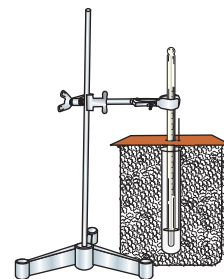


## एकक-3

# ऊष्मा रासायनिक मापन



**अ**धिकतर अभिक्रियाएं वायुमंडलीय दाब पर की जाती हैं अतः इन अभिक्रियाओं के लिए वायुमंडलीय दाब पर नोट किए गए ऊष्मा परिवर्तन, एन्थैल्पी परिवर्तन होते हैं। एन्थैल्पी परिवर्तन, ताप परिवर्तन से निम्नलिखित सम्बन्ध से सम्बन्धित होते हैं।

$$\begin{aligned}\Delta H &= q_p \\ &= mC_p \Delta T \\ &= VdC_p \Delta T \quad \dots (1)\end{aligned}$$

जहाँ  $V$  = विलयन का आयतन  
 $d$  = विलयन का घनत्व  
 $C_p$  = ऊष्मा धारिता और  
 $\Delta T$  = ताप में परिवर्तन है।

ऊष्मा परिवर्तनों का मापन **कैलोरीमीटर** नामक पात्रों में किया जाता है। अभिक्रियाओं को थर्मस फ्लास्क, ऊष्मा रोधक बक्से में रखे बीकर अथवा स्टाइरोफोम कप में भी किया जा सकता है। ऊष्मारसायनिक मापन के लिए धात्विक कैलोरीमीटर प्रयुक्त नहीं किए जाते क्योंकि धातुएं पदार्थों से अभिक्रिया कर सकती हैं। स्टेनलेस स्टील या सोना लेपित कॉपर कैलोरीमीटर प्रयोग में लाए जा सकते हैं। ऊष्मा परिवर्तन मापते समय, कैलोरीमीटर, थर्मामीटर और विलोड़क भी कुछ ऊष्मा ग्रहण करते हैं; ऊष्मा की यह मात्रा भी ज्ञात होनी चाहिए। इसे कैलोरीमीटर स्थिरांक कहते हैं। काँच के पात्रों (उदाहरण, बीकर) के केस में, कैलोरीमीटर स्थिरांक बीकर के उस भाग के लिए निकाला जाता है जो वास्तव में अभिक्रिया मिश्रण के संपर्क में होता है। ऐसा इसलिए है कि जब कैलोरीमीटर के पदार्थ की ऊष्मा चालकता कम होती है तो कैलोरीमीटर का केवल वही क्षेत्रफल अधिकतम ऊष्मा लेता है जो द्रव के संपर्क में होता है। कैलोरीमीटर स्थिरांक ज्ञात करने के लिए मिश्रण की विधि अपनाई जाती है। कैलोरीमीटर स्थिरांक निर्धारित करने के लिए कैलोरीमीटर में कक्ष ताप पर लिए गए जल में ज्ञात ताप पर गरम जल की ज्ञात मात्रा मिलाई जाती है। क्योंकि ऊर्जा संरक्षित रहती है अतः कैलोरीमीटर और ठंडे जल द्वारा ली गई ऊष्मा, गरम जल द्वारा दी गई ऊष्मा के बराबर होनी चाहिए। इसलिए हम निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं—

$$\begin{array}{lclcl} \Delta H_1 & + & \Delta H_2 & = & -\Delta H_3 & \dots (2) \\ \text{कैलोरीमीटर} & & \text{ठंडे जल का} & & \text{गरम जल का} & \\ \text{विलोड़क और} & & \text{एन्थैल्पी} & & \text{का एन्थैल्पी} & \\ \text{थर्मामीटर का} & & \text{परिवर्तन} & & \text{परिवर्तन} & \\ \text{एन्थैल्पी परिवर्तन} & & & & & \end{array}$$

मान लीजिए  $t_c$ ,  $t_h$  तथा  $t_m$  क्रमशः ठंडे जल, गरम जल और मिश्रण के ताप हैं। समीकरण (1) में दी गई एन्थैल्पी परिवर्तन की परिभाषा को ध्यान में रखते हुए हम समीकरण (2) को पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$m_1 C_{p_1} (t_m - t_c) + m_2 C_{p_2} (t_m - t_c) + m_3 C_{p_3} (t_m - t_h) = 0 \quad \dots (3)$$

जहाँ  $m_1$ ,  $m_2$  और  $m_3$  कैलोरीमीटर, ठंडे जल और गरम जल के द्रव्यमान हैं तथा  $C_{p_1}$  एवं  $C_{p_2}$  क्रमशः कैलोरीमीटर और जल की ऊष्माधारिता हैं। काँच की ऊष्मा चालकता कम होने के कारण बीकर का केवल वही भाग सर्वाधिक ऊष्मा लेता है जो जल के सम्पर्क में आता है इसलिए हम केवल प्रभावी  $m_1 C_{p_1}$  का परिकलन कर सकते हैं (यानी कैलोरीमीटर स्थिरांक  $W$ )। समीकरण (3) को दोबारा लिखने पर हम पाते हैं-

$$W (t_m - t_c) + m_2 C_{p_2} (t_m - t_c) + m_3 C_{p_3} (t_m - t_h) = 0$$

$$W = \frac{m_2 C_{p_2} (t_m - t_c) + m_3 C_{p_3} (t_m - t_h)}{(t_m - t_c)} \quad \dots (4)$$

परन्तु  $mC_p = VdC_p$ , जहाँ  $V$ ,  $d$  और  $C_p$  क्रमशः जल का आयतन, घनत्व और ऊष्माधारिता हैं। परिभाषा के अनुसार किसी पदार्थ की ऊष्माधारिता, 1 g पदार्थ के ताप को 1 K (या 1°C) तक बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊर्जा है। 1 g जल के ताप को 1 K (या 1°C) तक बढ़ाने के लिए 4.184 J ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसका अर्थ है कि 1 g जल का ताप 1 केल्विन तक बढ़ाने के लिए  $VdC_p = 4.184 \text{ J K}^{-1}$  होगा। इसलिए 1 mL जल के लिए घनत्व और ऊष्माधारिता के गुणनफल को 4.184  $\text{J mL}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  लिया जा सकता है। इसलिए समीकरण (4) को निम्नलिखित प्रकार से लिख सकते हैं-

$$W = \frac{(4.184) [V_c (t_m - t_c) + V_h (t_m - t_h)]}{(t_m - t_c)} \text{ J K}^{-1} \quad \dots (5)$$

जहाँ  $V_c$  = ठंडे जल का आयतन

$V_h$  = गरम जल का आयतन

निम्नलिखित प्रयोगों में एन्थैल्पी परिवर्तन मापने की तकनीक दी गई है।

### प्रयोग 3.1

#### उद्देश्य

कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट के घुलने में एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करना।

#### सिद्धांत

ऊष्मारासायनिक मापन में सामान्यतः जलीय विलयन मिलाए जाते हैं इसलिए अभिक्रिया में जल ही माध्यम होता है तथा विलयन के ताप में परिवर्तन इसमें हो रही अभिक्रिया के कारण होता है

ऊर्जा संरक्षण नियम के अनुसार, कैलोरीमीटर में हो रहे एन्थैल्पी परिवर्तनों का योग (ऊर्जा का हास और प्राप्ति) शून्य होना चाहिए। इसलिए हम निम्नलिखित समीकरण लिख सकते हैं-

$$(\Delta H_1) + (\Delta H_2) + (\Delta H_3) + (\Delta H_4) = 0 \quad \dots (6)$$

कैलोरीमीटर, थर्मामीटर, विलोडक द्वारा प्राप्त ऊर्जा

कैलोरीमीटर के जल/विलयन का एन्थैल्पी परिवर्तन

कैलोरीमीटर में डाले गए विलयन/जल का एन्थैल्पी परिवर्तन

अभिक्रिया में एन्थैल्पी परिवर्तन

इन अभिक्रियाओं में हम घनत्व और विलयन की ऊष्माधारिता का गुणनफल लगभग शुद्ध जल\* के लिए ज्ञात मान के बराबर यानी  $4.184 \text{ J.mL}^{-1}.\text{K}^{-1}$  लेते हैं।

प्रायः विलयन बनने में ऊष्मा परिवर्तन होता है। विलीनीकरण की एन्थैल्पी ऊष्मा की निकली अथवा ली गई वह मात्रा है जब एक मोल विलेय (ठोस/द्रव) को विलायक (सामान्यतः जल) की इतनी अधिक मात्रा में घोला गया हो कि तनुकरण से ऊष्मा परिवर्तन न हो।

### आवश्यक सामग्री



- बीकर (250 mL) - तीन
- बीकर (500 mL) - एक
- थर्मामीटर ( $110^\circ\text{C}$ ) - एक
- काँच की छड़ - एक
- रूई - आवश्यकतानुसार
- छोटा लकड़ी का टुकड़ा - एक
- गत्ते का टुकड़ा - एक
- विलोडक - एक



- कॉपर सल्फेट/पोटैशियम नाइट्रेट - 2 g

### प्रक्रिया

#### (क) कैलोरीमीटर (बीकर) का स्थिरांक ज्ञात करना

- (i) 250 mL के बीकर में, जिस पर 'क' लिखा हो, 100 mL जल लें।
- (ii) इस बीकर को 500 mL क्षमता वाले बड़े बीकर में पहले से ही रखे लकड़ी के टुकड़े पर रखें (चित्र 3.1)।
- (iii) बड़े और छोटे बीकर के बीच के रिक्त स्थान को रूई से भरें। बीकर को गत्ते से ढक दें और इसमें से निकालते हुए थर्मामीटर और विलोडक को बीकर में डालें।
- (iv) जल का ताप नोट करें। मान लें यह  $t_c^\circ\text{C}$  है।

\* विलयन का घनत्व शुद्ध जल से 4 से 6% तक अधिक होता है और ऊष्माधारिता लगभग 4 से 8% तक कम होती है इसलिए घनत्व और ऊष्माधारिता का गुणनफल ( $dC_p$ ) लगभग शुद्ध जल के लिए गुणनफल के बराबर होता है।

















