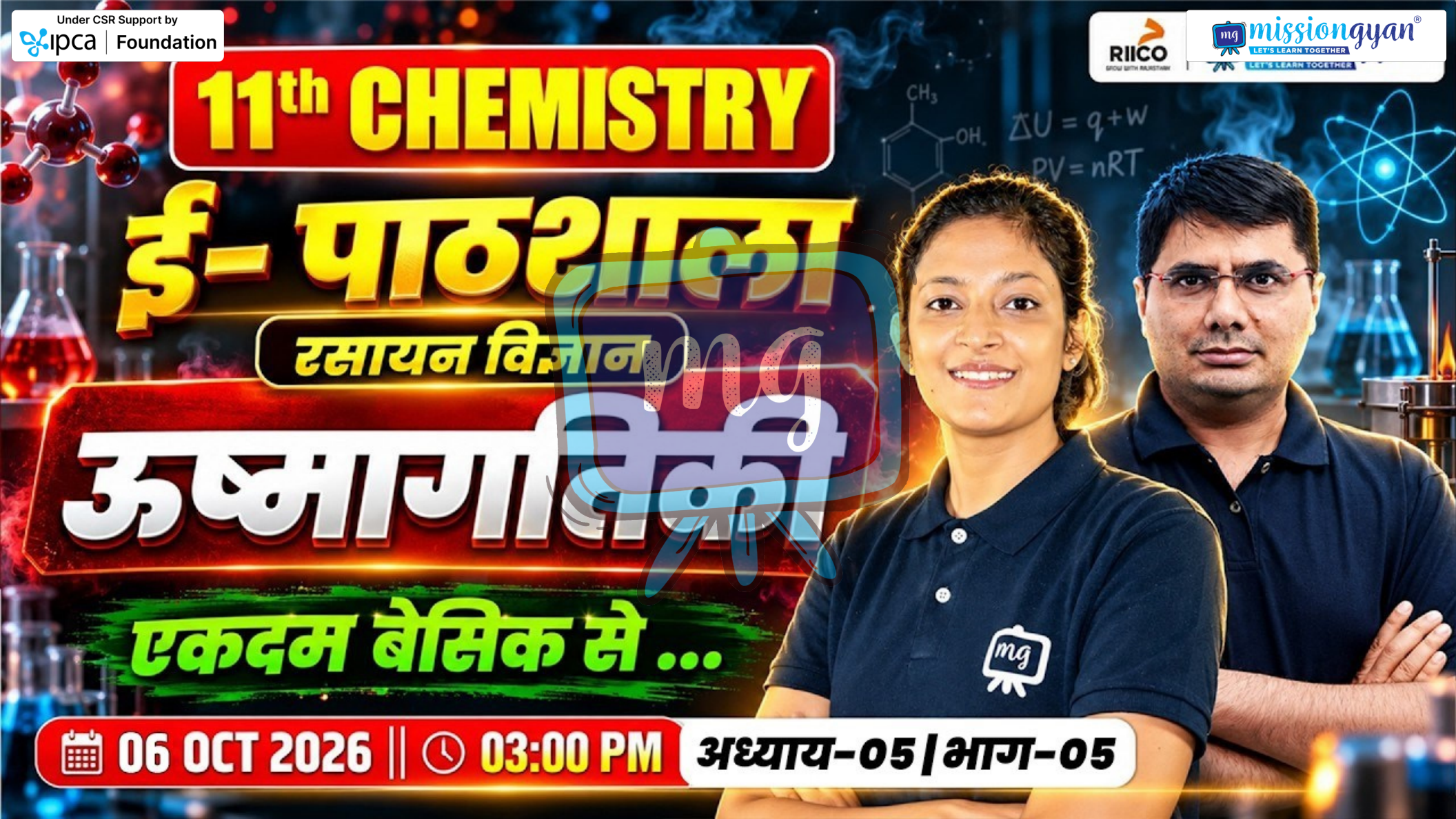

Under CSR Support by
ipca | Foundation
RIICO
missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER
11th CHEMISTRY
ई-पाठशाला
रसायन विज्ञान
ऊष्मागतिकी
एकदम बेसिक से ...
06 OCT 2026 || 03:00 PM
अध्याय-05 | भाग-05

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

$$\Delta U = q + W$$

$$W = -P\Delta V$$

$$W_{rev} = -2.303 nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

$$W_{irr} = -\sum P\Delta V$$

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

Ideal gas

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

$$q = C\Delta T \quad | \quad q_m = nC_m\Delta T \quad | \quad q_s = m\,\dot{c}\,\Delta T$$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

आज क्या पढेंगे ?



1. स्वत: प्रेवर्तिता
2. गिब्ब ऊर्जा-परिवर्तन एवं साम्यावस्था

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

स्वत: प्रवर्तिता

स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम का अर्थ है-

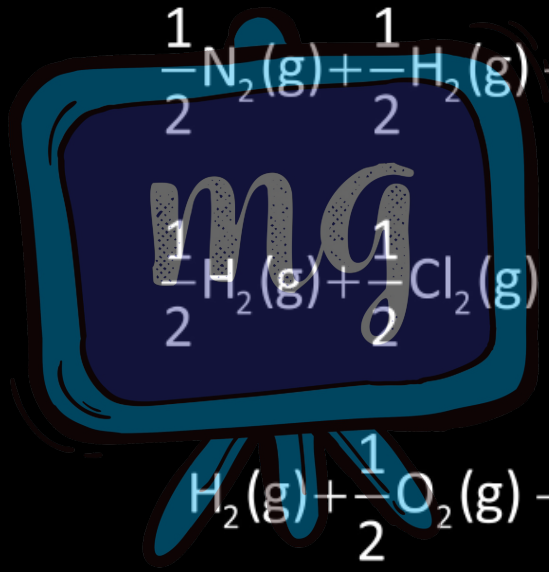
- किसी बाह्य साधन (Agency) की बिना सहायता के किसी प्रक्रम के होने की प्रवृत्ति होना।
- स्वत:प्रवर्तित प्रक्रम एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम होता है। यह किसी बाह्य साधन (Agency) के द्वारा ही उत्क्रमित किया जा सकता है।

Reverse

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

(क) एन्थैल्पी एवं स्वत: प्रवर्तिता



$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$:

$\Delta_r H^{\ominus} = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$:

$\Delta_r H^{\ominus} = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$

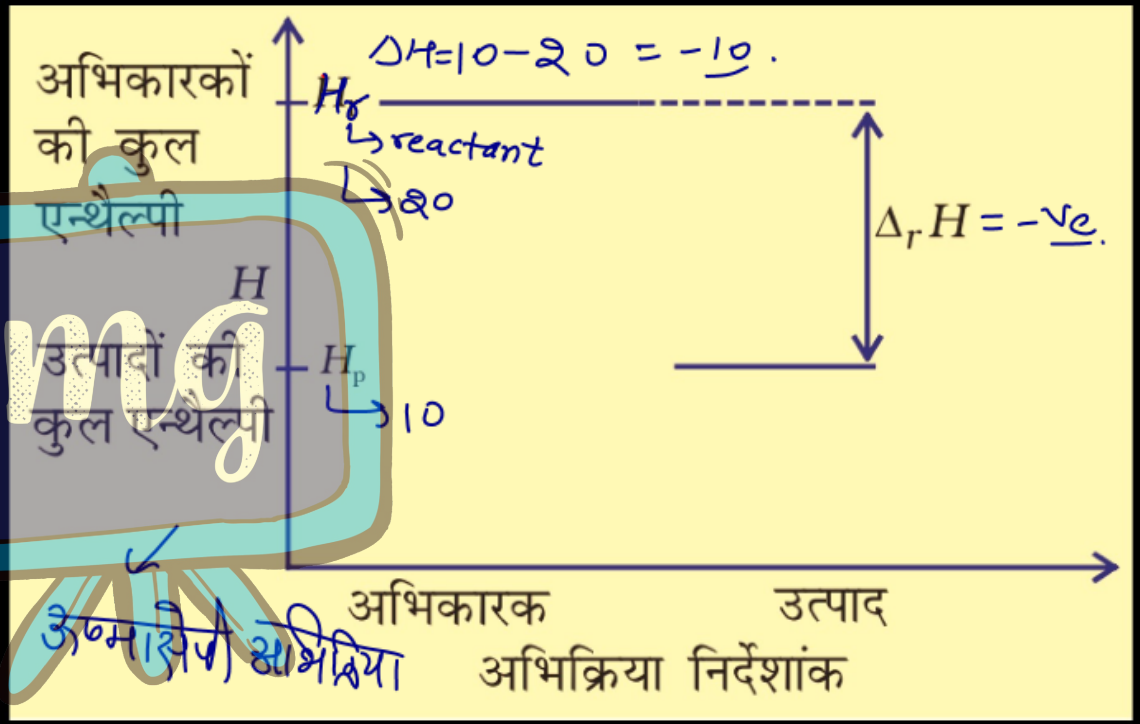
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$:

$\Delta_r H^{\ominus} = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

10



Under CSR Support by ipca | Foundation

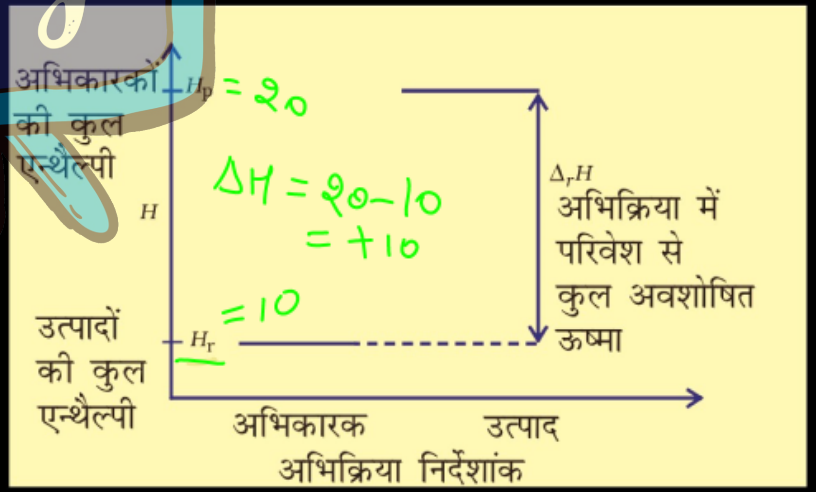
missiongyan® LET'S LEARN TOGETHER

$\frac{1}{2}N_2(g)+O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$:

$\Delta_r H^{\ominus} = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

$C(\text{ग्रेफाइट, s}) + 2\,S(l) \rightarrow CS_2\,(l)$:

$\Delta_r H^{\ominus} = +128.5 \text{ kJ mol}^{-1}$



Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

इन उदाहरणों से यह स्पष्ट होता है कि एन्थैल्पी में कमी स्वत:प्रवर्तिता के लिए एक प्रतिसहायक कारक है, परंतु यह सभी प्रक्रमों के लिए सत्य नहीं है।

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

एन्ट्रॉपी = गैस > द्रव > ठोस

(ख) एन्ट्रापी एवं स्वत: प्रवर्तिता

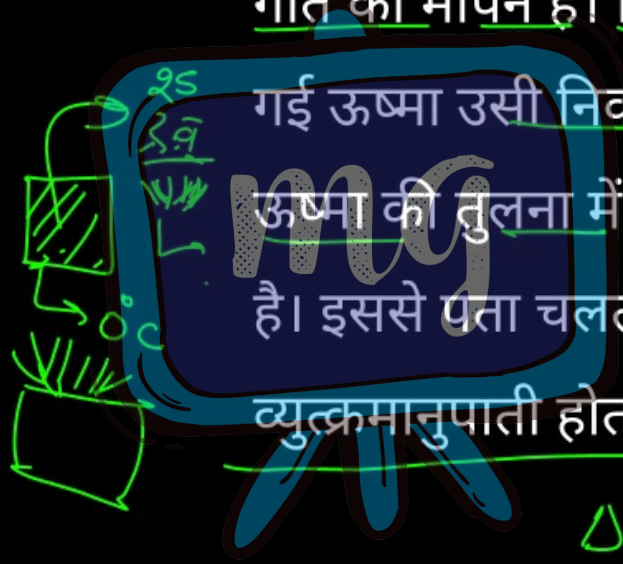


जब भी किसी निकाय को ऊष्मा दी जाती है, तब यह आणविक गति को बढ़ाकर निकाय की अव्यवस्था बढ़ा देती है। इस प्रकार ऊष्मा (q) निकाय में अव्यवस्था बढ़ाने का प्रभाव रखती है।

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

अतः किसी निकाय का ताप उसके कणों की अनियमित गति का मापन है। निम्न ताप पर किसी निकाय को दी गई ऊष्मा उसी निकाय को उच्च ताप पर दी गई उतनी ही ऊष्मा की तुलना में अधिक अव्यवस्था का कारण बनती है। इससे पता चलता है कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।



$$\Delta S \propto \frac{q}{T}$$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

↳ उत्क्रमणीय प्रक्रमों के लिए हम ΔS को q एवं ताप T से इस प्रकार संबंधित कर सकते हैं:

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

$q = T\Delta S$

↳ किसी स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम के लिए निकाय एवं परिवेश का कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS_{total}) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है।

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surr} > 0$$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

S →

चूंकि एन्ट्रॉपी एक अवस्था गुण है, अतः एक उत्क्रमणीय प्रक्रम के दौरान हम एन्ट्रॉपी-परिवर्तन की गणना निम्नलिखित समीकरण से हम कर सकते हैं-

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

$q = T\Delta S$

Under CSR Support by ipca | Foundation

missiongyan LET'S LEARN TOGETHER

एन्ट्रॉपी = गैस > द्रव > ठोस

उदाहरण : बताइए कि निम्नलिखित में से किसमें एन्ट्रॉपी बढ़ती /घटती है–

द्रव → ठोस $\Delta S = -ve$

(i) एक द्रव का ठोस अवस्था में परिवर्तन होता है।

(ii) एक क्रिस्टलीय ठोस का ताप 0 K से 115 K तक बढ़ाया जाता है। $\Delta S = +ve$

(iii) $2NaHCO_3\,(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3\,(S) + CO_2\,(g) + H_2O(g)$

$\Delta S = +ve$

Under CSR Support by ipca | Foundation

missiongyan LET'S LEARN TOGETHER

$q = T\Delta S$

(ग) गिब्ज़ ऊर्जा एवं स्वतःप्रवर्तिता

G

$G = H - TS$

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

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

$-S\Delta T$

समतापीय

$\Delta T = 0$

इस प्रयोजन हेतु हम एक नए ऊष्मागतिकी फलन गिब्ज़ ऊर्जा या गिब्ज़ फलन G को इस प्रकार परिभाषित करते हैं– $G = H - TS$

गिब्ज़ ऊर्जा, G एक विस्तीर्ण एवं अवस्था गुण है।

निकाय की गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन ΔG_{sys} को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} - S_{sys}\Delta T$$

0

Under CSR Support by ipca | Foundation

missiongyan LET'S LEARN TOGETHER

$q = T\Delta S$

स्थिर ताप पर $\Delta T = 0$

$\therefore \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$ -

सामान्यतया पादांक (subscript) निकाय को छोड़ते हुए समीकरण को इस प्रकार लिखते हैं–

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

$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$

$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys}}{T}$ | $\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T}$

$\Delta S_{surr} = -\frac{q_{sys}}{T}$

$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sys} - \frac{q_{sys}}{T}$

Under CSR Support by ipca | Foundation

missiongyan LET'S LEARN TOGETHER

$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sys} - \frac{q_{sys}}{T}$

$T\Delta S_{Total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$ > 0

$-(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}) > 0$

समीकरण का उपयोग करने पर उपरोक्त समीकरण इस प्रकार लिखी जा सकती है-

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

$-\Delta G > 0$ $\Delta G < 0$

$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

ΔG स्थिर दाब एवं ताप पर स्वतःप्रवर्तिता की कसौटी है।

(i) यदि ΔG ऋणात्मक (< 0) है, तब प्रक्रम स्वतः प्रवर्तित होता है।

(ii) यदि ΔG धनात्मक (> 0) तब प्रक्रम अस्वतः प्रवर्तित होगा।

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

(च) निरपेक्ष एन्ट्रॉपी और ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम

किसी शुद्ध क्रिस्टलित पदार्थ का ताप जैसे-जैसे परम शून्य की ओर बढता है वैसे-वैसे एन्ट्रॉपी भी शून्य की ओर बढ़ती है। इसे ऊष्मागतिकी का तीसरा नियम कहते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि परम शून्य पर क्रिस्टल में संपूर्ण क्रम होता है।

$$\lim_{T \to 0K} \sum \Delta S = 0$$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

ΔG K

गिब्ज़ ऊर्जा-परिवर्तन एवं साम्यावस्था

- अतः साम्य के लिए कसौटी है-

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{(Equilibrium)}$$

- किसी अभिक्रिया, जिसमें सभी अभिकारक एवं उत्पाद मानक अवस्था में हों, तो गिब्ज ऊर्जा $\Delta_r G^\ominus$, साम्यावस्था स्थिरांक से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित होती है–

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$

$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$ → साम्यावस्था स्थिरांक K

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

$\because \ln K = 2.303 \log K$

अथवा $\Delta_r G^\ominus = -2.303\ RT \log K$

हम यह भी जानते हैं कि

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT \ln K$

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

$= -RT \ln K$

$= -2.303 \log K$

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER

दिए गए समीकरण का प्रयोग करने पर

I. $\Delta H^{\ominus}$ एवं $\Delta S^{\ominus}$ के मापन से $\Delta G^{\ominus}$ का मान अनुमानित करके, किसी भी ताप पर किफायती रूप से उत्पादों की प्राप्ति के लिए K के मान की गणना की जा सकती है।

II. यदि प्रयोगशाला में K सीधा ही माप लिया जाए, तो किसी भी अन्य ताप पर $\Delta G^{\ominus}$ के मान की गणना की जा सकती है।

Under CSR Support by ipca | Foundation

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (−ve, −ve, −ve, +ve)

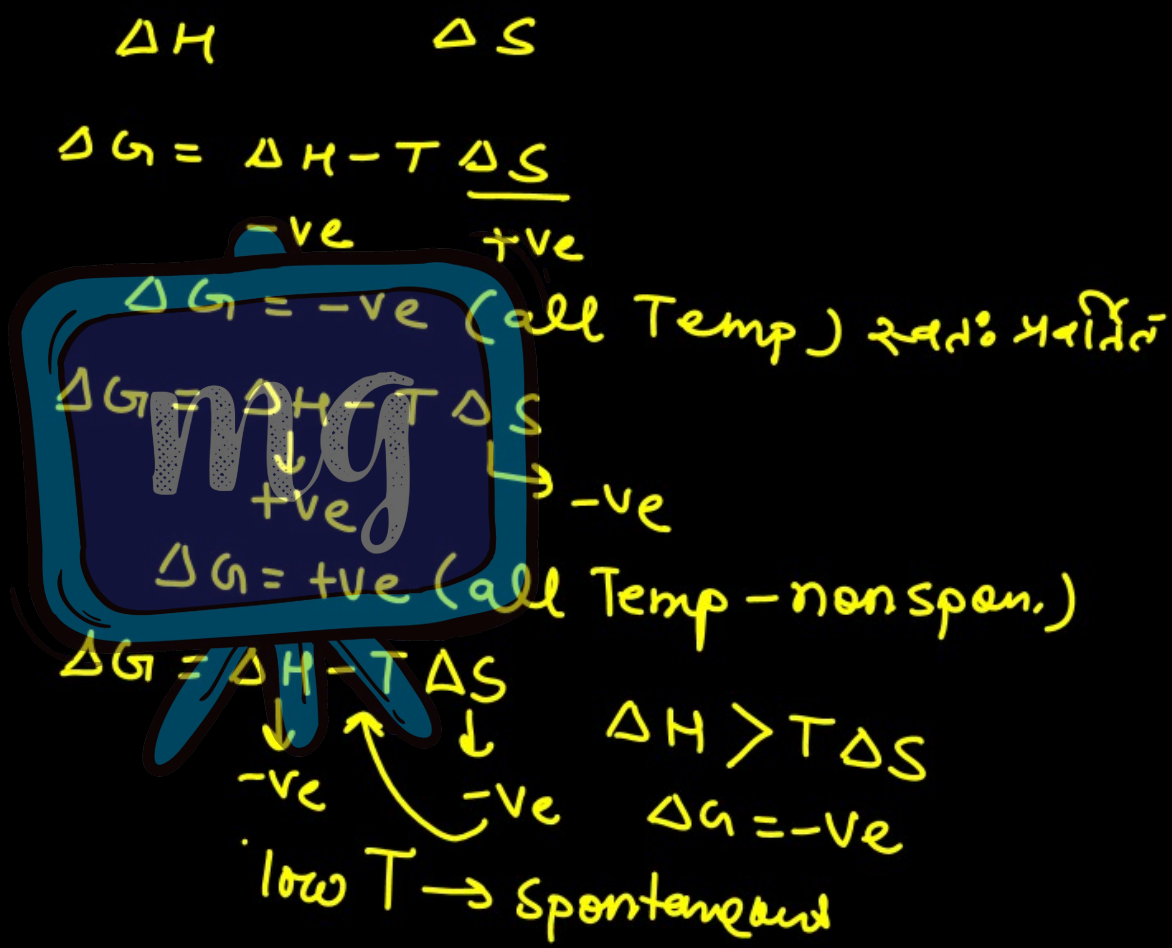
$\Delta G =$

missiongyan® LET'S LEARN TOGETHER

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	वर्णन
−	+	−	सभी ताप पर अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित
−	−	− (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित
−	−	+ (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया अस्वतः प्रवर्तित
+	+	+ (निम्न ताप पर)	निम्न ताप पर अभिक्रिया अस्वतः प्रवर्तित
+	+	− (उच्च ताप पर)	उच्च ताप पर अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित
+	−	+ (सभी ताप पर)	सभी ताप पर अभिक्रिया अस्वतः प्रवर्तित

Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan
LET'S LEARN TOGETHER



Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

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

+ve +ve

+ve −ve

$\Delta H < T\Delta S$

ΔG = −ve

High Temp. ΔG = −ve

Spontaneous.



Under CSR Support by
ipca | Foundation

missiongyan®
LET'S LEARN TOGETHER

$\Delta G = -ve$

(1) $q = T\Delta S$

(2) $\Delta S > 0$

(3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= -RT \ln K$

$= -2.303 \log K$

ΔH	ΔS	ΔG
+	−	
−	+	
−	−	
+	+	