



Exercise-1

☞ Marked Questions may have for Revision Questions.

☞ विनिर्दित प्रश्न दोहराने योग्य प्रश्न है।

PART - I : SUBJECTIVE QUESTIONS

भाग - I : विषयात्मक प्रश्न (SUBJECTIVE QUESTIONS)

Section (A) : Properties of equilibrium, active mass

खण्ड (A) : साम्य की विशेषताएँ, सक्रिय द्रव्यमान

A-1. In a reaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ the rate constant of forward reaction & backward reaction is $k_f = 2 \times 10^{-4} \text{ M sec}^{-1}$ and $k_b = 5 \times 10^{-5} \text{ M sec}^{-1}$ then the equilibrium constant (K) for reaction is expressed as :

$A + B \rightleftharpoons C + D$ अभिक्रिया के लिये अग्र अभिक्रिया एवं पश्च अभिक्रिया का वेग नियतांक क्रमशः $k_f = 2 \times 10^{-4} \text{ M sec}^{-1}$ एवं $k_b = 5 \times 10^{-5} \text{ M sec}^{-1}$ है तब अभिक्रिया के लिये साम्य नियतांक (K) क्या होगा ?

Ans. 4

$$\text{Sol. } K_{\text{eq}} = \frac{K_f}{K_b} = \frac{2 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-5}} = 4$$

A-2. What is the active mass of 5.6 litres of O_2 at S.T.P.?

S.T.P. पर O_2 के 5.6 लीटर का सक्रिय द्रव्यमान क्या है?

Ans. 0.044 M.

$$\text{Sol. } n = \frac{5.6}{22.4} = 0.25$$

$$\text{Active mass (सक्रिय द्रव्यमान)} = \frac{0.25}{5.6} = 0.044 \text{ M.}$$

Section (B) : Homogeneous equilibrium : K_c in gaseous system

खण्ड (B) : संमागीय साम्य अवस्था : गैसीय तंत्र में K_c

B-1. A mixture of SO_3 , SO_2 and O_2 gases is maintained at equilibrium in 10 litre flask at a temperature at which K_c for the reaction, $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ is 100 mol^{-1} litre. At equilibrium.

(a) If no. of mole of SO_3 and SO_2 in flask are same, how many mole of O_2 are present ?

(b) If no. of mole of SO_3 in flask are twice the no. of mole of SO_2 , how many mole of O_2 are present ?

SO_3 , SO_2 और O_2 गैस के मिश्रण को किसी ताप पर 10 लीटर फ्लास्क में साम्य पर रखा जाता है,

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ के लिए K_c का मान 100 mol^{-1} लीटर है तो साम्य पर

(a) फ्लास्क में SO_3 और SO_2 के समान मोल हों तो O_2 के मोलों की संख्या कितनी होगी ?

(b) यदि फ्लास्क में SO_3 के मोलों की संख्या SO_2 के मोलों की संख्या में दुगुनी है तो O_2 के कितने मोल उपस्थित होंगे?

Ans. (a) 0.1 (b) 0.4

Sol. (a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $K_c = 100 \text{ mole}^{-1}$ lit.

Initial mole	a	b	0
	$a-2x$	$b-x$	$2x$
	$\frac{a}{2}$	$b - \frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$

(According to data given)

But according to question.

No. of mole of SO_2 = No. of mole of SO_3 .

$$= a - 2x = 2x.$$

$$a = 4x.$$

$$x = \frac{a}{4}.$$

$$\text{Now, } K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

But No. of mole of SO_3 and SO_2 are equal at eq. so.

$$K_C = \frac{1}{[O_2]}$$

$$[O_2] = \frac{1}{K_C}; \quad [O_2] = \frac{1}{100}.$$

But $[O_2] = \frac{\text{mole of } O_2 \text{ at eq.}}{10} = \frac{1}{100}$.

So No. of mole of $O_2 = \frac{1}{10} = 0.1$.

$$(b) \quad K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} = \frac{\left(\frac{2n_{SO_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}$$

$$K_C = \frac{4}{\left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}; \quad n_{O_2} = \frac{4 \times V}{K_C} = \frac{4 \times 10}{100} = 0.4.$$

हल. (a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $K_C = 100 \text{ mole}^{-1} \text{ lit.}$

प्रारम्भ में मोल	a	b	0
	a-2x	b-x	2x
	$\frac{a}{2}$	$b - \frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$

(दिये गये आकड़ों के अनुसार)

लेकिन प्रश्न के अनुसार

SO_2 की मोल संख्या $= SO_3$ की मोल संख्या

$$= a - 2x = 2x$$

$$a = 4x.$$

$$x = \frac{a}{4}.$$

$$\text{अब, } K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

लेकिन साम्य पर SO_3 तथा SO_2 की मोल संख्या बराबर है। अतः,

$$K_C = \frac{1}{[O_2]}$$

$$[O_2] = \frac{1}{K_C}; \quad [O_2] = \frac{1}{100}.$$

लेकिन $[O_2] = \frac{\text{साम्य पर } O_2 \text{ के मोल}}{10} = \frac{1}{100}$.

अतः O_2 की मोल संख्या $= \frac{1}{10} = 0.1$.

$$(b) \quad K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} = \frac{\left(\frac{2n_{SO_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)^2 \times \left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}$$

$$K_C = \frac{4}{\left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)}; \quad n_{O_2} = \frac{4 \times V}{K_C} = \frac{4 \times 10}{100} = 0.4.$$

- B-2. The equilibrium constant of the reaction, $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ at $100^\circ C$ is 16. Initially equal moles of A_2 & B_2 are taken in 2L container. Then find mole % of A_2 in equilibrium mixture.

$100^\circ C$ पर अभिक्रिया $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ के लिए साम्य विश्वासीकृत 16 है। प्रारम्भ में दो लीटर के फ्लास्क में A_2 व B_2 के समान 2 मोल लिए गए हैं, साम्य पर A_2 मोल प्रतिशत ज्ञात करो।

Ans. $\frac{100}{6}$

Sol. $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \quad K_c = 16$

a	a	0
a - x	a - x	2x

$$\frac{(2x)^2}{(a-x)^2} = 16$$

$$x = \frac{4a}{6}$$

$$n_T = 2a$$

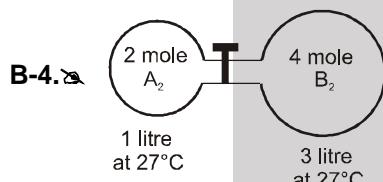
$$\% A_2 = \frac{\frac{a}{2a} \times 100}{\frac{100}{6}} = \frac{100}{6}$$

- B-3.** For the reaction $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ at a given temperature, $K_c = 9.0$. What must be the concentration of (C) at equilibrium, if a mixture of 2.0 mol each of A, B and C exist in equilibrium?

दिये गये ताप पर अभिक्रिया $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ के लिये $K_c = 9.0$ है। यदि साम्य पर, A, B तथा C प्रत्येक के 2.0 मोल का मिश्रण उपस्थित है तब, साम्य पर (C) की सान्द्रता क्या होनी चाहिए।

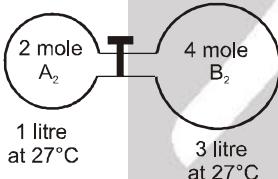
Ans. 1/3M

Sol. $K_c = \frac{\left[\frac{C}{V}\right]^2}{\left[\frac{B}{V}\right] \left[\frac{A}{V}\right]^3} \Rightarrow 9 = \frac{\left[\frac{2}{V}\right]^2}{\left[\frac{2}{V}\right] \left[\frac{2}{V}\right]^3} \Rightarrow V = 6 \text{ L}$



The gas A_2 in the left flask allowed to react with gas B_2 present in right flask as
 $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g); \quad K_c = 4 \text{ at } 27^\circ\text{C}$.

What is the concentration of AB when equilibrium is established?



बाँये पात्र में A_2 गैस दाँये पात्र में B_2 गैस के साथ क्रिया करती है

$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g); \quad 27^\circ\text{C} \text{ ताप पर } K_c = 4 \text{ है।}$
 साम्य अवस्था स्थापित होने पर AB की सान्द्रता क्या होगी ?

Ans. 0.66

Sol. $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$

Moles at eqm	2 - x	4 - x	2x
--------------	-------	-------	----

साम्य पर मोल $K_c = \frac{4x^2}{(2-x)(4-x)}$

$$\Rightarrow x = \frac{32}{24} = 1.33 \text{ mole}$$

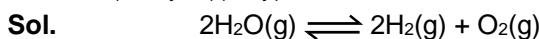
$$[AB(g)] = \frac{2 \times 1.33}{4} = 0.66 \text{ M}$$

Section (C) : Homogeneous equilibrium : K_p in gaseous system**खण्ड (C) : संमागीय साम्य अवस्था : गैसीय तंत्र में K_p**

- C-1.** n mole each of $H_2O(g)$, $H_2(g)$ and $O_2(g)$ are mixed at a suitable high temperature to attain the equilibrium $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$. If y mole of $H_2O(g)$ are the dissociated and the total pressure maintained is P, calculate the K_p .

साम्य $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ प्राप्त करने के लिए उचित ताप पर $H_2O(g)$, $H_2(g)$ तथा $O_2(g)$ प्रत्येक के n मोल मिलाये जाते हैं। यदि $H_2O(g)$ के y मोल वियोजित होते हैं तथा कुल दाब P बनाये रखा जाता है तब K_p की गणना करो।

$$\text{Ans. } \frac{P(n+y/2)(n+y)^2}{(3n+y/2)(n-y)^2}$$



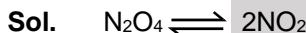
$$\begin{array}{lll} t=0 & n & n \\ \text{teq.} & (n-y) & (n+y) \quad (n+y/2) \quad n_T = (3n+y/2) \end{array}$$

$$\text{so (इसलिए), } K_p = \frac{(P_{H_2(g)})_{\text{eq}}^2 \cdot (P_{O_2(g)})_{\text{eq}}}{(P_{H_2O(g)})_{\text{eq}}^2} = \frac{(n+y)^2}{(n-y)^2} \frac{(n+y/2)}{(3n+y/2)}$$

- C-2.** The moles of N_2O_4 and NO_2 at equilibrium are 1 and 2 respectively total pressure at equilibrium is 9 atm. Find K_p for the reaction $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$.

साम्य पर N_2O_4 व NO_2 के मोल क्रमशः 1 व 2 हैं। यदि साम्य पर कुल दाब 9 atm है तो अभिक्रिया $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ के लिए K_p ज्ञात कीजिए।

$$\text{Ans. } K_p = 12$$



$$\begin{array}{lll} 1 \text{ mole} & 2 \text{ mole} & (\text{at equilibrium}) \text{ (साम्य पर)} \\ & & P_T = 9 \text{ atm.} \end{array}$$

$$P_{NO_2} = \frac{2}{3} \times 9 = 6 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1}{3} \times 9 = 3 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{6 \times 6}{3} = 12 \text{ Ans.}$$

- C-3.** 1 mole of N_2 and 3 moles of H_2 are placed in 1L vessel. Find the concentration of NH_3 at equilibrium, if the equilibrium constant (K_c) at 400 K is $\frac{4}{27} M^{-2}$.



1 L पात्र में 1 मोल N_2 तथा 3 मोल H_2 उपस्थित हैं। यदि 400 K ताप पर साम्यावस्था (K_c) स्थिरांक $\frac{4}{27} M^{-2}$ है, तो साम्य पर NH_3 की सान्दर्भता ज्ञात कीजिए।



$$\text{Ans. } [NH_3] = 0.76 \text{ M}$$



$$P_{\text{eq}} = 1 \text{ atm, } T = 400 \text{ K}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2x)^2}{(3-3x)^3(1-x)} = \frac{4}{27}$$

$$\frac{x^2}{(1-x)^4} = 1 \Rightarrow x = (1-x)^2 \Rightarrow x^2 - 3x + 1 = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2} \Rightarrow x = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x = \frac{3+2.24}{2} \text{ or } x = \frac{3-2.24}{2}$$

$$x = \frac{5.24}{2} = 2.62 \text{ or, } x = \frac{0.76}{2}$$

$\Rightarrow x = 0.38$ (since x cannot be greater than 1) (चूंकि x का मान 1 से बड़ा नहीं हो सकता है।)
 $[NH_3] = 0.38 \times 2 = 0.76$

Section (D) : Relation between K_p and K_c

खण्ड (D) : K_p तथा K_c के मध्य सम्बन्ध

- D-1. Calculate the expression for K_c and K_p if initially a moles of N_2 and b moles of H_2 is taken for the following reaction. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ($\Delta n < 0$) (P, T, V given)

यदि प्रारम्भ में N_2 के a मोल तथा H_2 के b मोल अभिक्रिया में लिये गये हैं, तो K_c तथा K_p के लिये व्यंजक लिखिये।



$$\text{Ans. } K_c = \frac{4x^2V^2}{(a-x)(b-3x)^3}; K_p = \frac{(a+b-2x)^2 \cdot 4x^2}{P^2(a-x)(b-3x)^3}$$

Sol. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad (\Delta n < 0) \text{ (P, T, V given)}$

$$\begin{array}{ccc} \text{At } t=0 & a & b \\ t=t_{\text{eq}} & (a-x) & (b-3x) \\ & 0 & 2x \end{array}$$

$$[N_2] = \frac{a-x}{V}, [H_2] = \frac{b-3x}{V}, [NH_3] = \frac{2x}{V}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-3x}{V}\right)^3} = \frac{4x^2V^2}{(a-x)(b-3x)^3}$$

Total no. of moles at equilibrium (साम्य पर मोलों की कुल संख्या) = $a + b - 2x$

$$[P_{N_2}] = \frac{(a-x)}{a+b-2x} \cdot P, [P_{H_2}] = \frac{(b-3x)}{a+b-2x} \cdot P, [P_{NH_3}] = \frac{(2x)}{a+b-2x} \cdot P$$

$$\therefore K_p = \frac{[P_{NH_3}]^2}{[P_{N_2}][P_{H_2}]^3} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b-2x} \cdot P\right)^2}{\left[\left(\frac{a-x}{a+b-2x}\right) \cdot P\right]\left[\left(\frac{b-3x}{a+b-2x}\right)P\right]^3}$$

$$K_p = \frac{\frac{4x^2 \cdot P^2}{(a+b-2x)^2}}{P^4 \cdot \frac{(a-x)(b-3x)^3}{(a+b-2x)^4}} = \frac{(a+b-2x)^2 \cdot 4x^2}{P^2(a-x)(b-3x)^3}$$

- D-2. 1 mole of a gas 'A' is taken in a vessel of volume 1L. It dissociates according to the reaction $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ at 27°C. Forward and backward reaction rate constants for the reaction are 1.5×10^{-2} and 3×10^{-2} respectively. Find the concentrations of A, B and C at equilibrium. Also find K_p and K_c .

एक गैस 'A' के 1 मोल को 1 लीटर के पात्र में लेते हैं। यह 27°C पर अभिक्रिया $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ के अनुसार वियोजित होती है। अभिक्रिया के लिए अग्र तथा प्रतीप अभिक्रिया स्थिरांक क्रमशः 1.5×10^{-2} तथा 3×10^{-2} हैं। साम्य पर A, B तथा C की सान्दर्भताएँ ज्ञात करो। K_p तथा K_c का मान ज्ञात करो।

Ans. $[A]_{\text{eq}} = [B]_{\text{eq}} = [C]_{\text{eq}} = 1/2 \text{ M}, K_p = 12.3 \text{ atm}, K_c = 0.5 \text{ M (unitless)}$.

Ans. $[A]_{\text{eq}} = [B]_{\text{eq}} = [C]_{\text{eq}} = 1/2 \text{ M}, K_p = 12.3 \text{ atm}, K_c = 0.5 \text{ M (इकाई रहित)}$

Sol. $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$

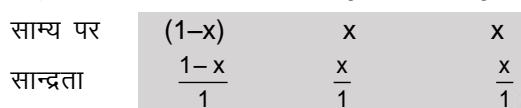
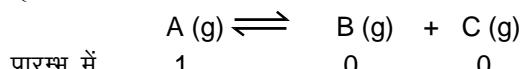
Initial	1	0	0
At. Eq	(1-x)	x	x
conc.	$\frac{1-x}{1}$	$\frac{x}{1}$	$\frac{x}{1}$

$$K_C = \left(\frac{x^2}{1-x} \right) = \frac{K_f}{K_b} = \frac{1.5 \times 10^{-2}}{3 \times 10^{-2}} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{2}; \quad x = \frac{1}{2}.$$

$$\begin{cases} [A] = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \\ [B] = \frac{1}{2} ; \quad K_P = K_C (RT)^{\Delta n} = \frac{1}{2} \times (0.082 \times 300)^1; \quad K_P = 12.3 \text{ atm.} \\ [C] = \frac{1}{2} \end{cases}$$

हल.



$$K_C = \left(\frac{x^2}{1-x} \right) = \frac{K_f}{K_b} = \frac{1.5 \times 10^{-2}}{3 \times 10^{-2}}.$$

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{2}; \quad x = \frac{1}{2}.$$

$$\begin{cases} [A] = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \\ [B] = \frac{1}{2} ; \quad K_P = K_C (RT)^{\Delta n} = \frac{1}{2} \times (0.082 \times 300)^1; \quad K_P = 12.3 \text{ atm.} \\ [C] = \frac{1}{2} \end{cases}$$

D-3. 0.15 mole of CO taken in a 2.5 litre flask is maintained at 500 K along with a catalyst so that the following reaction can take place; $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$.

Hydrogen is introduced until the total pressure of the system is 8.2 atm at equilibrium and 0.08 mole of methanol is formed. Calculate :

(i) K_p & K_c ;

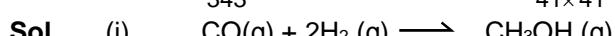
(ii) the final pressure if the same amount of CO and H_2 as before are used, but with no catalyst so that the reaction takes place on its own.

उत्प्रेरक के साथ 500 K पर 2.5 लीटर के फ्लास्क में CO के 0.15 मोल लिए गए हैं ताकि निम्नलिखित अभिक्रिया स्थापित हो सके; $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ साम्य पर हाइड्रोजन को जब तक डाला जाता है जब तक कि तंत्र का कुल दाब 8.2 atm (साम्य पर) और मेथेनॉल के मोलों की संख्या 0.08 मोल (साम्य पर) निर्मित हो जाए। ज्ञात करो—

(i) K_p और K_c ;

(ii) वह अंतिम दाब ज्ञात करो यदि CO तथा H_2 की उपयोग में ली गयी मात्रा पहले के बराबर हो तथा कोई उत्प्रेरक का उपयोग नहीं किया हो ताकि अभिक्रिया स्वतः हो सके।

Ans. (i) $K_C = \frac{20000}{343} = 58.3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2, K_P = \frac{58.3}{41 \times 41} = 0.035 \text{ atm}^{-2}$ (ii) $P = 8.2 \text{ atm}$



$$\begin{array}{ccccccccc} 0.15 & & a & & & & & & \\ 0.15 - x & a - 2x & x & & & & & & \\ 0.15 - x + a - 2x + x & = 0.5 & & & & & & & \end{array} \Rightarrow x = 0.08$$

$$PV = n RT$$

$$n = \frac{8.2 \times 2.5}{0.082 \times 500} = 0.5$$

$$K_C = \frac{\frac{0.08}{2.5}}{\frac{0.07 \times (0.35)^2}{2.5}} = \frac{20000}{343} = 58.3$$

$$K_p = 58.3 \times (RT)^{-2} = \frac{58.3}{(0.082 \times 500)^2} = \frac{58.3}{41 \times 41} = 0.035$$

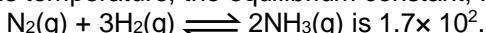
(ii) Total pressure will remain 8.2 atm as catalyst reduces only time taken to achieve equilibrium, does not affect equilibrium condition / concentrations.

कुल दाब 8.2 atm नियत रहेगा लेकिन उत्प्रेरक सायावस्था को प्राप्त करने में लगने वाले समय को कम कर देगा। तथा साम्य स्थिति/सान्दर्भ को प्रभावित नहीं करेगा।

Section (E) : Reaction quotient and Its applications

खण्ड (E) : अभिक्रिया गुणांक तथा इसके अनुप्रयोग

- E-1.** A mixture of 1.5 mol of N₂, 2 mole of H₂ and 8 mol of NH₃ is introduced into a 20 L reaction vessel at 500 K. At this temperature, the equilibrium constant, K_c for the reaction



Is the reaction mixture at equilibrium? If not what is the direction of the net reaction?

500 K ताप पर एक 20 L क्षमता के पात्र में N₂ के 1.57 मोल, H₂ के 1.92 मोल एवं NH₃ के 8.13 के मोल का मिश्रण लिया जाता है। अभिक्रिया N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g) के लिए K_c का मान 1.7 × 10² है। क्या अभिक्रिया—मिश्रण साम्य में है?

यदि नहीं, तो सम्पूर्ण अभिक्रिया की दिशा क्या होगी ?

- Ans.** The reaction is N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g)

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{8 \times 8 \times 20 \times 20}{\frac{3}{2} \times 2 \times 2 \times 2} = \frac{64}{3} \times 10^2$$

As Q_c ≠ K_c, the reaction mixture is not in equilibrium.

As Q_c > K_c, the net reaction will be in the backward direction.

- Ans.** अभिक्रिया N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g) है।

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{8 \times 8 \times 20 \times 20}{\frac{3}{2} \times 2 \times 2 \times 2} = \frac{64}{3} \times 10^2$$

चूंकि Q_c ≠ K_c, अभिक्रिया—मिश्रण साम्य में नहीं है।

चूंकि Q_c > K_c, सम्पूर्ण अभिक्रिया पश्च दिशा में होगी।

- E-2.** At 460°C, K_c = 81 for the reaction, SO₂(g) + NO₂(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO₃(g)

A mixture of these gases has the following concentrations of the reactants and products :

$$\begin{array}{ll} [\text{SO}_2] = 0.04 \text{ M} & [\text{NO}_2] = 0.04 \text{ M} \\ [\text{NO}] = 0.30 \text{ M} & [\text{SO}_3] = 0.3 \text{ M} \end{array}$$

Is the system at equilibrium? If not, in which direction must the reaction proceed to reach equilibrium. What will be the molar concentrations of the four gases at equilibrium?

460°C पर अभिक्रिया SO₂(g) + NO₂(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO₃(g) के लिए K_c = 81 है। इन गैसों के एक मिश्रण में क्रियाकारक तथा क्रियाफल की निम्नलिखित सान्दर्भतात्त्व हैं :

$$\begin{array}{ll} [\text{SO}_2] = 0.04 \text{ M} & [\text{NO}_2] = 0.04 \text{ M} \\ [\text{NO}] = 0.30 \text{ M} & [\text{SO}_3] = 0.3 \text{ M} \end{array}$$

क्या निकाय साम्य पर है। यदि नहीं, तो साम्य पर पहुँचने के लिए अभिक्रिया कौनसी दिशा में चलनी चाहिए। साम्य पर चारों गैसों की मोलर सान्दर्भतात्त्व क्या होंगी।

- Ans.** [SO₂] = 0.034 M ; [NO₂] = 0.034 M ; [NO] = 0.306 M ; [SO₃] = 0.306 M

Sol. SO₂(g) + NO₂(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO₃(g)
$$Q_c = \frac{(0.3)^2}{(0.04)^2} = 56.25$$

$$\begin{array}{cccc} 0.04 & 0.04 & 0.3 & 0.3 \\ 0.04-x & 0.04-x & 0.3+x & 0.3+x \end{array}$$

Here, Q_c < K_c hence reaction will proceed in forward direction to reach at state of equilibrium

$$K_c = \frac{(0.3+x)^2}{(0.04-x)^2} = 81$$

$$x = 0.006$$

**Section (G) : Homogeneous Equilibrium (liquid system)****खण्ड (G) : संमांगीय साम्य अवस्था (द्रव तंत्र के लिए)**

G-1. The homogeneous reversible reaction, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) + \text{CH}_3\text{COOH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ is studied at various initial concentrations of the reactants at constant temperature. Calculate initial acid and alcohol moles.

	Moles of acid per litre (initial)	Moles of alcohol per litre (initial)	Moles of ester per litre at equilibrium
(i)	1	1	0.667
(ii)	X	X	8/3

नियत ताप पर क्रियाकारकों की विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताओं पर एक समांगी उत्क्रमणीय अभिक्रिया $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) + \text{CH}_3\text{COOH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ पर विचार कीजिए। अम्ल व एल्कोहॉल की प्रारम्भिक (मोल प्रति लीटर) सान्द्रता ज्ञात कीजिए?

	अम्ल के मोल प्रति लीटर (प्रारम्भिक)	एल्कोहॉल के मोल प्रति लीटर (प्रारम्भिक)	एस्टर के मोल साम्य पर प्रति लीटर
(i)	1	1	0.667
(ii)	X	X	8/3

Ans. $X = 4$

Section (H) : Heterogeneous equilibrium**खण्ड (H) : विषमांगीय साम्य अवस्था**

H-1. Write the expressions for equilibrium constant K_C and K_P and classify in Homogeneous and Heterogeneous equilibrium :

निम्न अभिक्रियाओं के लिए K_C व K_P साम्य स्थिरांकों के व्यंजक लिखिये, तथा संमांगी व विषमांगी साम्य में वर्गीकृत कीजिए :

- (i) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
- (ii) $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$
- (iii) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
- (iv) $\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- (v) $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- (vi) $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$
- (vii) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$
- (viii) $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Ans. (i) Homogeneous equilibrium समांगी साम्य

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_P = \frac{(\text{P}_{\text{NO}_2})^2}{(\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Ans. (ii) Heterogeneous equilibrium विषमांगी साम्य

$$K_C = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$K_P = \frac{(\text{P}_{\text{H}_2})^4}{(\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

Ans. (iii) Heterogeneous equilibrium विषमांगी साम्य

$$K_C = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$$

$$K_P = (\text{P}_{\text{NH}_3})(\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})$$

Ans. (iv) Homogeneous equilibrium समांगी साम्य

$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \text{ but } K_P \text{ is not define for liquid system (द्रव निकाय के लिए } K_P \text{ परिभाषित नहीं है)}$$

Ans. (v) Heterogeneous equilibrium विषमांगी साम्य

$$K_C = [\text{CO}_2]$$

$$K_P = (\text{P}_{\text{CO}_2})$$

Ans. (vi) Homogeneous equilibrium समांगी साम्य

$$K_C = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

$$K_P = \frac{(\text{P}_{\text{H}_2})^2(\text{P}_{\text{S}_2})}{(\text{P}_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

Ans. (vii) Homogeneous equilibrium समांगी साम्य

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]}$$

$$K_P = \frac{(\text{P}_{\text{SO}_3})(\text{P}_{\text{NO}})}{(\text{P}_{\text{SO}_2})(\text{P}_{\text{NO}_2})}$$

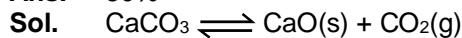
Ans. (viii) Heterogeneous equilibrium विषमांगी साम्य

$$K_C = [\text{N}_2]$$

$$K_P = (\text{P}_N)$$

H-2. For the reaction: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; $K_p = 1 \text{ atm}$ at 927°C . If 20g of CaCO_3 were kept in a 10 litre vessel at 927°C , then calculate percentage of CaCO_3 remaining at equilibrium :

अभिक्रिया $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; $K_p = 1 \text{ atm}$ के लिए 927°C पर $K_p = 1 \text{ atm}$ है। यदि 927°C पर एक 10 लीटर पात्र में CaCO_3 का 20g लिया जाये, तब साम्यावस्था पर बचे हुए CaCO_3 की प्रतिशतता क्या होगी?

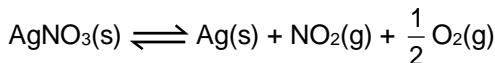
Ans. 50%

$$\begin{array}{ccc} 0.2-x & & x \\ & x & x \end{array}$$

$$K_P = P_{\text{CO}_2} = 1$$

$$x = \text{mole of CO}_2 (\text{CO}_2 \text{ के मोल}) = \frac{PV}{RT}$$

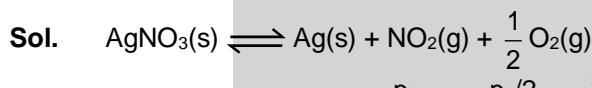
$$\text{Remaining mass of CaCO}_3 (\text{CaCO}_3 \text{ को शेष द्रव्यमान}) = (0.2 - x) 100\text{g.}$$

H-3. For the given reaction at equilibrium :If total pressure at equilibrium is P, then calculate K_P for the given reaction.

साम्य पर निम्न अभिक्रिया दि गयी है—

यदि साम्य पर कुल दाब P है तो दी गई अभिक्रिया के लिए K_P परिकलित कीजिए।

$$\text{Ans. } K_P = \frac{2}{3^{3/2}} P^{3/2}$$

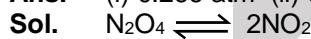


$$p_1 \quad p_{1/2}$$

Total pressure (कुल दाब) = (given दिया गया है)

$$\therefore p_1 = \frac{2P}{3} \quad \dots \dots \dots \text{(A)}$$

$$K_P = p_{\text{NO}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2} = p_1 \times \left(\frac{p_1}{2} \right)^{1/2} = \frac{2}{3^{3/2}} P^{3/2}$$

Section (I) : Degree of dissociation (α) and vapour density**खण्ड (I) : वियोजन की मात्रा (α) तथा वाष्प घनत्व****I-1.** N₂O₄ is 25% dissociated at 37°C and one atmosphere pressure. Calculate (i) K_P and (ii) the percentage dissociation at 0.1 atmosphere and 37°C.ताप 37°C तथा दाब 1 atm पर N₂O₄, 25% वियोजित होता है। गणना करो। (i) K_P तथा (ii) 37°C व 0.1 atm दाब पर प्रतिशत वियोजन।**Ans.** (i) 0.266 atm (ii) 63.25%

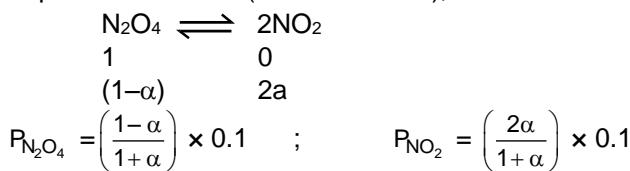
1	0
1-25	.50
.75	.50

$$n_{\text{total}} = 1.25$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \left(\frac{.75}{1.25} \right) ; \quad P_{\text{NO}_2} = \left(\frac{.50}{1.25} \right)$$

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{(.50/1.25)^2}{(.75/1.25)} = \frac{.50 \times .50}{1.25 \times .75} = \frac{4}{15} = 0.266.$$

At pressure 0.1 atm (0.1 atm दाब पर),



$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times 0.1\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) \times 0.1}; \quad K_p = \frac{4\alpha^2 \times 0.1}{(1+\alpha)(1-\alpha)}$$

$$0.266 = \frac{0.1 \times 4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$0.665 = (1 + 0.665) \alpha^2. \quad \Rightarrow \quad \alpha = 63.25\%.$$

I-2. At temperature T, the compound $AB_2(g)$ dissociates according to the reaction; $2AB_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) + B_2(g)$. With a degree of dissociation x , which is small compared with unity. Deduce the expression for x in terms of the equilibrium constant, K_p and the total pressure, P.

T ताप पर, यौगिक $AB_2(g)$ दी गई अभिक्रिया के अनुसार वियोजित होता है, $2AB_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) + B_2(g)$ यदि वियोजन की मात्रा x है जो कि इकाई की तुलना में कम है। x को साम्य स्थिरांक K_p तथा कुल दाब P के पदों में ज्ञात करो।

Ans. $x = \left[\frac{2 K_p}{P} \right]^{1/3}$



t=0	a	0	0
	$a(1-\alpha)$	$(a\alpha)$	$\frac{(a\alpha)}{2}$

Total mole = $a[1 - \alpha + \alpha + \frac{\alpha}{2}] = \frac{a[2 + \alpha]}{2}$

$$P_{AB_2} = \frac{a(1-\alpha) \times 2}{a(2+\alpha)} \times P ; \quad P_{AB} = \frac{a\alpha \times 2}{a(2+\alpha)} \times P$$

$$P_{B_2} = \frac{\left(\frac{a\alpha}{2}\right)}{\frac{a(2+\alpha)}{2}} = \left[\frac{\alpha}{2+\alpha}\right] \times P.$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha} \times P\right)^2 \left(\frac{\alpha}{2+\alpha} \times P\right)}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2+P} \times P\right)^2}$$

$\alpha \ll 1$.

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{2}; \quad \alpha = \left(\frac{2K_p}{P}\right)^{1/3} \quad \text{i.e. } x = \left(\frac{2K_p}{P}\right)^{1/3}$$

हल.



t=0	a	0	0
	$a(1-\alpha)$	$(a\alpha)$	$\frac{(a\alpha)}{2}$

(Here $\alpha = x$)

कुल मोल = $a[1 - \alpha + \alpha + \frac{\alpha}{2}] = \frac{a[2 + \alpha]}{2}$

$$P_{AB_2} = \frac{a(1-\alpha) \times 2}{a(2+\alpha)} \times P ; \quad P_{AB} = \frac{a\alpha \times 2}{a(2+\alpha)} \times P$$

$$P_{B_2} = \frac{\left(\frac{a\alpha}{2}\right)}{\frac{a(2+\alpha)}{2}} = \left[\frac{\alpha}{2+\alpha}\right] \times P.$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha} \times P\right)^2 \left(\frac{\alpha}{2+\alpha} \times P\right)}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2+P} \times P\right)^2}$$



$\alpha \ll 1$.

$$K_P = \frac{\alpha^3 P}{2}; \quad \alpha = \left(\frac{2K_P}{P} \right)^{1/3} \quad \text{अर्थात् } x = \left(\frac{2K_P}{P} \right)^{1/3}$$

- I-3. Vapour density of the equilibrium mixture of NO_2 and N_2O_4 is found to be 38.33. For the equilibrium $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$.

Calculate :

- (i) abnormal molecular weight. (ii) degree of dissociation.
 (iii) percentage of NO_2 in the mixture. (iv) K_P for the reaction if total pressure is 2 atm.

साम्य $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ के लिए NO_2 व N_2O_4 के साम्य मिश्रण का वाष्प घनत्व 38.33 पाया जाता है

निम्न की गणना कीजिए :

- (i) असामान्य आण्विक भार (ii) वियोजन की मात्रा
 (iii) मिश्रण में NO_2 की प्रतिशतता (iv) अभिक्रिया के लिए K_P , यदि कुल दाब 2 atm है

Ans. (i) 76.66 (ii) 0.2

(iii) 33.33 % (iv) 1/3

Sol. $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$

$$a(1-\alpha) \quad 2a\alpha$$

$$(i) M_{\text{obs}} = 38.33 \times 2 = 76.66$$

$$(ii) 76.66 = \frac{a(1-\alpha) \times 92 + 2a\alpha \times 46}{a(1+\alpha)}$$

$$\alpha = 0.2$$

$$(iii) \% \text{ of } \text{NO}_2 = \frac{2a\alpha}{a(1+\alpha)} \times 100 = 33.33\%$$

$$(iv) K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times 2 \right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times 2 \right)} = 0.33$$

- I-4. When sulphur in the form of $\text{S}_8(g)$ is heated at 900 K, the initial partial pressure of $\text{S}_8(g)$ which was 1 atm falls by 29% at equilibrium. This is because of conversion of some $\text{S}_8(g)$ to $\text{S}_2(g)$. Find the K_P for reaction, $\text{S}_8(g) \rightleftharpoons 4\text{S}_2(g)$.

900 K पर जब सल्फर को $\text{S}_8(g)$ के रूप में गर्म किया जाता है, तो $\text{S}_8(g)$ का आंशिक दाब 1 atm से घटकर साम्य पर 29% कम हो जाता है। ऐसा $\text{S}_8(g)$ से $\text{S}_2(g)$ में परिवर्तन के कारण होता है। अभिक्रिया, $\text{S}_8(g) \rightleftharpoons 4\text{S}_2(g)$ के लिए K_P ज्ञात करो।

Ans. 2.55 atm³

Sol. $\text{S}_8(g) \rightleftharpoons 4\text{S}_2(g)$

time t = 0 1atm 0

At. eq. (1-x) 4x

Pressure of eq. 1 - 0.29 4 × 0.29.

$$K_P = \frac{(P_{\text{S}_2})^4}{P_{\text{S}_8}} = \frac{(4 \times 0.29)^4}{0.71}.$$

$$K_P = 2.55 \text{ atm}^3.$$

हल. $\text{S}_8(g) \rightleftharpoons 4\text{S}_2(g)$

समय t = 0 1atm 0

साम्य पर (1-x) 4x

साम्य पर दाब 1 - 0.29 4 × 0.29.

$$K_P = \frac{(P_{\text{S}_2})^4}{P_{\text{S}_8}} = \frac{(4 \times 0.29)^4}{0.71}.$$

$$K_P = 2.55 \text{ atm}^3.$$

Section (J) : Thermodynamics of equilibrium**खण्ड (J) : साम्य अवस्था पर ऊष्मागतिकी**

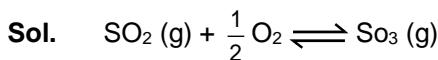
J-1. For the reaction, $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$

$\Delta H^\circ_{298} = -98.32 \text{ kJ/mole}$, $\Delta S^\circ_{298} = -95.0 \text{ J/mole-K}$. Find the K_p for this reaction at 298K. (Given that $10^{-27} = 1.86$)

अभिक्रिया के लिए, $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$

$\Delta H^\circ_{298} = -98.32 \text{ kJ/mole}$, $\Delta S^\circ_{298} = -95.0 \text{ J/mole-K}$ है। 298 K पर अभिक्रिया के लिये K_p ज्ञात करो।
(दिया गया है : $10^{-27} = 1.86$)

Ans. $K_p = 1.86 \times 10^{12} \text{ atm}^{-1/2}$



$$\Delta H^\circ = -98.32 \text{ KJ/mole} = -98.32 \times 10^3 \text{ J/mole}$$

$$\Delta S^\circ = -95.0 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -98.32 \times 10^3 - [298 \times (-95)] = -98.32 \times 10^3 + 28.310 \times 10^3$$

$$\Delta G^\circ = -70.01 \times 10^3$$

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

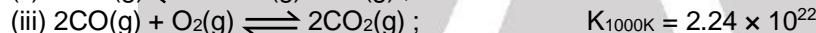
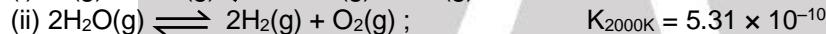
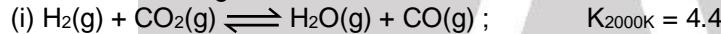
$$-70.01 \times 10^3 = -2.303 \times 8.312 \times 298 \log K_p$$

$$70.01 \times 10^3 = 5.705 \times 10^3 \log K_p$$

$$12.27 = \log K_p$$

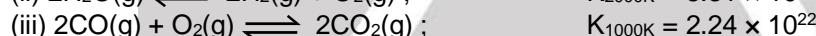
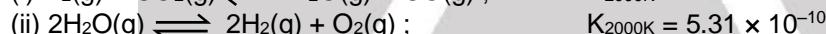
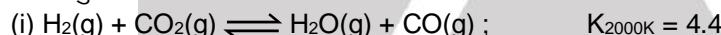
$$K_p = 1.86 \times 10^{12} (\text{atm})^{1/2}$$

J-2. From the following data :



State whether the reaction (iii) is exothermic or endothermic?

निम्न सुचनाओं से :



अभिक्रिया (iii) ऊष्माक्षेपी है या ऊष्माशोषी है ?

Ans. \Rightarrow reaction is exothermic. (अभिक्रिया (iii) ऊष्माक्षेपी है)

Sol. Equation अभिक्रिया (iii) = $-[2 \times (\text{i}) + (\text{ii})]$

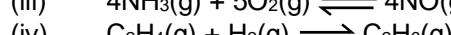
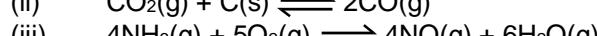
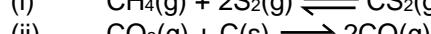
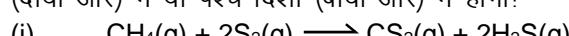
$$\therefore K_{2000}(\text{iii}) = \frac{1}{K_1^2 K_2} = \frac{1}{(4.4)^2 \times 5.31 \times 10^{-10}} = 9.7 \times 10^7$$

$\therefore T \uparrow K \downarrow \Rightarrow$ reaction (iii) is exothermic. (अभिक्रिया (iii) ऊष्माक्षेपी है)

Section (K) : Le-chatelier's principle**खण्ड (K) : ली-शातेलिए सिद्धान्त**

K-1. Which of the following reactions will get affected by increase of pressure? Also mention, whether change will cause the reaction to go into the right or left direction ?

निम्न अभिक्रिया पर दब बढ़ाने का किस प्रकार से प्रभाव होता है तथा यह भी बताओ कि अभिक्रिया में परिवर्तन अग्र दिशा (दायीं ओर) में या पश्च दिशा (बांयी ओर) में होगा?



Ans. (i) unaffected; no shift (ii) affected ; left direction.

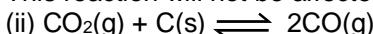
(iii) affected ; left (iv) affected ; right

(i) अप्रभावित ; कोई परिवर्तन नहीं (ii) प्रभावित ; बाँयी दिशा

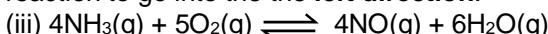
(iii) प्रभावित ; दायीं दिशा (iv) प्रभावित ; दायीं दिशा

Sol. (i) In this case n_p is equal to n_r

This reaction will not be affected by increase of pressure.

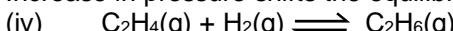


In this reaction, moles of gases on product side ($n_p = 2$) is more than that on reactant side ($n_r = 1$). This reaction **will be affected** by increase in pressure. Increase in pressure shifts the equilibrium in that direction where there is less no. of moles gases. In this reaction, increase in pressure will cause the reaction to go into the **left direction**.



The reaction **would be affected** by increase in pressure because n_p is different from n_r .

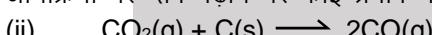
Increase in pressure shifts the equilibrium in **left direction** because n_r is less than n_p .



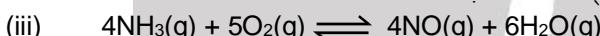
The reaction **would be affected** by increase in pressure. Increase in pressure will shift the equilibrium **towards right** because n_p is less than n_r .

हल. (i) इस परिस्थिति में n_p तथा n_r समान है।

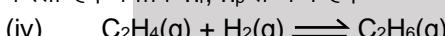
अभिक्रिया पर दाब बढ़ाने पर कोई प्रभाव नहीं होता है।



इस अभिक्रिया में उत्पाद के गैसीय मोल ($n_p = 2$) क्रियाकारक के गैसीय मोल ($n_r = 1$) की अपेक्षा अधिक होते हैं। यह अभिक्रिया दाब बढ़ाने पर प्रभावित होगी। साम्यावस्था पर दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया उस दिशा में गति करती है। जहाँ गैस के मोलों की संख्या कम हो यह अभिक्रिया दाब बढ़ाने पर पश्च दिशा में गति करती है।



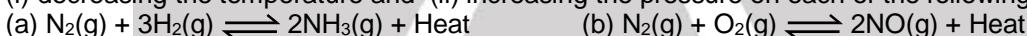
यह अभिक्रिया दाब बढ़ाने पर प्रभावित होगी क्योंकि n_p, n_r से अलग है, इसलिए दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया पश्च दिशा में गति करती है। क्योंकि n_r, n_p से कम है।



यह अभिक्रिया दाब बढ़ाने पर प्रवाहित होगी। दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया अग्र दिशा में गति करती है। क्योंकि n_p, n_r से कम है।

K-2. Using Le Chatelier's principle, predict the effect of

(i) decreasing the temperature and (ii) increasing the pressure on each of the following equilibria :



ली—शातेलिए सिद्धान्त का उपयोग करते हुये निम्न लिखित प्रत्येक साम्य पर निम्न के प्रभाव को समझाइये –

(i) तापमान में कमी पर तथा (ii) दाब में वृद्धि पर



Ans. (i) When decreasing temperature

(a) Forward (b) Forward (c) Backward (d) Forward

(ii) Increasing the pressure

(a) Forward (b) No change (c) Backward (d) Forward

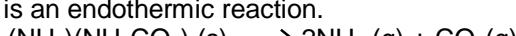
Ans. (i) जब तापमान में कमी होती है।

(a) अग्र (b) अग्र (c) पश्च (d) अग्र

(ii) दाब में वृद्धि होती है।

(a) अग्र (b) कोई परिवर्तन नहीं (c) पश्च (d) अग्र

K-3. The decomposition of solid ammonium carbamate, $(\text{NH}_4)(\text{NH}_2\text{CO}_2)$, to gaseous ammonia and carbon dioxide is an endothermic reaction.



(a) When solid $(\text{NH}_4)(\text{NH}_2\text{CO}_2)$ is introduced into an evacuated flask at 25°C , the total pressure of gas at equilibrium is 0.3 atm. What is the value of K_p at 25°C ?

(b) Given that the decomposition reaction is at equilibrium, how would the following changes affect the total quantity of NH_3 in the flask once equilibrium is re-established ?

(i) Adding CO_2

(ii) Adding $(\text{NH}_4)(\text{NH}_2\text{CO}_2)$

(iii) Removing CO_2

(iv) Increasing the total volume



- (v) Adding neon (at constant volume) (vi) Increasing the temperature.
 ठोस अमोनियम कार्बामेट का गैसीय अमोनिया और कार्बनडाइ आक्साइड में विघटन एक प्रकार की ऊषाशोषी अभिक्रिया है—

$$(NH_4)(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$
- (a) $25^\circ C$ पर निर्वातित फ्लास्क में जब ठोस $(NH_4)(NH_2CO_2)$ को डाला जाता है तो साम्य पर गैस का कुल दाब 0.3 atm होता है। $25^\circ C$ पर K_p का मान होगा ?
 (b) यह दिया गया है जो विघटन अभिक्रिया साम्य अवस्था में है, साम्य पर यदि निम्नलिखित परिवर्तन किये जाये तो फ्लास्क में NH_3 की कुल मात्रा पर क्या प्रभाव पड़ेगा।

- (i) CO_2 डालने पर (ii) $(NH_4)(NH_2CO_2)$ डालने पर
 (iii) CO_2 निष्कासित करने पर (iv) कुल आयतन बढ़ाने पर
 (v) निहृन डालने पर (स्थायी आयतन) (vi) तापक्रम बढ़ाने पर

Ans. (a) 4×10^{-3} (b) (i) decrease (ii) no change (iii) increase (iv) increase (v) no change (vi) increase
 (a) 4×10^{-3} (b) (i) घटता है (ii) कोई परिवर्तन नहीं (iii) बढ़ता है (iv) बढ़ता है (v) कोई परिवर्तन नहीं (vi) बढ़ता है।

Sol. $(NH_4)(NH_2CO_2)(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$

$$2P \quad P$$

$$\text{Total pressure (कुल दाब)} = 2P + P = 0.3$$

$$P = 0.1\text{ atm}$$

$$K_p = (2P)^2 P = 4P^3 = 4 \times 10^{-3} \text{ atm}^3$$

K-4. Following equilibrium is established at temperature T.

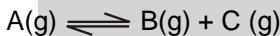


$$\text{at eq. } 1M \quad 2M \quad 2M.$$

If volume of the vessel is doubled then find the equilibrium concentration of each species.

(Given that : $\sqrt{40} = 6.324$)

निम्नलिखित साम्य को ताप T पर स्थापित किया जाता है।



$$\text{साम्य पर } 1M \quad 2M \quad 2M.$$

यदि पात्र का आयतन दुगुना कर दिया जाए तब प्रत्येक स्पीशीज की साम्य सान्दर्भता ज्ञात कीजिए।

(दिया गया है : $\sqrt{40} = 6.324$)

Ans. $[A] = 0.34\text{ M}$, $[B] = 1.16\text{ M}$, $[C] = 1.16\text{ M}$.

Sol. $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g) \quad K_c = 4$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 2 \\ 0.5 & 1 & 1 \end{array}$$

$$Q_c = 2 < K_c$$

$$0.5 - x \quad 1 + x \quad 1 + x \quad 4 = \frac{(1+x)^2}{0.5-x}$$

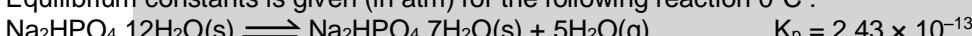
$$x = 0.162 \quad [A] = 0.338$$

$$[B] = [C] = 1.162$$

Section (L) : Vapour pressure and Relative Humidity

खण्ड (L) : वाष्प दाब तथा आपेक्षिक आर्द्रता

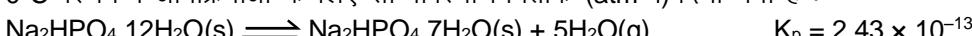
L-1. Equilibrium constants is given (in atm) for the following reaction $0^\circ C$:



The vapour pressure of water at $0^\circ C$ is 4.56 torr.

At what relative humidities will $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O(s)$ be efflorescent when exposed to air at $0^\circ C$?

$0^\circ C$ पर निम्न अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था नियतांक (atm में) दिया गया है :



$0^\circ C$ पर जल का वाष्प दाब 4.56 टोर है।

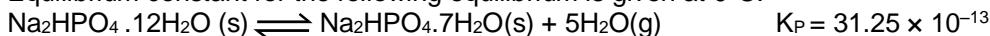
जब $0^\circ C$ पर $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O(s)$ को वायु में खुला छोड़ेगें, तो किस आपेक्षिक आर्द्रता पर उत्फूलन होगा?

Ans. below 50% (50% नीचे)

$$K_p = (P_{H_2O})^5$$

$$R.H. < \frac{P_{H_2O}}{4.56} \quad (P_{H_2O} \text{ in torr})$$

- L-2. Equilibrium constant for the following equilibrium is given at 0°C.



At equilibrium what will be partial pressure of water vapour :

निम्नलिखित, दिये गये, 0°C पर साम्य $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ का साम्य स्थिरांक $K_P = 31.25 \times 10^{-13}$ है। साम्य अवस्था पर वाष्प का आंशिक दाब क्या होगा :

Ans. 5×10^{-3} atm.

Sol. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_P = 31.25 \times 10^{-13}$

$$K_P = (P_{\text{H}_2\text{O}})^5$$

$$(P_{\text{H}_2\text{O}})^5 = 31.25 \times 10^{-13}$$

$$(P_{\text{H}_2\text{O}}) = (3125)^{1/5} \times (10^{-15})^{1/5}$$

$$(P_{\text{H}_2\text{O}}) = 5 \times 10^{-3}$$

Section (M) : Simultaneous equilibria

खण्ड (M) : समक्षणिक या युगपत साम्य

- M-1. Two solid compounds A and B dissociate into gaseous products at 20°C as



At 20°C pressure over excess solid A is 50 mm and that over excess solid B is 60 mm find :

(a) The dissociation constant of A and B

(b) Relative no. of moles of A' and B' in the vapour phase over a mixture of solid A and B.

(c) Show that the total pressure of the gas over the solid mixture would be 79.33 mm

दो ठोस यौगिक A तथा B गैसीय उत्पादों में 20°C ताप पर निम्न प्रकार वियोजित होते हैं।



20°C ताप पर आधिक्य ठोस A के ऊपर दाब 50 mm है तक आधिक्य ठोस B के ऊपर 60 mm है तो ज्ञात कीजिए :

(a) A तथा B का वियोजन स्थिरांक

(b) ठोस A तथा B के मिश्रण के ऊपर वाष्प अवस्था में A' तथा B' के तुलनात्मक मोल

(c) यह भी दिखाइये कि इस ठोस मिश्रण के ऊपर गैस का कुल दाब 79.33 mm है।

Ans. (a) $K_{P_1} = 625 \text{ mm}^2$, $K_{P_2} = 900 \text{ mm}^2$ (b) $\frac{25}{36}$

Sol. $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A}'(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}'(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

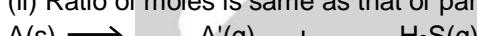
$$\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A}'(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad P = 50 \text{ mm} \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{A}'} = P/2 = 25 \text{ mm}$$

$$\text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}'(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad P = 60 \text{ mm} \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{B}'} = P/2 = 30 \text{ mm}$$

$$(i) K_{P_1} = (25)^2 = 625 \text{ mm}^2$$

$$K_{P_2} = (30)^2 = 900 \text{ mm}^2$$

(ii) Ratio of moles is same as that of partial pressure so (मोल का अनुपात आंशिक दाबों के अनुपातों के समान है),



$$\frac{P_1}{P_1 + P_2}$$



$$\frac{P_2}{P_1 + P_2}$$

$$K_{P_1} = P_{\text{A}'} \times P_{\text{H}_2\text{S}} = P_1(P_1 + P_2) \quad \dots \quad (i)$$

$$K_{P_2} = P_{\text{B}'} \times P_{\text{H}_2\text{S}} = P_2(P_1 + P_2) \quad \dots \quad (ii)$$

$$\frac{K_{P_1}}{K_{P_2}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{25}{36}$$

$$(iii) \text{total pressure (कुल दाब)} = P_1 + P_2 + (P_1 + P_2) = 2(P_1 + P_2)$$

$$(i) + (ii) = (P_1 + P_2)^2$$

$$\sqrt{K_{P_1} + K_{P_2}} = P_1 + P_2$$

$$P_T = 2 \times (\sqrt{K_{P_1} + K_{P_2}}) = 79.33 \text{ mm.}$$

M-2. When NO & NO₂ are mixed, the following equilibria readily obtained;



In an experiment when NO & NO₂ are mixed in the ratio of 1 : 2, the total final pressure was 5.05 atm & the partial pressure of N₂O₄ was 1.7 atm. Calculate

- (a) the equilibrium partial pressure of NO.
- (b) K_p for NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃

जब NO तथा NO₂ को मिलाते हैं तो तेजी से निम्न सम्यवस्था स्थापित होती है।



एक प्रयोग में जब NO तथा NO₂ को 1 : 2 के अनुपात में मिलाते हैं तो कुल अन्तिम दाब 5.05 atm हो जाता है। N₂O₄ का आंशिक दाब 1.7 atm हो जाता है, गणना करो—

- (a) NO का सम्यवस्था आंशिक दाब
- (b) NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃ अभिक्रिया के लिए K_p

Ans. (a) 1.05 atm, (b) 3.43 atm⁻¹

Sol. For I equilibrium 2NO₂ \rightleftharpoons N₂O₄

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 6.8 \quad \dots (1)$$

$$\therefore P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.7 \text{ atm} \quad \therefore \text{By Eq. (1)} ; \quad P_{\text{NO}_2} = 0.5 \text{ atm}$$

The equilibria are maintained using NO and NO₂ in the ratio 1 : 2

For II equilibrium NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃

Initial pressures P 2P 0

Pressures at equi. (P - x) (2P - x - 3.4) x

$$\therefore 3.4 \text{ atm of NO}_2 \text{ are used for I equilibrium to have } P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.7 \text{ atm}$$

$$\text{At equilibrium} \quad (P - x) \quad 0.5 \quad x$$

(∴ P_{NO₂} is same for both the equilibria since both reactions are at equilibrium at a time.)

Total pressure at equilibrium (Given 5.05 atm)

$$\begin{aligned} &= P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} \\ &= P - x + 0.5 + x + 1.7 \end{aligned}$$

$$\therefore 5.05 = P + 2.20$$

$$\therefore P = 5.05 - 2.20$$

$$\therefore P = 2.85 \text{ atm}$$

$$\therefore 2P - x - 3.4 = 0.5$$

$$2 \times 2.85 - x - 3.4 = 0.5$$

$$\therefore x = 5.70 - 3.90$$

$$\therefore x = 1.80 \text{ atm}$$

$$\therefore P_{\text{NO}} = 2.85 - 1.80 = 1.05 \text{ atm}$$

Now K_p for NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_3}}{P_{\text{NO}} \times P_{\text{NO}_2}} = \frac{1.80}{1.05 \times 0.5} = 3.43 \text{ atm}^{-1}$$

Sol. I सम्य के लिए 2NO₂ \rightleftharpoons N₂O₄

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 6.8 \quad \dots (1)$$

$$\therefore P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.7 \text{ atm} \quad \therefore \text{By Eq. (1)} ; \quad P_{\text{NO}_2} = 0.5 \text{ atm}$$

1 : 2 के अनुपात में NO तथा NO₂ लेने पर सम्य संतुलित रहता है।

II सम्य के लिए NO + NO₂ \rightleftharpoons N₂O₃

प्रारम्भिक दाब P 2P 0

सम्य पर दाब (P - x) (2P - x - 3.4) x

$$\therefore P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.7 \text{ atm} \text{ प्राप्त करने हेतु } \text{ सम्य में NO}_2 \text{ के } 3.4 \text{ atm दाब का उपयोग होता है।}$$

साम्य पर $(P - x)$ 0.5 x

$(\because P_{NO_2} \text{ दोनों साम्य में समान है इसलिए दोनों अभिक्रियाएँ एक ही समान साम्य पर होगी})$

साम्य पर कुल मोल (दिया हुआ है 5.05 atm)

$$\begin{aligned} &= P_{NO} + P_{NO_2} + P_{N_2O_3} + P_{N_2O_4} \\ &= P - x + 0.5 + x + 1.7 \\ \therefore & 5.05 = P + 2.20 \\ \therefore & P = 5.05 - 2.20 \\ \therefore & P = 2.85 \text{ atm} \\ \because & 2P - x - 3.4 = 0.5 \\ & 2 \times 2.85 - x - 3.4 = 0.5 \\ \therefore & x = 5.70 - 3.90 \\ \therefore & x = 1.80 \text{ atm} \\ \therefore & P_{NO} = 2.85 - 1.80 = 1.05 \text{ atm} \end{aligned}$$

अब K_P के लिए $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$

$$K_P = \frac{P_{N_2O_3}}{P_{NO} \times P_{NO_2}} = \frac{1.80}{1.05 \times 0.5} = 3.43 \text{ atm}^{-1}$$

PART - II : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

Section (A) : Properties of equilibrium, active mass, homogeneous & heterogeneous equilibrium (theoretical)

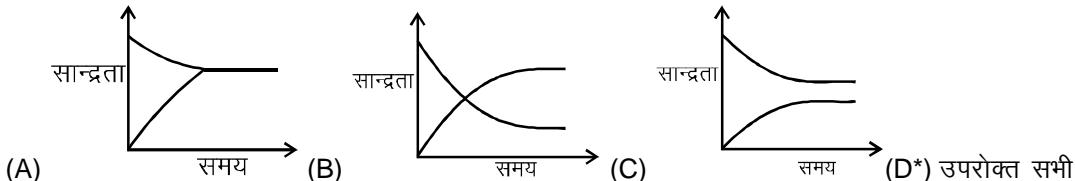
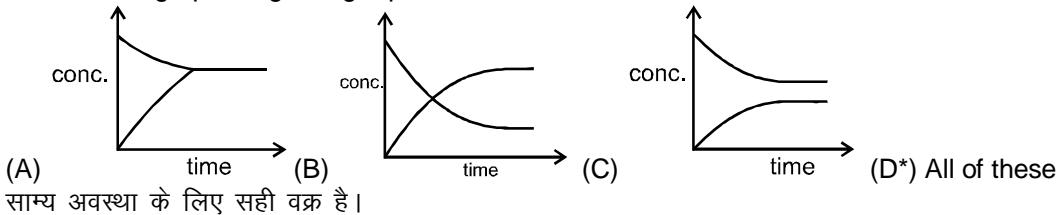
खण्ड (A) : साम्य की विशेषताएँ, सक्रिय द्रव्यमान, संमागीय तथा विषमागीय साम्य अवस्था (सैद्धांतिक)

- A-1.** A reversible reaction is one which
- (A) Achieves equilibrium state
 - (B) Proceeds in both directions
 - (C) Does not occurs at all
 - (D*) Both (A) and (B)
- एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है जो
- (A) साम्य अवस्था प्राप्त करती है।
 - (B) दोनों दिशा में गति करती हो।
 - (C) अभिक्रिया संम्पन्न नहीं होती।
 - (D*) (A) एवं (B) दोनों
- A-2.** A chemical reaction is at equilibrium when
- (A) Measurable properties becomes constant equal
 - (B) The rates of forward and backward reactions are equal
 - (C) Net rate of reaction is zero
 - (D*) All are correct
- एक रासायनिक अभिक्रिया साम्यावस्था पर है जब :
- (A) मापनीय गुण नियत हो जाते हैं।
 - (B) अग्र अभिक्रिया की दर तथा पश्च अभिक्रिया की दर समान होती है।
 - (C) अभिक्रिया की दर शुन्य होती है।
 - (D*) उपरोक्त सभी
- A-3.** Molar concentration of 96 g of O₂ contained in a 2 litre vessel is :
- (A) 16 mol/litre
 - (B*) 1.5 mol/litre
 - (C) 4 mol/litre
 - (D) 24 mol/litre
- 2 लीटर पात्र में उपरिथित 96 ग्राम O₂ की सान्द्रता क्या होगी ?
- (A) 16 मोल/लीटर
 - (B*) 1.5 मोल/लीटर
 - (C) 4 मोल/लीटर
 - (D) 24 मोल/लीटर

Sol. Molar conc. = $\frac{\text{no. of moles of } O_2}{\text{volume (in litre)}} = \frac{96}{32} \times \frac{1}{2} = 1.5 \text{ M}$

हल. मोलर सान्द्रता = $\frac{O_2 \text{ के मोलों की संख्या}}{\text{आयतन (लीटर में)}} = \frac{96}{32} \times \frac{1}{2} = 1.5 \text{ M}$

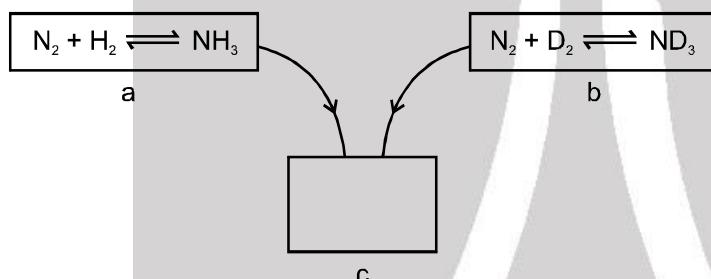
A-4. Find correct graph regarding equilibrium state :



Sol. At equilibrium rates of backward and forward reactions become equal.

Sol. साम्य पर अग्र और पश्च अभिक्रियाओं की दर बराबर हो जाती है।

A-5.



Initially the reactions in the container a & b are at equilibrium when the products & reactants are put together in a container c then at the equilibrium the total number of different chemical species are :

प्रारम्भ में a व b पात्र में अभिक्रियाएँ साम्य पर हैं। जब पात्र c में उत्पाद तथा अभिकारक दोनों को एक साथ रखते हैं तब साम्य पर भिन्न-भिन्न रासायनिक स्पीशीज (species) की कुल संख्या है-

Sol. (A) 5 (B) 7 (C) 6 (D*) 8
 These will be formed N_2 NHD_2

H ₂	NH ₂ D	}
D ₂	HD	
NH ₃		
NO ₃		

हल. यह निर्मित होंगे—

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & \text{NHD}_2 \\ \text{H}_2 & \text{NH}_2\text{D} \\ \text{D}_2 & \text{HD} \\ \text{NH}_3 & \\ \text{NO}_2 & \end{array} \quad \left. \right\} = 8$$

Section (B) : Homogeneous equilibrium : K_C in gaseous system

खण्ड (B) : संमागीय साम्य अवस्था : गैसीय तंत्र में Kc

B-1. In a reversible reaction $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, the initial concentration of A and B are a and b in moles per litre, k_1 and

k_1 तथा k_2 अवधारणा के अनुसार एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ में, A तथा B की प्रारंभिक सान्दर्भायें a तथा b मोल प्रति लीटर हैं, k_1 व k_2 अग्र अभिक्रिया व पश्च अभिक्रिया के लिए दर नियतांक हैं तथा साम्य सान्दर्भायें क्रमशः $(a - x)$ तथा $(b + x)$ हैं। x को k_1 , k_2 , a तथा b, के पदों में व्यक्त कीजिए।

$$(A^*) \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

$$(B) \frac{k_1a - k_2b}{k_1 - k_2}$$

$$(C) \frac{k_1a - k_2b}{k_1 k_2}$$

$$(D) \frac{k_1a + k_2b}{k_1 + k_2}$$

Sol. $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B$

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{b+x}{a-x}$$

$$a - x \quad b + x$$

$$x = \frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2}$$

Therefore, (A) option is correct.

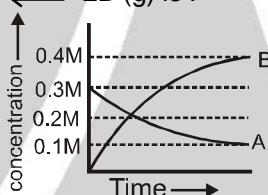
इसलिए, (A) विकल्प सही है।

B-2. The reaction $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ is studied in a one litre vessel at 250°C . The initial concentration of A was $3n$ and that of B was n . When equilibrium was attained, equilibrium concentration of C was found to be equal to the equilibrium concentration of B. What is the concentration of D at equilibrium?

250°C पर अभिक्रिया $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ का एक लीटर पात्र में अध्ययन किया जाता है। A की प्रारम्भिक सान्दर्ता $3n$ तथा B की n थी। जब साम्य स्थापित होता है, C की साम्य सान्दर्ता; B की साम्य सान्दर्ता के समान पायी गई। साम्य पर D की सान्दर्ता क्या है?

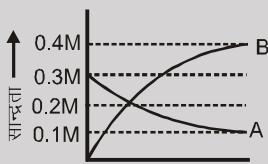
- | (A*) n/2 | (B) (3n - 1/2) | (C) (n - n/3) | (D) n |
|----------------------------------|-------------------|---------------|-------|
| $A + B \rightleftharpoons C + D$ | | | |
| 3n n | 0 0 | t = 0 | |
| $(3n-x) (n-x)$ | x x | t = teq. | |
| $(n-x) = x$ | | | |
| $n = 2x$ | $x = \frac{n}{2}$ | | |

B-3. The figure show the change in concentration of species A and B as a fuctional of time. The equilibrium constant K_c for the reaction $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ is :



- (A*) $K_c > 1$ (B) $K_c < 1$ (C) $K_c = 1$ (D) data insufficient

दिये गये चित्र में A तथा B की सान्द्रता में परिवर्तन को समय के फलन के साथ दिखाया गया है। अभिक्रिया के लिए $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ साम्य अवस्था स्थिरांक K_C का मान है :



- (A*) $K_c > 1$ (B) $K_c < 1$ समय \rightarrow (C) $K_c = 1$ (D) आँकडे अपर्याप्त हैं।

$$\text{Sol. } K_C = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{(0.4)^2}{0.1} = 1.6$$

B-4. $K_c = 9$ for the reaction, $A + B \rightleftharpoons C + D$, If one mole of each A and B are taken, then amount of C in equilibrium is :

अभिक्रिया, $A + B \rightleftharpoons C + D$ के लिए $K_c = 9$ है, यदि A तथा B प्रत्येक के एक मोल लिया जाता है तो साम्य में C की मात्रा निम्न है।

Sol.	A	+	B	\rightleftharpoons	C	+	D
प्रारम्भिक Initial	1		1		0		0
साम्य पर At equili.		(1 - x)		(1 - x)	x		x

$$\therefore K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 9$$

$$\therefore \frac{x}{(1-x)^2} = 9$$

$$\text{or या } x^2 = 9 + 9x^2 - 18x$$

$$\text{or या } 8x^2 - 18x + 9 = 0$$

$$\therefore x = \frac{3}{2} \quad \text{or} \quad \frac{3}{4}$$

Hence, among the given options, the option (C) i.e., 0.75 is correct.

अतः दिये गये विकल्पों में से विकल्प (C) अर्थात् 0.75 सही है।

- B-5.** The equilibrium $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ is established in a reaction vessel of 2.5 L capacity. The amounts of N_2 and O_2 taken at the start were respectively 2 moles and 4 moles. Half a mole of nitrogen has been used up at equilibrium. The molar concentration of nitric oxide is :

2.5 L क्षमता के पात्र में अभिक्रिया में $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ का साम्य स्थापित होता है। प्रारम्भ में N_2 तथा O_2 की ली गई मात्रा क्रमशः 2 मोल तथा 4 मोल हैं। साम्य पर नाइट्रोजन के आधे मोल का उपयोग हो चुका होता है। नाइट्रिक आक्साइड की मोलर सान्द्रता होगी :

$$\begin{array}{ccccccc}
 \textbf{Sol.} & \text{N}_2 & + & \text{O}_2 & \rightleftharpoons & 2\text{NO} \\
 \text{Initial} & 2 \text{ moles} & & 4 \text{ moles} & & \\
 \text{At Eq.} & 2 - \frac{1}{2} & & 4 - \frac{1}{2} & & 2 \times \frac{1}{2} = 1 \text{ mol}
 \end{array}$$

$$\text{Molar concentration of NO at equilibrium} = \frac{1}{2 + 5} = 0.4$$

हल.	N_2	+	O_2	\rightleftharpoons	2NO
प्रारम्भ	2 मोल		4 मोल		
सान्ध्य पर	$2 - \frac{1}{2}$		$4 - \frac{1}{2}$		$2 \times \frac{1}{2} = 1$ मोल

$$\text{साम्य पर } \text{NO की मोलर सान्द्रता} = \frac{1}{2+5} = 0.4$$

- B-6.** An equilibrium mixture for the reaction $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ had 1 mol of H_2S , 0.2 mol of H_2 and 0.8 mol of S_2 in a 2 litre flask. The value of K_C in mol lit^{-1} is :

अभिक्रिया $2\text{H}_2\text{S(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ के साम्य मिश्रण में एक 2 लीटर फ्लास्क में 1 मोल H_2S , 0.2 मोल H_2 तथा 0.8 मोल S_2 उपस्थित है। K_c का मान मोल लीटर $^{-1}$ में है :

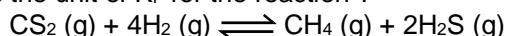
- (A) 0.08 (B*) 0.016 (C) 0.004 (D) 0.160

$$\text{Sol. } K_C = \frac{\left(\frac{0.2}{2}\right)^2 \times \left(\frac{0.8}{2}\right)}{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{0.2^2 \times 0.8}{1^2} \times \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 0.04 \times 0.4 = 0.016$$

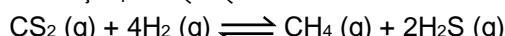
Section (C) : Homogeneous equilibrium : K_p in gaseous system

खण्ड (C) : संमागीय साम्य अवस्था : गैसीय तंत्र में K_p

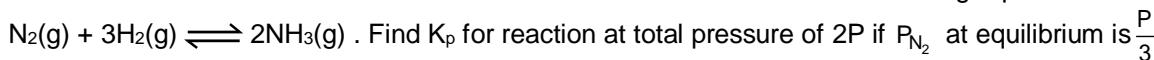
- C-1. What is the unit of K_p for the reaction ?



अभिक्रिया के लिए K_p की इकाई बताओं ?



- C-2.** N_2 and H_2 are taken in 1 : 3 molar ratio in a closed vessel to attained the following equilibrium



- (A) $\frac{1}{3P^2}$ (B*) $\frac{4}{3P^2}$ (C) $\frac{4P^2}{3}$ (D) none

साम्य $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ प्राप्त करने के लिये एक बंद पात्र में N_2 तथा H_2 को 1 : 3 मोलर अनुपात में लेते हैं। अभिक्रिया के लिये कुल दाब $2P$ है तो K_p ज्ञात करो यदि P_{N_2} साम्य पर $\frac{P}{3}$ है।

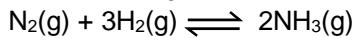
(A) $\frac{1}{3P^2}$

(B*) $\frac{4}{3P^2}$

(C) $\frac{4P^2}{3}$

(D) कोई नहीं

Sol.



At equilibrium $\frac{P}{3}$

P , $\frac{P}{3} + P + P_{NH_3} = 2P$

(साम्य पर)

$$P_{NH_3} = \frac{2P}{3}$$

$$K_p = \frac{\frac{2P}{3} \times \frac{2P}{3}}{\frac{P}{3} \times P^3} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{4}{3P^2}$$

C-3. The equilibrium constant, K_p for the reaction $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ is 4.0 atm^{-1} at 1000 K . What would be the partial pressure of O_2 if at equilibrium the moles of SO_2 and SO_3 are the same?

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ के लिये K_p का मान 1000 K पर 4.0 atm^{-1} है। साम्य अवस्था में O_2 का आंशिक दाब ज्ञात कीजिये यदि SO_2 एवं SO_3 के मात्रा समान हो ?

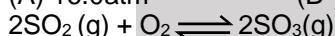
(A) 16.0 atm

(B*) 0.25 atm

(C) 1 atm

(D) 0.75 atm

Sol.



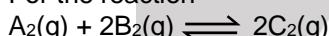
$K_p = 4.0 \text{ atm}^{-2}$

$$K_p = \frac{(SO_3)^3}{(SO_2)^2(O_2)}$$

Given that at equilibrium the amount of SO_2 and SO_3 is the same so दिया गया है, साम्य पर SO_2 तथा SO_3 की मात्रा समान है। अतः

$$\frac{(SO_3)^3}{(SO_2)^2(O_2)} = 4 \Rightarrow [O_2] = \frac{1}{4} = 0.25 \text{ atm.}$$

C-4. For the reaction



the partial pressure of A_2 , B_2 at equilibrium are 0.80 atm and 0.40 atm respectively. The pressure of the system is 2.80 atm . The equilibrium constant K_p will be

(A*) 20

(B) 5.0

(C) 0.02

(D) 0.2



साम्य पर A_2 एवं B_2 का आंशिक दाब 0.80 atm एवं 0.40 atm है, यदि निकाय के लिये कुल दाब 2.80 atm हो तो साम्य नियतांक K_p का मान क्या होगा

(A*) 20

(B) 5.0

(C) 0.02

(D) 0.2



$P_{A_2} = 0.80 \text{ atm.}, \quad P_{B_2} = 0.4 \text{ atm.}$

Total pressure of the system = 2.8 atm.

$\therefore P_{C_2} = 2.8 - 0.8 - 0.4 = 1.6$

$$K_p = \frac{P_{C_2}^2}{P_{A_2} \times P_{B_2}^3} = \frac{(1.6)^2}{0.8 \times (0.4)^2} = 20$$

C-5. $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ in the reversible reaction at equilibrium the moles of PCl_5 , PCl_3 and Cl_2 are a , b and c respectively and total pressure is P then value of K_p is :

साम्य पर एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ में PCl_5 , PCl_3 तथा Cl_2 के मोल क्रमशः a , b तथा c हैं तथा कुल दाब P हो तो K_p का मान निम्न है :

(A) $\frac{bc}{a} \cdot RT$

(B) $\frac{b}{(a+b+c)} \cdot P$

(C*) $\frac{bc \cdot P}{a(a+b+c)}$

(D) $\frac{c}{(a+b+c)} \cdot P$

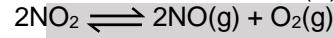
$$\text{Sol. } K_p = \frac{P'PCl_3 \times P'Cl_2}{P'PCl_5} = \frac{\frac{b}{(a+b+c)} \cdot P \times \frac{c}{(a+b+c)} \times P}{\frac{a}{(a+b+c)} P}$$

$$K_p = \frac{bc.P}{a(a+b+c)}$$

- C-6.** A sample of pure NO_2 gas heated to 1000 K decomposes : $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. The equilibrium constant K_P is 100 atm. Analysis shows that the partial pressure of O_2 is 0.25 atm. at equilibrium. The partial pressure of NO_2 at equilibrium is:

शुद्ध NO_2 गैस के नमूने को 1000 K पर गर्म करने पर वह निम्न प्रकार विघटित होता है, $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. साम्यवस्था नियंत्रक K_P 100 atm. है। विश्लेषण करने पर पता चला कि साम्य पर O_2 का आंशिक दाब 0.25 atm. है। साम्य पर NO_2 का आंशिक दाब क्या होगा :

Sol.
$$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$$



$$K_p = \frac{(p_{NO})^2(p_{O_2})}{(p_{NO_2})^2}$$

given (दिया गया है,) (1)

$$P_{O_2} = 0.25 ; \quad P_{NO} = 0.5$$

$$100 = \frac{(0.5)^2}{(p_{NO_2})^2} \quad (0.25)$$

$$(P_{NO_2})^2 = \frac{(0.5)^2 - (0.25)}{100}$$

$$P_{NO_2} = 0.025$$

- C-7.** The reaction, $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ is started in a five litre container by taking one mole of PCl_5 . If 0.3 mole of PCl_5 is there at equilibrium, concentration of PCl_3 and K_c will respectively be :

PCI₅ के 1 मोल को लेकर पाँच लीटर के पात्र में अभिक्रिया PCI₅ \rightleftharpoons PCI₃ + Cl₂ को प्रारम्भ किया जाता है।

यदि साम्य पर PCl_5 के 0.3 मोल हो, तो PCl_3 की सान्द्रता तथा K_c क्रमशः निम्न होंगे :

(A) 0.14 49 (B) 0.12 23 (C) 0.07 23

(A) 0.14, $\frac{1}{150}$ (B) 0.12, $\frac{1}{100}$ (C) 0.07, $\frac{1}{100}$ (D) 20, $\frac{1}{150}$

Ans.	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2	
	1		0		0	Initial mole
	$\frac{1-0.7}{5}$		$\frac{0.7}{5}$		$\frac{0.7}{5}$	Conc. at equilibrium

Total mole of PCl_3 = 0.7

Concentration = 0.14

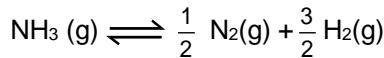
$$K_C = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{0.7 \times 0.7}{0.3 \times 5} = \frac{49}{150}$$

Ans.	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2	
1			0		0	प्रारम्भिक मोल
$\frac{1-0.7}{5}$			$\frac{0.7}{5}$		$\frac{0.7}{5}$	साम्य पर सान्दर्भता

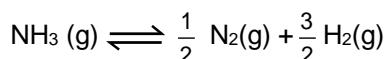
$$\text{PCl}_3 \text{ के कुल मोल} = 0.7$$

सान्द्रता = 0.14

$$K_C = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{0.7 \times 0.7}{0.3 \times 5} = \frac{49}{150}$$

Section (D) : Relation between K_p and K_c **खण्ड (D) : K_p तथा K_c के मध्य सम्बन्ध****D-1.** At 527°C , the reaction given below has $K_c = 4$ What is the K_p for the reaction ?

- (A) $16 \times (800\text{ R})^2$ (B) $\left(\frac{800\text{ R}}{4}\right)^{-2}$ (C*) $4 \times 800\text{ R}$ (D) None of these

अभिक्रिया के लिए, 527°C पर $K_c = 4$ है, तोअभिक्रिया के लिए K_p क्या होगा ?

- (A) $16 \times (800\text{ R})^2$ (B) $\left(\frac{800\text{ R}}{4}\right)^{-2}$ (C*) $4 \times 800\text{ R}$ (D) इनमें से कोई नहीं

D-2. The value of K_p for the reaction, $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ is 0.03 atm at 427°C , when the partial pressure are expressed in atmosphere then the value of K_c for the same reaction is :427°C पर अभिक्रिया $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ के लिए K_p का मान 0.03 atm है जब आंशिक दाब को वायुमण्डलीय दाब में व्यक्त करते हैं तब इस अभिक्रिया के लिए K_c का मान है:

- (A*) 5.23×10^{-4} (B) 7.34×10^{-4} (C) 3.2×10^{-3} (D) 5.43×10^{-5}

Sol. $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$K_p = 0.03 \quad T = 427^\circ\text{C} = 700\text{ K}$$

$$K_p = K_c(RT)^1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \left[\frac{0.03}{0.082 \times 700} \right]$$

$$K_c = 5.23 \times 10^{-4}$$

D-3. $\log \frac{K_p}{K_c} + \log RT = 0$ is a relationship for the reaction :किस अभिक्रिया के लिये सम्बन्ध $\log \frac{K_p}{K_c} + \log RT = 0$ होगा।

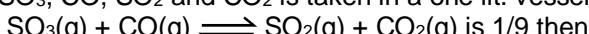
- (A) $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ (B*) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$

- (C) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (D) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Sol. Using (उपयोग करते हुए) $K_p = K_c(RT)^{\Delta n_g}$

$$\text{so (इसलिए), } \log \frac{K_p}{K_c} = \Delta n_g \log RT$$

$$\text{so (इसलिए), } \Delta n_g = -1.$$

Section (E) : Reaction quotient and Its applications**खण्ड (E) : अभिक्रिया गुणांक तथा इसके अनुप्रयोग****E-1.** 2 mole each of SO_3 , CO , SO_2 and CO_2 is taken in a one lit. vessel. If K_c foris $1/9$ then

- (A) total no. of moles at equilibrium are less than 8 (B) $n(\text{SO}_3) + n(\text{CO}_2) = 4$
 (C) $[n(\text{SO}_2)/n(\text{CO})] < 1$ (D*) both (B) and (C).

 SO_3 , CO , SO_2 तथा CO_2 के प्रत्येक के 2 मोल को एक लीटर के पात्र में लिया जाता है। यदि $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ के लिए $K_c = 1/9$ है तब

- (A) साम्य पर कुल मोल की संख्या 8 से कम होगी। (B) $n(\text{SO}_3) + n(\text{CO}_2) = 4$
 (C) $[n(\text{SO}_2)/n(\text{CO})] < 1$ (D*) दोनों (B) तथा (C).

Sol. $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{array}{ccccccc} & 2 & 2 & 2 & 2 & & \\ & 2+x & 2+x & 2-x & 2-x & & \\ n_{\text{eq}} = 3+3+1+1 & = 8 & & & & n(\text{SO}_2) & = \frac{n(\text{SO}_3)}{2} \\ & & & & & & = \frac{1}{2} < 1 \end{array}$$

Therefore, (D) option is correct.

इसलिए, (D) विकल्प सही है।

- E-2.** A reaction mixture containing H_2 , N_2 and NH_3 has partial pressure 2 atm, 1 atm and 3 atm respectively at 725 K. If the value of K_p for the reaction, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ is $4.28 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$ at 725 K, in which direction the net reaction will go :

- (A) Forward
(C) No net reaction

- (B*) Backward
(D) Direction of reaction cannot be predicted

725 K पर, एक अभिक्रिया मिश्रण में H_2 , N_2 तथा NH_3 के आंशिक दाब क्रमशः 2 atm, 1 atm तथा 3 atm है यदि 725 पर, अभिक्रिया $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ के लिए K_p का मान $4.28 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$ है तब परिणामी अभिक्रिया किस दिशा में गति करेगी।

(A) अग्र दिशा में

(B*) पश्च दिशा में

(C) किसी भी दिशा में नहीं

(D) अभिक्रिया की दिशा का अनुमान नहीं लगाया जा सकता है।

Sol. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3, \quad K_p = 4.28 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$

$$\text{Reaction Quotient, } Q_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}(P\text{H}_2)^3} = \frac{3^2}{1 \times (2)^3} = \frac{9}{8}$$

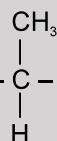
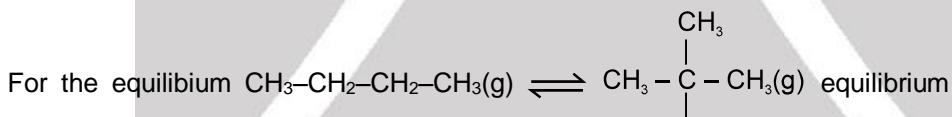
$Q_p > K_p, \quad \therefore \text{Reaction will go Backward.}$

हल. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3, \quad K_p = 4.28 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$

$$\text{अभिक्रिया गुणांक, } Q_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}(P\text{H}_2)^3} = \frac{3^2}{1 \times (2)^3} = \frac{9}{8}$$

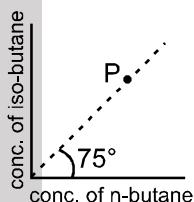
$Q_p > K_p, \quad \therefore \text{अभिक्रिया पश्च दिशा में गति करेगी।}$

E-3.

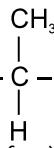
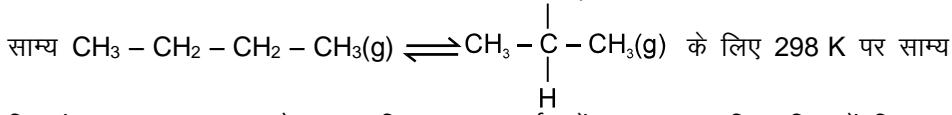


constant is found to be 1.732 at 298 K. Now if in a vessel at 298 K, a mixture of these two gases be taken as represented by the point P in the figure, predict what will happen

- (A) Immediately, above equilibrium will be setup
(B) Above reaction will go in the forward direction till it attains equilibrium
(C*) Above reaction will go in the backward direction till it attains equilibrium
(D) Nothing can be said

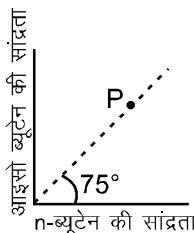


E-3.



नियतांक का मान 1.732 है। अब यदि एक बन्द बर्टन में 298 K, पर निम्न चित्र में बिन्दु P द्वारा प्रदर्शित उपरोक्त दोनों गैसों का मिश्रण ले लिया जाये तो बताइए निम्न में से क्या होगा:

- (A) तुरन्त, उपरोक्त साम्य स्थापित हो जायेगा।
(B) उपरोक्त अभिक्रिया अग्रिम दिशा में साम्यावस्था प्राप्त होने तक बढ़ेगी।
(C*) उपरोक्त अभिक्रिया प्रतीप दिशा में साम्यावस्था प्राप्त होने तक बढ़ेगी।
(D) कुछ नहीं कहा जा सकता।



Sol. From given information, $Q = \tan 75^\circ = \frac{\text{conc. of isobutane}}{\text{conc. of n-butane}} > K_c = \sqrt{3}$

so backward reaction

Sol. दी गई सूचना के आधार पर, $Q = \tan 75^\circ = \frac{\text{आइसो ब्यूटेन की सान्द्रता}}{\text{n-ब्यूटेन की सान्द्रता}} > K_c = \sqrt{3}$

अतः अभिक्रिया पश्च दिशा में जायेगी।

E-4. The reaction quotient Q for $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ is given by $Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$. The reaction will proceed in backward direction, when

अभिक्रिया, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ के लिए अभिक्रिया गुणांक Q निम्न व्यंजक द्वारा दिया जाता है—

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}, \text{ अभिक्रिया पश्च दिशा में होगी जब—}$$

- (A) $Q = K_c$ (B) $Q < K_c$ (C*) $Q > K_c$ (D) $A = 0$

Sol. When $Q > K_c$, the reaction will proceed in backward direction to attain equilibrium.

जब $Q > K_c$, अभिक्रिया साम्य प्राप्ति के लिए पश्च दिशा में होगी।

E-5. For the reaction,

$$2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} \quad \text{at } 298 \text{ K}, \quad K_c = 49$$

A 3L vessel contains 2, 1 and 3 moles of A, B and C respectively. The reaction at the same temperature (A*) must proceed in forward direction (B) must proceed in backward direction

- (C) must be equilibrium (D) can not be predicted

अभिक्रिया, $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$ के लिए 298 K पर $K_c = 49$ है।

एक 3L के पात्र में A, B तथा C के क्रमशः 2, 1 तथा 3 मोल उपस्थित हैं। समान ताप पर अभिक्रिया होगी—

- (A*) अग्र दिशा में (B) पश्च दिशा में
(C) साम्य पर (D) ज्ञात नहीं किया जा सकता

$$Q = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} = \frac{(3/3)^3}{(2/3)^2(1/3)} = 6.75$$

$$Q < K_c$$

The reaction will proceed in forward direction to attain equilibrium.

अभिक्रिया अग्र दिशा में होगी तथा साम्य स्थापित होगा।

E-6. When two reactants, A & B are mixed to give products C & D, the reaction quotient Q, at the initial stages of the reaction :

- (A) is zero (B) decrease with time
(C) is independent of time (D*) increases with time

जब दो अभिकर्मक A व B आपस में मिलाये जाते हैं तो उत्पाद C व D बनता है। अभिक्रिया की प्रारंभिक अवस्थाओं में अभिक्रिया गुणांक Q होगा :

- (A) शून्य (B) समय के साथ घटेगा
(C) समय पर निर्भर नहीं करेगा (D*) समय के साथ बढ़ेगा

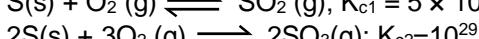
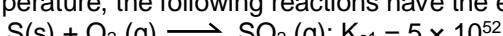
$$Q_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}, < K_c$$

∴ $Q_c \uparrow$ with time (समय के साथ)

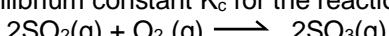
Section (F) : Properties of equilibrium Constant

खण्ड (F) : साम्य स्थिरांक की विशेषताएँ

F-1. At a certain temperature, the following reactions have the equilibrium constant as shown below :

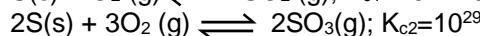


What is the equilibrium constant K_c for the reaction at the same temperature ?

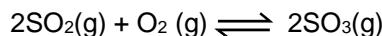


- (A) 2.5×10^{76} (B) 4×10^{23} (C*) 4×10^{-77} (D) None of these

निश्चित ताप पर, निम्न अभिक्रियाओं के लिए नीचे साम्य स्थिरांक के मान दिये गये हैं :



तो समान ताप पर अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक K_c का मान बताइयें ?



$$(A) 2.5 \times 10^{76}$$

$$(B) 4 \times 10^{23}$$

$$(C^*) 4 \times 10^{-77}$$

(D) इनमें से कोई नहीं

- F-2.** The equilibrium constant of the reaction $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ is $4 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1/2}$. The equilibrium constant of the reaction $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ would be :

अभिक्रिया $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ का साम्य स्थिरांक $4 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1/2}$ है।

अभिक्रिया $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ के लिए साम्य स्थिरांक होगा

$$(A) 250 \text{ atm}$$

$$(B) 4 \times 10^3 \text{ atm}$$

$$(C) 0.25 \times 10^4 \text{ atm}$$

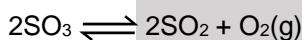
$$(D^*) 6.25 \times 10^4 \text{ atm}$$

Sol. $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \quad K_p = 4 \times 10^{-3}$



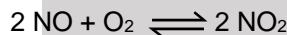
$$K'_p = \frac{1}{K_p}$$

$$K'_p = \left(\frac{1}{4 \times 10^{-3}} \right)$$



$$K''_p = (K'_p)^2 = \left[\frac{1}{4 \times 10^{-3}} \right]^2 = \left[\frac{1000}{4} \right]^2 = 6250 = 625 \times 10^2 \quad 6.25 \times 10^4 \text{ atm.}$$

- F-3.** Equilibrium constant for the reactions,



is K_{C_1} ;

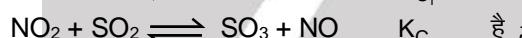
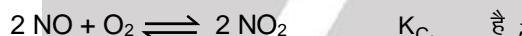


is K_{C_2} and



is K_{C_3} then correct reaction is :

अभिक्रियाओं के लिए साम्यावस्था स्थिरांक



$$(A) K_{C_3} = K_{C_1} \times K_{C_2} \quad (B^*) K_{C_3} \times K_{C_1} \times K_{C_2}^2 = 1$$

$$(A) K_{C_3} = K_{C_1} \times K_{C_2} = 1 \quad (D) K_{C_3} \times K_{C_1}^2 \times K_{C_2} = 1$$

Sol. (i) $2 NO + O_2 \rightleftharpoons 2 NO_2$
(ii) $NO_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3 + NO$
(iii) $2 SO_3 \rightleftharpoons 2 SO_2 + O_2$

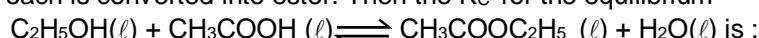
Now, $-2(ii) = (i) + (iii)$

so, $K_{C_3} \times K_{C_1} = 1/K_{C_2}^2$

Section (G) : Homogeneous Equilibrium (liquid system)

खण्ड (G) : संमागीय साम्य अवस्था (द्रव तंत्र के लिए)

- G-1.** When alcohol ($C_2H_5OH(\ell)$) and acetic acid ($CH_3COOH(\ell)$) are mixed together in equimolar ratio at $27^\circ C$, 33% of each is converted into ester. Then the K_c for the equilibrium



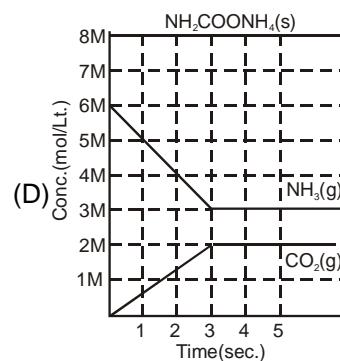
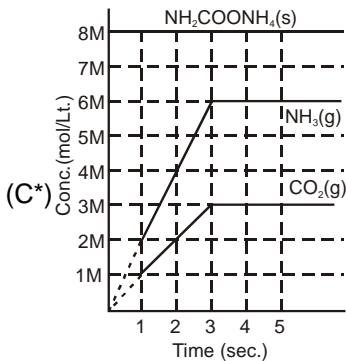
जब एल्कोहॉल ($C_2H_5OH(\ell)$) तथा एसीटिक अम्ल ($CH_3COOH(\ell)$) को $27^\circ C$ पर तुल्य मोलर अनुपात में एक साथ मिश्रित करने से 33%(प्रत्येक) एस्टर में परिवर्तित हो जाता है। साम्य $C_2H_5OH(\ell) + CH_3COOH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(\ell) + H_2O(\ell)$ के लिए K_c है :

$$(A) 4$$

$$(B^*) 1/4$$

$$(C) 9$$

$$(D) 1/9$$



Sol. Gas product concentration increases while that of solid reactant is constant.

गैस उत्पाद की सान्द्रता बढ़ती है जबकि ठोस उत्पाद की सान्द्रता स्थिर रहती है।

- H-4.** For $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ reaction started only with $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, the observed pressure for reaction mixture in equilibrium is 1.2 atm at 106°C . What is the value of K_p for the reaction?

$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ अभिक्रिया, केवल NH_4HS ठोस से प्रारम्भ होती है। अभिक्रिया मिश्रण के लिये साम्य पर 106°C पर 1.2 atm दाब प्राप्त होता है। अभिक्रिया के लिये K_p का मान क्या होगा?

(A) 1.44 atm^2 (B*) 0.36 atm^2 (C) 0.16 atm^2 (D) 3.6 atm^2

Sol. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$$\begin{matrix} P & P \end{matrix}$$

$$2P = 1.2$$

$$P = 0.6$$

$$K_p = P_2 = (0.6)^2 = 0.36 \text{ atm}^2$$

- H-5.** Consider the decomposition of solid NH_4HS in a flask containing $\text{NH}_3(\text{g})$ at a pressure of 2 atm. What will be the partial pressure of $\text{NH}_3(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ after the equilibrium has been attained? K_p for the reaction is 3.

$\text{NH}_3(\text{g})$ युक्त एक फ्लास्क में 2 atm दाब पर ठोस NH_4HS का विघटन होता है। साम्य स्थापित होने पर $\text{NH}_3(\text{g})$ तथा $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ के आंशिक दाब क्या होंगे? अभिक्रिया के लिए $K_p = 3$

(A) $p_{\text{NH}_3} = 6 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} \text{ atm}$ (B) $p_{\text{NH}_3} = 1.732 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1.732 \text{ atm}$

(C*) $p_{\text{NH}_3} = 3 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ (D) $p_{\text{NH}_3} = 1 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 3 \text{ atm}$

Ans. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

Since flask already contain $\text{NH}_3(\text{g})$, the equilibrium pressure of NH_3 and H_2S will not be equal.

चूंकि फ्लास्क में $\text{NH}_3(\text{g})$ पहले से ही उपस्थित है इसलिए NH_3 तथा H_2S के साम्य दाब समान नहीं होंगे।

$$p_{\text{NH}_3} = 2 + p_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\Rightarrow K_p = (p_{\text{NH}_3}) \times (p_{\text{H}_2\text{S}}) = 3$$

$$\Rightarrow (p_{\text{H}_2\text{S}} + 2)(p_{\text{H}_2\text{S}}) = 3$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^2 + 2p_{\text{H}_2\text{S}} - 3 = 0$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{-2 \pm \sqrt{4+12}}{2} = \frac{-2 \pm 4}{2} \Rightarrow 1, -3$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NH}_3} = 2 + 1 = 3 \text{ atm}$$

Section (I) : Degree of dissociation (α) and vapour density

खण्ड (I) : वियोजन की मात्रा (α) तथा वाष्प घनत्व

- I-1.** For the dissociation reaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, the degree of dissociation (α) in terms of K_p and total equilibrium pressure P is:

(A) $\alpha = \sqrt{\frac{4p + K_p}{K_p}}$ (B*) $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p + K_p}}$ (C) $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p}}$ (D) None of these



वियोजित अभिक्रिया $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ के लिए, वियोजन की मात्रा (α) को कुल साम्य दाब P तथा K_p के पदों में बताइयें:

- (A) $\alpha = \sqrt{\frac{4p + K_p}{K_p}}$ (B*) $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p + K_p}}$ (C) $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p}}$ (D) इनमें से कोई नहीं

I-2. The degree of dissociation of SO_3 is α at equilibrium pressure P_0 . K_p for $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ is: साम्य दाब P_0 पर SO_3 के वियोजन की मात्रा α है तो $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ के लिए K_p का मान है

- (A) $[(P_0\alpha^3)/2(1-\alpha)^3]$ (B*) $[(P_0\alpha^3)/(2+\alpha)(1-\alpha)^2]$
 (C) $[(P_0\alpha^2)/2(1-\alpha)^2]$ (D) None of these (इनमें से कोई नहीं)

Sol. $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$

t=0	a	0	0
t=t _{eq.}	a(1- α)	a α	a($\frac{\alpha}{2}$)

$$\text{Total mole at eq. (साम्य पर कुल मौल)} = a\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

$$P_{SO_3} = \left(\frac{1-\alpha}{1+(\alpha/2)}\right) P_0 = \left[\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right] \times P_0 ;$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{\alpha/2}{1+(\alpha/2)}\right) P_0$$

$$K_p = \frac{\frac{4\alpha^2(P_0)^2}{(2+\alpha)^2} \times \left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right) \times P_0}{\frac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2} \times (P_0)^2} = \left[\frac{\alpha^3 P_0}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}\right]$$

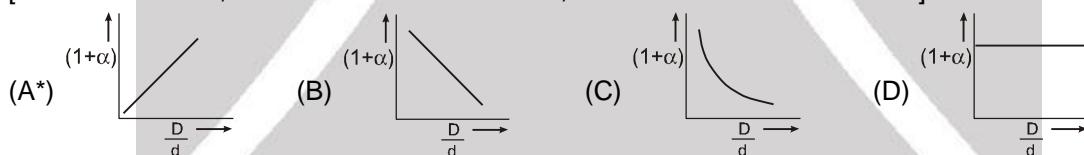
$$P_{SO_2} = \left(\frac{\alpha}{1+(\alpha/2)}\right) P_0 = \left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right) \times P_0$$

I-3. In the dissociation of N_2O_4 into NO_2 , $(1 + \alpha)$ values with the vapour densities ratio $\left(\frac{D}{d}\right)$ is as given by :

[α -degree of dissociation, D-vapour density before dissociation, d-vapour density after dissociation]

N_2O_4 का NO_2 में वियोजन, $(1 + \alpha)$ मान के साथ वाष्प घनत्व अनुपात $\left(\frac{D}{d}\right)$ निम्न के द्वारा दिया जाता है

[α -वियोजन की मात्रा, D-वियोजन से पहले वाष्प घनत्व, d-वियोजन के पश्चात वाष्प घनत्व]



Sol. $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$$M_{\text{mix}} = \frac{(1-\alpha) 92 + 2\alpha \times 46}{1+\alpha}$$

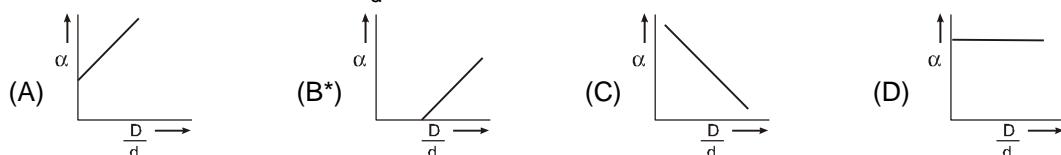
$$M_{\text{mix}} = \frac{92}{1+\alpha}$$

$$\frac{D}{d} = \frac{46}{46/(1+\alpha)} = (1 + \alpha).$$

Therefore, (A) option is correct. अतः (A) विकल्प सही है।

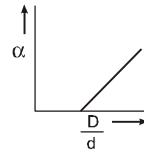
I-4. In the above question, α varies with $\frac{D}{d}$ according to :

उपरोक्त प्रश्न में निम्न के अनुसार $\frac{D}{d}$ के साथ α परिवर्तित होता है।



$$\text{Sol. } \alpha = \left[\frac{D-d}{d} \right] ; \quad \alpha = \left[\frac{D}{d} - 1 \right]; \quad \left(\frac{D}{d} \right) = \alpha + 1.$$

$$\alpha = \frac{D-d}{(n-1)d}; \quad \alpha = \frac{D-d}{d}; \quad \alpha = \left(\frac{D}{d} \right) - 1.$$



The point at which $\alpha = 0$. (वह बिन्दु जिस पर $\alpha = 0$ है।)

$$\left[\frac{D}{d} - 1 \right] = 0; \quad \text{So (अतः), } \left(\frac{D}{d} \right) = 1.$$

- I-5.** For the reaction $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$, if percentage dissociation of N_2O_4 are 20%, 45%, 65% & 80%, then the sequence of observed vapour densities will be :

अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ के लिए, यदि N_2O_4 का प्रतिशत वियोजन क्रमशः 20%, 45%, 65% तथा 80% है तो साम्य पर प्रेक्षित वाष्प घनत्व का अनुक्रम निम्न होगा :

- (A*) $d_{20} > d_{45} > d_{65} > d_{80}$ (B) $d_{80} > d_{65} > d_{45} > d_{20}$
 (C) $d_{20} = d_{45} = d_{65} = d_{80}$ (D) $(d_{20} = d_{45}) > (d_{65} = d_{80})$

$$\text{Sol. } (\text{VD})_{\text{mix}} = \frac{M_{\text{mix}}}{2} = \frac{M}{2(1+\alpha)}$$

so, as α increases $(\text{VD})_{\text{mix}}$ decreases. (जैसे—जैसे α बढ़ेगा $(\text{VD})_{\text{mix}}$ घटेगी।)

- I-6.** The degree of dissociation of PCl_5 (α) obeying the equilibrium, $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, is approximately related to the pressure at equilibrium by (given $\alpha \ll 1$) :

साम्य $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ का पालन करने वाली PCl_5 के वियोजन की मात्रा (α), साम्य पर दाब के साथ लगभग निम्न प्रकार से संबंधित है (दिया गया है, $\alpha \ll 1$) :

- (A) $\alpha \propto P$ (B*) $\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$ (C) $\alpha \propto \frac{1}{P^2}$ (D) $\alpha \propto \frac{1}{P^4}$

$$\text{Sol. } K_P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad P \approx \alpha^2 P.$$

$$\text{so (इसलिए), } \alpha \approx \sqrt{\frac{K_P}{P}}.$$

- I-7.** At 727°C and 1.23 atm of total equilibrium pressure, SO_3 is partially dissociated into SO_2 and O_2 according to $\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$. The density of equilibrium mixture is 0.9 g/litre. The degree of dissociation is:

727°C पर कुल साम्य दाब 1.23 atm है, SO_3 आंशिक रूप से SO_2 तथा O_2 में निम्न अभिक्रिया $\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$ के अनुसार वियोजित होता है। साम्य मिश्रण का घनत्व 0.9 g/litre है। वियोजन की मात्रा है :

- (A) 1/3 (B*) 2/3 (C) 1/4 (D) 1/5.

$$\text{Sol. } \text{SO}_3(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \quad M_{\text{mix}} = \frac{0.9 \times 0.082 \times 1000}{1.23} = 60$$

$$1 - \alpha \quad \alpha \quad \frac{\alpha}{2}$$

$$M_{\text{mix}} = \frac{\alpha \cdot M_{\text{SO}_2} + \frac{\alpha}{2} \cdot M_{\text{O}_2} + (1-\alpha)M_{\text{SO}_3}}{1 + \frac{\alpha}{2}}$$

$$1 + \frac{\alpha}{2} = \frac{80}{60} \quad \frac{\alpha}{2} = \frac{20}{60}$$

$$\alpha = \frac{2}{3}$$

- I-8. Consider the following hypothetical equilibrium $2B(g) \rightleftharpoons B_2(g)$. If d is observed vapour density and D is theoretical vapour density, then degree of association (α) will be :

निम्न काल्पनिक अभिक्रिया $2B(g) \rightleftharpoons B_2(g)$ के लिए, यदि d प्रेक्षित वाष्प घनत्व तथा D सैद्धान्तिक वाष्प घनत्व है तो इसकी संयोजन की दर (α) होगी—

$$(A) \alpha = 2 \left(\frac{D-d}{d} \right) \quad (B) \alpha = \frac{2D-d}{D} \quad (C^*) \alpha = 2 - \frac{2D}{d} \quad (D) \alpha = \frac{2D}{D-d}$$

Sol. $\alpha = \frac{D-d}{(n-1)d}$

$$n = \frac{1}{2}$$

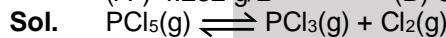
- I-9. The degree of dissociation is 0.5 at 800 K and 2 atm for the gaseous reaction $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$.

Assuming ideal behaviour of all the gases.

Calculate the density of equilibrium mixture at 800 K and 2 atm.

गैसीय अभिक्रिया $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ के लिये 800 K तथा 2 atm पर वियोजन की दर 0.5 है। गैसों का आदर्श व्यवहार मानते हुए 800 K तथा 2 atm पर साम्य मिश्रण का घनत्व ज्ञात कीजिए—

$$(A^*) 4.232 \text{ g/L} \quad (B) 6.4 \text{ g/L} \quad (C) 8.4 \text{ g/L} \quad (D) 2.2 \text{ g/L}$$



$$\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 1-0.5 & 0.5 & 0.5 \end{array}$$

At equilibrium total mole साम्य पर कुल मोल = $1 - 0.5 + 0.5 + 0.5 = 1.5$

$$m_{\text{mix}} = m_0 = \frac{M_{\text{initial}}}{1 + (n-1)\alpha}$$

$$m_0 = \frac{208.5}{1 + (2-1) \times 0.5} = \frac{208.5}{1 + 0.5} = \frac{208.5}{1.5} = 139 \text{ g}$$

$$\text{Density} = \frac{\text{Weight}}{V} = \frac{Pm_0}{RT} = \frac{2 \times 139}{0.0821 \times 800} = 4.232 \text{ g/L}$$

$$\text{घनत्व} = \frac{\text{भार}}{V} = \frac{Pm_0}{RT} = \frac{2 \times 139}{0.0821 \times 800} = 4.232 \text{ g/L}$$

- I-10. $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$

If observed vapour density of mixture at equilibrium is 35 then find out value of α

यदि साम्य पर मिश्रण का प्रेक्षित वाष्प घनत्व 35 हो तो α के मान की गणना कीजिए।

$$(A^*) 0.28 \quad (B) 0.38 \quad (C) 0.48 \quad (D) 0.58$$

Sol. $d_0 = \frac{D}{1 + (n-1)\alpha}$ $n = 1 + \frac{1}{2} = 1.5$

$$35 = \frac{40}{1 + 0.5\alpha}$$

$$1 + 0.5\alpha = \frac{40}{35}$$

$$0.5\alpha = 1.14 - 1$$

$$0.5\alpha = 0.14$$

$$\alpha = 0.28$$

Section (J) : Thermodynamics of equilibrium

खण्ड (J) : साम्य अवस्था पर ऊष्मागतिकी

- J-1. The correct relationship between free energy change in a reaction and the corresponding equilibrium constant K is

एक अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा सम्बन्धित साम्यावस्था नियतांक K के बीच सही सम्बन्ध होगा :

$$(A^*) -\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (B) \Delta G = RT \ln K \quad (C) -\Delta G = RT \ln K \quad (D) \Delta G^\circ = RT \ln K$$

Sol. From thermodynamics. (ऊष्मागतिकी से)

J-2. For the reaction $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$K_c = 66.9$ at $350^\circ C$ and $K_c = 50.0$ at $448^\circ C$. The reaction has

- (A) $\Delta H = + ve$ (B*) $\Delta H = - ve$
 (C) $\Delta H = zero$ (D) ΔH sign can not be determined

निम्न अभिक्रिया $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ के लिए $350^\circ C$ पर $K_c = 66.9$ तथा $448^\circ C$ पर $K_c = 50.0$ है, अभिक्रिया के लिए सत्य है :

- (A) $\Delta H = + ve$ (B*) $\Delta H = - ve$
 (C) $\Delta H = शून्य$ (D) ΔH के चिन्ह का पता नहीं लगा सकते

Sol. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]; \quad \log \frac{50}{66.9} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[\frac{1}{623} - \frac{1}{721} \right]$$

After calculation negative value of ΔH is obtained. (गणना से ΔH का ऋणात्मक मान प्राप्त होता है।)

J-3. The equilibrium constant for the reaction $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$ at 500 K and 700 K are 1×10^{-10} and 1×10^{-5} respectively. The reaction is :

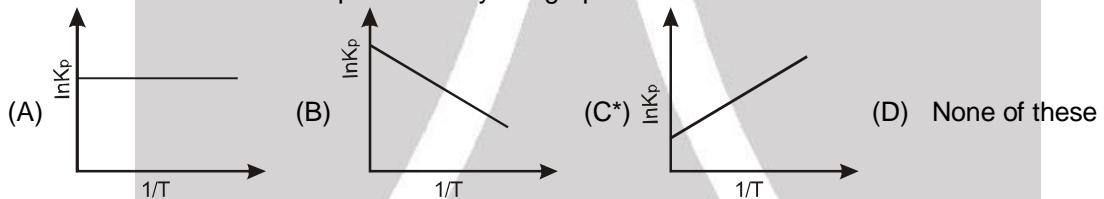
- (A*) Endothermic (B) Exothermic (C) Fast (D) Slow

500 K तथा 700 K पर अभिक्रिया $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$ के लिए साम्य नियतांक क्रमशः 1×10^{-10} तथा 1×10^{-5} है तब अभिक्रिया होगी।

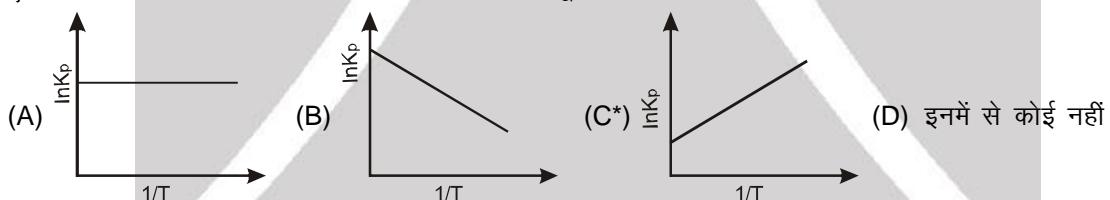
- (A*) ऊषाशोषी (B) ऊषाक्षेपी (C) तीव्र (D) धीमी

Sol. $T \uparrow K_c \uparrow \Rightarrow$ Endothermic ऊषाशोषी

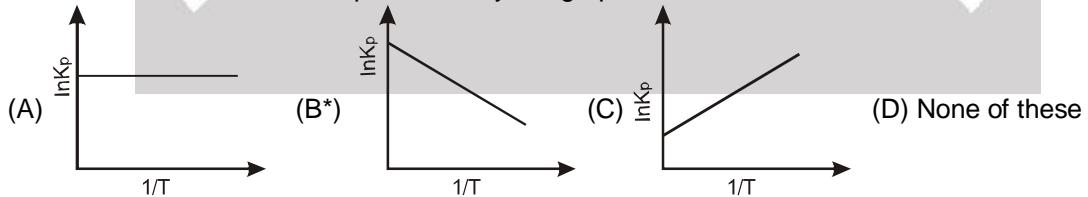
J-4. An exothermic reaction is represented by the graph :



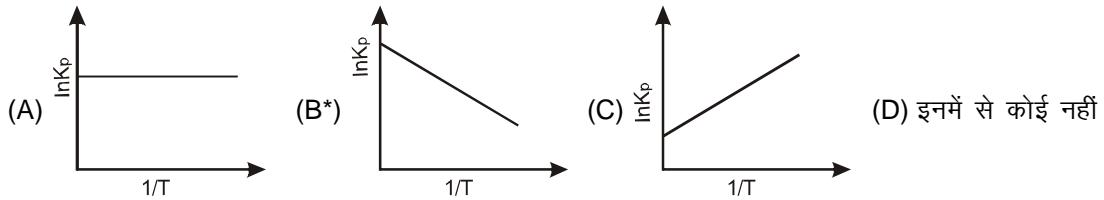
एक ऊषाक्षेपी अभिक्रिया को निम्न में से किस ग्राफ के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है :



J-5. An endothermic reaction is represented by the graph :



एक ऊषाशोषी अभिक्रिया को निम्न में से किस ग्राफ के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है :



J-6. The value of ΔG° for a reaction in aqueous phase having $K_c = 1$, would be:

- जलीय अवस्था में अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान ज्ञात करें यदि $K_c = 1$ है :
 (A) $-RT$ (B) -1 (C*) 0 (D) $+ RT$

J-7. The effect of temperature on equilibrium constant is expressed as ($T_2 > T_1$)

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{2.303} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right].$$

साम्य नियतांक पर ताप के प्रभाव को ($T_2 > T_1$)

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{2.303} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] से व्यक्त करते हैं। ऊष्माशोषी$$

अभिक्रिया के लिये गलत कथन है :

- (A*) $\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ = positive धनात्मक (B) ΔH = positive धनात्मक
 (C) $\log K_2 > \log K_1$ (D) $K_2 > K_1$

Sol. $\log K_2 / \log K_1 = \frac{-\Delta H}{2.303} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$
 $\Delta H = \text{Positive धनात्मक}$

Section (K) : Le-chatelier's principle

खण्ड (K) : ली-शातेलिए सिद्धान्त

K-1. For the reaction $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ at a given temperature the equilibrium amount of $\text{CO}_2(g)$ can be increased by :

- (A) adding a suitable catalyst (B) adding an inert gas
 (C) decreasing the volume of container (D*) increasing the amount of $\text{CO}(g)$

दिए गए ताप पर अभिक्रिया $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ के लिए साम्य पर $\text{CO}_2(g)$ की मात्रा को, बढ़ा सकते हैं।

- (A) उपयुक्त उत्प्रेरक द्वारा (B) अक्रिय गैस मिलाकर
 (C) पात्र के आयतन को घटाकर (D*) $\text{CO}(g)$ की मात्रा को बढ़ाकर

Sol. On adding any reactant equilibrium shifts in forward direction, so amount of product increases.

साम्य अवस्था पर किसी अभिकारक को मिलाने पर साम्य अग्र दिशा में जाता है, इसलिए उत्पाद की मात्रा बढ़ती है।

K-2. Given the following reaction at equilibrium $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$. Some inert gas at constant pressure is added to the system. Predict which of the following facts will be affected.

- (A) More $\text{NH}_3(g)$ is produced (B*) Less $\text{NH}_3(g)$ is produced
 (C) No affect on the equilibrium (D) K_p of the reaction is decreased

साम्य पर निम्न दी गई अभिक्रिया $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ स्थिर दाब पर कुछ अक्रिय गैस को निकाय में मिलाया जाता है। पता लगाइये कि निम्न में कौनसा तथ्य प्रभावित होता है।

- (A) $\text{NH}_3(g)$ अधिक उत्पादित होता है (B*) $\text{NH}_3(g)$ कम उत्पादित होता है
 (C) साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है (D) अभिक्रिया का K_p घटेगा

Sol. On adding inert gas at constant pressure effect on equilibrium will be similar to as if volume of container has been increased.

हल. नियत दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर साम्य उसी दिशा में विस्थापित होता है जैसा कि पात्र के आयतन को बढ़ाने पर होता है।

K-3. The equilibrium, $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ is attained at 25°C in a closed container and an inert gas, helium, is introduced. Which of the following statement(s) is/are correct.

- (A) Concentrations of SO_2 , Cl_2 and SO_2Cl_2 are changed (B*) No effect on equilibrium
 (C) Concentration of SO_2 is reduced (D) K_p of reaction is increasing

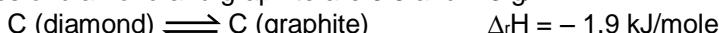
25°C पर साम्य $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ में एक बन्द पात्र में एक निष्क्रिय गैस हीलियम मिलाते हैं। निम्न में से कौनसा कथन सत्य है ?

- (A) SO_2 , Cl_2 तथा SO_2Cl_2 की सान्द्रता परिवर्तित होती है। (B*) साम्य पर कोई परिवर्तन नहीं होता है।
 (C) SO_2 की सान्द्रता कम हो जाती है। (D) अभिक्रिया का K_p बढ़ जाता है।

Sol. Addition of inert gas at constant volume has no effect on equilibrium concentrations.

Sol. नियत आयतन पर पात्र में अक्रिय गैस मिलाने से साम्य अवस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

K-4. Densities of diamond and graphite are 3.5 and 2.3 g/mL.



favourable conditions for formation of diamond are

(A) high pressure and low temperature (B) low pressure and high temperature

(C*) high pressure and high temperature (D) low pressure and low temperature

हीरे तथा ग्रेफाइट का घनत्व क्रमशः 3.5 तथा 2.3 g/mL है।



हीरे के निर्माण के लिये आवश्यक परिस्थिति होगी :

(A) उच्च दाब तथा निम्न ताप (B) निम्न दाब तथा उच्च ताप

(C*) उच्च दाब तथा उच्च ताप (D) निम्न दाब तथा निम्न ताप

Sol. High temperature will favour backward reaction as reaction is exothermic. While on increasing pressure reaction will shift in direction higher density.

Sol. उच्च तापमान पश्च अभिक्रिया में सहायक होगा क्योंकि अभिक्रिया उष्माक्षेपी है तथा दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया उच्च घनत्व वाली दिशा में अग्रसित होगी।

K-5. Introduction of inert gas (at the same temperature) will affect the equilibrium if :

(A) volume is constant and $\Delta n_g \neq 0$ (B*) pressure is constant and $\Delta n_g \neq 0$

(C) volume is constant and $\Delta n_g = 0$ (D) pressure is constant and $\Delta n_g = 0$

अक्रिय गैस (समान ताप पर) मिलाने पर साम्य प्रभावित होगा यदि :

(A) आयतन नियत रहे और $\Delta n_g \neq 0$ (B*) दाब नियत रहे और $\Delta n_g \neq 0$

(C) आयतन नियत रहे और $\Delta n_g = 0$ (D) दाब नियत रहे और $\Delta n_g = 0$

Sol. For constant volume, reaction quotient (Q) will remain constant.

For constant pressure, reaction quotient (Q) will remain constant when $\Delta n_g = 0$.

Sol. समान आयतन पर, अभिक्रिया गुणांक (Q) नियत रहेगा है।

समान दाब पर, अभिक्रिया गुणांक (Q) नियत रहेगा है जब $\Delta n_g = 0$.

K-6. For an equilibrium $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\ell)$ which of the following statements is true.

(A) The pressure changes do not affect the equilibrium

(B*) More of ice melts if pressure on the system is increased

(C) More of liquid freezes if pressure on the system is increased

(D) The degree of advancement of the reaction do not depend on pressure.

एक साम्य $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\ell)$ के लिए, कौनसा कथन सही है :

(A) दाब परिवर्तन से साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

(B*) यदि निकाय पर दाब बढ़ता है, तो बर्फ अधिक पिघलती है।

(C) यदि निकाय पर दाब बढ़ता है, तो द्रव अधिक जमता है।

(D) अभिक्रिया की वृद्धि की मात्रा, दाब निर्भर नहीं करती है।

Sol. For any physical equilibrium on increasing pressure equilibrium shifts in the direction of higher density.

Sol. किसी भी भौतिक साम्य पर दाब बढ़ाने से साम्य ज्यादा घनत्व वाली दिशा में अग्रसर होता है।

K-7. A reaction in equilibrium is represented by the following equation –

$2\text{A}(\text{s}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g}) + \text{O}_2$ if the pressure on the system is reduced to half of its original value

(A) The amounts of C and D decreases (B*) The amounts of C and D increases

(C) The amount of B and D decreases (D) All the amounts remain constant

साम्यावस्था में एक अभिक्रिया निम्न प्रकार प्रदर्शित की जाती है।

$2\text{A}(\text{s}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g}) + \text{O}_2$ यदि तंत्र का दाब, इसके वास्तविक मान का आधा कर दिया जाए तब

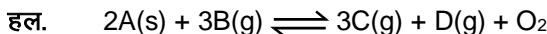
(A) C तथा D की मात्रा में कमी होगी। (B*) C तथा D की मात्रा में वृद्धि होगी।

(C) B तथा D की मात्रा में कमी होगी। (D) सभी मात्रायें नियत बनी रहेगी।



If pressure on system is reduced to half its original value then equilibrium will shift in forward direction to increase no.of moles of gas to compensate reduction of pressure.

∴ Amounts of C & D will increase.



यदि तंत्र के दाब को वास्तविक मान का आधा कर दिया जायें तो साम्य अवस्था अग्र दिशा में गति करेगी। क्योंकि मोलों की संख्या अधिक है।

∴ C तथा D की मात्रा बढ़ती है।

Section (L) : Vapour pressure and Relative Humidity

खण्ड (L) : वाष्प दाब तथा आपेक्षिक आर्द्धता

- L-1.** What is the relative humidity of air at 1 bar pressure and 313 K temperature if partial pressure of water in air is 19.355 mmHg. for any data use the table given below :

(in mmHg)	V.P. of H_2O	25.2	31.8	42.2	55.3	71.9	92.5
(in K)	Temp.	298	303	308	313	318	323

1 bar दाब तथा 313 K ताप पर आपेक्षिक आर्द्धता क्या होगी जब वायु में जल का आंशिक दाब 19.355 mmHg है। किसी भी आँकड़े के लिए निम्न सारणी प्रयुक्त करें।

(mmHg)	H_2O का वाष्प दाब	25.2	31.8	42.2	55.3	71.9	92.5
(K)	ताप	298	303	308	313	318	323

(A*) 35% (B) 25% (C) 75% (D) 5%

Sol. $\frac{19.355 \text{ mmHg}}{55.3} \times 100$

- L-2.** (a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$ $K_P = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}^2$
 (b) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2SO_4 \cdot 5H_2O(s) + 5H_2O(g)$ $K_P = 2.43 \times 10^{-8} \text{ atm}^5$
 (c) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O(s) + 3H_2O(g)$ $K_P = 6.4 \times 10^{-5} \text{ atm}^3$

What is order of partial pressure of water vapours at equilibrium and relative humidity respectively.

साम्य पर जलवाष्प के आंशिक दाब तथा आपेक्षिक आर्द्धता का सही क्रम होगा :

- | | | | |
|----------------|----------------------|---------------|-------------------|
| (A*) c > b > a | Partial pressure (B) | c < b < a | Partial pressure |
| c > b > a | Relative humidity | c > b > a | Relative humidity |
| (C) a > c > b | Partial pressure | (D) a > c > b | Partial pressure |
| a > c > b | Relative humidity | a < c < b | Relative humidity |
| (A*) c > b > a | आंशिक दाब | (B) c < b < a | आंशिक दाब |
| c > b > a | आपेक्षिक आर्द्धता | c > b > a | आपेक्षिक आर्द्धता |
| (C) a > c > b | आंशिक दाब | (D) a > c > b | आंशिक दाब |
| a > c > b | आपेक्षिक आर्द्धता | a < c < b | आपेक्षिक आर्द्धता |

Sol. $K_{P_1} = 4 \times 10^{-4} = (P_{H_2O})^2$

$P_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$

$K_{P_2} = 243 \times 10^{-10} = (P_{H_2O})^5$

$P_{H_2O} = 3 \times 10^{-2}$

$K_{P_3} = 6.4 \times 10^{-5} = (P_{H_2O})^3$

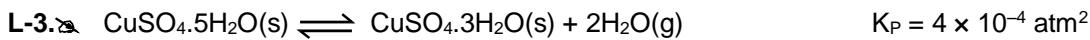
$P_{H_2O} = 4 \times 10^{-2}$

Order of V.P. c > b > a

(V.P. का क्रम c > b > a)

and same as for RH c > b > a

(RH के लिए समान c > b > a)



and vapour pressure of water is 22.4 torr at 298 K. Then find out relative humidity

अभिक्रिया $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ के लिए $K_P = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}^2$ है तथा 298 K पर जल का वाष्प दाब 22.4 torr है तो आपेक्षिक आर्द्रता ज्ञात कीजिए—

- (A) 74.46% (B) 78.46% (C*) 67.85% (D) 70.46%

Sol. $K_P = (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2} \text{ atm} = 2 \times 10^{-2} \times 760 \text{ torr} = 15.2 \text{ torr}$$

$$\% \text{ relative humidity} = \frac{\text{Partial pressure}}{\text{Vapour pressure}} \times 100 = \frac{15.2}{22.4} \times 100 = 67.85\%$$

$$\% \text{ आपेक्षिक आर्द्रता} = \frac{\text{आंशिक दाब}}{\text{वाष्प दाब}} \times 100 = \frac{15.2}{22.4} \times 100 = 67.85\%$$

Section (M) : Simultaneous equilibria

खण्ड (M) : समक्षणिक या युग्मत साम्य

M-1. The two equilibria, $\text{AB}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{A}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq})$ and $\text{AB}(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AB}_2^-(\text{aq})$ are simultaneously maintained in a solution with equilibrium constants, K_1 and K_2 respectively. The ratio of concentration of A^+ to AB_2^- in the solution is :

- (A) directly proportional to the concentration of $\text{B}^-(\text{aq})$.
 (B) inversely proportional to the concentration of $\text{B}^-(\text{aq})$.
 (C) directly proportional to the square of the concentration of $\text{B}^-(\text{aq})$.
 (D*) inversely proportional to the square of the concentration of $\text{B}^-(\text{aq})$.

एक विलयन में दो साम्य, $\text{AB}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{A}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq})$ तथा $\text{AB}(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AB}_2^-(\text{aq})$ जिनके साम्य स्थिरांक क्रमशः K_1 तथा K_2 हैं, एक साथ स्थापित हैं। विलयन में A^+ से AB_2^- की सान्द्रताओं का अनुपात है :

- (A) $\text{B}^-(\text{aq})$ की सान्द्रता के समानुपाती होता है। (B) $\text{B}^-(\text{aq})$ की सान्द्रता के व्युक्तमानुपाती होता है।
 (C) $\text{B}^-(\text{aq})$ की सान्द्रता के वर्ग के समानुपाती होता है। (D*) $\text{B}^-(\text{aq})$ की सान्द्रता के वर्ग के व्युक्तमानुपाती होता है।

Sol. $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ $\text{AB} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{AB}_2^-$

$$K_1 = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{AB}_2^-]}{[\text{AB}][\text{B}^-]}$$

$$K_1/K_2 = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} \cdot \frac{[\text{AB}][\text{B}^-]}{[\text{AB}_2^-]} = \frac{[\text{A}^+]}{[\text{AB}_2^-]} \cdot [\text{B}^-]^2 \Rightarrow \frac{[\text{A}^+]}{[\text{AB}_2^-]} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1}{[\text{B}^-]^2}$$

Therefore, (D) option is correct. (इसलिए, (D) विकल्प सही है।)

M-2. In the preceding problem, if $[\text{A}^+]$ and $[\text{AB}_2^-]$ are y and x respectively, under equilibrium produced by adding the substance AB to the solvents, then K_1/K_2 is equal to

उपरोक्त प्रश्न में यदि $[\text{A}^+]$ तथा $[\text{AB}_2^-]$ क्रमशः y तथा x हैं, मिलाये गये पदार्थ AB से विलायक में साम्य स्थापित होता है तब K_1/K_2 किसके बराबर है

- (A*) $\frac{y}{x}(y-x)^2$ (B) $\frac{y^2(x+y)}{x}$ (C) $\frac{y^2(x+y)}{x}$ (D) $\frac{y}{x}(x-y)$

[Note: Use the information of the preceding problem]

[नोट : उपरोक्त प्रश्न की सूचना का उपयोग करते हुए]

Sol. $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ $\text{AB} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{AB}_2^-$

$$a-x-y \quad y \quad (y-x) \quad (a-x-y) \quad y-x \quad x$$

$$K_1 = \frac{y(y-x)}{(a-x-y)}$$

$$K_2 = \frac{x}{(a-x-y)(y-x)}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left[\frac{y(y-x)}{(a-x-y)} \right]}{\frac{x}{(a-x-y)(y-x)}} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{y}{x} (y-x)^2$$



M-3. The reactions $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ and $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ are simultaneously in equilibrium at constant volume. A few moles of $\text{CO}(g)$ are introduced into the vessel. After some time, the new equilibrium concentration of

- (A) PCl_5 will remain unchanged (B) Cl_2 will be greater
 (C*) PCl_5 will become less (D) PCl_5 will become greater

$\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ तथा $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ अभिक्रियाएँ एक पात्र में नियत आयतन पर एक साथ साम्य पर हैं। कुछ समय बाद पात्र में कुछ मोल $\text{CO}(g)$ मिलाते हैं। नई साम्य सान्दर्भता होगी :

- (A) PCl_5 अपरिवर्तित रहेगा। (B) Cl_2 बढ़ा होगा।
 (C*) PCl_5 पहले से कम हो जायेगा। (D) PCl_5 पहले से बढ़ जायेगा।

Sol. $\text{Cl}_2(g)$ will get consumed and PCl_5 will furnish Cl_2 in the first reaction.

Sol. $\text{Cl}_2(g)$ की खर्च होगी तथा PCl_5 प्रथम अभिक्रिया में Cl_2 का उत्पादन करेगा।

PART - III : MATCH THE COLUMN

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

1. Match the following : (Assume only reactants were present initially).

	Column-I		Column-II
(A)	$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ ($t = 300^\circ\text{C}$)	(p)	$\Delta n_g > 0$
(B)	$\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ ($t = 50^\circ\text{C}$)	(q)	$K_p < K_c$
(C)	$\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$	(r)	K_p not defined
(D)	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	(s)	$P_{\text{initial}} > P_{\text{eq}}$

निम्न को सुमेलित कीजिए : (माना केवल प्रारम्भ में क्रियाकारक उपस्थित है।).

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ ($t = 300^\circ\text{C}$)	(p)	$\Delta n_g > 0$
(B)	$\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ ($t = 50^\circ\text{C}$)	(q)	$K_p < K_c$
(C)	$\text{C}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$	(r)	K_p परिभाषित नहीं किया जा सकता है
(D)	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	(s)	$P_{\text{प्रारम्भिक}} > P_{\text{साम्य}}$

Ans. (A - q, s); (B - p); (C - p); (D - r)

Sol. (A) $\Delta n_g = 2 - 4 = -2$ and (तथा) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

(B) $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$ and (तथा) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

(C) $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$ and (तथा) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

(D) K_p is not defined. (K_p परिभाषित नहीं किया जा सकता।)

2. Match the following :

	Column-I (Assume only reactant were present initially)		Column-II
(A)	For the equilibrium $\text{NH}_4\text{I}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HI}(g)$, if pressure is increased at equilibrium	(p)	Forward shift
(B)	For the equilibrium $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$, volume is increased at equilibrium	(q)	No shift in equilibrium
(C)	For the equilibrium $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g)$, inert gas is added at constant pressure at equilibrium	(r)	Backward shift
(D)	For the equilibrium $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$, Cl_2 is removed at equilibrium.	(s)	Final pressure is more than initial pressure



निम्न को सुमेलित कीजिए :

	कॉलम I (माना की प्रारम्भ में केवल क्रियाकार उपस्थित है।)		कॉलम II
(A)	निम्न सम्बंध $\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$ के लिए, यदि साम्य पर दाब को बढ़ाया जाता हो	(p)	अग्र दिशा
(B)	निम्न सम्बंध $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ के लिए, साम्य पर आयतन को बढ़ाया जाता हो	(q)	साम्य में कोई विस्थापन नहीं होता है।
(C)	निम्न सम्बंध $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, नियत दाब पर अक्रिय गैस को मिलाया जाता है।	(r)	पश्च दिशा
(D)	निम्न सम्बंध $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ के लिए, साम्य पर Cl_2 को हटाया जाता है।	(s)	अन्तिम दाब, प्रारंभिक दाब से अधिक होगा

Ans (A - r) ; (B - r) ; (C - q) ; (D - p)

Sol. (A) Δn_g is +ve so as P is increased, backward shifting will take place. Total pressure even after shifting will remain same.

(B) Δn_g is -ve so as V is increased, backward shifting will take place. But $P_{final} < P_{initial}$.

(C) No change but $P_{final} < P_{initial}$ as volume has increased.

(D) Forward shifting will take place and $P_{\text{final}} < P_{\text{initial}}$.

Sol. (A) Δn_0 धनात्मक है इसलिए P बढ़ाने पर अभिक्रिया पश्च दिशा में अग्रसित होगी। लेकिन $P_{final} = P_{initial}$.

(B) Δn_g ऋणात्मक है इसलिए V बढ़ाने पर अभिक्रिया पश्च दिशा में अग्रसित होगी। लेकिन $P_{final} < P_{initial}$.

(C) कोई परिवर्तन नहीं होगा लेकिन $P_{\text{final}} < P_{\text{initial}}$ क्योंकि आयतन बढ़ गया है।

(D) अग दिशा में अगस्ति होगी तथा $P_{final} < P_{initial}$

Exercise-2

Marked Questions may have for Revision Questions.

Marked Questions may have
चिह्नित प्रश्न दोहराने योग्य प्रश्न हैं।

PART - I : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

Sol. $A + D \rightleftharpoons AD ; K_1$

$$AD + D \rightleftharpoons AD_2 ; K_2$$

$$AD_2 + D \rightleftharpoons AD_3 ; K_3$$

$$A + 3D \rightleftharpoons AD_3 ; K$$

As we know that $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$

$$\text{Or, } \log K = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3$$



2. A 10 litre box contains O_3 and O_2 at equilibrium at 2000 K. $K_p = 4 \times 10^{14}$ atm for $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$. Assume that $P_{O_2} >> P_{O_3}$ and if total pressure is 8 atm, then partial pressure of O_3 will be :

2000 K पर 10 लीटर के बक्से में O_3 और O_2 सम्यावस्था में हैं। $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ के लिए $K_p = 4 \times 10^{14}$ atm है। माना कि $P_{O_2} >> P_{O_3}$ है, यदि कुल दाब 8 atm हो तो O_3 का आंशिक दाब क्या होगा :

- (A) 8×10^{-5} atm (B*) 11.3×10^{-7} atm (C) 9.71×10^{-6} atm (D) 9.71×10^{-2} atm

Sol. $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ $K_p = 4 \times 10^{14}$ $p_{O_2} >> p_{O_3}$

$$K_p = \frac{p_{O_2}^3}{p_{O_3}^2}$$

$$p_{O_2} + P_{O_3} = 8$$

$$\Rightarrow P_{O_2} \approx 8 \text{ atm.}$$

$$4 \times 10^{14} = \frac{8^3}{p_{O_3}^2}$$

$$p_{O_3}^2 = 11.3 \times 10^{-7}$$

Therefore, (B) option is correct.

हल. $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ $K_p = 4 \times 10^{14}$ $p_{O_2} >> p_{O_3}$

$$K_p = \frac{p_{O_2}^3}{p_{O_3}^2}$$

$$p_{O_2} + P_{O_3} = 8$$

$$\Rightarrow P_{O_2} \approx 8 \text{ atm.}$$

$$4 \times 10^{14} = \frac{8^3}{p_{O_3}^2}$$

$$p_{O_3}^2 = 11.3 \times 10^{-7}$$

इसलिए, (B) विकल्प सही है।

3. Sulfide ion in alkaline solution reacts with solid sulfur to form polysulfide ions having formulae S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} and so on. $S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_2^{2-}(aq)$ $K_1 = 12$ & $2S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_3^{2-}(aq)$ $K_2 = 132$. What is the equilibrium constant for the formation of S_3^{2-} from S_2^{2-} and S ?

- (A*) 11 (B) 12 (C) 132 (D) None of these

क्षारीय विलयन में उपस्थित सल्फाइड आयनों की क्रिया ठोस सल्फाइड से कराते हैं, तो पाली सल्फाइड आयन S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} आदि बनते हैं। $S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_2^{2-}(aq)$ $K_1 = 12$ तथा $2S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_3^{2-}(aq)$ $K_2 = 132$, तो S_2^{2-} तथा S से S_3^{2-} बनने के लिये सम्यावस्था नियतांक क्या होगा।

- (A*) 11 (B) 12 (C) 132 (D) इनमें से कोई नहीं

Sol. $S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_2^{2-}(aq)$ $K_1 = 12$
 $2S(s) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_3^{2-}(aq)$ $K_2 = 132$

$$\text{Now (अब), } S_2^{2-}(aq) + S(s) \rightleftharpoons S_3^{2-}(aq) \quad K_{eq} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{132}{12} = 11$$

4. If for $2A_2B(g) \rightleftharpoons 2A_2(g) + B_2(g)$, $K_p = \text{TOTAL PRESSURE}$ (at equilibrium) and starting the dissociation from 4 mol of A_2B then :

- (A*) degree of dissociation of A_2B will be (2/3).

- (B) total no. of moles at equilibrium will be (14/3).

- (C) at equilibrium the no. of moles of A_2B are not equal to the no. of moles of B_2 .

- (D) at equilibrium the no. of moles of A_2B are equal to the no. of moles of A_2 .

यदि $2A_2B(g) \rightleftharpoons 2A_2(g) + B_2(g)$, के लिए $K_p = \text{कुल दाब (सम्य पर)}$ तथा A_2B के 4 मोल से वियोजन प्रारम्भ होता है, तब—

- (A*) A_2B के वियोजन की मात्रा (2/3) होगी।

- (B) सम्य पर कुल मोलों की संख्या (14/3) होगी।

- (C) सम्य पर A_2B के मोलों की संख्या, B_2 के मोलों की संख्या के बराबर नहीं है।

- (D) सम्य पर A_2B के मोलों की संख्या A_2 के मोलों की संख्या के समान होती है।

Sol. $2A_2B(g) \rightleftharpoons 2A_2(g) + B_2(g)$ $K_p = P$

$$4(1-\alpha) \quad 4\alpha \quad 2\alpha \quad \sum n = 4 + 2\alpha$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{4\alpha}{4+2\alpha} \times P\right)^2 \left(\frac{2\alpha}{4+2\alpha} \times P\right)}{\left(\frac{4(1-\alpha)}{4+2\alpha} \times P\right)^2} = P \Rightarrow 2\alpha^3 = (1-\alpha)^2 (4+2\alpha)$$

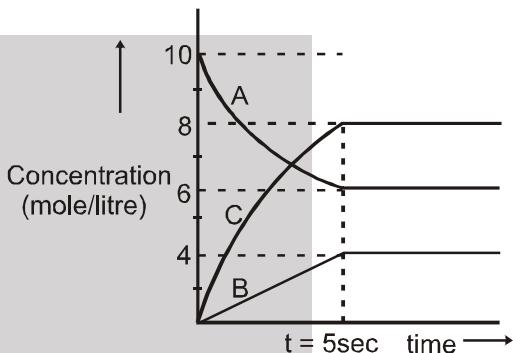
$$2\alpha^3 = (1 + \alpha^2 - 2\alpha)(4 + 2\alpha)$$

$$2\alpha^3 = 4 + 2\alpha + 4\alpha^2 + 2\alpha^3 - 8\alpha - 4\alpha^2$$

$$\alpha = \frac{2}{3}$$

5. Attainment of the equilibrium $A(g) \rightleftharpoons 2C(g) + B(g)$ gave the following graph. Find the correct option. (% dissociation = fraction dissociated $\times 100$)

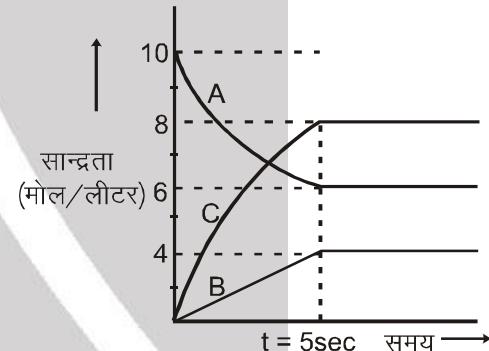
- (A) At $t = 5$ sec equilibrium has been reached and $K_c = 128$ (mol/litre) 2
(B) At $t = 5$ sec equilibrium has been reached and % dissociation of A is 60%
(C*) At $t = 5$ sec equilibrium has been reached and % dissociation of A is 40%
(D) None of these



- निम्न ग्राफ $A(g) \rightleftharpoons 2C(g) + B(g)$ की सम्यावस्था को प्राप्त करने को बताता है। सही विकल्प कौनसा है?

(% वियोजन = वियोजित प्रभाज्य $\times 100$)

- (A) $t = 5$ सैकण्ड पर सम्यावस्था प्राप्त होती है तथा $K_c = 128$ (मोल/लीटर) 2 है।
(B) $t = 5$ सैकण्ड पर सम्यावस्था प्राप्त होती है तथा A की वियोजित %, 60% है।
(C*) $t = 5$ सैकण्ड पर सम्यावस्था प्राप्त होती है तथा A की वियोजित %, 40% है।
(D) इनमें से कोई नहीं



6. A 10 L container at 300 K contains CO_2 gas at pressure of 0.2 atm and an excess solid CaO (neglect the volume of solid CaO). The volume of container is now decreased by moving the movable piston fitted in the container. What will be the maximum volume of container when pressure of CO_2 attains its maximum value given that $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $K_p = 0.800$ atm

- (A) 5 L (B*) 2.5 L (C) 1 L (D) The information is insufficient.

300 K पर 10 L के पात्र में, 0.2 atm पर CO_2 गैस तथा आधिक्य मात्रा में ठोस CaO भरा है। (ठोस CaO का आयतन नगण्य (negligible) लीजिए)। इस पात्र का आयतन गतिशील पिस्टन (movable piston) के द्वारा कम या ज्यादा किया जा सकता है। पात्र का अधिकतम आयतन क्या होगा जब CO_2 का दाब इसका अधिकतम मान प्राप्त कर लेगा।

दिया गया है कि $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $K_p = 0.800$ atm

- (A) 5 L (B*) 2.5 L (C) 1 L (D) जानकारी अपर्याप्त है।

- Sol.** $K_p = 0.800$ atm = P_{CO_2} = maximum pressure of CO_2 in the container to calculate maximum volume of container the $P_{CO_2} = 0.8$ atm and none of CO_2 should get converted into $CaCO_3(s)$.

$$\text{so } V(0.800 \text{ atm}) = (10 \text{ L}) (0.2 \text{ atm})$$

$$\text{so } V = 2.5 \text{ L}$$

- हल: $K_p = 0.800$ atm = P_{CO_2} = पात्र का अधिकतम आयतन परिकलित करने के लिए पात्र में CO_2 का अधिकतम दाब, $P_{CO_2} = 0.8$ atm तथा कोई भी CO_2 , $CaCO_3$ (गैस) में परिवर्तित नहीं होनी चाहिए।

$$\text{इसलिए } V(0.800 \text{ atm}) = (10 \text{ L}) (0.2 \text{ atm})$$

इसलिए $V = 2.5 \text{ L}$

7. In the system, $\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{heat} \rightleftharpoons \text{LaClO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, equilibrium is established. More water vapour is added to re-establish the equilibrium. The pressure of water vapour is doubled. The factor by which pressure of HCl is changed is:

निकाय में $\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{ऊर्जा} \rightleftharpoons \text{LaClO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, साम्य रसायनिक समीकरण होता है। इसमें उत्पन्न HCl का दाब दुगुना हो जाता है। इसके कारण जलवाष्य का दाब दुगुना हो जाता है।

(A) 2 (B*) $\sqrt{2}$ (C) $\sqrt{3}$ (D) $\sqrt{5}$

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p'_{\text{HCl}}} \equiv \frac{p_{\text{HCl}}^2}{\sqrt{2} P_{\text{HCl}}}$$

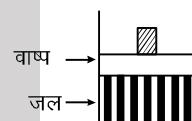
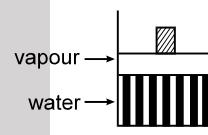
$$\text{LaCl}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{LaClO}_3(s) + 2\text{HCl}(g)$$

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p'_{\text{HCl}}^2}{2p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad p'_{\text{HCl}} = \sqrt{2} \ P_{\text{HCl}}$$

8. Some quantity of water is contained in a container as shown in figure. As neon is added to this system at constant pressure, the amount of liquid water in the vessel

प्रकृति पाता (कर्त्तव्य) में क्रम पाता में उत्तर पाता हमारा है जिसे विचार किया

एक पात्र (कन्टनर) में कुछ मात्रा में जल मरा हुआ है जिस नमूने पर में दर्शाया गया है।



$$\text{Sol} \quad \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$$

$$K_B = (P_{\text{L},e})$$

When neon is added at constant pressure, we have to increase volume of the container. So more water will evaporate to maintain equilibrium.

(नियंत्रण पर नियंत्रण मिलाने पर पात्र के आयतन में वृद्धि आवश्यक है, इसलिए साम्य स्थापित करने के लिए और अधिक जल को वाष्णवीकरण होना हि चाहिये ।)

9. The equilibrium constant for, $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ is 0.0118 at 1300 K while the heat of dissociation is 597.4 kJ. The standard equilibrium constant of the reaction at 1200 K is :

1300 K ताप पर समीकरण, $2\text{H}_2\text{S(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक 0.0118 है जबकि वियोजन की ऊषा 597.4 kJ है 1200 K पर मानक साम्य स्थिरांक होगा

(A*) 1.180×10^{-4} (B) 11.80 (C) 118.0

(D) cannot be calculated from given data दिये गये आकड़ों से परिकलित नहीं किया जा सकता है।

Sol. $\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

$$\log \frac{K_2}{0.0118} = \frac{597.4 \times 10^3}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{1}{1300} - \frac{1}{1200} \right]$$

$$\log K_2 = -2 + \log (0.0118) = -3.928 \Rightarrow K_2 = 1.18 \times 10^{-4}$$

Therefore, (A) option is correct. (इसलिए, (A) विकल्प सही हैं।)

- 10.** For reaction, assuming large volume of water.



Choose correct options :

- (A) On introduction of an inert gas at constant temperature pressure in the container remains same at equilibrium.
 (B*) For this system % relative humidity always remains 100% at constant temperature at equilibrium
 (C) If steam at temperature '2T' is passed into given system, after equilibrium is attained relative humidity changes.
 (D) This is a special case of equilibrium where pressure of $\text{H}_2\text{O}(g)$ remains same always due to unique structural feature of H_2O .

अभिक्रिया $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ के लिए ताप T K पर जल का अधिक आयतन मानते हुए :

सही कथन का चयन कीजिए—

- (A) नियत ताप पर अक्रिय गैस मिलाने पर पात्र का दाब समान रहता है।
 (B*) इस निकाय के लिए % आपेक्षिक आद्रता सदैव नियत ताप पर साम्य पर 100% होती है।
 (C) यदि '2T' ताप पर भाप को दिये गये निकाय में प्रवाहित किया जाये तो साम्य स्थापित होने के पश्चात् आपेक्षिक आद्रता परिवर्तित होती है।
 (D) यह साम्य की एक विशिष्ट स्थिति है जहाँ H_2O के अद्वितीय संरचनात्मक गुणों के कारण $\text{H}_2\text{O}(g)$ का दाब सदैव समान रहता है।

- Sol.** (A) False – $P_{\text{H}_2\text{O}}$ remains same but pressure in container = $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{inert}}$.

- (B) True – Equilibrium will have $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{vapour pressure}$.

- (C) False – Temperature of system will change but relative humidity remains same.

- (D) False – $P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ does not remain same on changing temperature.

- Sol.** (A) असत्य – $P_{\text{H}_2\text{O}}$ समान रहता है किन्तु पात्र का दाब = $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{inert}}$

- (B) सत्य – साम्य पर है $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{वाष्प दाब}$

- (C) असत्य – निकाय का ताप परिवर्तित होगा किन्तु आपेक्षिक आद्रता अपरिवर्तित होगी।

- (D) असत्य – ताप परिवर्तन पर $P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$ समान नहीं रहता है।

- 11.**

In the Haber process for the industrial manufacturing of ammonia involving the reaction, $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ at 200 atm pressure in the presence of a catalyst, a temperature of about 500°C is used. This is considered as optimum temperature for the process because

- (A) yield is maximum at this temperature

- (B) catalyst is active only at this temperature

- (C) energy needed for the reaction is easily obtained at this temperature

- (D*) rate of the catalytic reaction is fast enough while the yield is also appreciable for this exothermic reaction at this temperature.

हेबर प्रक्रम में अमोनिया के औद्योगिक निर्माण के लिए एक उत्प्रेरक की उपस्थिति में 200 atm दाब पर अभिक्रिया

$\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ है तथा 500°C ताप का लगभग उपयोग करते हैं। विधि के लिए यह ताप अनुकूल पाया गया है क्योंकि :

- (A) इस ताप पर लक्ष्य अधिकतम होती है।

- (B) केवल इसी ताप पर उत्प्रेरक सक्रिय होते हैं।

- (C) इस ताप पर अभिक्रिया को सफल होने के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

- (D*) उत्प्रेरित अभिक्रिया तीव्र गति से होती है, फिर भी इस ताप पर, ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए लक्ष्य भी पर्याप्त होती है।

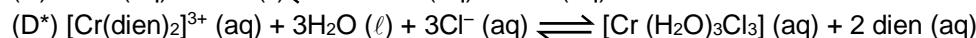
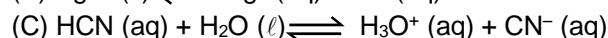


Sol. On increasing temperature though reaction equilibrium shifts in the backward direction but for rate of reaction to be higher, higher temperature is required and particle 500°C is found to be optimum temperature.

Sol. तापमान बढ़ाने पर भले ही अभिक्रिया का साम्य पश्च दिशा में अग्रसित होता है परन्तु अभिक्रिया की गति बढ़ाने के लिए उच्च तापमान आवश्यक है। वास्तविकता में 500°C तापमान सबसे अनुकूल पाया गया है।

12. Addition of water to which of the following equilibria causes it to shift in the backward direction?

निम्न में से किस साम्य में जल को मिलाने के कारण यह पश्च अभिक्रिया की ओर अग्रसित हो जाएगा ?



13. Consider the reactions



The addition of an inert gas at constant pressure

(A*) will increase the dissociation of PCl_5 as well as N_2O_4

(B) observed molecular weight of PCl_5 increases at equilibrium.

(C) Concentration NO_2 increases at equilibrium.

(D) will not disturb the equilibrium of the reactions

दी हुई अभिक्रिया के लिये



यदि नियत दाब पर अक्रिय गैस मिलायी जाये तो—

(A*) PCl_5 एवं N_2O_4 का वियोजन बढ़ जायेगा। (B) साम्य पर PCl_5 का प्रेक्षित अनुभार बढ़ेगा।

(C) साम्य पर NO_2 की सान्द्रता बढ़ेगी। (D) अभिक्रिया के साम्य पर कोई प्रभाव नहीं पड़ेगा।

Sol. Since inert gas addition has no effect at const. volume.

Hल. चूंकि अक्रिय गैस को मिलाने पर नियत आयतन पर कोई प्रभाव नहीं होता है।

14. An equilibrium mixture $[\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})]$ in a vessel of capacity 100 litre contain 1 mol N_2 , 2 mol O_2 and 3 mol NO . Number of moles of O_2 to be added so that at new equilibrium the conc. of NO is found to be 0.04 mol/lit.:

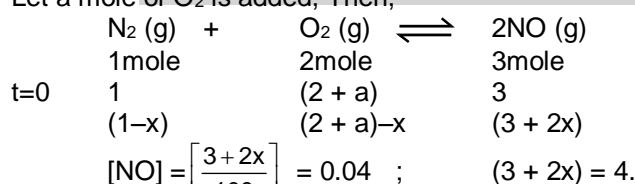
एक 100 लीटर बर्तन में साम्यावस्था $[\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})]$ में 1 mol N_2 , 2 mol O_2 व 3 mol NO है। यदि O_2 के नये मोल जोड़े जाये तो नये साम्य में NO की सान्द्रता 0.04 mol/lit. हो जाती है। तो O_2 के नये जोड़े गये मोल ज्ञात करो।

(A*) (101/18) (B) (101/9) (C) (202/9) (D) None of these. इनमें से कोई नहीं



$$K_C = \frac{(3)^2}{1 \times 2} = \left(\frac{9}{2} \right).$$

Let a mole of O_2 is added, Then,



$$2x = 1, \quad x = 0.5.$$

$$K_C = \frac{(3+2x)^2}{(1-x)(2+a-x)} = \frac{9}{2}.$$

$$K_C = \frac{(4)^2}{0.5[(1.5)-a]} = \frac{9}{2}.$$

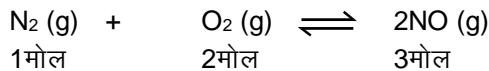
$$= \frac{16}{0.5(1.5+a)} = \frac{9}{2}.$$

$$= \frac{35}{4.5} = [1.5 + a]$$

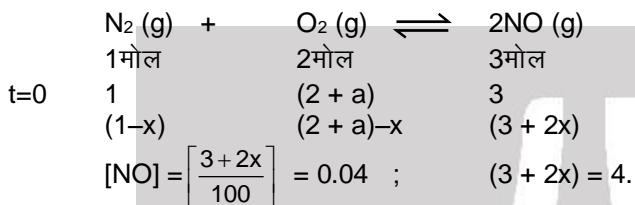
$$7.11 = 1.5 + a$$

$$a = \frac{101}{18} = 5.61$$

हल.



$$K_C = \frac{(3)^2}{1 \times 2} = \left(\frac{9}{2}\right).$$

माना कि O_2 के a मोल मिलाये जाते हैं, तो

$$K_C = \frac{(3+2x)^2}{(1-x)(2+a-x)} = \frac{9}{2}.$$

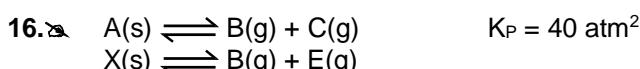
$$K_C = \frac{(4)^2}{0.5[(1.5)-a]} = \frac{9}{2}.$$

$$= \frac{16}{0.5(1.5+a)} = \frac{9}{2}.$$

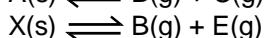
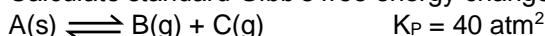
$$= \frac{35}{4.5} = [1.5 + a]$$

$$7.11 = 1.5 + a$$

$$a = \frac{101}{18} = 5.61$$

15. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) K_p = 6.4 \times 10^{-17} \text{ atm}^6$ Excess solid $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ & CaCl_2 are taken in a container containing some water vapours at a pressure of 1.14 torr at a particular temp.(A) $\text{CaCl}_2(\text{s})$ acts as drying agent under given condition.(B) $\text{CaCl}_2(\text{s})$ acts as hygroscopic substance given condition.(C*) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ acts as effluorescent substance.(D) Mass of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ increases due to some reaction. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ व CaCl_2 ठोस आधिक्य को एक निश्चित ताप व 1.14 torr दाब पर जलवाष्य युक्त एक पात्र में लेते हैं।(A) दी गई परिस्थितियों में $\text{CaCl}_2(\text{s})$ एक निर्जलीकारक के रूप में कार्य करता है।(B) दी गई परिस्थितियों में $\text{CaCl}_2(\text{s})$ एक आदर्ताग्राही पदार्थ के रूप में कार्य करता है।(C*) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ उत्फुल्लन पदार्थ का कार्य करता है।(D) कुछ अभिक्रिया के कारण $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ का द्रव्यमान बढ़ता है।Sol. Equilibrium partial pressure of $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = (24 \times 10^{-18}) = 2 \times 10^{-3} \text{ atm} = 1.52 \text{ torr}$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ का साम्य आंशिक दाब = $(24 \times 10^{-18}) = 2 \times 10^{-3} \text{ atm} = 1.52 \text{ torr}$ 

Above equilibrium is allowed to attain in a closed container and pressure of B was found to be 10 atm.

Calculate standard Gibb's free energy change for $\text{X}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{E}(\text{g})$ at 300 K (take R = 2 cal/K/mol)



उपरोक्त सम्य को एक बन्द पात्र में स्थापित होने दिया जाता है तथा B का दाब 10 atm पाया गया।

300 K पर अभिक्रिया $X(s) \rightleftharpoons B(g) + E(g)$ के लिये मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ज्ञात कीजिए (लीजिए R = 2 cal/K/mol)

	(A) 3.5 Kcal/mol $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ t = 0 - 0 0 at eq. - x+y x	(B) 3 Kcal/mol $X(s) \rightleftharpoons B(g) + E(g)$ t = 0 - 0 0 t = eq. - (x+y) y	(C*) 2.5 Kcal/mol $X(s) \rightleftharpoons B(g) + E(g)$ t = 0 - 0 0 t = eq. - (x+y) y	(D) 2 Kcal/mol $B(g) + E(g)$
Sol.	$K_{P_1} = P_B \cdot P_C$ $40 = (x+y)x$ $40 = 10x$ $x = 4 \text{ atm}$ $y = 6 \text{ atm}$ $\therefore K_{P_2} = P_B \cdot P_E$ $= (10)(6)$ $K_P = 60 \text{ atm}$			

$$\begin{aligned}\Delta G_2 &= -RT/\ln K_2 \\ &= -(2)(300)(2.303)\log 60 \\ &= -(2)(300)(2.303)(1.78) \\ &= 2488 \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

PART - II : SINGLE AND DOUBLE VALUE INTEGER TYPE

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

1. How many of the following reactions are homogenous reversible reactions ?

निम्न में से कितनी अभिक्रियाएँ संमानीय अभिक्रियाएँ हैं ?

- (1) $\text{CH}_3\text{COOH}(l) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l) + \text{H}_2\text{O}(l)$
- (2) $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- (3) $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
- (4) $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$
- (5) $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
- (6) $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$
- (7) $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
- (8) $\text{SO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + \text{NO}(g)$
- (9) $\text{NO}(g) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(l) \rightleftharpoons 2\text{NOBr}(g)$

Ans. 05

Sol. Homogenous reactions are those in which reactants and products are present in same phase. संमानी अभिक्रियाओं में अभिकारक तथा उत्पाद समान प्रावस्था में उपस्थित होते हैं।

2. $\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{C}(g) + \text{D}(g)$ above equilibrium is established by taking A & B in a closed container. Initial concentration of A is twice of the initial concentration of B. At equilibrium concentrations of B and C are equal. Then find the equilibrium constant for the reaction, $\text{C}(g) + \text{D}(g) \rightleftharpoons \text{A}(g) + \text{B}(g)$.

$\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{C}(g) + \text{D}(g)$ उपरोक्त सम्य को बन्द पात्र में A तथा B को लेकर स्थापित किया जाता है। A की प्रारंभिक सान्द्रता B की प्रारंभिक सान्द्रता की दुगुनी है। सम्य पर B तथा C की सान्द्रताएँ समान हैं, तो निम्न अभिक्रिया, $\text{C}(g) + \text{D}(g) \rightleftharpoons \text{A}(g) + \text{B}(g)$ के लिए सम्य नियतांक ज्ञात कीजिए।

Ans. 3

Sol.	$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$
	t = 0 2a a 0 0
	t = t_{eq} 2a - x a - x x x

$$a - x = x \Rightarrow x = \frac{a}{2}$$

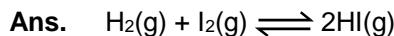
$$\Rightarrow K_C = \frac{\frac{a}{2} \times \frac{a}{2}}{\left(2a - \frac{a}{2}\right) \times \frac{a}{2}} = \frac{1}{3}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K_C} = 3 \quad \text{Ans. 3}$$

3. If 0.5 mole H₂ is reacted with 0.5 mole I₂ in a ten-litre container at 444°C and at same temperature value of equilibrium constant K_C is 49, the ratio of [HI] and [I₂] will be :

यदि 444°C पर 0.5 मोल H₂, 0.5 मोल I₂ के साथ 10 लीटर पात्र में क्रिया करता है तथा साम्य नियतांक K_C का मान समान ताप पर 49 है, तो [HI] व [I₂] का अनुपात निम्न होगा :

Ans. 7



$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{if } [H_2] = [I_2]$$

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[I_2]^2} \quad [HI]^2 = K_C \times [I_2]^2$$

$$\text{or } \frac{[HI]^2}{[I_2]^2} = K_C \quad \text{or } \frac{[HI]}{[I_2]} = \sqrt{K_C} = \sqrt{49} = 7$$

4. For the reaction, N₂O₅(g) ⇌ 2NO₂(g) + 1/2 O₂(g), calculate the mole fraction of N₂O₅(g) decomposed at a constant volume & temperature, if the initial pressure is 600 mm Hg & the pressure at any time is 960 mm Hg. Assume ideal gas behaviour. If answer is x then report 10x.

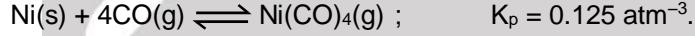
N₂O₅(g) ⇌ 2NO₂(g) + 1/2 O₂(g) अभिक्रिया के लिये नियत ताप तथा दाब पर N₂O₅(g) के मोल प्रभाज की गणना करो। यदि प्रारम्भिक दाब 600 mm Hg है तथा किसी समय पर दाब 960 mm Hg है। माना आदर्श गैस व्यवहार है। यदि आपका उत्तर x है तब 10 x के रूप में उत्तर दिजिये।

Ans. 4

Sol.	N ₂ O ₅ (g) ⇌ 2NO ₂ (g) + 1/2 O ₂ (g)
initial प्रारम्भिक	600 0 0
eq.	600 (1-α) 1200α 300α
	600 (1-α) + 1200α + 300α = 980

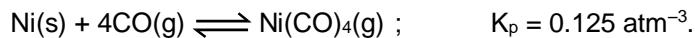
$$\Rightarrow \alpha = 0.4$$

5. Consider the equilibrium



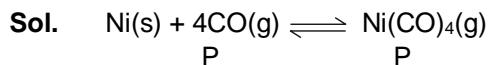
If equal number of moles of CO and Ni(CO)₄ (ideal gases) are mixed in a small container fitted with a piston, find the maximum total pressure (in atm) to which this mixture must be brought in order to just precipitate out metallic Ni ?

निम्न साम्य का अवलोकन कीजिए



यदि एक पिस्टन युक्त एक छोटे पात्र में CO तथा Ni(CO)₄ (आदर्श गैसों) के मोलों की समान संख्या को मिश्रित किया जाता है, तो वह अधिकतम कुल दाब (atm में) ज्ञात कीजिये, जिस पर धात्विक Ni का अवक्षेपण ठीक प्रारम्भ होने लगता है।

Ans. 4



For backward reaction (पश्च अभिक्रिया के लिए)

$$Q_p \geq K_p$$

$$\frac{P}{P^4} \geq K_p$$

$$\therefore \frac{1}{P^3} \geq 0.125 \text{ atm}^{-3}$$

$$P^3 \leq 8 \text{ atm}^3$$

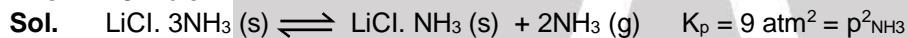
$$P \leq 2 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Total}} = 2 P_T = 4 \text{ atm.}$$

- 6.** K_p is 9 atm² for the reaction: $\text{LiCl.3NH}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{LiCl.NH}_3\text{(s)} + 2\text{NH}_3\text{(g)}$ at 40°C. How many moles of ammonia must be added at this temperature to a 5 litre flask containing 0.1 mole of LiCl. NH₃ in order to completely convert the solid to LiCl.3NH₃? Multiply the obtained answer by 100. Round off the answer to the nearest integer.

अभिक्रिया $\text{LiCl.3NH}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{LiCl.NH}_3\text{(s)} + 2\text{NH}_3\text{(g)}$ के लिये 40°C ताप पर K_p , 9 atm² है। अमोनिया के कितने मोल 0.1 मोल LiCl.NH₃ युक्त 5 लीटर पात्र में इस ताप पर डाले जाने चाहिये जो पूर्ण रूप से ठोस को LiCl.3NH₃ में परिवर्तित कर दे। अपने उत्तर को 100 से गुणा करने के पश्चात् निकटतम पूर्णांक में दीजिए।

Ans. 78 mole



$$0.1 \qquad \qquad \qquad a \qquad \Rightarrow p_{\text{NH}_3} = 3 \text{ atm}$$

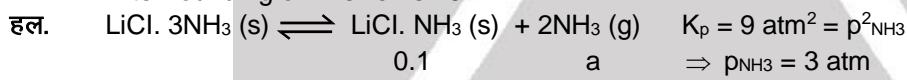
$$\text{no. of moles of NH}_3 \text{ at equilibrium} = \frac{3 \times 5}{0.082 \times 313} = 0.5844$$

For 0.1 mol of LiCl NH₃ to convert 0.2 mol of NH₃ must be needed.

Total number of mol of NH₃ req. = 0.7844

Answer : $0.7844 \times 100 = 78.44$

After rounding of Answer is 78.



$$\text{साम्य पर NH}_3 \text{ की मोल संख्या} = \frac{3 \times 5}{0.082 \times 313} = 0.5844$$

0.2 मोल NH₃ प्राप्त करने के लिए 0.1 मोल LiCl NH₃ की आवश्यकता होगी।

आवश्यक NH₃ की कुल मोल संख्या = 0.7844.

उत्तर : $0.7844 \times 100 = 78.44$

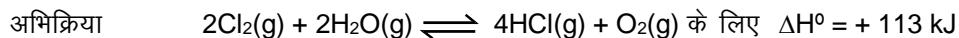
After rounding of Answer is 78.

निकटतम पूर्णांक में परिवर्तन के पश्चात् उत्तर 78 है।

- 7.** Consider the reaction, $2\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 4\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$; $\Delta H^\circ = +113 \text{ kJ}$

The four gases, Cl₂, H₂O, HCl and O₂, are mixed and the reaction is allowed to come to equilibrium. Each operation is to be considered separately. Temperature and volume are constant unless stated otherwise. Report the number of operations in the left column which lead to increase in the equilibrium value of the quantity in the right column.

- | | |
|--|-------------------------------------|
| (a) Increasing the volume of the container | Number of moles of H ₂ O |
| (b) Adding O ₂ | Number of moles of H ₂ O |
| (c) Adding O ₂ | Number of moles of HCl |
| (d) Decreasing the volume of the container | Number of moles of Cl ₂ |
| (e) Decreasing the volume of the container | Partial pressure of Cl ₂ |
| (f) Decreasing the volume of the container | K _c |
| (g) Raising the temperature | Concentration of HCl |
| (h) Raising the temperature | Number of moles of HCl |
| (i) Adding He | Number of moles of HCl |
| (j) Adding catalyst | Number of moles of HCl |



चारों गैसों Cl_2 , H_2O , HCl तथा O_2 को मिश्रित करते हैं तथा अभिक्रिया साम्यावस्था पर आ जाती है। प्रत्येक प्रक्रिया को अलग माना गया है। ताप व आयतन स्थिर हैं जबतक प्रश्न में परिवर्तित करने को न बोला जाये। बायीं ओर दिये गये कॉलम के प्रक्रमों की वह संख्या बताइये जो दायीं ओर कॉलम में दी गई मात्रा के साम्य मान में वृद्धि दर्शाते हैं।

- | | |
|---------------------------------|---|
| (a) पात्र का आयतन बढ़ाने पर | H_2O के मोलों की संख्या |
| (b) O_2 मिलाया जाता है | H_2O के मोलों की संख्या |
| (c) O_2 मिलाया जाता है | HCl के मोलों की संख्या |
| (d) पात्र का आयतन घटाने पर | Cl_2 के मोलों की संख्या |
| (e) पात्र का आयतन घटाने पर | Cl_2 का औंशिक दाब |
| (f) पात्र का आयतन घटाने पर | K_c |
| (g) ताप में वृद्धि | K_c |
| (h) ताप में वृद्धि | HCl की सान्द्रता |
| (i) He मिलाया गया | HCl के मोलों की संख्या |
| (j) उत्प्रेरक मिलाया जाता है | HCl के मोलों की संख्या |

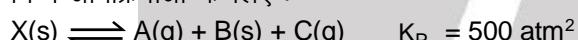
Ans. 5

Sol. (a) decrease (b) increase (c) decrease (d) increase (e) increase (f) no change (g) increase (h) increase (i) no change (j) no change

- (a) घटता है। (b) बढ़ता है। (c) घटता है। (d) बढ़ता है। (e) बढ़ता है।
 (f) कोई परिवर्तन नहीं (g) बढ़ता है। (h) बढ़ता है। (i) कोई परिवर्तन नहीं (j) कोई परिवर्तन नहीं

8. For given simultaneous reaction :

निम्न अभिक्रियाओं के लिए :



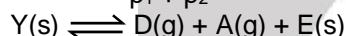
If total pressure = x, then write your answer after dividing by 25.

यदि कुल दाब x है तो अपना उत्तर 25 से विभाजित कर दीजिए—

Ans. 4

Sol. $\text{X(s)} \rightleftharpoons \text{A(g)} + \text{B(s)} + \text{C(g)}$

$$p_1 + p_2$$



$$p_2 \quad p_2 + p_1$$

$$(p_1 + p_2)p_1 = 500$$

... (i)

$$(p_1 + p_2)p_2 = 2000$$

... (ii)

$$\text{eq. } \frac{(i)}{(ii)}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{4} \Rightarrow p_2 = 4p_1$$

$$p_T = (p_1 + p_2) + p_1 + p_2 \\ = 10 + 40 + 10 + 40 = 100 \text{ atm}$$

$$\frac{p_T}{25} = \frac{100}{25} = 4 \text{ atm}$$

9. For equilibrium $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ the observed vapour density of N_2O_4 is 40 at 350 K. Calculate percentage dissociation of $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ at 350K.

साम्य $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ के लिए 350 K पर N_2O_4 का प्रेक्षित वाष्प घनत्व 40 है। 350 K पर $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ की वियोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।

Ans. 15

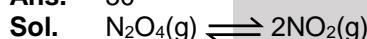
$$\text{Sol. } \alpha = \frac{D-d}{(n-1)d}$$

$$\alpha = \frac{\frac{92}{2} - 40}{(2-1) \cdot 40} = 0.15$$

10. The vapour density of N_2O_4 at a certain temperature is 30.67. The % dissociation of N_2O_4 at this temperature is :

एक निश्चित ताप पर N_2O_4 का वाष्प घनत्व 30.67 है। इस ताप पर N_2O_4 का % वियोजन है :

Ans. 50



$$922 = (1 + \alpha) \times 61.33$$

$$1 + \alpha = \frac{92}{61.33}$$

$$\alpha = 0.5$$

11. Solid ammonium carbamate dissociates to give ammonia and carbon dioxide as follows:



At equilibrium, ammonia is added such that partial pressures of NH_3 at new equilibrium equals the original total pressure (at previous equilibrium). If the ratio of the total pressures now to the original total pressure is a/b then report $a+b$.

ठोस अमोनियम कार्बामेट के वियोजन से अमोनिया व कार्बनडाइऑक्साइड निम्न प्रकार से बनता है :



साम्य पर अमोनिया मिलाने पर NH_3 का आंशिक दाब (नये साम्य पर) कुल मूल दाब (प्रारम्भिक साम्य पर कुल दाब) के बराबर हो जाता है। यदि कुल दाब तथा वास्तविक कुल दाब का अनुपात a/b है तो अपना उत्तर $a+b$ में दीजिए।

Ans. 58



$$2P_o \quad P_o$$

$$3P_o \quad P'$$

$$K_p = (2P_o)^2 \times P_o = 4P_o^3$$

$$K_p = (3P_o)^2 \times P' = 9P_o^2 \cdot P$$

$$P' = \frac{4}{9} P_o$$

$$\frac{P'}{P_i} = \frac{3P_o + \frac{4}{9} P_o}{3P_o} = \frac{31}{27}$$

PART - III : ONE OR MORE THAN ONE OPTIONS CORRECT TYPE

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

Section : (A)

1. Which of the following is correct about the chemical equilibrium ?

(A*) $(\Delta G)_{T,P} = 0$

(B*) Equilibrium constant is independent of initial concentration of reactants

(C*) Catalyst has no effect on equilibrium state

(D) Reaction stops at equilibrium

5. If $\log \frac{k_c}{k_p} - \log \frac{1}{RT} = 0$, then above is true for the following equilibrium reaction

यदि $\log \frac{k_c}{k_p} - \log \frac{1}{RT} = 0$, तब निम्न में से कौनसी साम्य अभिक्रियाओं के लिए उपरोक्त सम्बन्ध सही है?

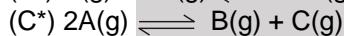


Sol. $\log \frac{k_c}{k_p} = \log \frac{1}{(RT)}$

$\Rightarrow k_p = k_c (RT)$ $\Rightarrow \Delta n = 1$

6. The reaction for which, $K_p = K_c$ is satisfied

निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिए, $K_p = K_c$ है :



Sol. For $K_p = K_c$

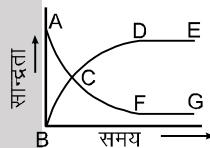
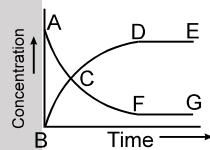
7. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, $K_c = 4$. This reversible reaction is studied graphically as shown in figure. Select the correct statements.

(A) Reaction quotient has maximum value at point A

(B*) Reaction proceeds left to right at a point when $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{NO}_2] = 0.1 \text{ M}$

(C*) $K_c = Q$ when point D or F is reached :

(D) None of these



7. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, $K_c = 4$ है। इस उत्क्रमणीय अभिक्रिया का वक्र रूप में अध्ययन किया गया है जिसे चित्र में दिखाया गया है। सही कथनों का चयन करें।

(A) अभिक्रिया गुणांक बिन्दु A पर अधिकतम है।

(B*) अभिक्रिया बाँये से दाँये अग्रसित होती है जब एक बिन्दु पर $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{NO}_2] = 0.1 \text{ M}$

(C*) बिन्दु D और F पर $K_c = Q$ होगा।

(D) इनमें से कोई नहीं

Sol. (A) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_c = 4$
at point — A

$$Q = \frac{[\text{Product}]}{[\text{Reactant}]} = 0$$

So, Q have minimum value at point A.

(B) at point $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{NO}_2] = 0.1 \text{ M}$

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0.1 \times 0.1}{0.1} = 0.1$$

$Q < K_c$

So, reaction proceeds left to right

(C) $K_c = Q$ at point [D & F].

हल. (A) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_c = 4$
बिन्दु — A पर

$$Q = \frac{[\text{उत्पाद}]}{[\text{अभिकर्मक}]} = 0$$

अतः, बिन्दु A पर Q का न्यूनतम मान प्राप्त होगा।

(B) इस बिन्दु पर $[N_2O_4] = [NO_2] = 0.1M$

$$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0.1 \times 0.1}{0.1} = 0.1$$

$$Q < K_c$$

अतः अभिक्रिया बाँयी से दायीं ओर अग्रसर हो जायेगी।

(C) $K_c = Q$ [D तथा F] बिन्दु पर।

8. If reaction $A + B \rightleftharpoons C + D$, take place in 5 liter close vessel, the rate constant of forward reaction is nine times of rate of backward reaction.

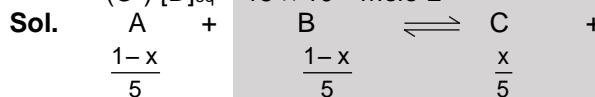
If initially one mole of each reactant present in the container, then find the correct option/s.

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

5 लीटर बंद पात्र में होती है, अग्र अभिक्रिया का दर नियतांक पश्च अभिक्रिया का 9 गुना अधिक है, यदि प्रत्येक क्रियाकारक के एक मोल पात्र में उपस्थित हो तो सही विकल्प/विकल्पों का चयन कीजिए।

$$(A^*) \frac{[C]}{[B]} = \frac{3}{1}$$

$$(C^*) [D]_{eq} = 15 \times 10^{-2} \text{ mole L}^{-1}$$



$$(B^*) \log K_p = \log K_c$$

$$(D^*) K_{eq} = 9$$

t = eq

K_c to question

$$K_F = 9 K_b$$

$$K_c = \frac{K_F}{K_b} = \frac{9}{1}$$

$$K_c = \frac{(K/5)^2}{\left(\frac{1-x}{5}\right)^2} = \frac{9}{1}$$

$$\frac{x}{1-x} = 3$$

$$x = 3 - 3x$$

$$4x = 3$$

$$x = \frac{3}{4} = 0.75$$

$$[A] = \frac{0.25}{5 \times 100} = 5 \times 10^{-2} \text{ mole L}^{-1}$$

$$C = \frac{0.75}{500} = 15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

9. Consider the following equilibrium $2AB(g) \rightleftharpoons A_2(g) + B_2(g)$

The vapour density of the equilibrium mixture does not depend upon

(A*) Temperature

(B*) Initial concentration

(C*) Volume of contain

(D*) Pressure of equilibrium mixture

माना एक साम्य, $2AB(g) \rightleftharpoons A_2(g) + B_2(g)$ है।

साम्य मिश्रण का वाष्प घनत्व निर्भर नहीं करता है :

(A*) ताप पर

(B*) प्रारम्भिक सान्द्रता पर

(C*) पात्र के आयतन पर

(D*) साम्य मिश्रण के दाब पर

Sol. For given reaction $\Delta n_g = 0$

दि गयी अभिक्रिया के लिए $\Delta n_g = 0$

10. Vapour density of equilibrium $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ is decreased by

(A*) increasing temperature

(B*) decreasing pressure

(C) increasing pressure

(D) decreasing temperature

साम्य, $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ का वाष्प घनत्व घटता है :

(A*) ताप बढ़ाने पर

(B*) दाब घटाने पर

(C) दाब बढ़ाने पर

(D) ताप घटाने पर

Sol. For given reactions $\Delta n_g = +ve$, $\Delta H = -ve$, high temperature & low pressure favours forward reaction which increases number of moles.





हल. दी गयी अभिक्रिया के लिए $\Delta n_g = +ve$, $\Delta H = -ve$ है। उच्च ताप तथा निम्न दाब अग्र अभिक्रिया के लिए अनुकूल स्थिति है जो मोलों की संख्या बढ़ाते हैं।

11. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $K_p = 10^{-10}$ (atm)⁵. 10⁻² moles of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ is taken in a 2.5L container at 27°C then at equilibrium [Take : R = $\frac{1}{12}$ litre atm mol⁻¹ K⁻¹]

- (A) Moles of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ left in the container is 9×10^{-3}
- (B*) Moles of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ left in the container is 9.8×10^{-3}
- (C) Moles of CuSO_4 left in the container is 10^{-3}
- (D*) Moles of CuSO_4 left in the container is 2×10^{-4}

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $K_p = 10^{-10}$ (atm)⁵. 27°C पर 2.5L एक पात्र में $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (वोस) के 10⁻² मोल लिये जाते हैं तो साम्य पर [लिजिए: R = $\frac{1}{12}$ litre atm mol⁻¹ K⁻¹]

- (A) पात्र में शेष बचे $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ के मोल 9×10^{-3} हैं।
- (B*) पात्र में शेष बचे $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ के मोल 9.8×10^{-3} हैं।
- (C) पात्र में शेष बचे CuSO_4 के मोल 10^{-3} हैं।
- (D*) पात्र में शेष बचे CuSO_4 के मोल 2×10^{-4} हैं।

Sol. $10^{-10} \text{ atm} = P_{\text{H}_2\text{O}}^5 \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2} \text{ atm.}$ $n = \frac{PV}{RT} = \frac{10^{-2}}{\frac{1}{12} \times 300} = 10^{-3}$

12. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_p = 0.4 \times 10^{-3} \text{ atm}^2$

Which of following statement are correct :

- (A) $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ where $P_{\text{H}_2\text{O}}$ = Partial pressure of H_2O at equilibrium.
- (B*) At vapour pressure of $\text{H}_2\text{O} = 15.2$ torr relative humidity of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is 100%.
- (C*) In presence of aqueous tension of 24 torr, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ can not loss moisture.
- (D*) In presence of dry atmosphere in open container $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ will completely convert into $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_p = 0.4 \times 10^{-3} \text{ atm}^2$

निम्न में से कौनसे कथन सही हैं :

- (A) $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ जहाँ $P_{\text{H}_2\text{O}}$ = साम्य पर H_2O का आंशिक दाब।
- (B*) वाष्प दाब $\text{H}_2\text{O} = 15.2$ टोर पर $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ की आपेक्षिक आर्द्रता 100% है।
- (C*) जलीय तनाव 24 टोर की उपस्थिति में $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ नहीं खो सकता।
- (D*) खुले पात्र में शुष्क वायुमण्डल की उपस्थिति में $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ में पूर्ण रूप से परिवर्तित हो जाता है।

Sol. (A) $K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}})^2$
 $= 0.4 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}^2$
 $(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{equi}} = 2 \times 10^{-2} \text{ atm}$
 $= 2 \times 10^{-2} \text{ atm}$
 $= 2 \times 10^{-2} \times 760 = 15.2 \text{ torr}$

(B) Relative humidity = $\frac{15.2}{15.2} \times 100 = 100\%$ (If V.P. = 15.2 torr)

(C) When $P_{\text{H}_2\text{O}} > (P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{equi}}$ backward shift so at 24 torr pressure reaction shift backward.

(D) In dry atmosphere and open container reaction shift completely in forward.

हल. (A) $K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}})^2 = 0.4 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ atm}^2$
 $(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{equi}} = 2 \times 10^{-2} \text{ atm}$
 $= 2 \times 10^{-2} \text{ atm}$
 $= 2 \times 10^{-2} \times 760 = 15.2 \text{ torr}$

(B) आपेक्षिक आर्द्रता = $\frac{15.2}{15.2} \times 100 = 100\%$ (यदि वाष्प दाब = 15.2 torr)

(C) जब $P_{\text{H}_2\text{O}} > (P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{equi}}$ पश्च दिशा में अग्रसित है इसलिए 24 टोर दाब पर अभिक्रिया पश्च दिशा में होगी।

(D) शुष्क वायुमण्डल तथा खुले पात्र में अभिक्रिया पूर्ण रूप से अग्र दिशा में होगी।



13. 1 mole each of $H_2(g)$ and $I_2(g)$ are introduced in a 1L evacuated vessel at 523K and equilibrium $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ is established. The concentration of $HI(g)$ at equilibrium :

(A*) Changes on changing pressure.

(B*) Changes on changing temperature.

(C*) Changes on changing volume of the vessel.

(D*) Is same even if only 2 mol of $HI(g)$ were introduced in the vessel in the begining.

(E*) Is same even when a platinum gauze is introduced to catalyse the reaction.

1L के निर्वातित पात्र में $H_2(g)$ तथा $I_2(g)$ के एक-एक मोल लिये जाते हैं तथा 523 K पर निम्न सम्य स्थापित होता है।

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ सम्य पर $HI(g)$ की सान्द्रता :

(A*) दाब परिवर्तन से परिवर्तित होगी।

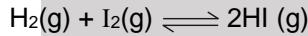
(B*) ताप परिवर्तन से परिवर्तित होगी।

(C*) पात्र के आयतन पर परिवर्तन से परिवर्तित होगी।

(D*) तब भी समान रहती है, जब प्रारम्भ में पात्र में $HI(g)$ के 2 मोल काम लिये जाते हैं।

(E*) तब भी समान रहती है, जब अभिक्रिया को उत्प्रेरित करने के लिए एक प्लेटिनम गैज (जाल) काम में लिया जाता है।

Sol.



(A) For changing pressure volume has to be changed, though number of moles of $HI(g)$ do not get changed but its concentration will get changed.

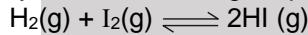
(B) Temperature change will change K_p and hence concentration.

(C) Volume change will change concentration, not the number of moles.

(D) Same equilibrium will be attained from either direction.

(E) Catalyst does not change equilibrium concentrations.

Sol.



(A) दाब बदलने के लिए आयतन बदलना पड़ेगा और आयतन बदलने पर $HI(g)$ की सान्द्रता बदल जायेगी भले ही इसके मोलों की संख्या नहीं बदलेगी।

(B) तापमान बदलने पर K_p बदल जायेगा इसलिए $HI(g)$ की सान्द्रता भी बदल जायेगी।

(C) आयतन बदलने पर $HI(g)$ की सान्द्रता बदल जायेगी भले ही इसके मोलों की संख्या नहीं बदलेगी।

(D) किसी भी दिशा से वही सम्य अवस्था स्थापित होगी।

(E) उत्प्रेरक सम्य सान्द्रतायें नहीं बदल सकता।

14.

For the reaction : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

The forward reaction at constant temperature is favoured by

(A) introducing chlorine gas at constant volume (B*) introducing an inert gas at constant pressure

(C*) increasing the volume of the container (D*) introducing PCl_5 at constant volume

अभिक्रिया के लिए : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

स्थिर ताप पर अग्र अभिक्रिया के लिए अनुकूल स्थिति है :

(A) निश्चित आयतन पर क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर (B*) निश्चित दाब पर अक्रिय गैस प्रवाहित करने पर

(C*) पात्र के आयतन को बढ़ाने पर (D*) निश्चित आयतन पर PCl_5 प्रवाहित करने पर

Sol.

$$\text{According to } K_p = \frac{P_{PCl_3}(g) \times P_{Cl_2}(g)}{P_{PCl_5}(g)} = \frac{(n_{PCl_3}(g))_{eq} \times (n_{Cl_2}(g))_{eq}}{V \times (n_{PCl_5}(g))_{eq}}$$

and on adding inert gas at constant pressure effect on equilibrium will be similar to as if volume of container has been increased.

Sol.

$$K_p \text{ के अनुसार } = \frac{P_{PCl_3}(g) \times P_{Cl_2}(g)}{P_{PCl_5}(g)} = \frac{(n_{PCl_3}(g))_{eq} \times (n_{Cl_2}(g))_{eq}}{V \times (n_{PCl_5}(g))_{eq}}$$

नियत दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर सम्य उसी दिशा में विस्थापित होता है जैसा कि पात्र के आयतन को बढ़ाने पर होता है।



PART - IV : COMPREHENSION**भाग - IV : अनुच्छेद (COMPREHENSION)**

Read the following passage carefully and answer the questions.

निम्न अनुच्छेद को ध्यानपूर्वक पढ़िये तथा प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

Comprehension # 1**Le chatelier's principle**

If a system at equilibrium is subjected to a change of any one of the factors such as concentration, pressure or temperature, the system adjusts itself in such a way as to nullify the effect of that change.

Change of pressure : If a system in equilibrium consists of gases, then the concentrations of all the components can be altered by changing the pressure. To increase the pressure on the system, the volume has to be decreased proportionately. The total number of moles per unit volume will now be more and the equilibrium will shift in the direction in which there is decrease in number of moles i.e., towards the direction in which there can be decrease in pressure .

Effect of pressure on melting point : There are two types of solids :

(a) Solids whose volume decreases on melting, e.g., ice, diamond, carborundum, magnesium nitride and quartz.

Solid (higher volume) \rightleftharpoons Liquid (lower volume)

The process of melting is facilitated at high pressure, thus melting point is lowered.

(b) Solids whose volume increase on melting, e.g., Fe, Cu, Ag, Au, etc.

Solid (lower volume) \rightleftharpoons Liquid (higher volume)

In this case the process of melting become difficult at high pressure; thus melting point becomes high.

(c) **Solubility of substances :** When solid substance are dissolved in water, either heat is evolved (exothermic) or heat is absorbed (endothermic).

$KCl + aq \rightleftharpoons KCl(aq) - \text{heat}$

In such cases, solubility increase with increase in temperature. Consider the case of KOH; when this is dissolved, heat is evolved.

$KOH + aq \rightleftharpoons KOH(aq) + \text{heat}$

In such cases, solubility decrease with increase in temperature.

(d) **Solubility of gases in liquids :** When a gas dissolves in liquid, there is decrease in volume. Thus, increase of pressure will favour the dissolution of gas in liquid.

अनुच्छेद # 1**ली—शातेलिए सिद्धान्त**

यदि साम्य पर किसी निकाय की सान्द्रता, दाब अथवा ताप में से कोई कारक का परिवर्तन करे तो निकाय स्वयं को इस तरह व्यवस्थित करेगा कि वह प्रभाव कम अथवा समाप्त कर सके।

दाब का परिवर्तन : यदि एक गैसीय निकाय साम्य पर हो तो दाब में परिवर्तन द्वारा सभी अवयवों की सान्द्रताएं प्रभावित हो सकती हैं। जब निकाय के दाब में वृद्धि होती है, तो आयतन में भी उसी अनुपात में कमी होगी, प्रति इकाई आयतन मोलों की कुल संख्या अब अधिक हो जायेगी तथा साम्य उस दिशा में जायेगा जहाँ कि मोलों की संख्या कम होती हो अर्थात् उस दिशा में जहाँ आयतन में कमी हो जाती है।

गलनांक पर दाब का प्रभाव : समान्तर्यः दो प्रकार के ठोस होते हैं।

(a) ठोस जिसको गलित करने पर आयतन घटता है उदाहरण बर्फ, हीरा, कार्बोरेण्डम, मैग्नीशियम, नाइट्राइड तथा क्वार्टज
ठोस (उच्च आयतन) \rightleftharpoons द्रव (निम्न आयतन)

उच्च दाब पर गलन की प्रक्रिया सरल हो जाती है, इसलिए गलनांक घटता है।

(b) ठोस जिसको गलित करने पर आयतन बढ़ता है। उदा. Fe, Cu, Ag, Au, इत्यादि।
ठोस (निम्न आयतन) \rightleftharpoons द्रव (उच्च आयतन)

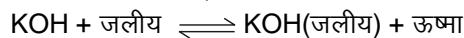
इस स्थिति में उच्च दाब पर गलन का प्रक्रम मुश्किल हो जाता है, इसलिए गलनांक बढ़ता है।

(c) **पदार्थ की विलेयता :** जब जल में ठोस पदार्थ को घोला जाता है तो या तो ऊष्मा निष्कासित (ऊष्माक्षेपी) होती है अथवा ऊष्मा अवशोषित होती है।

$KCl + aq \rightleftharpoons KCl$ (जलीय) – ऊष्मा



इस प्रकार की परिस्थितियों में ताप बढ़ाने पर विलेयता बढ़ती है। (KOH की स्थिति में, जब यह घुलता है तब ऊषा निष्कासित होती है।)



इन परिस्थितियों में, तापमान में वृद्धि के साथ विलेयता कम होती है।

- (d) **द्रवों में गैसों की विलेयता** : जब द्रव में गैसों को विलेय किया जाता है तो आयतन में कमी होती है। अतः दाब में वृद्धि से द्रव में गैसों की विलेयता बढ़ती है।

1. A gas 'X' when dissolved in water heat is evolved. Then solubility of 'X' will increase :

- (A) Low pressure, high temperature
(C) high pressure, high temperature

(B) Low pressure, low temperature
(D*) high pressure, low temperature

एक गैस 'X' जब जल में मिलायी जाती है तो ऊषा निष्कासित होती है, तब 'X' की विलेयता निम्न पर बढ़ेगी।

- (A) कम दाब, उच्च ताप पर
 (C) उच्च दाब, उच्च ताप पर

(B) कम दाब, कम ताप पर
 (D*) उच्च दाब, कम ताप पर

- Sol.** Solubility of gas is favourable at high pressure and this process is exothermic hence solubility will be more at low temperature.

- Sol.** उच्च दाव पर गैस की विलेयता बढ़ती है और यह प्रक्रिया ऊष्माक्षेपी है। इसलिए कम ताप पर इसकी विलेयता अधिक होगी।

- $$2. \quad \text{Au(s)} \rightleftharpoons \text{Au}(\ell)$$

Above equilibrium is favoured at :

- (A) High pressure low temperature
(C*) Low pressure, high temperature

(B) High pressure high temperature
(D) Low pressure, low temperature

- $$\text{Au(s)} \rightleftharpoons \text{Au}(\ell)$$

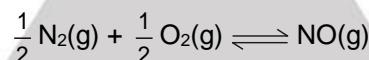
उपरोक्त साम्य के लिए निम्न परिस्थितियां अनकल होती हैं :

- (A) उच्च दाब, कम ताप पर
 (B) उच्च दाब, उच्च ताप पर
 (C*) कम दाब, उच्च ताप पर
 (D) कम दाब, कम ताप पर

- Sol.** Since density of gold decreases after melting therefore it is favourable at low pressure and high temperature.

- Sol.** प्रैग्नलोन के बाबू सोने का घनत्व कम होगा इसलिए कम द्वाब तथा अधिक ताप इसके लिए अनुकूल होगा।

- 3 * For the reaction



If pressure is increased by reducing the volume of the container then :

- (A*) Total pressure at equilibrium will change.
(B*) Concentration of all the component at equilibrium will change.
(C) Concentration of all the component at equilibrium will remain same
(D) Equilibrium will shift in the forward direction

अभिक्रिया, $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$ के लिए,

- Sol.** Number of moles will remain unchanged but due to decreased volume pressure will get increased and

- also the concentrations.

**Comprehension # 2**

Effect of temperature on the equilibrium process is analysed by using the thermodynamics From the thermodynamics relation

$$\Delta G^\circ = -2.30 RT \log k \quad \dots \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots \quad (2)$$

From (1) & (2)

$$-2.3 RT \log k = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \Delta S^\circ : \text{Standard entropy change}$$

$$\Rightarrow \log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (3)$$

Clearly if a plot of $\log k$ vs $1/T$ is made then it is a straight line having slope $= \frac{-\Delta H^\circ}{2.3R}$

$$\text{and Y intercept} = \frac{\Delta S^\circ}{2.3R}$$

If at temp. T_1 equilibrium constant be k_1 and at temperature T_2 equilibrium constant be k_2 then :

The above equation reduces to:

$$\Rightarrow \log K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (4)$$

$$\Rightarrow \log K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (5)$$

Substracting (4) from (5) we get

$$\Rightarrow \log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

From the above relation we can conclude that the value of equilibrium constant increases with increase in temperature for endothermic reaction but value of equilibrium constant decreases with the increase in temperature for exothermic reaction.

अनुच्छेद # 2

साम्य अवस्था पर ताप के प्रभाव का ऊष्मागतिकी के द्वारा अध्ययन किया जाता है।

ऊष्मागतिकी सम्बन्ध से—

$$\Delta G^\circ = -2.30 RT \log k \quad \dots \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots \quad (2)$$

(1) तथा (2) से

$$-2.3 RT \log k = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \Delta S^\circ : \text{मानक एन्ट्रोपी परिवर्तन}$$

$$\Rightarrow \log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (3)$$

स्पष्ट रूप से यदि एक ग्राफ $\log k$ तथा $1/T$ में बनाया जाये तो यह एक सीधी रेखा होगी जिसका ढाल $= \frac{-\Delta H^\circ}{2.3R}$

$$\text{तथा Y अन्तः खण्ड} = \frac{\Delta S^\circ}{2.3R}$$

यदि ताप T_1 पर साम्यवस्था स्थिरांक k_1 तथा ताप T_2 पर साम्यवस्था स्थिरांक k_2 हो तो उपरोक्त समीकरण निम्न रूप में लिखी जा सकती है :

$$\Rightarrow \log K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (4)$$

$$\Rightarrow \log K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \dots \quad (5)$$

$$(5) \text{ में से } (4) \text{ को घटाने पर } \log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

निम्न सम्बन्ध से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि साम्यवस्था स्थिरांक का मान तापमान में वृद्धि से ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिये बढ़ता है किन्तु साम्यवस्था स्थिरांक का मान ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिये ताप बढ़ाने से घटता है।

4. If standard heat of dissociation of PCl_5 is 230 cal then slope of the graph of $\log k$ vs $\frac{1}{T}$ is :

यदि PCl_5 के लिये मानक वियोजन ऊष्मा 230 cal हो तो ग्राफ $\log k$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य ढाल होगा :

(A) +50

(B*) -50

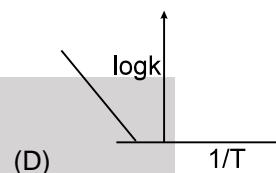
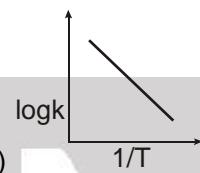
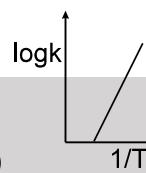
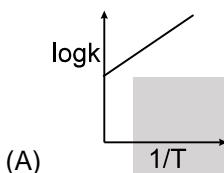
(C) 10

(D) None कोई नहीं

Sol. Slope (ढाल) = $\frac{-\Delta H^\circ}{2.3 R} = -\frac{230}{2.3 \times 2} = -50$

5. For exothermic reaction if $\Delta S_0 < 0$ then the sketch of $\log k$ vs $\frac{1}{T}$ may be :

यदि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिये $\Delta S_0 < 0$ हो तो $\log k$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य ग्राफ होगा :



Sol. Using equation (समीकरण का उपयोग करते हुए), $\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3 R}$

6. If for a particular reversible reaction $K_C = 57$ at 355°C and $K_C = 69$ at 450°C then :

(A) $\Delta H < 0$ (B*) $\Delta H > 0$ (C) $\Delta H = 0$ (D) ΔH whose sign can't be determined
यदि एक निश्चित उल्कमणीय अभिक्रिया के लिये 355°C पर $K_C = 57$ तथा 450°C पर $K_C = 69$
(A) $\Delta H < 0$ (B*) $\Delta H > 0$ (C) $\Delta H = 0$ (D) ΔH जिसका चिन्ह पता नहीं लगा सकते हैं।

Sol. Using equation (समीकरण का उपयोग करते हुए), $\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2.30 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Comprehension # 3

Answer Q.7, Q.8 and Q.9 by appropriately matching the information given in the three columns of the following table.

Equilibrium is a state in which there are no observable changes as time goes by. When a chemical reaction has reached the equilibrium state, the concentrations of reactants and products remain constant over time and there are no visible changes in the system. However, there is much activity at the molecular level because reactant molecules continue to form product molecules while product molecules react to yield reactant molecules. If a change is applied to the system at equilibrium, then equilibrium will be shifted in that direction in which it can minimise the effect of change applied and the equilibrium is established again under new conditions.

Column-1		Column-2		Column-3	
(I)	$2\text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	(i)	Homogeneous	(P)	If $\alpha = \frac{1}{2}$ & $P_{\text{total}} \text{ at equilibrium} = 1 \text{ atm}$, $K_P \leq 1$
(II)	$\text{N}_{2\text{O}}{}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$	(ii)	$K_P > K_C (T = 298\text{K})$	(Q)	On increasing temperature, yield of reaction increases
(III)	$2\text{O}_{3(g)} \rightleftharpoons 3\text{O}_{2(g)}$	(iii)	Degree of dissociation is not affected by pressure	(R)	On increasing pressure, vapour density of equilibrium mixture decreases
(IV)	$2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$	(iv)	$M_{\text{theoretical}} \geq M_{\text{experimental}}$	(S)	Products are paramagnetic in nature

अनुच्छेद # 3

नीचे दी गयी टेबल के तीन कॉलमों में उपलब्ध सूचना का उपयुक्त ढंग से सुमेल कर प्रश्नों Q.7, Q.8 और Q.9 के उत्तर दीजिये।

साम्य एक ऐसी व्यवस्था है जिसमें समय गुजरने के साथ कार्ड प्रेक्षित परिवर्तन नहीं होता है। जब एक रासायनिक अभिक्रिया साम्यावस्था प्राप्त करती है, तो अभिकारक तथा उत्पादों की सान्द्रतायें समय के साथ नियत रहती हैं तथा यहाँ तंत्र में दृश्य परिवर्तन नहीं होता है। यद्यपि, यहाँ आण्विक स्तर पर अधिक क्रियाशीलता होती है क्योंकि अभिकारक अणु निरन्तर उत्पाद अणु बनाते हैं जबकि उत्पाद अणु क्रिया करके अभिकारक अणुओं की लब्धि देते हैं। यदि साम्य में तंत्र पर परिवर्तन प्रयुक्त होता है, तो साम्य उस दिशा में विस्थापित होगा जिसमें परिवर्तन का प्रभाव न्यूनतम प्रयुक्त हो सके तथा साम्य पुनः नयी परिस्थितियों के अन्तर्गत स्थापित होता है?

कॉलम-1		कॉलम-2		कॉलम-3	
(I)	$2\text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	(i)	समांगी	(P)	यदि $\alpha = \frac{1}{2}$ तथा $P_{\text{साम्य}} \text{ पर कुल दाब} = 1 \text{ atm}$, $K_P \leq 1$
(II)	$\text{N}_{2\text{O}}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$	(ii)	$K_P > K_C (T = 298\text{k})$	(Q)	ताप बढ़ाने पर, अभिक्रिया की लम्बि बढ़ती है।
(III)	$2\text{O}_{3(g)} \rightleftharpoons 3\text{O}_{2(g)}$	(iii)	वियोजन की मात्रा दाब द्वारा प्रभावित नहीं होती है।	(R)	दाब बढ़ाने पर, साम्य मिश्रण का वाष्प घनत्व घटता है।
(IV)	$2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$	(iv)	$M_{\text{संदर्भान्तर}} \geq M_{\text{प्रायोगिक}}$	(S)	उत्पाद अनुचम्बकीय प्रकृति के होते हैं।

7.* Incorrect combination is

गलत संयोजन है:

- (A) (I) (i) (p) (B) (II) (ii) (Q) (C*) (III) (iii) (Q) (D*) (IV) (iv) (S)

8._ Correct combination is

सही संयोजन है:

- (A) (IV) (ii) (Q) (B*) (III) (i) (S) (C) (II) (iv) (R) (D) (II) (iii) (S)

9.*_ Correct combination is

सही संयोजन है:

- (A) (I) (iii) (R) (B*) (II) (iv) (S) (C) (III) (iv) (Q) (D*) (IV) (iii) (P)

Exercise-3**PART - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)****भाग - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE (पिछले वर्षों) के प्रश्न**

* Marked Questions may have more than one correct option.

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

1. For a chemical reaction $3\text{X}(g) + \text{Y}(g) \rightleftharpoons \text{X}_3\text{Y}(g)$, the amount of X_3Y at equilibrium is affected by
 (A*) temperature and pressure (B) temperature only
 (C) pressure only (D) temperature, pressure and catalyst [JEE-1999, 2/80]

किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए $3\text{X}(g) + \text{Y}(g) \rightleftharpoons \text{X}_3\text{Y}(g)$, साम्य पर X_3Y की मात्रा प्रभावित होगा।

[JEE-1999, 2/80]

- (A*) ताप और दाब (B) केवल ताप (C) केवल दाब (D) ताप, दाब और उत्प्रेरक

Sol. Equilibrium is affected by pressure and temperature but not by catalyst.

हल. साम्य पर दाब व ताप का प्रभाव पड़ता है लेकिन उत्प्रेरक का नहीं।

2. For the reversible reaction, $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ at 500°C , the value of K_P is 1.44×10^{-5} when partial pressure is measured in atmospheres. The corresponding value of K_C , with concentration in mole litre $^{-1}$, is
 500°C पर किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ के लिए, यदि आंशिक दाब को atm में नापा जाए तो K_P का मान 1.44×10^{-5} है तो K_C का संगत मान क्या होगा यदि सान्दर्भ मोल/लीटर में है। [JEE 2000, 1/35]

$$(A) \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 500)^{-2}} \quad (B) \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(8.314 \times 773)^{-2}} \quad (C) \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^2} \quad (D^*) \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^{-2}}$$

Sol. $K_P = K_C (RT)^{\Delta n_g}$ $\Rightarrow K_C = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta n_g}} = \frac{1.44 \times 10^{-5}}{(0.082 \times 773)^{-2}}$

3. When two reactants, A & B are mixed to give products C & D, the reaction quotient Q, at the initial stages of the reaction. [JEE-2000, 1/35]

- (A) is zero (B) decrease with time
 (C) is independent of time (D*) increases with time

जब दो अभिकर्मक A व B आपस में मिलाये जाते हैं तो उत्पाद C व D बनता है। अभिक्रिया की प्रारंभिक अवस्थाओं में अभिक्रिया गुणांक Q होगा।

[JEE-2000, 1/35]

- (A) शून्य
- (B) समय के साथ घटेगा
- (C) समय पर निर्भर नहीं करेगा
- (D*) समय के साथ बढ़ेगा

Sol. $Q_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} < K_c$

$\therefore Q_c$ with time (समय के साथ)

4. At constant temperature, the equilibrium constant (K_p) for the decomposition reaction $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ is expressed by $K_p = \frac{(4x^2 P)}{(1-x^2)}$, where P = pressure, x = extent of decomposition. Which one of the following statements is true?

- (A) K_p increases with increase of P
 - (B) K_p increases with increase of x
 - (C) K_p increases with decrease of x
 - (D*) K_p remains constant with change in P and x
- निश्चित ताप पर किसी विघटन अभिक्रिया $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक (K_p) को इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है। $K_p = \frac{(4x^2 P)}{(1-x^2)}$, जहाँ P = दाब, x = विघटन की मात्रा, निम्नलिखित में से कौनसा कथन सत्य है।

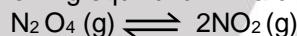
[JEE 2001, 1/35]

- (A) दाब बढ़ने के साथ K_p बढ़ता है।
- (B) x बढ़ने के साथ K_p बढ़ता है।
- (C) x कम होने के साथ K_p बढ़ता है।
- (D*) P और X के परिवर्तन के साथ K_p स्थिर रहता है।

- Sol. (D) With change of pressure, x will change in such a way that K_p remains a constant.
हल. (D) दाब में परिवर्तन के साथ x इस तरह परिवर्तित होता है कि K_p नियत रहें।

5. Consider the following equilibrium in a closed container

[JEE 2002, 3/90]



At a fixed temperature, the volume of the reaction container is halved. For this change, which of the following statements holds true regarding the equilibrium constant (K_p) and degree of dissociation (α)?

- (A) neither K_p nor α changes
- (B) both K_p and α change
- (C) K_p changes, but α does not change
- (D*) K_p does not change but α changes

बंद पात्र में निश्चित साम्य पर विचार करो

[JEE 2002, 3/90]



किसी निश्चित ताप पर अभिक्रिया पात्र का आयतन आधा कर दिया जाता है। इस परिवर्तन के लिए साम्यावस्था स्थिरांक (K_p) व वियोजन की मात्रा (α) को (के समक्ष) देखते हुए कौनसा कथन सही होगा—

- (A) न तो K_p परिवर्तित होगा न ही α
- (B) K_p और α दोनों परिवर्तित होंगे
- (C) K_p परिवर्तित, α अपरिवर्तित
- (D) K_p अपरिवर्तित, α परिवर्तित

Sol. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2$.

moles t=0,	1	0
moles at eq.	1- α	2 α

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \times P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P.$$

Let total pressure at eq. = P.

$$\text{or } K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P.$$

When volume is halved, P is double.

$\therefore \alpha$ will change as K_p is independent of pressure change.

हल. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO$.

मोल t = 0,	1	0
साम्यावस्था पर मोल	1- α	2 α

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{(1+\alpha)} \times P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P.$$

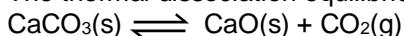
माना साम्यावस्था पर कुल दाब = P.

$$\text{या } K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P.$$

जब आयतन आधा होगा, P दुगना होगा।

$\therefore \alpha$ परिवर्तित होगा क्योंकि K_p दाब परिवर्तन से स्वतंत्र है।

- 7.* The thermal dissociation equilibrium of $\text{CaCO}_3(s)$ is studied under different conditions.



For this equilibrium, the correct statement(s) is (are) :

[JEE(Advanced) 2013, 3/120]

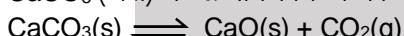
(A*) ΔH is dependent on T

(B*) K is independent of the initial amount of CaCO_3

(C) K is dependent on the pressure of CO_2 at a given T

(D*) ΔH is independent of the catalyst, if any

CaCO_3 (ठोस) के ऊष्मीय विघटन की साम्यावस्था का अध्ययन विभिन्न अवस्थाओं में किया गया।



इस साम्यावस्था के लिये, सही प्रकथन है/हैं :

(A*) ΔH , तापमान पर निर्भर करता है।

(B*) साम्यावस्था स्थिरांक (K), CaCO_3 की प्रारम्भिक मात्रा पर निर्भर नहीं करता है।

(C) K, नियत तापमान पर CO_2 के दाब पर निर्भर करता है।

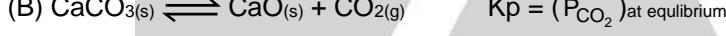
(D*) ΔH , उत्प्रेरक (अगर हो) पर निर्भर नहीं करता है।

[JEE(Advanced) 2013, 3/120]

Sol.

(A) $\Delta H_2 - \Delta H_1 = C_p(rxn) (T_2 - T_1)$

and C_p depends on temperature. Hence enthalpy also depends on temperature.



For a given reaction.

K_{eq} depends only on temperature.

(C) K_{eq} depends only on temperature.

(D) Enthalpy of reaction is independent of the catalyst. Catalyst generally changes activation energy.

Sol.

(A) $\Delta H_2 - \Delta H_1 = C_p(rxn) (T_2 - T_1)$

C_p तापमान पर निर्भर करती है अतः एन्थैल्पी भी तापमान पर निर्भर करेगी।



अभिक्रिया के लिए K_{eq} केवल तापमान पर निर्भर करता है

(C) K_{eq} केवल तापमान पर निर्भर करता है।

(D) अभिक्रिया की एन्थैल्पी उत्प्रेरक के प्रभाव से मुक्त होती है। सामान्यतः उत्प्रेरक सक्रियण ऊर्जा में परिवर्तन करता है।

Paragraph 1

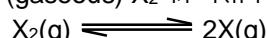
Thermal decomposition of gaseous X_2 to gaseous X at 298 K takes place according to the following equation :



The standard reaction Gibbs energy, $\Delta_r G^\circ$, of this reaction is positive. At the start of the reaction, there is one mole of X_2 and no X. As the reaction proceeds, the number of moles of X formed is given by β . Thus. $\beta_{\text{equilibrium}}$ is the number of moles of X formed at equilibrium. The reaction is carried out at a constant total pressure of 2 bar. Consider the gases to behave ideally. (Given : $R = 0.083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

अनुच्छेद 1

298 K पर गैसीय (gaseous) X_2 का गैसीय X में ऊष्मा-अपघटन (thermal decomposition) निम्नलिखित समीकरण



के अनुसार होता है। इस अभिक्रिया की मानक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा (standard reaction Gibbs energy), $\Delta_r G^\circ$, धनात्मक है। अभिक्रिया के प्रारम्भ में X_2 का 1 मोल है तथा X नहीं है। जैसे-जैसे यह अभिक्रिया बढ़ती है, निर्मित X के मोलों की संख्या



β द्वारा दी जाती है। इस प्रकार, साम्यवस्था पर निर्मित X के मोलों की संख्या $\beta_{\text{equilibrium}}$ है। अभिक्रिया 2 bar के स्थिर कुल दाब पर की जाती है। मान लें कि गैसें आदर्श व्यवहार करती हैं। (दिया गया है : $R = 0.083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

8. The equilibrium constant K_p for this reaction at 298 K, in terms of $\beta_{\text{equilibrium}}$, is

[JEE(Advanced) 2016, 3/124]

298 K पर इस अभिक्रिया का $\beta_{\text{equilibrium}}$ के पद में साम्यवस्था स्थिरांक (equilibrium constant) K_p क्या होगा?

- (A) $\frac{8\beta_{\text{equilibrium}}^2}{2 - \beta_{\text{equilibrium}}}$ (B*) $\frac{8\beta_{\text{equilibrium}}^2}{4 - \beta_{\text{equilibrium}}^2}$ (C) $\frac{4\beta_{\text{equilibrium}}^2}{2 - \beta_{\text{equilibrium}}}$ (D) $\frac{4\beta_{\text{equilibrium}}^2}{4 - \beta_{\text{equilibrium}}^2}$

Sol. Paragraph-1

	$X_2(g)$	\rightleftharpoons	$2X(g)$
Initial mole	1		0
$t = t_{\text{eq.}}$	$(1-\alpha)$		2α

Given $2\alpha = \beta_{\text{equilibrium}}$

$$\text{So } \alpha = \frac{\beta_{\text{equilibrium}}}{2}$$

$$\text{Total mole at equilibrium} = (1 + \alpha) = \left(1 + \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}\right)$$

$$P_{X_2} = \left[\frac{1 - \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}}{1 + \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}} P_{\text{total}} \right] = \left[\frac{2 - \beta_{\text{eq.}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} P_{\text{total}} \right] = \left[\frac{2 - \beta_{\text{eq.}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} P_{\text{total}} \right]$$

$$P_{X(g)} = \left[\frac{\beta_{\text{eq.}}}{1 + \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}} P_{\text{total}} \right] = \left[\frac{2\beta_{\text{eq.}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} \right] P_{\text{Total}}$$

$$\text{So } K_p = \frac{(Px)^2}{(Px_2)} = \frac{\left[\frac{2\beta_{\text{eq.}} \times P_{\text{total}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} \right]^2}{\left[\frac{2 - \beta_{\text{eq.}} \times P_{\text{total}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} \right]}$$

$$K_p = \frac{4\beta_{\text{eq.}}^2}{4 - \beta_{\text{eq.}}^2} \times P_{\text{Total}} = \left(\frac{8\beta_{\text{eq.}}^2}{4 - \beta_{\text{eq.}}^2} \right)$$

So Ans. is = B

हल

अनुच्छेद-1

	$X_2(g)$	\rightleftharpoons	$2X(g)$
प्रारम्भिक मोल	1		0
$t = t_{\text{eq.}}$	$(1-\alpha)$		2α

दिया है : $2\alpha = \beta_{\text{साम्य}}$

$$\text{अतः } \alpha = \frac{\beta_{\text{साम्य}}}{2}$$

$$\text{साम्य पर कुल मोल} = (1 + \alpha) = \left(1 + \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}\right)$$

$$P_{X_2} = \left[\frac{1 - \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}}{1 + \frac{\beta_{\text{eq.}}}{2}} P_{\text{total}} \right] = \left[\frac{2 - \beta_{\text{eq.}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} P_{\text{total}} \right] = \left[\frac{2 - \beta_{\text{eq.}}}{2 + \beta_{\text{eq.}}} P_{\text{total}} \right]$$

$$P_{X(g)} = \left[\frac{\beta_{eq}}{1 + \frac{\beta_{eq}}{2}} P_{total} \right] = \left[\frac{2\beta_{eq}}{2 + \beta_{eq}} \right] P_{Total}$$

$$\text{अतः } K_P = \frac{(P_X)^2}{(P_{X_2})} = \left[\frac{\frac{2\beta_{eq}}{2 + \beta_{eq}} \times P_{कुल}}{\frac{2 - \beta_{eq}}{(2 + \beta_{eq})} \times P_{कुल}} \right]^2$$

$$K_P = \frac{4\beta_{eq}^2}{4 - \beta_{eq}^2} \times P_{Total} = \left(\frac{8\beta_{eq}^2}{4 - \beta_{eq}^2} \right) \quad \text{अतः Ans. is = B}$$

9. The INCORRECT statement among the following, for this reaction, is [JEE(Advanced) 2016, 3/124]

(A) Decrease in the total pressure will result in formation of more moles of gaseous X

(B) At the start of the reaction, dissociation of gaseous X_2 takes place spontaneously

(C*) $\beta_{equilibrium} = 0.7$

(D) $K_C < 1$

इस अभिक्रिया के लिये निम्न में से असत्य कथन है

[JEE(Advanced) 2016, 3/124]

(A) कुल दाब के घटने के परिणाम स्वरूप गैसीय X के अधिक मोल बनेंगे

(B) अभिक्रिया के प्रारम्भ में गैसीय X_2 का वियोजन स्वतः प्रवर्तित (spontaneously) होता है

(C*) $\beta_{equilibrium} = 0.7$

(D) $K_C < 1$

Sol. (A) Correct statement.

As on decrease in pressure reaction move in direction where no. of gaseous molecules increase.

(B) Correct statement

At the start of reaction $Q_P < K_P$ so dissociation of X_2 take place spontaneously.

$$(C) \text{ Incorrect statement as } K_P = \frac{8\beta_{eq}^2}{4 - \beta_{eq}^2} = \frac{8 \times (0.7)^2}{4 - (0.7)^2} > 1, \text{ but}$$

(D) Correct statement.

$$\text{As } \Delta G^0 > 0 \quad \& \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

$\Delta G^0 > 1$, So K_P should be less than 1.

$$\text{So } K < 1$$

$$K_P - K_C(RT)^{\Delta n_g} \quad (RT > 1)$$

$$K_C = \frac{K_P}{RT}$$

$$K_C < K_P \quad \text{So } K_C < 1$$

Sol. (A) सही कथन : जैसे-जैसे दाब कम होता जाता है अभिक्रिया गैसीय अणुओं की संख्या में वृद्धि की तरफ बढ़ती है

(B) सही कथन : अभिक्रिया की शुरुआत में $Q_P < K_P$ अतः X_2 का वियोजन स्वतः प्रवर्तित होता है।

$$(C) \text{ गलत कथन क्योंकि } K_P = \frac{8\beta_{eq}^2}{4 - \beta_{eq}^2} = \frac{8 \times (0.7)^2}{4 - (0.7)^2} > 1,$$

(D) सही कथन :

$$\text{इस तरह } \Delta G^0 > 0 \quad \& \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

$\Delta G^0 > 1$, अतः K_P का मान 1 से कम होना चाहिए।

$$\text{अतः } K < 1$$





$$K_p - K_c(RT)^{\Delta n} \quad (RT > 1)$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

$$K_c < K_p \quad \text{So } K_c < 1$$

PART - II : JEE (MAIN) / AIEEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

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

1. Change in volume of the system does not alter the number of moles in which of the following equilibria : निम्न में किस सम्य के लिए आयतन परिवर्तन से मोलों की संख्या प्रभावित नहीं होती है। [AIEEE 2002, 3/225]



Sol. In this reaction the ratio of number of moles of reactants to products in same i.e., 2 : 2, hence change in volume will not alter the number of moles.

हल. इस अभिक्रिया में, अभिकर्मकों एवम् उत्पादों की मोल संख्या का अनुपात समान होता है, अर्थात् 2 : 2 है। अतः आयतन परिवर्तन से मोलों की संख्या प्रभावित नहीं होती है।

3. For the reaction $CO(g) + (1/2)O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$, K_c/K_p is : [AIEEE 2002, 3/225]

गैसीय प्रावस्था में निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $CO(g) + (1/2)O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$, K_c/K_p है :

$$(1) RT \quad (2) (RT)^{-1} \quad (3) (RT)^{-1/2} \quad (4^*) (RT)^{1/2}$$

Sol. $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$; $\Delta n = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$. $\therefore \frac{K_c}{K_p} = (RT)^{1/2}$.

4. Consider the reaction equilibrium



On the basis of Le Chatelier's principle, the condition favourable for the forward reaction is :

[AIEEE 2003, 3/225]

- (1) lowering of temperature as well as pressure
 (2) increasing temperature as well as pressure
 (3*) lowering the temperature and increasing the pressure
 (4) any value of temperature and pressure.

निम्न अभिक्रिया साम्य पर विचार करो



ली—शातेलिए सिद्धान्त के आधार पर अग्र अभिक्रिया के लिए अनुकूल दशा होगी :

[AIEEE 2003, 3/225]

- (1) ताप तथा दाब कम करके \quad (2) ताप तथा दाब बढ़ाकर
 (3*) ताप कम करके और दाब बढ़ाकर \quad (4) ताप तथा दाब के किसी भी मान पर

Sol. The conversion of SO_2 to SO_3 is an exothermic reaction, hence there is no need to increase the temperature. There is also a decrease in volume or moles in product side. Thus the reaction is favoured by low temperature and high pressure. (Le-Chatelier's principle).

हल. SO_2 का SO_3 में रूपान्तरण एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है, अतः इसके लिए ताप बढ़ाने की कोई आवश्यकता नहीं है। चूँकि उपरोक्त अभिक्रिया में उत्पाद की ओर (दौँयी ओर) आयतन या मोलों की संख्या में कमी हो रही है। अतः ली—शातालिए नियम के अनुसार निम्न ताप एवम् उच्च दाब इस अभिक्रिया के लिए अनुकूल दशा होगी।

5. For the reaction equilibrium, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ the concentrations of N_2O_4 and NO_2 at equilibrium are 4.8×10^{-2} and 1.2×10^{-2} mol L⁻¹ respectively. The value of K_c for the reaction is [AIEEE 2003, 3/225]

अभिक्रिया साम्य के लिए, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ साम्यवस्था पर N_2O_4 और NO_2 की सान्दर्भातांत्रिक मात्राएँ 4.8×10^{-2} और 1.2×10^{-2} mol L⁻¹ हैं। अभिक्रिया के लिए K_c का मान होगा :

[AIEEE 2003, 3/225]

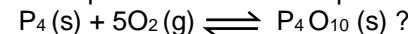
- (1) 3.3×10^2 mol L⁻¹ \quad (2) 3×10^{-1} mol L⁻¹ \quad (3*) 3×10^{-3} mol L⁻¹ \quad (4) 3×10^3 mol L⁻¹

Sol. $C_{[N_2O_4]} = 4.8 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, $C_{[NO_2]} = 1.2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹

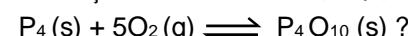
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{1.2 \times 10^{-2} \times 1.2 \times 10^{-3}}{4.8 \times 10^{-2}} = 0.3 \times 10^{-2} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$



6. What is the equilibrium constant expression for the reaction :



अभिक्रिया के लिए साम्य को किस प्रकार प्रदर्शित करेंगे :



$$(1) K_c = [P_4O_{10}]/[P_4][O_2]^5$$

$$(3) K_c = [O_2]^5$$

$$(2^*) K_c = 1/[O_2]^5$$

$$(4) K_c = [P_4O_{10}]/5[P_4][O_2]$$

Sol. $P_4(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(g)$

$$K_c = \frac{[P_4O_{10}(s)]}{[P_4(s)][O_2(g)]^5}$$

[AIEEE 2004, 3/225]

[AIEEE 2004, 3/225]

7. For the reaction, $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ then K_p/K_c is equal to :

$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ अभिक्रिया के लिए, K_p/K_c का मान समान होगा :

$$(1^*) 1/RT$$

$$(2) 1.0$$

$$(3) \sqrt{RT}$$

$$(4) RT$$

Sol. $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1; K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \therefore$$

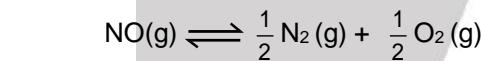
$$\frac{K_p}{K_c} = (RT)^{-1} = \frac{1}{RT}$$

8. The equilibrium constant for the reaction, $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ at temperature T is 4×10^{-4} . The value of K_c for the reaction, $NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ at the same temperature is:

[AIEEE 2004, 3/225 & JEE(Main) 2012, 4/120]

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, इस अभिक्रिया के लिए ताप T पर साम्य नियतांक 4×10^{-4} है निम्न अभिक्रिया के लिए समान ताप पर K_c का मान होगा :

[AIEEE 2004, 3/225 & JEE(Main) 2012, 4/120]



$$(1) 2.5 \times 10^2$$

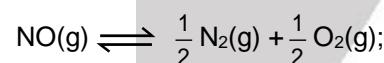
$$(2) 0.02$$

$$(3) 4 \times 10^{-4}$$

$$(4^*) 50$$

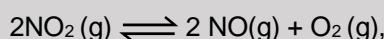
Sol. $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g);$

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 4 \times 10^{-4}$$



$$K_c = \frac{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}}{[NO]} = \frac{1}{\sqrt{K_c}} = \frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-4}}} = \frac{1}{2 \times 10^{-2}} = \frac{100}{2} = 50$$

9. For the reaction,



($K_c = 1.8 \times 10^{-6}$ at $184^\circ C$)

(R = 0.0831 kJ/(mol.K))

When K_p and K_c are compared at $184^\circ C$ it is found that :

[AIEEE 2005, 3/225]

(1) Whether K_p is greater than, less than or equal to K_c depends upon the total gas pressure

$$(2) K_p = K_c$$

$$(3) K_p is less than K_c$$

$$(4^*) K_p is greater than K_c$$

अभिक्रिया के लिए, $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g) + O_2(g)$,

($184^\circ C$ पर $K_c = 1.8 \times 10^{-6}$)

(R = 0.0831 kJ/(mol.K))

$184^\circ C$ पर जब K_p तथा K_c की तुलना की गई तो यह पाया गया कि :

[AIEEE 2005, 3/225]

(1) K_p का मान K_c से अधिक, कम तथा समान हो सकता है तथा यह गैस के कुल दाब पर निर्भर करता है।

$$(2) K_p = K_c$$

$$(3) K_p का मान K_c से कम है।$$

$$(4^*) K_p का मान K_c से अधिक है।$$

Sol. $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$$\Delta n = 3 - 2 = 1.$$

$$K_p = K_c (0.0821 \times 457)^1 \cdot K_p > K_c.$$

300 K पर अभिक्रिया $2A \rightleftharpoons B + C$ की मानक गिब्ज ऊर्जा 2494.2 J है। दिए गए समय में अभिक्रिया मिश्रण का संघटन $[A] = \frac{1}{2}$, $[B] = 2$ और $[C] = \frac{1}{2}$ है। अभिक्रिया अग्रसित होती है : [R = 8.314 J/K/mol, e = 2.718]

[JEE(Main) 2015, 4/120]

- (1) अग्र दिशा में क्योंकि $Q > K_c$ (2*) विपरीत दिशा में क्योंकि $Q > K_c$
 (3) अग्र दिशा में क्योंकि $Q < K_c$ (4) विपरीत दिशा में क्योंकि $Q < K_c$

Sol. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
 $= 2494.2 + 8.314 \times 300 \ln 4$
 $= \text{positive धनात्मक}$

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Since, ΔG is positive so, $Q > K$, so reaction shifts in reverse direction.

चकिं ΔG धनात्मक है, इसलिए $Q > K$. अतः अभिक्रिया विपरित दिशा में विस्थापित होगी।

20. The equilibrium constant at 298 K for a reaction $A + B \rightleftharpoons C + D$ is 100. If the initial concentration of all the four species were 1 M each, then equilibrium concentration of D (in mol L⁻¹) will be :

[JEE(Main) 2016, 4/120]

तापमान 298 K पर, एक अभिक्रिया $A + B \rightleftharpoons C + D$ के लिए साम्य स्थिरांक 100 है। यदि प्रारम्भिक सान्द्रता सभी चारों स्पीशीज में से प्रत्येक की 1 M होती, तो D की साम्य सान्द्रता (mol L^{-1} में) होगी : [JEE(Main) 2016, 4/120]

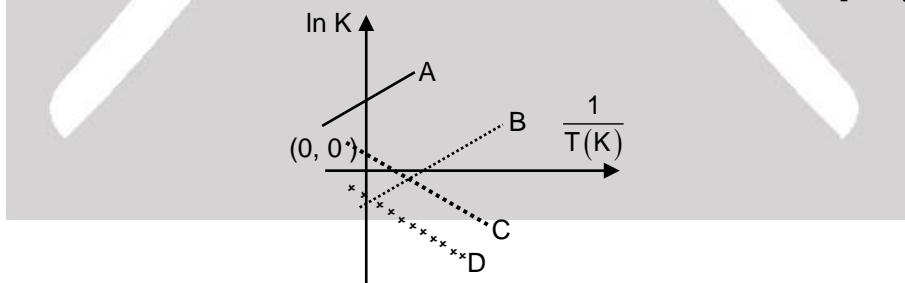
Sol.

(1) 0.818	A	+	B	\rightleftharpoons	(2*) 1.818	C	+	D	(3) 1.182	(4) 0.182
t = 0	1		1			1		1		
t _{eq}	1-x		1-x			1+x		1+x		
	$\Rightarrow \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 100$					$\Rightarrow \frac{1+x}{1-x} = 10$				
	$\Rightarrow 1+x = 10 - 10x$					$\Rightarrow 11x = 9$				
	$\Rightarrow x = \frac{9}{11}$					$\Rightarrow [D] = 1 + \frac{9}{11}$				$\Rightarrow [D] = 1.818$

21. Which of the following lines correctly show the temperature dependence of equilibrium constant, K, for an exothermic reaction ? [JEE(Main) 2018, 4/120]

[JEE(Main) 2018, 4/120]

एक ऊर्ध्वाक्षेपी अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौन सी रेखा साम्यस्थिरांक, K, की ताप पर निर्भरता को सही रूप से प्रदर्शित करता है ? [JEE(Main) 2018, 4/120]

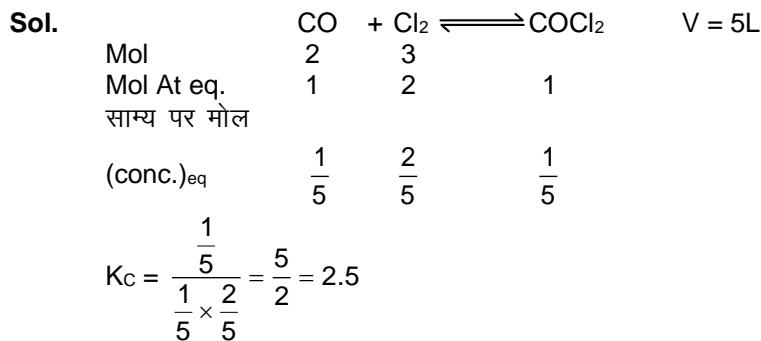


- (1) C and D (2) A and D (3*) A and B (4) B and C
 (1) C तथा D (2) A तथा D (3*) A तथा B (4) B तथा C

Sol. (A & B)

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T}$$

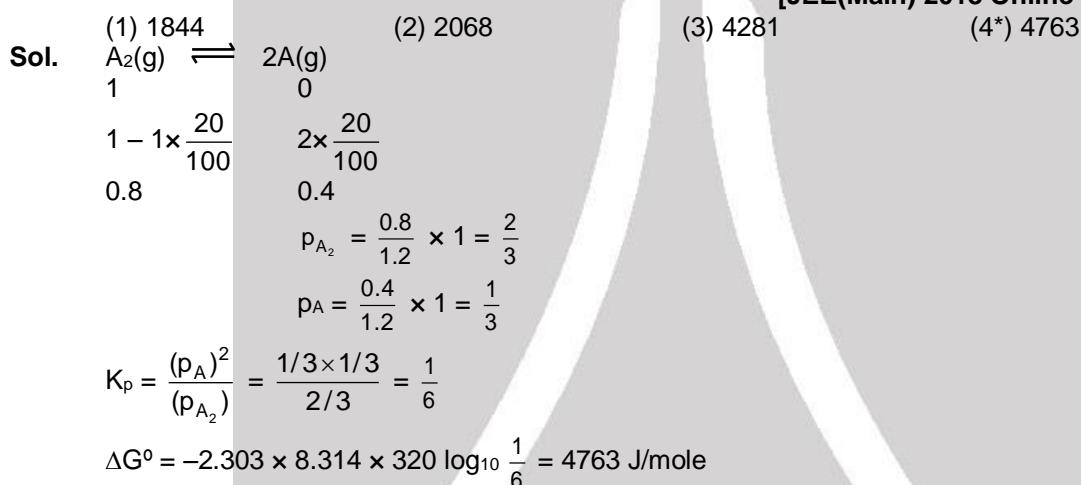
$$\text{Slope (ढाल)} = - \frac{\Delta H}{R}; \Delta H = -\text{ve}$$



- 10.** At 320 K, a gas A₂ is 20 % dissociated to A(g). The standard free energy change at 320 K and 1 atm in J mol⁻¹ is approximately : (R = 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹ ; ln 2 = 0.693 ; ln 3 = 1.098)

320 K पर, एक गैस A₂ का 20 %, वियोजित होकर A(g) बनता है। 320 K तथा 1 atm पर J mol⁻¹ में मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन लगभग होगी – (R = 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹ ; ln 2 = 0.693 ; ln 3 = 1.098)

[JEE(Main) 2018 Online (16-04-18), 4/120]



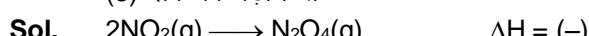
- 11.** The gas phase reaction 2NO₂(g) → N₂O₄(g) is an exothermic reaction. The decomposition of N₂O₄, in equilibrium mixture of NO₂(g) and N₂O₄(g), can be increased by :

[JEE(Main) 2018 Online (16-04-18), 4/120]

- (1*) addition of an inert gas at constant pressure.
- (2) lowering the temperature
- (3) increasing the pressure
- (4) addition of an inert gas at constant volume.

गैस प्रावस्थ अभिक्रिया 2NO₂(g) → N₂O₄(g) एक ऊष्मा-क्षेपी अभिक्रिया है। NO₂(g) तथा N₂O₄(g) के साम्य मिश्रण में N₂O₄ का विघटन निम्न से बढ़ सकता है –

- | | |
|---|---|
| (1*) नियत दाब पर एक अक्रिय गैस डालने से | (2) ताप को कम करने से |
| (3) दाब को बढ़ाने से | (4) नियत आयतन पर एक अक्रिय गैस डालने से |



By addition of an inert gas at constant pressure, volume increases, so reaction moving in backward direction and decomposition of N₂O₄ increases.

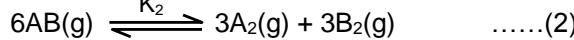
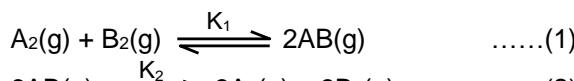


नियत दाब पर अक्रिय गैस मिलाने पर आयतन बढ़ता है, अतः अभिक्रिया पश्च दिशा में विस्थापित होती है तथा N₂O₄ का वियोजन बढ़ता है।



12. Consider the following reversible chemical reactions :

निम्न उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं पर विचार करें:



The relation between K_1 and K_2 is :

K_1 एवं K_2 के बीच संबंध है:

$$(1) K_1 K_2 = \frac{1}{3}$$

$$(2^*) K_2 = K_1^{-3}$$

$$(3) K_1 K_2 = 3$$

$$(4) K_2 = K_1^3$$

Sol. $(2) = 3 \times (-1)$

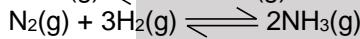
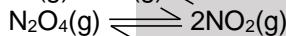
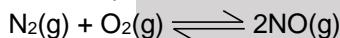
$$\therefore K_2 = \left(\frac{1}{K_1}\right)^3 \Rightarrow K_2 = K_1^{-3}$$

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

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

13. The values of K_p/K_c for the following reactions at 300 K are, respectively : (At 300 K, $RT = 24.62 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}$)

300 K पर, निम्न अभिक्रियाओं के लिए K_p/K_c के मान क्रमशः होंगे (300 K पर $RT = 24.62 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}$)



[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

$$(1) 1, 4.1 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3} \text{ atm}^{-1} \text{ mol}, 606 \text{ dm}^6 \text{ atm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$(2^*) 1,24.62 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}, 1.65 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-6} \text{ atm}^{-2} \text{ mol}^2$$

$$(3) 24.62 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} 606.0 \text{ dm}^6 \text{ atm}^2 \text{ mol}^{-2}, 1.65 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-6} \text{ atm}^{-2} \text{ mol}^2$$

$$(4) 1,24.62 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}, 606.0 \text{ dm}^6 \text{ atm}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Sol. $k_p/k_c = (RT)^{\Delta n_g}$

$$(1) \Delta n_g = 0 ; \frac{k_p}{k_c} = 1$$

$$(2) \Delta n_g = 2 - 1 = 1 ; \frac{k_p}{k_c} = (RT)^1 = (24.62)^1$$

$$(3) \Delta n_g = 2 - 4 = -2 ; \frac{k_p}{k_c} = (RT)^{-2} = (24.62)^{-2} = 1.65 \times 10^{-3}$$

14. 5.1 g NH₄SH is introduced in 3.0 L evacuated flask at 327°C. 30% of the solid NH₄SH decomposed to NH₃ and H₂S as gases. The K_p of the reaction at 327°C is ($R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, molar mass of S = 32 g mol⁻¹, molar mass of N = 14 g mol⁻¹)

[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

5.1 ग्राम NH₄SH को 327°C पर 3.0 L के एक रिक्त किये गये फ्लास्क में डाला जाता है। 30% ठोस NH₄SH, NH₃ तथा H₂S गैसों में अपघटित हो जाता है। 327°C पर इस अभिक्रिया का K_p है: ($R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, मोलर द्रव्यमान S = 32 ग्राम mol⁻¹, मोलर द्रव्यमान N = 14 g mol⁻¹)

[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

$$(1) 4.9 \times 10^{-3} \text{ atm}^2 \quad (2) 0.242 \times 10^{-4} \text{ atm}^2 \quad (3) 1 \times 10^{-4} \text{ atm}^2 \quad (4^*) 0.242 \text{ atm}^2$$

Sol. NH₄HS \longrightarrow H₂S + NH₃

$$0.1(1-0.3) \quad 0.03 \quad 0.03$$

$$K_c = \frac{0.03}{3} \times \frac{0.03}{3} = 10^{-4}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$= 10^{-4} \times (0.0821 \times 600)^2 = 0.242$$

15. Consider the reaction, N₂(g) + 3H₂(g) \rightleftharpoons 2NH₃(g). The equilibrium constant of the above reaction is K_p . If pure ammonia is left to dissociate, the partial pressure of ammonia at equilibrium is given by (Assume that $p_{NH_3} \ll p_{total}$ at equilibrium)

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



निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

उपर्युक्त अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक K_p है। यदि विशुद्ध अमोनिया को वियोजित होने दिया जाता है, तो साम्यावस्था पर अमोनिया का आंशिक दाब है : (मान लीजिए साम्यावस्था पर $p_{NH_3} << p_{total}$)

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

$$(1^*) \frac{3^{3/2} K_p^{1/2} P^2}{16}$$

$$(2) \frac{3^{3/2} K_p^{1/2} P^2}{4}$$

$$(3) \frac{K_p^{1/2} P^2}{4}$$

$$(4) \frac{K_p^{1/2} P^2}{16}$$

Sol. $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 \quad K_p = \frac{1}{k_p}$

$$P_{\text{Total}} = P = P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3}$$

$$P_{N_2} = \frac{P}{4}$$

$$P_{H_2} = \frac{3P}{4}$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{\left(\frac{P}{4}\right)\left(\frac{3P}{4}\right)^3}{\left(P_{NH_3}\right)^2}$$

$$P_{NH_3} = \frac{3^2 P^2}{16} (k_p)^{1/2}$$

16. In a chemical reaction, $A + 2B \rightleftharpoons 2C+D$, the initial concentration of B was 1.5 times of the concentration of A, but the equilibrium concentrations of A and B were found to be equal. The equilibrium constant (K) for the aforesaid chemical reaction is : [JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

एक रासायनिक अभिक्रिया, $A + 2B \rightleftharpoons 2C+D$ में, B की प्रारम्भिक सान्द्रता A की 1.5 गुना थी लेकिन A तथा B की साम्य सान्द्रतायें बराबर पाई गई। उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक (K) होगा :

[JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

$$(1) 16$$

$$(2) 1$$

$$(3) 1/4$$

$$(4^*) 4$$

Sol.

initially conc.	a	1.5a
at eq.	a-x	1.5a-2x
at equilibrium	a-x = 1.5a - 2x	

$$0.5 a = x$$

$$a = 2x$$

$$k_c = \frac{(2x)^2(x)}{(a-x)(1.5a-2x)^2} = \frac{4x^2 \cdot x}{(x)(x)^2} = 4$$

Sol.

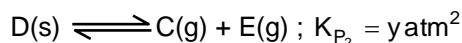
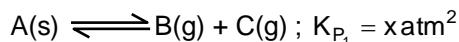
प्रारम्भिक सांद्रता	a	1.5a
साम्य पर	a-x	1.5a-2x
साम्य पर	a-x = 1.5a - 2x	

$$0.5 a = x$$

$$a = 2x$$

$$k_c = \frac{(2x)^2(x)}{(a-x)(1.5a-2x)^2} = \frac{4x^2 \cdot x}{(x)(x)^2} = 4$$

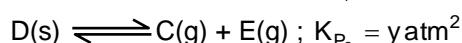
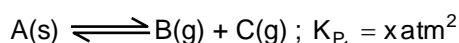
17. Two solids dissociate as follows



The total pressure when both the solids dissociate simultaneously is :

[JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

दो ठोस निम्न प्रकार वियोजित होते हैं



जब दोनों ठोस एक ही साथ वियोजित होते हैं तो कुल दाब होगा : [JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

- (1) $\sqrt{x+y}$ atm (2) $(x+y)$ atm (3) $x^2 + y^2$ atm (4*) $2(\sqrt{x+y})$ atm

Sol. $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g) \quad k_{P_1} = x \text{ atm}^2$

$$P_1 \quad P_1 + P_2$$

$D(s) \rightleftharpoons C(g) + E(g) \quad k_{P_2} = y \text{ atm}^2$

$$P_1 + P_2 \quad P_2$$

$$k_{P_1} = P_1(P_1 + P_2)$$

$$k_{P_2} = P_2(P_1 + P_2)$$

$$k_{P_1} + k_{P_2} = (P_1 + P_2)^2$$

$$x + y = (P_1 + P_2)^2$$

$$P_1 + P_2 = \sqrt{x+y}$$

$$2(P_1 + P_2) = 2\sqrt{x+y}$$

$$P_{\text{Total}} = P_B + P_C + P_E$$

$$= 2(P_1 + P_2) = 2\sqrt{x+y}$$