ऊष्मागतिकी द्वितीय तथा तृतीय नियम (Thermodynamics IInd & IIIrd Law)

Exercise-1

भाग - I : विषयात्मक प्रश्न (SUBJECTIVE QUESTIONS)

खण्ड (A) : एन्ट्रोपी परिचय

A-1. प्रसार के दौरान गैस की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है, क्यों?

A-2. शुद्ध द्रव की तुलना में विलयनों की एन्ट्रॉपी अधिक होती है, क्यों?

A-3. प्रत्येक प्रक्रम में निकाय व परिवेश के लिये ΔS का चिन्ह बताइये?
(a) गर्म स्टोव पर चाय की केतली में जल का उबलना।
(b) एक बर्फ की ट्रे में उपस्थित बर्फ को एक मेज पर रखे रहने पर गलित होना।
(c) एक माइक्रोवेव ओवन में एक कप कॉफी को पुनः गर्म करना।

A-4. ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम बताइये।

A-5. ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम का कथन बताइए।

A-6. किसी प्रक्रम के स्वतः घटित होने के लिए उष्मागतिकी परिस्थिति बताइऐ।

A-7. यदि किसी अभिक्रिया के लिए ΔH का मान धनात्मक हो तो आप किस प्रकार ΔS का चिन्ह निर्धारित करेगें जिससे अभिक्रिया स्वतः हो सके?

खण्ड (B) : एन्ट्रोपी गणना

B-1. बेंजीन के वाष्पन की एन्ट्रॉपी 85 JK^{-1} mol^{-1} है। जब 117 g बेंजीन को इसके सामान्य क्वथनांक पर वाष्पित किया जाता है, तो परिवेश की एन्ट्रॉपी परिवर्तन को परिकलित कीजिए।

B-2. निम्न अभिक्रिया, $Fe_2O_3 (s) + 3H_2 (g) \longrightarrow 2Fe (s) + 3H_2O (\ell)$
में मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिये
दिया गया हैं : $S^o_m(Fe_2O_3, S) = 87.4$, $S^o_m(Fe, S) = 27.3$, $S^o_m(H_2, g) = 130.7$, $S^o_m(H_2O, \ell) = 69.9\ JK^{-1}\ mol^{-1}$.

B-3. 3500 K पर एक ओवन में एक मोल द्रव आयरन को इसके क्वथनांक पर वाष्पित किया गया। यदि आयरन 3133 K पर उबलता है तथा वाष्पीकरण की एन्थैल्पी 349 KJ mol^{-1} है, तो $\Delta S_{निकाय}$, $\Delta S_{परिवेश}$ और $\Delta S_{ब्रह्माण्ड}$ की गणना कीजिए। (ओवन को परिवेश माना गया है।)

B-4. जब 1.00 मोल $H_2O(\ell)$ को मानक परिस्थितियों में 298 K पर विरचित किया जाता है, तब परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन की गणना कीजिए। दिया गया है, $\Delta_rH^o = -286\ kJ\ mol^{-1}$.

B-5. पदार्थ की दी गई स्थितियों में एन्ट्रॉपी की वृद्धि का क्रम होगा है–
(I) 298 K पर 1 मोल $H_2O(l)$ तथा 0.101 M Pa
(II) 273 K पर 1 मोल बर्फ तथा 0.101 M Pa
(III) 298 K पर 1 मोल $H_2(g)$ तथा 1 atm
(IV) 298 K पर मोल $C_2H_6(g)$ तथा 1 atm

B-6. मानक तापमान पर ऑक्सीजन व ओजोन गैसें हैं। इनकी मोलर एन्ट्रॉपी $O_2 < O_3$ के क्रम में है। आण्विक गुणों का प्रयोग करते हुये व्याख्या कीजिये कि ओजोन, ऑक्सीजन से अधिक यादृच्छिक (disordered) है।

खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा

C-1. समान ताप व दाब की परिस्थितियों में रासायनिक अभिक्रिया किस अवस्था में होगी जब
(i) $\Delta G = 0$ (ii) $\Delta G > 0$ (iii) $\Delta G < 0$

C-2. A गैसीय अभिकारक निम्न प्रकार से समानान्तर अभिक्रिया द्वारा दो भिन्न–भिन्न उत्पाद B तथा C बनाता है।
$A \longrightarrow B; \Delta H^o = -3kJ, \Delta S^o = 20JK^{-1}$; $A \longrightarrow C; \Delta H^o = -3.6\ kJ, \Delta S^o = 10\ JK^{-1}$
27°C पर गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के आधार पर B तथा C के सापेक्ष स्थायित्व के संदर्भ में बताइये।

C-3. निम्न जानकारी के साथ N_2O_4(गैस) के सम्भवन की मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा ज्ञात कीजिए

$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g)$ $\Delta G^o = 86.6\ kJ$ .....(i)

$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$ $\Delta G^o = -34.82\ kJ$ .....(ii)

$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ $\Delta G^o = -5.77\ kJ$ .....(iii)

C-4. 298K पर साम्य $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ का साम्य स्थिरांक, $K=1.8 \times 10^{-7}$ है। अभिक्रिया के लिए ΔG^0 क्या होगा।

भाग - II : केवल एक सही विकल्प प्रकार (ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE)

खण्ड (A) : एन्ट्रोपी परिचय

A-1. कौनसी अवस्था में पदार्थ सर्वाधिक एन्ट्रोपी रखता है।
(A) ठोस (B) द्रव (C) गैस (D) सभी में समान

A-2. बताइये कि निम्न में से कौनसी अभिक्रिया धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन रखती हैं।
I. $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$
II. $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
III. $2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$
(A) I तथा II (B) III (C) II तथा III (D) II

A-3. अक्रियाशील (non-reacting) गैसों के मिश्रित करने पर
(A) एन्ट्रॉपी में कमी होती है। (B) एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।
(C) एन्थैल्पी में परिवर्तन होता है। (D) मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन होता है।

A-4. निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिये एन्ट्रॉपी में सबसे ऋणात्मक परिवर्तन होता है :
(A) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$ (B) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
(C) C(s, ग्रेफाइट) + $O_2 \longrightarrow CO_2(g)$ (D) $3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(\ell)$

A-5. गैस–प्रावस्था विघटन $PCl_5(g) \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} PCl_3(g) + Cl_2(g)$ के लिए :
(A) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ (B) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ (C) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ (D) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

A-6. निम्न में से किस अभिक्रिया के लिये ΔS^o का मान शून्य से अधिक है।
(A) $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$ (B) $NaCl(aq) \rightleftharpoons NaCl(s)$
(C) $NaNO_3(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$ (D) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

A-7. निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिए एन्ट्रोपी परिवर्तन अधिकतम है :
(A) $Ca(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CaO(s)$ (B) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(C) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ (D) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

A-8. निम्न में से कौनसा कथन सही है। यदि ब्रम्हाण्ड की एन्ट्रोपी
(A) बढती है तथा अधिकतम मान की ओर बढ़ती है। (B) घटती है तथा शून्य की ओर बढ़ती है।
(C) स्थिर रहती है। (D) आवर्ती दर के मध्य घटती व बढ़ती है।

खण्ड (B) : एन्ट्रोपी गणना

B-1. एक विलगित तंत्र में द्रव को वाष्प के साथ साम्य में सम्पीडित किया जाता है। इस अवस्था पर वाष्प की मोलर एन्ट्रॉपी क्या है।
(A) द्रव से कम (B) द्रव से अधिक (C) शून्य के बराबर (D) द्रव के समान

B-2. जब नियत दाब पर एक आदर्श गैस $\left(C_{p,m} = \frac{5}{2}R\right)$ के 2 मोल को 300 K से 600 K ताप तक गर्म किया जाता है। तब गैस की एन्ट्रॉपीमें परिवर्तन (ΔS) निम्न है :
(A) $\frac{3}{2}$ R ln 2 (B) $-\frac{3}{2}$ R ln 2 (C) 5R ln 2 (D) $\frac{5}{2}$ R ln 2

B-3. जब आदर्श एकलपरमाण्वीय गैस के दो मोलों को ऊत्क्रमणीय व समआयतनिक रूप से200 से 300ºC तक गर्म किया जाता है, तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्न होता है ?
(A) $\frac{3}{2}$ R ln $\left(\frac{300}{200}\right)$ (B) $\frac{5}{2}$ R ln$\left(\frac{573}{273}\right)$ (C) 3R ln$\left(\frac{573}{473}\right)$ (D) $\frac{3}{2}$ R ln$\left(\frac{573}{473}\right)$

B-4. यदि एक मोल आदर्श गैस $\left(C_{p,m} = \frac{5}{2}R\right)$ को 300 K पर समतापीय रूप से तब तक प्रसारित किया जाता हैं जब तक कि इसका आयतन तिगुना नहीं हो जाता है तब गैस की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन निम्न हैं :
(A) शून्य (B) अनन्त (C) $\frac{5}{2}$ R ln 3 (D) R ln 3

B-5. 368 K पर एकनताक्ष से विषमलम्बाक्ष ठोस अवस्था में1 मोल सल्फर के संक्रमण के लिए कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना कीजिए। इस संक्रमण के लिए$\Delta H = -401.7$ J mol^{-1} है। यह मानकर कि परिवेश में जल–बर्फ बाथ0ºC पर है।
(A) – 1.09 JK^{-1} (B) 1.47 JK^{-1} (C) 0.38 JK^{-1} (D) इनमें से कोई नही

खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा

C-1. गिब्स मुक्त ऊर्जा के संदर्भ में कौनसा विकल्प सही नहीं है
(A) यह अवस्था फलन है। (B) यह मात्रात्मक गुणधर्म है।
(C) यह मेक्रोस्कोपिक गुण है। (D) यह मात्रा स्वतन्त्र गुणधर्म है।

C-2. निम्न में से कौनसी परिस्थिति रासायनिक अभिक्रिया के सन्दर्भ में सभी ताप पर इसके स्वतः होने को सुनिश्चित करती है?
(A) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ (B) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ (C) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ (D) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

C-3. जब अभिक्रिया मानक परिस्थिति में की जाती है तब :
(A) $\Delta H^o = 0$ (B) $\Delta S^o = 0$ (C) साम्य स्थिरांक K = 0 (D) साम्य स्थिरांक K = 1

C-4. जब 100ºC व 1 atm दाब पर 1.0 मोल जल को 100ºC व 1 atm दाब पर भाप में परिवर्तित किया जाता है। मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) ज्ञात कीजिए ?
(A) 80 cal (B) 540 cal (C) 620 cal (D) शून्य

C-5. एक अभिक्रिया के लिये$\Delta H = -33$ kJ तथा $\Delta S = -58$ J/K है। यह अभिक्रिया होगी।
(A) सभी ताप पर स्वतः (B) सभी ताप पर अस्वतः
(C) केवल निश्चित ताप के ऊपर स्वतः (D) केवल निश्चित ताप से कम ताप पर स्वतः

C-6. एक अभिक्रिया A(g) $\rightleftharpoons$ B(g) साम्यावस्था पर है। यदि B का आंशिक दाब, A के आंशिक दाब का एक चौथाई दाब पाया जाता है तो अभिक्रिया A $\rightarrow$ B के लिए ΔG° के मान की गणना करो।
(A) RT ℓn 4 (B) –RT ℓn 4 (C) RT log 4 (D) – RT log 4

C-7. यदि $\Delta G^o = -177$ K cal (1) $2\ Fe(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$

तथा $\Delta G^o = -19$ K cal (2) $4\ Fe_2O_3(s) + Fe(s) \longrightarrow 3\ Fe_3O_4(s)$

तब $Fe_3O_4(s)$ के सम्भवन की गिब्स मुक्त ऊर्जा क्या है

(A) + 229.6 kcal/mol (B) – 242.3 kcal/mol (C) – 727 kcal/mol (D) – 229.6 kcal/mol

C-8. एक विशिष्ट अभिक्रिया के लिए $\Delta H° = -76.6$ KJ तथा $\Delta S° = 226\ JK^{-1}$ है। यह अभिक्रिया है:

(A) सभी तापों पर स्वतः प्रक्रम (B) सभी तापो पर अस्वतः प्रक्रम

(C) 66°C से कम ताप पर स्वतः प्रक्रम (D) 66°C से अधिक ताप पर स्वतः प्रक्रम

भाग - III : कॉलम को सुमेलित कीजिए (MATCH THE COLUMN)

1. कॉलम सुमेलित कीजिए।

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	$(\Delta G_{निकाय})_{T,P} = 0$	(p)	प्रक्रम साम्य में है।
(B)	$\Delta S_{निकाय} + \Delta S_{परिवेश} > 0$	(q)	प्रक्रम अस्वतः है।
(C)	$\Delta S_{निकाय} + \Delta S_{परिवेश} < 0$	(r)	प्रक्रम स्वतः है।
(D)	$(\Delta G_{निकाय})_{T,P} > 0$	(s)	निकाय उपयोगी कार्य नहीं कर सकता है।

2. कॉलम सुमेलित कीजिए।

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	उत्क्रमणीय रूद्धोष्म संपीडन	(p)	$\Delta S_{निकाय} > 0$
(B)	द्रव का उत्क्रमणीय वाष्पीकरण	(q)	$\Delta S_{निकाय} < 0$
(C)	$2N(g) \longrightarrow N_2(g)$	(r)	$\Delta S_{परिवेश} < 0$
(D)	$MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + CO_2(g)$	(s)	$\Delta S_{परिवेश} = 0$

Exercise-2

भाग- I : केवल एक सही विकल्प प्रकार (ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE)

1. निम्न में से किस विकल्प में पहला यौगिक, दूसरे यौगिक की तुलना में कम एन्ट्रोपी रखता है

(A) (i) 1 M $MgCl_2$ का जलीय विलयन(ii) 1 M NaCl का जलीय विलयन

(B) (i) 25ºC पर द्रव Br_2 (ii) 20ºC पर द्रव Br_2

(C) (i) ठोस HgO (ii) ठोस HgS (D) (i) द्रव Br_2 (ii) ठोस I_2

2. समएन्ट्रोपी प्रक्रम है :

(A) रूद्धोष्मीय व अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (B) समतापीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम

(C) रूद्धोष्मीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम (D) समतापीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम(जिसके लिए Q = 0)

3. उष्मागतिकी का तृतीय नियम बताता है कि :

(A) शून्य K पर पूर्ण शुद्ध क्रिस्टलीय पदार्थ की एन्ट्रोपी शून्य है।

(B) शून्य K पर हाइड्रोजन आयन की परम एन्ट्रोपी शून्य है।

(C) $H_{2(g)}$ (130 K) $\rightarrow$ $H_{2(g)}$ (200K) में रूपान्तरण की कुल एन्ट्रोपी परिवर्तन शून्य है।

(D) एन्ट्रोपी सामान्यतः अभिक्रिया के दहन में कम होती है।

4. सही कथन का चुनाव कीजिए।

S_1 : साम्य पर प्रत्येक रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए, अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा शून्य है।

S_2 : नियत ताप व दाब पर रासायनिक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा में कमी की दिशा में स्वतः होती है।

S_3 : स्वतः प्रक्रम ब्रह्माण्ड की एन्ट्रोपी में परिवर्तन से सम्बन्धित है।

(A) S_1 S_2 S_3 (B) केवल S_1 (C) S_2, S_3 (D) S_1, S_3

भाग - II : एकल एवं द्वि–पूर्णांक मान प्रकार (SINGLE AND DOUBLE VALUE INTEGER TYPE)

1. एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। ΔG^o का मान क्या होगा? $R = 8.31\ JK^{-1}\ mol^{-1}$, $T = 314\ K$. ($KJ\ mol^{-1}$ में लगभग पूर्णाक मान)

2. 298 K पर अभिक्रिया के लिए

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$$

यदि $\Delta H^o = -29.8\ Kcal$ व $\Delta S^o = -0.1\ Kcal\ K^{-1}$ है, तो साम्य नियतांक (K) के मान की गणना करो :

3. 27ºC पर जब 1 मोल आयनिक लवण MX (s) को जल में घोला जाता है, तो मुक्त ऊर्जा की गणना करो।
दिया गया है कि MX की जालक ऊर्जा = $780\ kJ\ mol^{-1}$
MX की जलयोजन ऊर्जा = $-775.0\ kJ\ mol^{-1}$
27°C पर विलायकन की एन्ट्रॉपी परिवर्तन = $40\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ है।

4. 300 K पर C (g) के निर्माण की अभिक्रियाः
$A(g) + 3B(g) \longrightarrow 2C(g)$
दिये गये आँकड़ो को प्रयुक्त करके ΔG^o (Kcal) के मान की गणना करो।

	A	B	C
ΔH_f^o ($Kcal\ mol^{-1}$)	0	0	–10
ΔS_f^o ($Cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	40	30	45

5. 300 K पर $H_2(g)$ तथा H(g) की एन्ट्रोपी क्रमशः 60 व 50 $J\ mole^{-1}\ K^{-1}$ है। निम्न आँकड़ो को प्रयुक्त करके $H_2(g)$ की बंध एन्थैल्पी का मान $Kcal\ mole^{-1}$ में ज्ञात कीजिए।

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad ; \quad \Delta G^o = 21.6\ KJ\ mole^{-1}$$

6. 25ºC पर किसी अभिक्रिया के लिये मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $-213.3\ kJ\ mol^{-1}$ है। यदि अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन $-217.77\ kJ\ mole^{-1}$ है तो अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना कीजिए।

7. 300 K ताप पर अभिक्रिया $X \rightleftharpoons Y$ के लिये मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना करो यदि $\Delta H^o = 25\ KJ$ तथा $K_{साम्य} = 10^{-7}$ है।

8. 25ºC पर अमोनियम क्लोराइड के निर्माण की मानक मुक्त ऊर्जा की गणना कीजिए ($Kcal\ mol^{-1}$ में लगभग पूर्णाक मान)
समीकरण $\frac{1}{2}N_2(g) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$, NH_4Cl का निर्माण इसके तत्वों से दर्शाती है।
NH_4Cl के लिये $\Delta H^o_f = -313\ kJ\ mol^{-1}$ है।
यह भी दिया गया है कि

$S^0_{N_2} = 191.5\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ $\quad$ $S^0_{H_2} = 130.6\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

$S^0_{Cl_2} = 223.0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ $\quad$ $S^0_{NH_4Cl} = 94.6\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

9. अभिक्रिया $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ के लिए; 477ºC व साम्य पर $\Delta H = -30\ kJ$; यदि $N_2(g)$ व $NH_3(g)$ की मानक एन्ट्रोपी क्रमशः 60 व 50 $J\ mole^{-1}\ K^{-1}$ है, तो $H_2(g)$ की मानक एन्ट्रोपी की गणना $Jmole^{-1}K^{-1}$ में कीजिए।

भाग - III : एक या एक से अधिक सही विकल्प प्रकार

1. निम्न में से किन प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है :
(A) $Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$.
(B) बर्फ का पिघलना
(C) विलयन से शर्करा का क्रिस्टलीकरण
(D) कपूर का वाष्पीकरण

2. जब द्रव का ठोसीकरण (solidifies) होता है तबः
(A) एन्थैल्पी में कमी होती है।
(B) एन्ट्रॉपी में कमी होती है।
(C) एन्थैल्पी में वृद्धि होती है।
(D) एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।

3. मोलर एन्ट्रोपी के संदर्भ में कौनसा कथन गलत है।
(A) यह सभी प्रकार की गैसो के लिए समान है।
(B) तुलनात्मक द्रव्यमान की गैस के लिए यह परमाणुकता में वृद्धि के साथ कमी दर्शाती है।
(C) समान स्थितियों के अन्तर्गत यह भारी गैसों के लिए अधिक होती है।
(D) तुलनात्मक मोलर द्रव्यमान की आदर्श गैस के लिए यह तापीय अणु आकर्षण में वृद्धि के साथ कमी दर्शाती है।

4. निम्न में से कौनसा/कौनसे कथन सही है/हैं।
(A) उत्क्रमणीय रूद्धोष्म प्रक्रम समएन्ट्रोपी प्रक्रम है।
(B) अनुत्क्रमणीय रूद्धोष्मीय सम्पीडन के लिए $\Delta S_{\text{निकाय}}$ शून्य से अधिक है।
(C) मुक्त प्रसार के लिए $\Delta S_{\text{निकाय}}$ शून्य है।
(D) अनुत्क्रमणीय समतापीय सम्पीडन के लिए $\Delta S_{\text{निकाय}}$ शून्य से अधिक है।

5. एक द्रव `X` का सामान्य क्वथंनाक 400 K है। $X(l) \longrightarrow X(g)$ के संदर्भ में निम्न में से कौनसा कथन सत्य है?
(A) 400 K और 1 वायुमण्डल दाब पर $\Delta G = 0$
(B) 400 K और 2 वायुमण्डल दाब पर $\Delta G = +ve$
(C) 400 K और 0.1 वायुमण्डल दाब पर $\Delta G = -ve$
(D) 410 K और 1 वायुमण्डल दाब पर $\Delta G = +ve$

6. आदर्श गैस की स्थिति में समतापीय प्रसार के लिये :
(A) $\Delta H = 0$ (B) $\Delta E = 0$ (C) $\Delta G = -T.\Delta S$ (D) $T_{\text{अन्तिम}} = T_{\text{आरम्भिक}}$

भाग - IV : अनुच्छेद (COMPREHENSION)

निम्न अनुच्छेद को ध्यानपूर्वक पढ़िये तथा प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

अनुच्छेद # 1

एन्ट्रॉपी एक अवस्था फलन है तथा इसका मान दो या तीन चरो, ताप(T), दाब (P) तथा आयतन (V) पर निर्भर करता है। एक आदर्श गैस के लिए एन्ट्रॉपी में परिवर्तन रखने वाले मोलों की संख्या निम्न समीकरण द्वारा निर्धारित की जा सकती है।

$$\Delta S = 2.303\, nC_V \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + 2.303\, nR \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = 2.303\, nC_p \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + 2.303\, nR \log\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

चूंकि एक प्रक्रम या रासायनिक समीकरण के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन स्वतता(spontaneity) को निर्धारित करने का कारक है, जैसे एन्ट्रॉपी में परिवर्तन(ΔS), ताप T पर निम्न समीकरण, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ द्वारा निर्धारित करते है।

1. 25°C पर गैस के 2 मोल का आयतन 5 लीटर से 50 लीटर तक ऊष्मागतिकीय रूप से प्रसारित करने में प्रयुक्त एन्ट्रॉपी परिवर्तन होना चाहिए।[दिया है R = 8.3 J/mole – K]
(A) 38.23 J/K (B) 26.76 J/K (C) 20J/K (D) 28.23J/K

2. एक मोल आदर्श गैस के समदाबीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी परिवर्तन 23.03 J/K है तथा इसके लिए ताप में वृद्धि 27°C से 327°C तक होती है। विशिष्ट मोलर ऊष्मा धारिता(C_V) क्या होगी?
(A) $\frac{10}{\log 2}$ J/K mol
(B) $\frac{10}{\log 2} - 8.3$ J/ K mol
(C) $10 \times \log 2$ J/K mol
(D) $10 \log 2 + 8.3$ J/K mol

3. 1 atm पर अभिक्रिया $M_2O(s) \longrightarrow 2M(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ के लिए $\Delta H = 30$ kJ/mol तथा $\Delta S = 0.07$ kJ/K-मोल है। किस ताप तक अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी।
(A) T > 428.6 K (B) T > 300.8 K (C) T < 300.8 K (D) T < 428.6 K

अनुच्छेद **# 2**

तापमान पर स्वतताः की निर्भरता : नियत ताप तथा दाब पर किसी प्रक्रम के स्वतः होने के लिए प्रक्रम की दिशा में निकाय की मुक्त ऊर्जा में कमी होना आवश्यक है। जैसे $\Delta G_{P,T} < 0$. $\Delta G_{P,T} = 0$ साम्यावस्था की परिस्थिति पर तथा $\Delta G_{P,T} > 0$ अस्वतताः की परिस्थितियों से सम्बन्धित है। गिब्स हैल्मील्टोज समीकरण ऐन्थैल्पी में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा प्रक्रम की एन्ट्रॉपी परिवर्तन को सम्बन्धित करती है :

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T\Delta S \qquad ...(1)$$

ΔH का परिमाण, ताप में परिवर्तन के साथ नही बदलता लेकिन एन्ट्रॉपी, कारक $T\Delta S$ में परिवर्तन से कुछ बदलता है। इसलिए किसी प्रक्रम का स्वतः होना बहुत हद तक ताप पर निर्भर करता है।

ऊष्माशोषी (endothermic) प्रक्रम के लिए, ΔH तथा ΔS धनात्मक होती है। समीकरण का प्रथम कारक ऊर्जा कारक स्वतताः के विपरित है जबकि एन्ट्रॉपी कारक इसके पक्ष में है। निम्न ताप पर प्रभावी कारक $T\Delta S$ छोटा होगा तथा ΔH से भी छोटा हो सकता है। ΔG का धनात्मक मान प्रक्रम के अस्वतः होने को दर्शाता है। ताप बढ़ाने पर कारक $T\Delta S$ बढ़ता है तथा जब ये ΔH से ज्यादा हो जाता है, ΔG ऋणात्मक हो जाता है तब प्रक्रम स्वतः हो जायेगा।

ऊष्माक्षेपी (exothermic) प्रक्रम के लिए, ΔH तथा ΔS दोनों ऋणात्मक होंगे। इस परिस्थिति में प्रथम कारक समीकरण के पक्ष में है जबकि दूसरा कारक इसके विपरीत होगा। उच्च ताप पर जब $T\Delta S > \Delta H$, ΔG का मान धनात्मक होगा जो कि प्रक्रम के अस्वतः होने को दर्शाता है। जबकि ताप घटाने पर $T\Delta S$ कारक तेजी से घटता हैं तथा जब $T\Delta S < \Delta H$, ΔG का मान ऋणात्मक होगा तथा प्रक्रम स्वतः हो जायेगा। अतः एक ऊष्माक्षेपी (exothermic) प्रक्रम निम्न ताप पर स्वतः तथा उच्च ताप पर अस्वतः होगा।

4. जब $CaCO_3$ को उच्च ताप पर गर्म करते है, यह CaO तथा CO_2 में विघटित हो जाता है। जबकि यह कमरे के ताप पर स्थायी है। इसकी सही व्याख्या होगी।
(A) उच्च ताप पर $T\Delta S$ का मान अभिक्रिया की ऐन्थैल्पी (ΔH) से कम होता है।
(B) उच्च ताप पर $T\Delta S$ का मान अभिक्रिया की ऐन्थैल्पी (ΔH) से ज्यादा होता है।
(C) उच्च ताप पर अभिक्रिया की ऐन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी दोनों में परिवर्तन ऋणात्मक होंगे।
(D) इनमें से कोई नहीं।

5. 25°C पर, अभिक्रिया $X_2O_4(\ell) \longrightarrow 2XO_2(g)$ के लिए $\Delta H = 2.1$ Kcal तथा $\Delta S = 20$ cal K^{-1} है, तब अभिक्रिया
(A) स्वतः (B) अस्वतः (C) साम्य पर (D) गणना नहीं की जा सकती।

6. 298 K पर, अभिक्रिया $2A + B \longrightarrow C$ के लिए $\Delta H = 100$ kcal तथा $\Delta S = 0.050$ kcal K^{-1} है। यदि ΔH तथा ΔS को किसी ताप परास पर नियत मान ले तो किस ताप के ऊपर अभिक्रिया स्वतः हो जायेगी।
(A) 1000 K (B) 1500 K (C) 2000 K (D) 2500 K

7. 400 K ताप पर एक अभिक्रिया के लिए $\Delta H = -40$ kcal है। 400K ताप के ऊपर अभिक्रिया स्वतः तथा इसके नीचे यह स्वतः नही है। 400 K पर ΔG तथा ΔS का मान क्रमशः होगा :
(A) 0, – 0.1 cal K^{-1} (B) 0,100 cal K^{-1}
(C) –10 kcal, –100 cal K^{-1} (D) 0, –100 cal K^{-1}

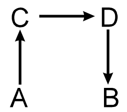
8. 300 K पर किसी अभिक्रिया के लिए ऐन्थैल्पी में परिवर्तन –15.0 K cal mol^{-1} है। इन परिस्थितियों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन –7.2 cal K^{-1} mol^{-1} है। अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन क्या होगा तथा अभिक्रिया के स्वतः/अस्वतः गुण होगें।
(A) – 12.84 kcal mol^{-1}, स्वतः (B) 12.84 kcal mol^{-1}, अस्वतः
(C) – 17.16 kcal mol^{-1}, स्वतः (D) इनमें से कोई नहीं

Exercise-3

* चिन्हित प्रश्न एक से अधिक सही विकल्प वाले प्रश्न है -

भाग - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE (पिछले वर्षो) के प्रश्न

1. A का B में सीधा परिवर्तन कठिन है इसलिए यह निम्न दर्शाये गये पथ द्वारा सम्पन्न होता है। **[JEE 2006, 3/184]**



$\Delta S(A \longrightarrow C) = 50$; $\Delta S(C \longrightarrow D) = 30$; $\Delta S(B \longrightarrow D) = +20$

प्रक्रम $A \longrightarrow B$ के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन क्या है? **[JEE 2006, 3/184]**

(A) 100 (B) – 60 (C) – 100 (D) + 60

2. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 298 पर $K = 4 \times 10^6$
400 K पर $K = 41$

कौनसा कथन सही है ? **[JEE 2006, 3/184]**

(A) यदि साम्यवस्था पर N_2 को डाला जाए, तो साम्य अग्र दिशा में परिवर्तित होगा क्योंकि ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार एन्ट्रापी का मान स्वतः अभिक्रिया की दिशा में बढ़ता है।

(B) साम्य के लिए शर्त $2G_{NH_3} = 3G_{H_2} + G_{N_2}$ जहाँ G किसी आंशिक दाब पर गैसीय स्पीशीज के लिए गिब्स मुक्त ऊर्जा का मान प्रति मोल है।

(C) उत्प्रेरक को डालने पर K_p में परिवर्तन नहीं होगा जबकि ΔH परिवर्तित होता है।

(D) 400 K पर उत्प्रेरक डालने पर अग्र अभिक्रिया की ओर2 गुना बढ़ेगा जबकि विपरीत अभिक्रिया की दर1.7 गुना से परिवर्तित होगी।

3. अभिक्रिया $A \rightleftharpoons B$ के लिए $\log_{10} K$ का मान है

(दिया है : $\Delta_r H^o_{298\,K} = -54.07$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r S^o_{298\,K} = 10$ JK^{-1} mol^{-1} और R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1} ; 2.303 x 8.314 x 298 = 5705) **[JEE 2007, 3/162]**

(A) 5 (B) 10 (C) 95 (D) 100

4. प्रक्रम $H_2O(\ell)$ (1 bar, 373 K) $\longrightarrow$ $H_2O(g)$ (1 bar, 373 K), के लिये ऊष्मागतिकी पैरामीटर का सही समुच्चय है : **[JEE 2007, 3/162]**

(A) $\Delta G = 0, \Delta S = +ve$ (B) $\Delta G = 0, \Delta S = -ve$ (C) $\Delta G = +ve, \Delta S = 0$ (D) $\Delta G = -ve, \Delta S = +ve$

5. कथन-**1 :** साम्यावस्था (equilibrium) पर प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा(standard Gibbs energy) शून्य होती है।

कथन-**2 :** स्थिर ताप तथा दाब पर गिब्स ऊर्जा के कम होने की दिशा में रासायनिक अभिक्रियाएँ स्वतः प्रवर्तित (spontaneous) होती है। **[JEE 2008, 3/163]**

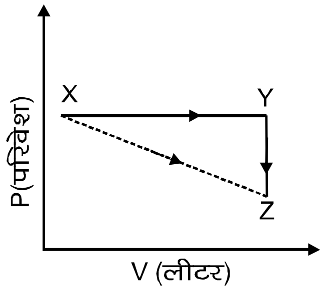
(A) कथन–1 सत्य है, कथन–2 सत्य है ; कथन–2, कथन–1 का सही स्पष्टीकरण है।
(B) कथन–1 सत्य है, कथन–2 सत्य है ; कथन–2, कथन–1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
(C) कथन–1 सत्य है, कथन–2 असत्य है।
(D) कथन–1 असत्य है, कथन–2 सत्य है।

6. कथन-**1 :** कार्य को ऊष्मा में बदलने तथा ऊष्मा को कार्य में बदलने में एक प्राकृतिक असममिति है।

कथन- **2 :** ऐसा कोई प्रक्रम सम्भव नहीं है जिसमें भण्डार(reservoir) से शोषित ऊष्मा का कार्य में सम्पूर्ण रूपान्तरण किया जा सके। **[JEE 2008, 3/163]**

(A) कथन–1 सत्य है, कथन–2 सत्य है; कथन–2, कथन–1 का सही स्पष्टीकरण है।
(B) कथन–1 सत्य है, कथन–2 सत्य है; कथन–2, कथन–1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
(C) कथन–1 सत्य है, कथन–2 असत्य है।
(D) कथन–1 असत्य है, कथन–2 सत्य है।

7.* एक आदर्श गैस के लिए, आरम्भिक अवस्था X से अंतिम अवस्था Z तक जाने के लिए केवल P-V कार्य का विचार करें। चित्र में दर्शाये अनुसार अंतिम अवस्था Z तक पहुँचने के लिए दो पथ है। निम्नलिखित में से कौनसा/कौनसे विकल्प सही है/हैं (ΔS को एन्ट्रॉपी परिवर्तन और w को किया गया कार्य मानें) **[JEE 2012, 4/136]**



(A) $\Delta S_{x\to z} = \Delta S_{x\to y} + \Delta S_{y\to z}$
(B) $w_{x\to z} = w_{x\to y} + w_{y\to z}$
(C) $w_{x\to y\to z} = w_{x\to y}$
(D) $\Delta S_{x\to y\to z} = \Delta S_{x\to y}$

8. तापमान T = 100°C तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर प्रक्रम $H_2O(\ell) \longrightarrow H_2O(g)$ के लिए सही विकल्प है :
(A) $\Delta S_{प्रणाली} > 0$ और $\Delta S_{परिवेश} > 0$ (B) $\Delta S_{प्रणाली} > 0$ और $\Delta S_{परिवेश} < 0$
(C) $\Delta S_{प्रणाली} < 0$ और $\Delta S_{परिवेश} > 0$ (D) $\Delta S_{प्रणाली} < 0$ और $\Delta S_{परिवेश} < 0$

9. कॉलम-**I** में दिये गये उष्मागतिक (thermodynamic) प्रक्रमों को कॉलम-**II** में दिये गये व्यंजकों से सुमेलित करें।

	कॉलम-**I**		कॉलम **II**
(A)	273 K तथा 1 atm पर जल का हिमीकरण	(P)	q = 0
(B)	विलगित (isolated) अवस्थाओं में एक मोल आदर्श गैस का निर्वात में प्रसरण	(Q)	w = 0
(C)	स्थिर ताप तथा दाब पर एक विलगित पात्र में दो आदर्श गैसों के समान आयतनों का मिश्रण	(R)	$\Delta S_{sys} < 0$
(D)	1 atm पर $H_2(g)$ की 300 K से 600 K तक उत्क्रमणीय (reversible) तापन, तत्पश्चात 1 atm पर 300 K तक उत्क्रमणीय शीतलन	(S)	$\Delta U = 0$
		(T)	$\Delta G = 0$

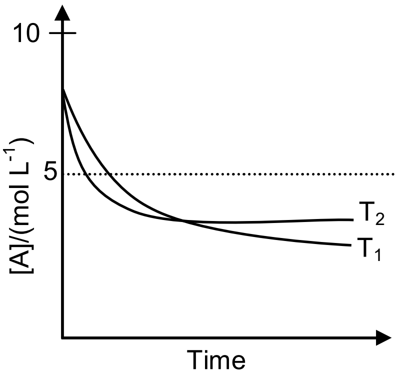
10. एक आदर्श गैस का एक मोल 300 K पर परिवेश (surroundings) के साथ ऊष्मीय सम्पर्क (thermal contact) में समतापीय अवस्था में 3.0 atm के स्थिर दाब पर 1.0 L से 2.0 L तक प्रसारित होता है। इस प्रक्रिया में परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन (ΔS_{surr}) JK^{-1} मात्रक में, क्या होगा ? (1 L atm = 101.3 J) **[JEE(Advanced) 2016, 3/124]**
(A) 5.763 (B) 1.013 (C) –1.013 (D) –5.763

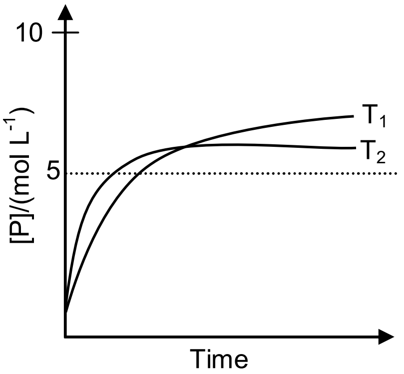
11.* परिवेश (surroundings) के साथ साम्यावस्था में एक पात्र में हो रही एक अभिक्रिया के लिए, एन्ट्रापी में बदलाव के अनुसार इसके साम्यावस्था स्थिरांक K पर तापमान के प्रभाव का वर्णन ऐसे किया जाता है।

[JEE(Advanced) 2017, 4/122]

(A) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान बढ़ता है क्योंकि परिवेश की प्रतिकूल एंट्रोपी में बदलाव घटता है
(B) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान घटता है क्योंकि परिवेश की अनुकूल एंट्रोपी में बदलाव घटता है
(C) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान बढ़ता है क्योंकि निकाय की एंट्रोपी में बदलाव ऋणात्मक है
(D) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान घटता है क्योंकि निकाय की एंट्रोपी में बदलाव धनात्मक है

12.* अभिक्रिया, A $\rightleftharpoons$ P के लिए, [A] और [P] के समय के साथ तापमान T_1 और T_2 पर आलेख नीचे दिए गए हैं।





यदि $T_2 > T_1$, तो सही प्रकथन है (हैं) **[JEE(Advanced) 2018, 4/120]**

(ΔH^θ और ΔS^θ को तापमान निर्भरता से स्वतंत्र मानिये और T_1 पर ln (K) तथा T_2 पर ln (K) का अनुपात T_2/T_1 से अधिक है। यहाँ H, S, G और K, क्रमशः एन्थैल्पी, एन्ट्रापी, गिब्ज (Gibbs) ऊर्जा और साम्यावस्था स्थिरांक हैं।)

(A) $\Delta H^\theta < 0, \Delta S^\theta < 0$ (B) $\Delta G^\theta < 0, \Delta H^\theta > 0$ (C) $\Delta G^\theta < 0, \Delta S^\theta < 0$ (D) $\Delta G^\theta < 0, \Delta S^\theta > 0$

13. कॉपर का पृष्ठ, कॉपर ऑक्साइड के बनने से मलिन होता है। कॉपर को 1250 K पर गरम करते समय ऑक्साइड बनने से रोकने के लिए नाइट्रोजन गैस का प्रवाह किया गया। किन्तु नाइट्रोजन गैस में मोल % जल वाष्प का अपद्रव्य है। जलवाष्प कॉपर का नीचे दिए गए अभिक्रिया के अनुसार ऑक्सीकरण करता है :

$$2Cu(s) + H_2O(g) \longrightarrow Cu_2O(s) + H_2(g)$$

1250 K पर ऑक्सीकरण रोकने के लिए H_2 का न्यूनतम आंशिक दाब (bar में) pH_2 चाहिए।

$\ln(p_{H_2})$ का मान _______ है।

(दिया गया है, पूर्ण दाब = 1 bar, R (सार्वजनिक गैस नियतांक) = 8 J K^{-1} mol^{-1}, ln(10) = 2.3, Cu(s) और $Cu_2O(s)$ परस्पर अमिश्रणीय है।

1250 K पर : $2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Cu_2O(s)$; $\Delta G° = -78,000$ J mol^{-1}

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$; $\Delta G° = -1,78,000$ J mol^{-1}; G गिब्ज उर्जा है।)

[JEE(Advanced) 2018, 3/120]

भाग - II : JEE (MAIN) / AIEEE (पिछले वर्षों) के प्रश्न

1. एक स्वतः प्रक्रम के लिए सत्य कथन है : **[AIEEE 2007, 3/120]**

(1) ऊष्माक्षेपी प्रक्रम सदैव स्वतः होते हैं।
(2) स्वतः प्रक्रम के लिए अभिक्रिया में ऊर्जा का कम होना ही केवल एक कसौटी है।
(3) एक विलगित निकाय में स्वतः प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी में परिवर्तन धनात्मक होता है।
(4) ऊष्माशोषी प्रक्रम सदैव स्वतः नहीं होते हैं।

2. चूना–पत्थर का चूने में परिवर्तन $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ है। 298 K ताप व 1 बार दाब पर $\Delta H°$ व $\Delta S°$ का मान क्रमशः + 179.1 किलोजूल मोल$^{-1}$ तथा 160.2 जूल/केल्विन है। यह मानकर कि ताप के साथ $\Delta H°$ व $\Delta S°$ नहीं बदलते, किस ताप से ऊपर जाने पर चूना–पत्थर का चूने में परिवर्तन स्वतः होगा। **[AIEEE 2007, 3/120]**

(1) 845 K (2) 1118 K (3) 1008 (4) 1200 K

3. X_2, Y_2 तथा XY_3 की मानक एन्ट्रॉपी क्रमशः 60, 40 तथा 50 JK^{-1} mol^{-1} हैं। अभिक्रिया $\frac{1}{2}X_2 + \frac{3}{2}Y_2 \longrightarrow XY_3$ के लिये $\Delta H = -30$ kJ है। साम्य पर ताप होगा : **[AIEEE 2008, 3/105]**

(1) 500 K (2) 750 K (3) 1000 K (4) 1250 K

4. ताप T पर एक विशिष्ट उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिएΔH और ΔS दोनों धनात्मक पाए गए। यदि साम्य पर तापT_e पाया जाता है, तो अभिक्रिया तब स्वतः होगी जब **[AIEEE 2010, 4/144]**

(1) $T_e > T$ (2) $T > T_e$ (3) T_e, T का 5 गुना है (4) $T = T_e$

5. 27°C पर, आदर्श गेस के 2 मोल का समतापीय उत्क्रमणीय प्रसार 10 dm^3 आयतन से 100 dm^3 आयतन तक होता है, प्रक्रम में एन्ट्रापी परिवर्तन होगा : **[AIEEE 2011, 4/120]**

(1) 38.3 J mol^{-1} K^{-1} (2) 35.8 J mol^{-1} K^{-1} (3) 32.3 J mol^{-1} K^{-1} (4) 42.3 J mol^{-1} K^{-1}

6. $PbO_2 + Pb \longrightarrow 2PbO$, $\Delta_rG^o < 0$

$SnO_2 + Sn \longrightarrow 2SnO$, $\Delta_rG^o > 0$,

उपरोक्त अभिक्रियाओं में Δ_rG^o के मानों को ध्यान में रखते हुए ज्ञात कीजिए कि लेड और टिन के लिये कौनसी ऑक्सीकरण अवस्थाएं अधिक अभिलाक्षणिक हैं? **[AIEEE 2011, 4/120]**

(1) लेड के लिए +2, टिन के लिए +2 (2) लेड के लिए +4, टिन के लिए +4

(3) लेड के लिए +2, टिन के लिए +4 (4) लेड के लिए +4, टिन के लिए +2

7. निम्न में से गलत व्यंजक है: **[AIEEE 2012, 4/120]**

(1) $\dfrac{\Delta G_{system}}{\Delta S_{total}} = -T$ (2) समतापी प्रक्रम में, $w_{उत्क्रमणीय} = -nRT\,\ell n\,\dfrac{V_f}{V_i}$

(4) $\ln K = \dfrac{\Delta H^o - T\Delta S^o}{RT}$ (4) $K = e^{-\Delta G^o/RT}$

8. निम्नलिखित अभिक्रिया को 298 K पर किया गया।

$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

298 K पर NO(g) के संभवन की मानक मुक्त ऊर्जा 86.6 kJ/mol है। 298 K पर $NO_2(g)$ की मानक मुक्त ऊर्जा क्या है? ($K_P = 1.6 \times 10^{12}$) **[JEE(Main) 2015, 4/120]**

(1) R(298) in (1.6×10^{12}) – 86600

(2) 86600 + R(298) ln (1.6×10^{12})

(3) $86600 - \dfrac{\ln(1.6\times10^{12})}{R\,(298)}$

(4) 0.5 [2 × 86,600 – R (298) ln (1.6×10^{12})]

9. बेंजीन के दहन करने पर $CO_2(g)$ तथा $H_2O(l)$ प्राप्त होती है। स्थिर आयतन पर बेंजीन (l) की दहन ऊष्मा 25ºC पर –3263.9 kJ mol^{-1} है। स्थिर दाब पर बेंजीन की दहन ऊष्मा (kJ mol^{-1} में) का मान होगा :

(R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}) **[JEE(Main) 2018, 4/120]**

(1) 3260 (2) –3267.6 (3) 4152.6 (4) –452.46

JEE-MAIN ONLINE PROBLEMS

1. CD_2O की मोलर ऊष्मा धारिता (C_p) 1000 K पर 10 cals है। 32 ग्राम CD_2O वाष्प को 1000 K से 100 K तक स्थिर दाब पर ठण्डा करने पर सम्बद्ध ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन होगा :(D = डियुटीरियम और इसका परमाणु द्रव्यमान= 2 मात्रक) **[JEE(Main) 2014 Online (11-04-14), 4/120]**

(1) 23.03 cal deg^{-1} (2) – 23.03 cal deg^{-1} (3) 2.303 cal deg^{-1} (4) – 2.303 cal deg^{-1}

2. निम्न पदार्थो के ऐन्ट्रापी मान है (S^o) हैं :

$CH_4(g)$ 186.2 JK^{-1} $मोल^{-1}$, $O_2(g)$ 205.0 JK^{-1} $मोल^{-1}$

$CO_2(g)$ 213.6 JK^{-1} $मोल^{-1}$, $H_2O(\ell)$ 69.9 JK^{-1} $मोल^{-1}$

अभिक्रिया $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$ के लिये ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन(ΔS^o) का मान होगा : **[JEE(Main) 2014 Online (12-04-14), 4/120]**

(1) –312.5 JK^{-1} $मोल^{-1}$ (2) –242.3 JK^{-1} $मोल^{-1}$

(3) –108.1 JK^{-1} $मोल^{-1}$ (4) –37.6 JK^{-1} $मोल^{-1}$

3. रासायनिक अभिक्रिया, A(g) + B(g) $\rightarrow$ C(g) + D(g), के लिए 298 K पर ΔH° तथा ΔS° के मान क्रमशः –29.8 kJ mol^{-1} तथा –0.100 kJ K^{-1} mol^{-1} हैं। इस अभिक्रिया का 298 K पर साम्य स्थिरांक है:

[JEE(Main) 2016 Online (09-04-16), 4/120]

(1) 1 (2) 10 (3) 1.0×10^{-10} (4) 1.0×10^{10}

4. एक रासायनिक अभिक्रिया निम्न ताप पर अस्वतः प्रवर्तित है किन्तु उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित हो जाती है। इस अभिक्रिया के बारे में निम्नलिखित कथनों में से सही कथन को पहचानिये : **[JEE(Main) 2016 Online (09-04-16), 4/120]**

(1) ΔH तथा ΔS, दोनों धनात्मक है।
(2) ΔH ऋणात्मक तथा ΔS धनात्मक है।
(3) ΔH धनात्मक तथा ΔS ऋणात्मक है।
(4) ΔH तथा ΔS, दोनों ऋणात्मक है।

5. पदार्थ 'S' के लिये, द्रव अवस्था तथा गैसीय अवस्था में, $\Delta_f G^\circ$ का मान 500 K पर क्रमशः +100.7 kcal mol^{-1} तथा +103 kcal mol^{-1} हैं। 500 K पर द्रव 'S' का वाष्प दाब लगभग निम्न के बराबर होगा (R = 2 cal K^{-1} mol^{-1})

[JEE(Main) 2018 Online (15-04-18), 4/120]

(1) 0.1 atm (2) 1 atm (3) 10 (4) 100 atm

6. दिया गया है,

(i) $2Fe_2O_3(s) \rightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$; $\Delta_r G^\circ = + 1487.0$ kJ mol^{-1}
(ii) $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$; $\Delta_r G^\circ = -514.4$ kJ mol^{-1}

अभिक्रिया $2Fe_2O_3(s) + 6CO(g) \rightarrow 4Fe(s) + 6CO_2(g)$ के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, $\Delta_r G^\circ$ होगा:

[JEE(Main) 2018 Online (15-04-18), 4/120]

(1) –112.4 kJ mol^{-1} (2) –56.2 kJ mol^{-1} (3) –168.2 kJ mol^{-1} (4) –208.0 kJ mol^{-1}

7. निम्न प्रक्रमों में से किसमें ΔS ऋणात्मक है ? **[JEE(Main) 2018 Online (16-04-18), 4/120]**

(1) C(हीरा) $\rightarrow$ C(ग्रेफाइट)
(2) N_2(g, 1 atm) $\rightarrow$ N_2(g, 5 atm)
(3) N_2(g, 273 K) $\rightarrow$ N_2(g, 300 K)
(4) $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$

8. 273 K पर 1 kg बर्फ को 383 K के जल भाप मे बदलने पर एंट्रापी मे परिवर्तन होगाः (जल तथा भाप की विशिष्ट ऊष्मा क्रमशः 4.2 kJ $K^{-1}kg^{-1}$ एवं 2491 kJ kg^{-1} हैं; संगलन की ऊष्मा तथा पानी की वाष्पीकरण ऊष्मा क्रमश334 kJ kg^{-1} एवं 2491 kJ kg^{-1} है) (log 273 = 2.436, log 373 = 2.572, log 383 = 2.583)

[JEE(Main) 2019 Online (09-01-19), 4/120]

(1) 8.49 kJ kg^{-1} K^{-1} (2) 9.26 kJ kg^{-1} K^{-1} (3) 2.64 kJ kg^{-1} K^{-1} (4) 7.90 kJ kg^{-1} K^{-1}

9. एक प्रक्रम में ΔH = 200 J mol^{-1} तथा ΔS = 40 JK^{-1} mol^{-1} है। नीचे दिये गये आँकड़ों में से उस निम्नतम ताप का चुनाव करिये जिसके ऊपर प्रक्रम स्वतः होगा– **[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]**

(1) 5 K (2) 12 K (3) 4 K (4) 20 K

10. ऋणात्मक एन्ट्रापी परिवर्तन वाला प्रक्रम है **[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]**

(1) शुष्क बर्फ का ऊर्ध्वपातन
(2) आयोडीन का जल में विलयन
(3) $CaSO_4(s)$ का $CaO(s)$ तथा $SO_3(g)$ में वियोजन
(4) N_2 तथा H_2 से अमोनिया का संश्लेषण

11. एक ही धातु के समान संहति वाले दो ब्लाकों को क्रमशः ताप T_1 तथा T_2 पर परस्पर एक दूसरे के सम्पर्क में लाया गया नियत दाब पर ऊष्मीय साम्य प्राप्त करने दिया गया। इस प्रक्रम में एन्ट्रापी परिवर्तन ΔS है :

[JEE(Main) 2019 Online (11-01-19), 4/120]

(1) $2C_P \ln\left(\frac{T_1+T_2}{4T_1T_2}\right)$
(2) $2C_P \ln\left[\frac{(T_1+T_2)^{\frac{1}{2}}}{T_1T_2}\right]$
(3) $C_P \ln\left[\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}\right]$
(4) $2C_P \ln\left[\frac{T_1+T_2}{2T_1T_2}\right]$

12. रासायनिक अभिक्रिया X $\rightleftharpoons$ Y के लिए, मानक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा ताप(K में) पर निम्नलिखित की तरह आश्रित होती है: $\Delta_rG°$(kJ mol^{-1} में) = $120 - \frac{3}{8}T$

अभिक्रिया मिश्रण का मुख्य संघटक T पर है : **[JEE(Main) 2019 Online (11-01-19), 4/120]**

(1) Y यदि T = 280 K (2) Y यदि T = 300 K (3) X यदि T = 315 K (4) X यदि T = 350 K

13. परम ताप T पर एक रासयनिक अभिक्रिया के लिए मानक अभिक्रिया गिब्ज ऊर्जा निम्न के द्वारा अभिव्यक्त की जाती है $\Delta G° = A - BT$, जहाँ A तथा B शून्य न होने वाले स्थिरांक है। इस अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौन–सासत्य है ? **[JEE(Main) 2019 Online (11-01-19), 4/120]**

(1) ऊष्माशोषी यदि A > 0
(2) ऊष्माक्षेपी यदि B < 0
(3) ऊष्माक्षेपी यदि A > 0 तथा B < 0
(4) ऊष्माशोषी यदि A < 0 तथा B > 0

14. $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ साम्य के लिए, 298 K पर $\Delta G°$ का मान लगभग है : **[JEE(Main) 2019 Online (11-01-19), 4/120]**

(1) 80 kJ mol^{-1} (2) –100 kJ mol^{-1} (3) –80 kJ mol^{-1} (4) 100 kJ mol^{-1}

15. अभिक्रिया, $MgO(s) + C(s) \rightarrow Mg(s) + CO(g)$, जिसका $\Delta_rH° = +491.1$ kJ mol^{-1} तथा $\Delta_rS° = 198.0$ JK^{-1} mol^{-1} है, 298 K पर सम्भव नहीं है। वह ताप जिसके ऊपर अभिक्रिया सम्भव होगी, है : **[JEE(Main) 2019 Online (11-01-19), 4/120]**

(1) 2380.5 K (2) 1890.0 K (3) 2040.5 K (4) 2480.3 K

Answers

EXERCISE - 1

भाग – I

A-1. क्योंकि अधिक स्थान में अधिक यादृच्छिकता उत्पन्न होती है।

A-2. विलेय के विलायकन से विलेय कणों की मुक्त गति होती है। मिश्रित अवस्था में कणों की संख्या में वृद्धि से यादृच्छिकता में वृद्धि होती है।

A-3. (a) $\Delta S_{निकाय}$ धनात्मक है; $\Delta S_{परिवेश}$ ऋणात्मक है।
(b) $\Delta S_{निकाय}$ धनात्मक है; $\Delta S_{परिवेश}$ ऋणात्मक है।
(c) $\Delta S_{निकाय}$ धनात्मक है; $\Delta S_{परिवेश}$ ऋणात्मक है।

A-4. ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी नियत रूप से बढ़ती है। एक स्वतः प्रक्रम के लिये $\Delta S_{ब्रह्माण्ड} = \Delta S_{निकाय} + \Delta S_{परिवेश} > 0$

A-5. 0 K पर किसी पूर्णतः क्रिस्टलीय शुद्ध पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य ली जाती है।

A-6. $\Delta G_{T,P} = (–)ve$ या $\Delta S_{कुल} > 0$

A-7. $\Delta G = \Delta H – T\Delta S$
स्वतः अभिक्रिया के लिये $\Delta G = (–)$ ve
अतः ΔS धनात्मक होना चाहियें।

B-1. – 1.5 × 85 J/K

B-2. – 215.2 $JK^{–1}$ $mol^{–1}$

B-3. $\Delta S_{निकाय} = 111.4\ JK^{–1}$, $\Delta S_{परिवेश} = –99.71\ JK^{–1}$, $\Delta S_{ब्रह्माण्ड} = +11.69\ JK^{–1}$

B-4. परिवेश में एन्ट्रॉपी परिवर्तन = 959.73 $JK^{–1}$.

B-5. II < I < III <IV

B-6. ओजोन के प्रत्येक अणु में तीन ऑक्सीजन परमाणु होते हैं जबकि O_2 में केवल दो ऑक्सीजन परमाणु होते हैं।

C-1. (i) रासायनिक अभिक्रिया साम्यावस्था में होगी
(ii) अस्वतः होगी
(iii) स्वतः होगी

C-2. ΔG^o बताता है कि B, C की अपेक्षा ज्यादा स्थायी है।

C-3. 97.79 kJ

C-4. अभिक्रिया का ΔG^o = 38477 J/mol है।

भाग - II

A-1.	(C)	**A-2.**	(C)	**A-3.**	(B)	**A-4.**	(D)	**A-5.**	(B)
A-6.	(C)	**A-7.**	(B)	**A-8.**	(A)	**B-1.**	(B)	**B-2.**	(C)
B-3.	(C)	**B-4.**	(D)	**B-5.**	(C)	**C-1.**	(D)	**C-2.**	(B)
C-3.	(D)	**C-4.**	(D)	**C-5.**	(D)	**C-6.**	(A)	**C-7.**	(B)
C-8.	(A)								

भाग - III

1. (A) → (p, s); (B) → (r) ; (C) → (q, s) ; (D) → (q, s).
2. (A) → (s); (B) → (p, r); (C) → (q); (D) → (p, r)

EXERCISE – 2

भाग - I

1.	(C)	**2.**	(C)	**3.**	(A)	**4.**	(C)

भाग - II

1.	6	**2.**	1	**3.**	7 kJ mol^{-1}.	**4.**	8	**5.**	8
6.	15	**7.**	51	**8.**	48	**9.**	40		

भाग - III

1.	(BD)	**2.**	(AB)	**3.**	(ABD)	**4.**	(ABD)	**5.**	(ABC)
6.	(ABCD)								

भाग - IV

1.	(A)	**2.**	(B)	**3.**	(D)	**4.**	(B)	**5.**	(A)
6.	(C)	**7.**	(D)	**8.**	(A)				

EXERCISE – 3

भाग - I

1.	(D)	**2.**	(B)	**3.**	(B)	**4.**	(A)	**5.**	(D)
6.	(A)	**7.**	(AC)	**8.**	(B)				
9.	(A-R,T); (B-P,Q,S); (C-P,Q,S); (D-P,Q,S,T)					**10.**	(C)	**11.**	(AB)
12.	(AC)	**13.**	–14.6						

भाग - II

JEE-MAIN OFFLINE PROBLEMS

1.	(3)	**2.**	(2)	**3.**	(2)	**4.**	(2)	**5.**	(1)
6.	(3)	**7.**	(3)	**8.**	(4)	**9.**	(2)		

JEE-MAIN ONLINE PROBLEMS

1.	(2)	**2.**	(2)	**3.**	(1)	**4.**	(1)	**5.**	(1)
6.	(2)	**7.**	(2)	**8.**	(2)	**9.**	(1)	**10.**	(4)
11.	(3)	**12.**	(3)	**13.**	(1)	**14.**	(1)	**15.**	(4)