



THERMOCHEMISTRY

ऊष्मासायन (Thermochemistry)

Exercise-1

PART - I : SUBJECTIVE QUESTIONS

भाग - I : विषयात्मक प्रश्न (SUBJECTIVE QUESTIONS)

Section (A) : Calculation ΔU , ΔH & W for chemical reaction

खण्ड (A) : रासायनिक अभिक्रिया के लिए ΔU , ΔH & W की गणना

A-1. For the reaction : $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$

if $\Delta U^\circ = -1373 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 298 K. Calculate ΔH°

अभिक्रिया $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$; के लिए यदि 298 K पर $\Delta U^\circ = -1373 \text{ kJ mol}^{-1}$ हो, तो ΔH° की गणना करो।

Ans. $-1368 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sol. $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g RT$

$$= -1373 + 2 \times \frac{8.314 \times 298}{1000}$$

$$= -1368 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A-2. 2 mole of zinc is dissolved in HCl at 25°C. Calculate the work done in open vessel. 25°C पर 2 मोल Zn को HCl में घोला जाता है। खुले निकाय में किया गया कार्य ज्ञात करो है।

Ans. -4.955 kJ

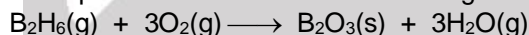
Sol. $2Zn(s) + 4HCl(aq) \longrightarrow 2ZnCl_2(aq) + 2H_2(g)$

$$w = -P \cdot \Delta V = -n_{H_2} RT = -\frac{2 \times 8.314 \times 298}{1000} = -4.955 \text{ kJ}$$

Section (B) : Basics & Kirchoff's law

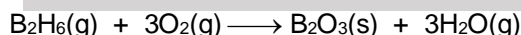
खण्ड (B) : मूल तथा किरचॉफ नियम

B-1. Diborane is a potential rocket fuel which undergoes combustion according to the reaction

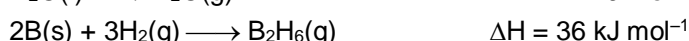
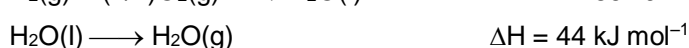
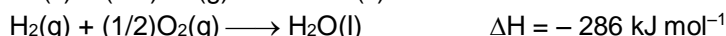
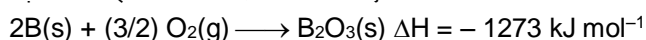


From the following data, calculate the enthalpy change for the combustion of diborane

डाईबोरेन एक उत्तम रॉकेट ईंधन है जो कि निम्न अभिक्रिया के अनुसार दहन अभिक्रिया दर्शाता है

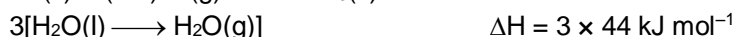
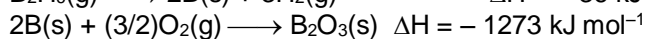


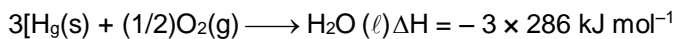
निम्न आंकड़ों से डाईबोरेन के दहन के लिये एन्थैल्पी परिवर्तन की गणना कीजिए।



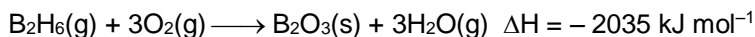
Ans. $-2035 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sol. Given reaction can be obtained as follows : (दी गई अभिक्रिया इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है।)





Add (योग)



B-2. Predict the standard reaction enthalpy of $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ at 100°C . ΔH° at 25°C is $-57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $C_p(\text{NO}_2) = 37.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $C_p(\text{N}_2\text{O}_4) = 77.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

100°C ताप पर $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ की मानक अभिक्रिया एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए। 25°C पर $\Delta H^\circ = -57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $C_p(\text{NO}_2) = 37.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $C_p(\text{N}_2\text{O}_4) = 77.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ans. $-56.98 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sol. When the heat capacities of all substances participating in a chemical reaction are assumed to be constant over the range of temperatures involved kirchoff's law integrates to

जब ताप की नियत परास के लिये अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी पदार्थों की ऊष्माधारिताएं नियत मानी जाती है तब किरचॉफ नियम के अनुसार,

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \sum_{\text{Products}} \nu C_{p,m}^\circ - \sum_{\text{Reactants}} \nu C_{p,m}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2 C_p(\text{NO}_2, \text{g}) \\ &= (77.28) - (2) \times (37.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= +2.88 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(373 \text{ K}) &= \Delta H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta C_p \Delta T \\ &= (-57.20 \text{ kJ mol}^{-1}) + \frac{2.88 \text{ JK}^{-1} \times 75 \text{ K}}{1000} \\ &= \{(-57.20) + (0.22)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -56.98 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Section (C) : Enthalpy of formation & combustion

खण्ड (C) : संभवन तथा दहन की एन्थैल्पी

C-1. The heat of combustion of ethyl alcohol is -300 kcal . If the heats of formation of $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ are -94.3 and -68.5 kcal respectively, calculate the heat of formation of ethyl alcohol.

ऐथिल एल्कोहल के दहन की ऊष्मा 300 kcal है। यदि $\text{CO}_2(\text{g})$ तथा $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ के लिए संभवन की ऊष्मा क्रमशः -94.3 और -68.5 kcal है। ऐथिल एल्कोहल के संभवन की ऊष्मा की गणना करो।

Ans. (-94.1 kcal)

Sol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -300 \text{ kcal}$

$$\Delta H_{\text{comb}} = 2\Delta H_{f, \text{CO}_2}^\circ + 3\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{f, \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f, \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}^\circ = 2(-94.3) + 3(-68.5) + 300 = -94.1 \text{ Kcal}$$

C-2. If $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -68 \text{ kcal}$

$\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{water} \longrightarrow \text{KOH}(\text{aq}) + 1/2 \text{H}_2$, $\Delta H = -48 \text{ kcal}$

$\text{KOH} + \text{water} \longrightarrow \text{KOH}(\text{aq})$, $\Delta H = -14 \text{ kcal}$

Find the heat of formation of KOH.

यदि $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -68 \text{ kcal}$

$\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{जल} \longrightarrow \text{KOH}(\text{aq}) + 1/2 \text{H}_2$, $\Delta H = -48 \text{ kcal}$

$\text{KOH} + \text{जल} \longrightarrow \text{KOH}(\text{aq})$, $\Delta H = -14 \text{ kcal}$

KOH के संभवन की ऊष्मा की गणना करो।

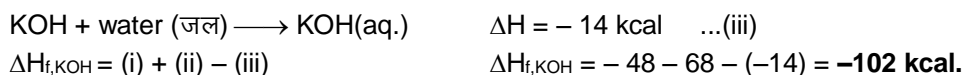
Ans. -102 kcal

Sol. $\text{K}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{KOH} \quad \Delta H = ?$

$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -68 \text{ kcal} \quad \dots(\text{i})$

$\text{K} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KOH}(\text{aq.}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -48 \text{ kcal} \quad \dots(\text{ii})$

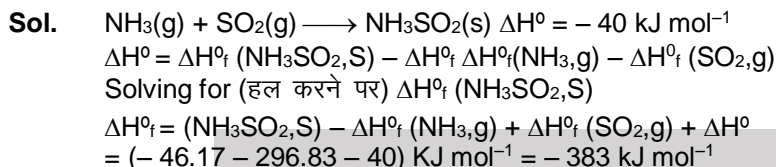




- C-3.** The standard enthalpy of decomposition of the yellow complex H_3NSO_2 into NH_3 and SO_2 is $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculate the standard enthalpy of formation of H_3NSO_2 . $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46.17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -296.83$

पीले संकुल H_3NSO_2 के NH_3 तथा SO_2 में विघटन के लिए मानक एन्थैल्पी परिवर्तन $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$ है तथा H_3NSO_2 के निर्माण (संभवन) की मानक एन्थैल्पी की गणना कीजिये $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46.17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -296.83$

Ans. -383 kJ mol^{-1}



- C-4.** When 12.0 g of carbon (graphite) reacted with oxygen to form CO and CO_2 at 25°C and constant pressure, 252 kJ of heat was released and no carbon remained. If $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculate the mass of oxygen consumed.

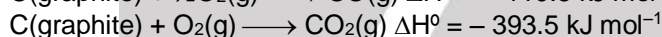
जब 25° तथा नियत दाब पर, कार्बन (ग्रेफाइट) के 12.0 g, ऑक्सीजन से अभिक्रिया कर CO तथा CO_2 बनाते हैं तब 252 kJ ऊष्मा मुक्त होती है तथा कार्बन शेष नहीं रहता है यदि $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, है तब प्रयुक्त हुयी अथवा खर्च हुयी ऑक्सीजन की मात्रा की गणना कीजिए।

Ans. 24 g

Sol. We have

$$\text{Amount of carbon} = \frac{12.0 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

The equations to be considered are



Let the amount x of carbon be converted into CO and the remaining (i.e. $1.0 \text{ mol} - x$) into CO_2 . We will have $[x(-110.5) + (1.0 \text{ mol} - x)(-393.5)] \text{ kJ mol}^{-1} = -313.8 \text{ kJ}$

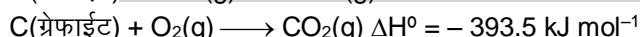
$$\text{Which gives } x = \frac{252 + 393.5}{393.5 - 110.5} \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\text{Amount of oxygen needed} = \left[\frac{0.5}{2} + (1.0 - 0.5) \right] \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}$$

$$\text{Mass of oxygen needed} = (0.75 \text{ mol})(32 \text{ g mol}^{-1}) = 24 \text{ g}$$

हल : कार्बन की मात्रा $= \frac{12.0 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$

निम्न अभिक्रियाओं को प्रयुक्त करने पर



माना कार्बन की x मात्रा को CO में परिवर्तित करते हैं तथा शेष को (अर्थात् $1.0 \text{ mol} - x$) CO_2 में परिवर्तित करते हैं

$$\text{तब } [x(-110.5) + (1.0 \text{ mol} - x)(-393.5)] \text{ kJ mol}^{-1} = -313.8 \text{ kJ}$$

$$\text{जो } x \text{ देगा} = \frac{252 + 393.5}{393.5 - 110.5} \text{ mol} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\text{आवश्यक ऑक्सीजन की मात्रा} = \left[\frac{0.5}{2} + (1.0 - 0.5) \right] \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}$$

$$\text{आवश्यक ऑक्सीजन का द्रव्यमान} = (0.75 \text{ mol})(32 \text{ g mol}^{-1}) = 24 \text{ g}$$

Section (D) : Bond enthalpy method & Resonance energy

खण्ड (D) : बन्ध एन्थैल्पी विधि तथा अनुनादी ऊर्जा



Resonance[®]
Educating for better tomorrow

Reg. & Corp. Office : CG Tower, A-46 & 52, IPIA, Near City Mall, Jhalawar Road, Kota (Raj.) - 324005

Website : www.resonance.ac.in | E-mail : contact@resonance.ac.in

Toll Free : 1800 258 5555 | CIN : U80302RJ2007PLC024029

ADVTDS - 3



D-1. Calculate the bond energy of Cl–Cl bond from the following data :

$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}); \Delta H = -100.3 \text{ kJ}$. Also the bond enthalpies of C–H, C–Cl, H–Cl bonds are 413, 326 and 431 kJ mol^{-1} respectively.

निम्न सूचना से Cl–Cl बन्ध की बन्ध ऊर्जा की गणना करो।

$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}); \Delta H = -100.3 \text{ kJ}$ है। C–H, C–Cl, H–Cl बन्धों के लिए बन्ध एन्थैल्पियाँ क्रमशः 413, 326 तथा 431 kJ mol^{-1} है।

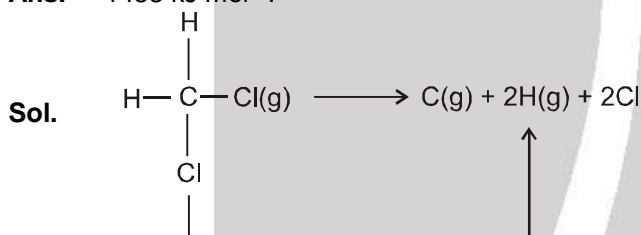
Ans. 243.7 kJ mol^{-1}

Sol. $\Delta H = 4\Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{Cl-Cl}} - 3\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-Cl}} - \Delta H_{\text{H-Cl}}$
 $= -100.3 = (4 \times 413) + x - (3 \times 413) - 326 - 431$
 $x = 243.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

D-2. Calculate ΔH°_r for the reaction $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 2\text{H}(\text{g}) + 2\text{Cl}(\text{g})$. The average bond enthalpies of C–H and C–Cl bonds are 414 kJ mol^{-1} and 330 kJ mol^{-1} .

अभिक्रिया $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g}) + 2\text{H}(\text{g}) + 2\text{Cl}(\text{g})$ के लिए ΔH°_r की गणना करो। C–H और C–Cl बन्धों की औसत बन्ध एन्थैल्पियाँ क्रमशः 414 kJ mol^{-1} तथा 330 kJ mol^{-1} है।

Ans. 1488 kJ mol^{-1} .



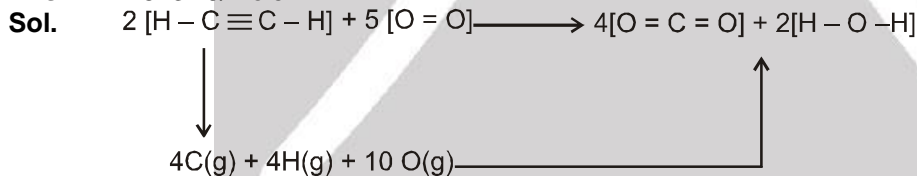
$$\Delta H_r = 2\Delta H_{\text{C-H}} + 2\Delta H_{\text{C-Cl}} = 2 \times 414 + 2 \times 330 = 828 + 660 = 1488 \text{ kJ/mol.}$$

D-3. Calculate the enthalpy change (ΔH) of the following reaction $2\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ given average bond enthalpies of various bonds, i.e., C–H, C=C, O=O, C=O, O–H as 414, 814, 499, 724 and 640 kJ mol^{-1} respectively.

निम्न अभिक्रिया की एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) की गणना करो।

$2\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ दिया है। विभिन्न बन्धों की औसत बन्ध एन्थैल्पी C–H, C=C, O=O, C=O, O–H के लिए क्रमशः 414, 814, 499, 724 तथा 640 kJ mol^{-1} है।

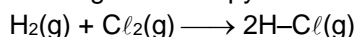
Ans. – 2573 kJ/mole



$$\Delta H_r = 2[\Delta H_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2\Delta H_{\text{C-H}}] + 5\Delta H_{\text{O=O}} - 4[2\Delta H_{\text{C=O}}] - 2[2\Delta H_{\text{O-H}}]$$

$$\Delta H_r = 2[814 + 2 \times 414] + 5[499] - [8 \times 724] - 4[640] = 3284 + 2495 - 5792 - 2560 = -2573 \text{ kJ/mole.}$$

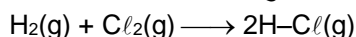
D-4. Calculate change in enthalpy for the reaction at 27°C



by using the bond energy and energy data

Bond energies of H–H, Cl–Cl and H–Cl bonds are 435 kJ mol^{-1} , 240 kJ mol^{-1} and 430 kJ mol^{-1} respectively.

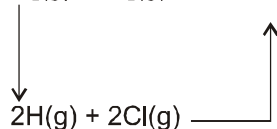
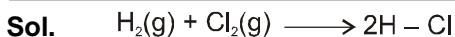
अभिक्रिया के लिए 27°C ताप पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन की गणना करो।



बन्ध ऊर्जा तथा ऊर्जा सूचनाओं का उपयोग करते हुये H–H, Cl–Cl तथा H–Cl बन्ध की बंध ऊर्जाएँ क्रमशः 435 kJ mol^{-1} , 240 kJ mol^{-1} तथा 430 kJ mol^{-1} है।

Ans. –185 kJ





$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{H-H}} + \Delta H_{\text{Cl-Cl}} - 2\Delta H_{\text{H-Cl}} = 435 + 240 - 2 \times 430$$

$$\Delta H_r = -185 \text{ kJ}$$

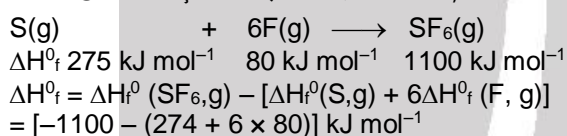
D-5. Estimate the average S-F bond enthalpy in SF_6 . The values of standard enthalpy of formation of $\text{SF}_6(\text{g})$, $\text{S}(\text{g})$ and $\text{F}(\text{g})$ are : -1100 , 274 and 80 kJ mol^{-1} respectively.

SF_6 में औसत S-F बंध एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए। $\text{SF}_6(\text{g})$, $\text{S}(\text{g})$ तथा $\text{F}(\text{g})$ के संभवन की मानक एन्थैल्पियों का मान क्रमशः -1100 , 274 तथा 80 kJ mol^{-1} है।

Ans. 309 kJ mol^{-1}

Sol. To calculate the average S-F bond enthalpy, we determine the enthalpy change for the following reaction.

औसत S-F बंध एन्थैल्पी ज्ञात करने के लिये, निम्न अभिक्रियाओं का एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात करते हैं।



$$\text{Hence (अर्थात्) } \Delta H_{(\text{S-F})} = \frac{-\Delta H_f^\circ(\text{SF}_6, \text{g})}{6} = \frac{1854 \text{ kJ mol}^{-1}}{6} = 309 \text{ kJ mol}^{-1}$$

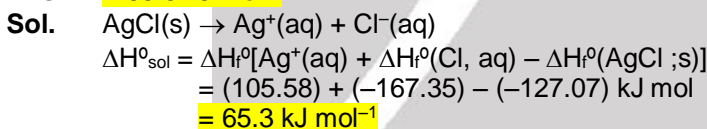
Section (E) : Enthalpy of solution & Born Haber's cycle

खण्ड (E) : विलयन तथा वार्न हैबर चक्रण की एन्थैल्पी

E-1. Calculate the standard enthalpy of solution of $\text{AgCl}(\text{s})$ in water $\Delta H_f^\circ(\text{AgCl}, \text{s}) = -127.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 105.58 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.35 \text{ kJ mol}^{-1}$.

जल में $\text{AgCl}(\text{s})$ के विलयन की मानक एन्थैल्पी की गणना कीजिए $\Delta H_f^\circ(\text{AgCl}, \text{s}) = -127.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 105.58 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.16 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ans. $+65.3 \text{ kJ mol}^{-1}$



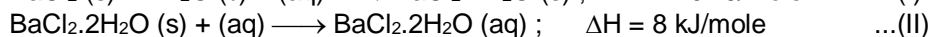
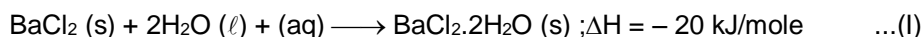
E-2. Enthalpies of solution of $\text{BaCl}_2(\text{s})$ and $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ are -20 kJ/mole and 8.0 kJ/mole respectively. Calculate heat of hydration of $\text{BaCl}_2(\text{s})$.

$\text{BaCl}_2(\text{s})$ तथा $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ के विलयन की एन्थैल्पी क्रमशः -20 kJ/mole व 8.0 kJ/mole है, तो $\text{BaCl}_2(\text{s})$ के जलयोजन की ऊष्मा ज्ञात कीजिए।

Ans. -28 kJ/mole

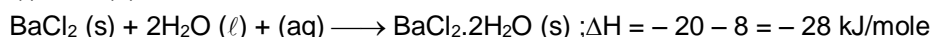
Sol. Given : Enthalpies of solution are :

दिया है : विलयन की एन्थैल्पी-



Subtract (I) and (II)

समीकरण (I) में से (II) को घटाने पर-



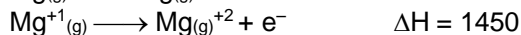
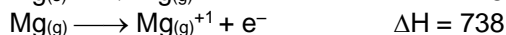
E-3. Setup of Born-Haber cycle; calculate lattice energy of $\text{MgO}(\text{s})$. The given that - enthalpy of formation of $\text{MgO}(\text{s}) = -602$, sublimation of $\text{Mg}(\text{s}) = 148$; 1^{st} & 2^{nd} ionization energy of $\text{Mg} = 738$ & 1450 respectively. For Oxygen bond dissociation energy = 498 ; 1^{st} & 2^{nd} electron gain enthalpy = -141 & 844 respectively (all unit in kJ mol^{-1}).



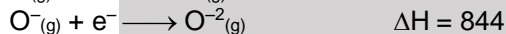
वॉर्न-हैबर चक्र की व्यवस्था में $MgO(s)$ की जालक ऊर्जा ज्ञात कीजिए। दिया गया है; $MgO(s)$ के सम्भवन की ऊष्मा = -602, $Mg(s)$ के ऊर्ध्वपातन की ऊष्मा = 148; Mg की प्रथम व द्वितीय आयनन ऊर्जाएँ क्रमशः = 738 व 1450; ऑक्सीजन की बंध वियोजन ऊर्जा = 498; प्रथम व द्वितीय इलेक्ट्रॉन की लब्धि एन्थैल्पी क्रमशः = -141 व 844; (सभी इकाई $kJ\text{mole}^{-1}$ में है)

Ans. 3890 kJmole^{-1}

Sol. Required reaction आवश्यक अभिक्रिया $Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$



Adding above reactions उपरोक्त अभिक्रियाओं को जोड़ने पर-

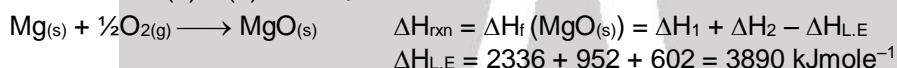


adding above reactions उपरोक्त अभिक्रियाओं को जोड़ने पर-



Finally adding (1) + (2)

अन्तिम रूप से (1) व (2) को जोड़ने पर-



Section (F) : Enthalpy of neutralization

खण्ड (F) : उदासीनीकरण की एन्थैल्पी

F-1. 10 mL of each 1 M HCl and 1M H_2SO_4 are neutralized by 1 M NaOH solution that liberate the heat of a & b kJ/mol respectively. What is relation between a and b ?

1 M HCl व 1 M H_2SO_4 प्रत्येक के 10 mL, 1 M NaOH द्वारा उदासीनीकृत है। a व b की ऊष्मा क्रमशः kJ/मोल है। a व b के मध्य क्या संबंध है?

Ans. $2a = b$

Sol. $H_2SO_4 \longrightarrow$ diprotic acid and $HCl \longrightarrow$ mono protic acid.

So, H_2SO_4 will release double amount of that than HCl.

So, $2a = b$.

Sol. $H_2SO_4 \longrightarrow$ डाईप्रोटिक अम्ल व $HCl \longrightarrow$ मोनोट्रोपिक अम्ल

इसलिए, H_2SO_4 , HCl से दुगनी मात्रा में निर्मुक्त होता है।

इसलिए, $2a = b$.

F-2. The enthalpy of neutralization of 1M HCl by 1M NaOH is - 57 kJ/mole. The enthalpy of formation of water is - 285 kJ/mole. The enthalpy of formation of OH^- ion is :

1M NaOH से 1M HCl के उदासीनीकरण की एन्थैल्पी - 57 kJ/mole है। जल के सम्भवन की एन्थैल्पी - 285 kJ/mole है। OH^- आयन के सम्भवन की एन्थैल्पी होगी :

Ans. - 228 kJ/mole.

Sol. $H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H = - 57$

$\Delta H_{\text{reaction}} \text{ अभिक्रिया} = \sum \Delta H_{f, \text{product}} \text{ उत्पाद} - \sum \Delta H_{f, \text{reactant}} \text{ अभिकारक}$

$$= - 57 = - 285 - (\Delta H_{f, H^+} + \Delta H_{f, OH^-})$$

$$= \Delta H_{f, OH^-} = - 228$$

F-3. The standard enthalpy of neutralization of KOH with HCN and HCl in dilute solution is -2480 cal.mol⁻¹ and -13.68 kcalmol⁻¹ respectively. Find the enthalpy of dissociation of HCN at the same temperature.

तनु विलयन में HCN व HCl के साथ KOH के उदासीनीकरण की मानक ऊष्मा क्रमशः -2480 cal.mol⁻¹ व -13.68 kcalmol⁻¹ है। समान ताप पर HCN के वियोजन की एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए।

Ans. 11.2 Kcal





Sol. $\Delta H_{\text{dissociation(WA)}} = -\Delta H_{\text{neut(SA + SB)}} + \Delta H_{\text{neut(WA + SB)}}$

$$\Delta H_{\text{diss(HCN)}} = +13.68 - 2.48 = 11.2 \text{ Kcal}$$

Sol. $\Delta H_{\text{वियोजन(WA)}} = -\Delta H_{\text{उदासीन(SA + SB)}} + \Delta H_{\text{उदासीन(WA + SB)}}$

$$\Delta H_{\text{वियोजन(HCN)}} = +13.68 - 2.48 = 11.2 \text{ Kcal}$$

PART - II : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

Section (A) : Calculation ΔU , ΔH & W for chemical reaction

खण्ड (A) : रासायनिक अभिक्रिया के लिए ΔU , ΔH & W की गणना

A-1. The free energy change for a reversible reaction at equilibrium is :

- (A) Positive (B) Negative (C*) Zero (D) Cannot say

साम्य पर उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन निम्न है :

- (A) धनात्मक (B) ऋणात्मक (C*) शून्य (D) कुछ नहीं कहा जा सकता

Sol. ΔG at equilibrium = 0.

साम्य पर $\Delta G = 0$.

A-2. ΔH° for the reaction $X_{(g)} + Y_{(g)} \rightleftharpoons Z_{(g)}$ is -4.6 Kcal , the value of ΔU° of the reaction at 227°C is ($R = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) :

- (A*) -3.6 kcal (B) -5.6 kcal (C) -4.6 kcal (D) -2.6 kcal

अभिक्रिया ΔG $X_{(g)} + Y_{(g)} \rightleftharpoons Z_{(g)}$ के लिए $\Delta H^\circ = -4.6 \text{ Kcal}$ है। 227°C पर अभिक्रिया के लिए ΔU° का मान ज्ञात कीजिए। ($R = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) :

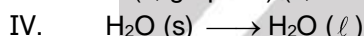
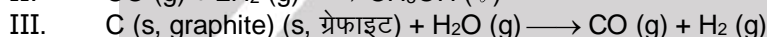
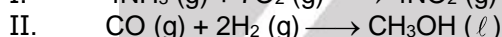
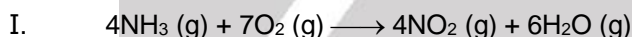
- (A*) -3.6 kcal (B) -5.6 kcal (C) -4.6 kcal (D) -2.6 kcal

Sol. $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g RT$

$$-4.6 = \Delta U^\circ - \frac{1 \times 2 \times 500}{1000} \Rightarrow \Delta U^\circ = -3.6 \text{ kcal}$$

A-3. Determine which of the following reactions at constant pressure represent surrounding that do work on the system :

नियत दाब पर परिवेश को प्रदर्शित करने वाली वह अभिक्रिया ज्ञात कीजिये जो निकाय के वातावरण पर कार्य करती हैं।



- (A) III, IV (B) II and III (C) II, IV (D*) I and II, IV

- (A) III, IV (B) II तथा III (C) II, IV (D*) I तथा II, IV

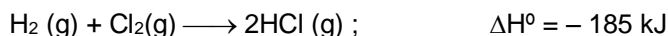
Sol. (D) $w = -P_{\text{ext.}} \Delta V = -\Delta n_g RT$ and Δn_g is $-ve$ for I and II

also $\Delta V = -ve$ for IV

हल. (D) I तथा II के लिये $w = -P_{\text{ext.}} \Delta V = -\Delta n_g RT$ तथा Δn_g ऋणात्मक है।

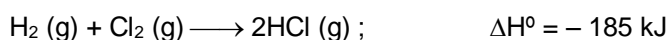
साथ ही IV के लिये $\Delta V =$ ऋणात्मक है।

A-4. Consider the reaction at 300 K



If 2 mole of H_2 completely react with 2 mole of Cl_2 to form HCl . What is ΔU° for this reaction ?

300 K पर निम्न अभिक्रिया का अवलोकन कीजिये



यदि 2 मोल H_2 को 2 मोल Cl_2 के साथ पूर्णरूप से क्रिया कराकर HCl बनाया जाता है, तो इस अभिक्रिया के लिए ΔU° क्या है?

- (A) 0 (B) -185 kJ (C) 370 kJ (D*) -370 kJ





Sol. $\Delta n_g = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ = \Delta U^\circ$
For 2 mole $\Delta U^\circ = -370$ kJ.
दो मोल के लिए $\Delta U^\circ = -370$ kJ.

A-5. A mixture of 2 mole of CO and 1 mole of O₂, in a closed vessel is ignited to convert the CO to CO₂. If ΔH is the enthalpy change and ΔU is the change in internal energy then :
एक बंद पात्र में 2 मोल CO व 1 मोल O₂ के मिश्रण को CO से CO₂ में बदलने के लिए जलाया जाता है। यदि ΔH एन्थैल्पी में तथा ΔU आन्तरिक ऊर्जा में परिवर्तन है, तो :

(A*) $\Delta H < \Delta U$ (B) $\Delta H > \Delta U$ (C) $\Delta H = \Delta U$ (D) $\Delta H = 2\Delta U$

Sol. $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ is a exothermic reaction ; heat is evolved from the system i.e. energy is lowered, thus exothermic reaction occur spontaneously on account of decrease in enthalpy of system thus $\Delta H < \Delta U$.

$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ उष्माक्षेपी अभिक्रिया है। निकाय से ऊष्मा उत्सर्जित हो जाने पर तंत्र की ऊर्जा में कमी आ जाती है। अतः तंत्र की एन्थैल्पी में कमी के कारण ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया स्वतः सम्पन्न होती है। अतः $\Delta H < \Delta U$.

Section (B) : Basics & Kirchoff's law

खण्ड (B) : मूल तथा किरचॉफ नियम

B-1. For which of the following change $\Delta H \neq \Delta E$?

निम्न में से किस परिवर्तन के लिए $\Delta H \neq \Delta E$ है ?

(A) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ (B) $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
(C) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ (D*) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

Sol. using $\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$

हल. $\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$ को प्रयुक्त करें।

B-2. Calculate the Standard internal energy of formation of liquid methyl acetate (CH₃COOCH₃) from its standard enthalpy of formation, which is -442.91 kJ mole⁻¹ at 25°C.

25°C पर द्रव मेथिल ऐसीटेट (CH₃COOCH₃) के सम्भवन की मानक एन्थैल्पी -442.91 kJ mole⁻¹ है, से द्रव मेथिल ऐसीटेट (CH₃COOCH₃) की सम्भवन की मानक आन्तरिक ऊर्जा ज्ञात कीजिए।

(A*) -433 (B) $+433$ (C) -452.82 (D) 452.82

Sol. $3\text{C}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3(\ell)$ $\Delta H_f^\circ = -442.91$

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

$$= \left(-442.91 - (-4) \times 8.314 \times \frac{298}{1000} \right) \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$= -433 \text{ kJ mole}^{-1}$$

B-3. $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$; $\Delta H = -220$ kJ

Which of the following statement is correct for this reaction

(A) Heat of combustion of carbon is 110 kJ (B*) Reaction is exothermic
(C) Reaction needs no initiation (D) All of these are correct

$2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$; $\Delta H = -220$ kJ

इस अभिक्रिया के लिये निम्न में से कौनसा कथन सही है।

(A) कार्बन की दहन ऊष्मा 110 kJ है। (B*) अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है।

(C) अभिक्रिया को किसी प्रारंभन की आवश्यकता नहीं है। (D) सभी सही हैं।

Sol. $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$; $\Delta H = -220$ kJ

This reaction does not represent complete combustion of carbon, hence heat of combustion of carbon will not be equal to 110 kJ. The negative sign of ΔH indicates that this reaction is exothermic. Also, despite being spontaneous reaction, it requires initiation.





Sol. $2C + O_2 \longrightarrow 2CO$; $\Delta H = -220$ kJ

यह अभिक्रिया कार्बन का पूर्ण दहन प्रदर्शित नहीं करती है अतः कार्बन की दहन ऊष्मा 110 kJ के बराबर नहीं होगी। ΔH का ऋणात्मक चिह्न यह दर्शाता है कि अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है। अभिक्रिया स्वतः भी होती है, इसके लिए प्रारंभ की आवश्यकता होती है।

B-4. $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H = -94.3$ kcal/mol

$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H = -67.4$ kcal/mol

$O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$; $\Delta H = 117.4$ kcal/mol

$CO(g) \longrightarrow C(g) + O(g)$; $\Delta H = 230.6$ kcal/mol

Calculate ΔH for $C(s) \longrightarrow C(g)$ in kcal/mol.

$C(s) \longrightarrow C(g)$ के लिए kcal/mol में ΔH की गणना कीजिए।

(A) 171 (B) 154 (C) 117 (D*) 145

Sol. $C(s) \longrightarrow C(g)$ can be obtained as, $\Delta H = \Delta H_1 - \frac{1}{2}\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$

Sol. $C(s) \longrightarrow C(g)$ इस तरह प्राप्त किया जा सकता है $\Delta H = \Delta H_1 - \frac{1}{2}\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4$

Section (C) : Enthalpy of formation & combustion

खण्ड (C) : संभवन तथा दहन की एन्थैल्पी

C-1. In the reaction, $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$; $\Delta H = 2.8$ kJ, ΔH represents (A*) heat of reaction (B) heat of combustion (C) heat of formation (D) heat of solution
अभिक्रिया $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ में, $\Delta H = 2.8$ kJ है तो ΔH प्रदर्शित करता है।

(A*) अभिक्रिया ऊष्मा (B) दहन ऊष्मा (C) संभवन ऊष्मा (D) विलयन ऊष्मा

Sol. ΔH represents heat of reaction.

ΔH अभिक्रिया की ऊष्मा को प्रदर्शित करता है।

C-2. Given, $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$, ΔH°_1 and standard enthalpy of condensation of bromine is ΔH°_2 , standard enthalpy of formation of HBr at 25°C is

दिया है $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$, ΔH°_1 तथा ब्रोमीन के संघनन की मानक एन्थैल्पी ΔH°_2 है, तो 25°C पर HBr की मानक संभवन एन्थैल्पी की गणना करो।

(A) $\Delta H^\circ_1 / 2$ (B) $\Delta H^\circ_1 / 2 + \Delta H^\circ_2$ (C) $\Delta H^\circ_1 / 2 - \Delta H^\circ_2$ (D*) $(\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2) / 2$

Sol. $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_1$... (i)

$Br_2(g) \longrightarrow Br_2(l)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_2$... (ii)

[eq₁ - eq₂]

$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$

Required equation, $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \longrightarrow HBr(g)$ $\Delta H = \left[\frac{\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2}{2} \right]$

Sol. $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_1$... (i)

$Br_2(g) \longrightarrow Br_2(l)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_2$... (ii)

[eq₁ - eq₂]

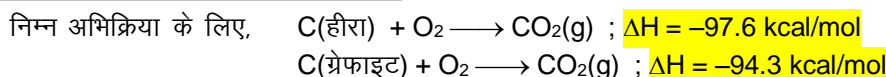
$H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$ $\Delta H = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$

आवश्यक अभिक्रिया, $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \longrightarrow HBr(g)$ $\Delta H = \left[\frac{\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2}{2} \right]$

C-3. For the following reaction, $C(\text{diamond}) + O_2 \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H = -97.6$ kcal/mol
 $C(\text{graphite}) + O_2 \longrightarrow CO_2(g)$; $\Delta H = -94.3$ kcal/mol

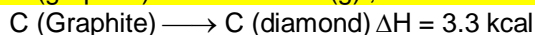
The heat required to change 1 g of C(graphite) \longrightarrow C(diamond) is





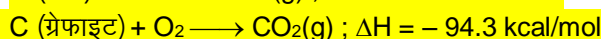
एक ग्राम C(ग्रेफाइट) \longrightarrow C(हीरा) के परिवर्तन में आवश्यक ऊष्मा होगी ?

- (A) 1.59 kcal (B) 0.1375 kcal (C) 0.55 kcal (D*) 0.275 kcal



Heat required to convert 12 gram diamond to graphite = 3.3

$$\therefore \text{Heat required to convert 1 g diamond to graphite} = \frac{3.3}{12} = 0.275$$



12 ग्राम हीरे को ग्रेफाइट में परिवर्तित करने के लिए आवश्यक ऊष्मा = 3.3

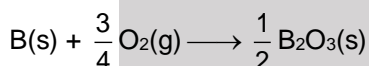
$$\therefore 1 \text{ ग्राम हीरे को ग्रेफाइट में परिवर्तित करने के लिए आवश्यक ऊष्मा} = \frac{3.3}{12} = 0.275$$

C-4. The standard heat of combustion of solid boron is equal to :

ठोस बोरॉन के दहन की मानक ऊष्मा बराबर होगी।

- (A) $\Delta H_f^\circ(B_2O_3)$ (B*) $1/2 \Delta H_f^\circ(B_2O_3)$ (C) $2\Delta H_f^\circ(B_2O_3)$ (D) $4\Delta H_f^\circ(B_2O_3)$

Sol. Combustion reaction of solid boron

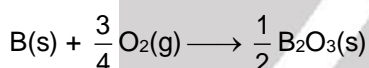


$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(B_2O_3, s) - \Delta H_f^\circ(B, s) - \frac{3}{4} \Delta H_f^\circ(O_2, g)$$

ΔH_r° of element in stable state of aggregation is assumed to be zero.

$$\Delta H_c^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(B_2O_3, s)$$

Sol. ठोस बोरॉन के लिए दहन अभिक्रिया



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(B_2O_3, s) - \Delta H_f^\circ(B, s) - \frac{3}{4} \Delta H_f^\circ(O_2, g)$$

एक तत्व की स्थायी अवस्था में ΔH_f° को शून्य मानते हैं।

$$\Delta H_c^\circ = \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(B_2O_3, \text{ठोस})$$

C-5. The heat of combustion of sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) is 1350 kcal/mol. How much of heat will be liberated when 17.1 g of sucrose is burnt ?

सुक्रोज ($C_{12}H_{22}O_{11}$) के दहन की ऊष्मा 1350 kcal/mol है। जब 17.1 ग्राम सुक्रोज को जलाते हैं तो ऊष्मा की कितनी मात्रा मुक्त होगी?

- (A*) 67.5 kcal (B) 13.5 kcal (C) 40.5 kcal (D) 25.5 kcal

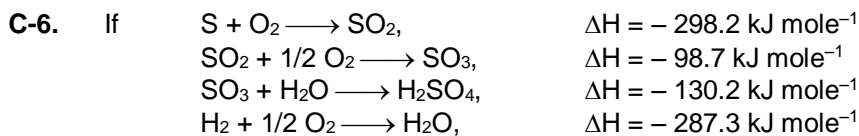
Sol. Heat evolved from 1 mole of sucrose (342 g) = 1350 kcal

$$\text{Heat evolved from 17.1 g of sucrose} = \frac{1350}{342} \times 17.1 = 67.5 \text{ kcal.}$$

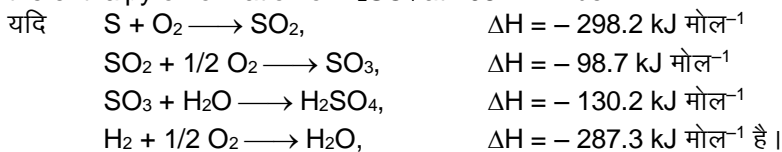
सुक्रोज (342 g) के एक मोल के लिये मुक्त ऊष्मा = 1350 kcal

$$\text{सुक्रोज के 17.1 g के लिये मुक्त ऊष्मा} = \frac{1350}{342} \times 17.1 = 67.5 \text{ kcal.}$$



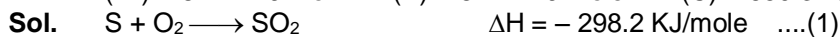


the enthalpy of formation of H_2SO_4 at 298 K will be :



तो 298 K ताप पर H_2SO_4 के संभवन की ऐन्थैल्पी होगी।

(A*) $-814.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B) $+814.4 \text{ kJ mole}^{-1}$ (C) $-650.3 \text{ kJ mole}^{-1}$ (D) $-433.7 \text{ kJ mole}^{-1}$



Adding (1),(2),(3) and (4) we get desired equation.

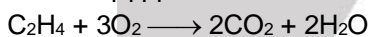
समीकरण (1),(2),(3) व (4) को जोड़ने पर उपर्युक्त समीकरण प्राप्त होगी।

C-7. When a certain amount of ethylene was combusted, 5644 kJ heat was evolved. If heat of combustion of ethylene is 1411 kJ, the volume of O_2 (at NTP) that entered into the reaction is :

जब एथीलीन की कुछ निश्चित मात्रा को जलाते हैं तो 6226 kJ ऊष्मा उत्पन्न होती है। यदि एथीलीन के दहन की ऊष्मा 1411 kJ है, तो O_2 का (NTP पर) वह आयतन जो अभिक्रिया में उपयोग किया गया है :

(A) 268.8 ml (B*) 268.8 L (C) $6226 \times 22.4 \text{ L}$ (D) 22.4 L

Sol. $n_{C_2H_4} = \frac{5644}{1411} = 4$



4

$V_{O_2} = 4 \times 3 \times 22.4 = 268.8 \text{ L}$

C-8. The values of heat of combustion of ethane (C_2H_6) and ethyne (C_2H_2) are -341 and -310 Kcal respectively. Then which of the following is better fuel on mass basis :

(A*) C_2H_2 (B) C_2H_6 (C) Both (A) & (B) (D) None of these

एथेन (C_2H_6) तथा इथाइन (C_2H_2) के दहन की ऊष्मा का मान क्रमशः -341 व -310 Kcal है, तो द्रव्यमान के आधार पर निम्न में से श्रेष्ठ ईंधन है।

(A*) C_2H_2 (B) C_2H_6 (C) (A) व (B) दोनों (D) इनमें से कोई नहीं

Sol. Calorific value = $\frac{\Delta H}{\text{mol. wt}}$

for ethane (C_2H_6) = $-\frac{341}{30} = -11.37$

for ethyne (C_2H_2) = $-\frac{310}{26} = -11.9$

So, better calorific value is better fuel hence, C_2H_2 .





Sol. उष्मीयजनक मान = $\frac{\Delta H}{\text{अणुभार}}$

एथेन (C₂H₆) के लिए = $-\frac{341}{30} = -11.37$

इथाइन (C₂H₂) के लिए = $-\frac{310}{26} = -11.9$

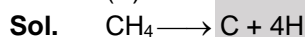
इसलिए, जिसका उष्मीयजनक मान सबसे अच्छा है वह श्रेष्ठ ईंधन होता है। अतः C₂H₂ श्रेष्ठ ईंधन है।

Section (D) : Bond enthalpy method & Resonance energy

खण्ड (D) : बन्ध एन्थैल्पी विधि तथा अनुनादी ऊर्जा

D-1. If enthalpy of dissociation of CH₄ and C₂H₆ are 320 and 600 calories respectively then bond energy of C–C bond is :

- (A) 80 cal (B) 40 cal (C) 60 cal (D*) 120 cal
 यदि CH₄ तथा C₂H₆ के वियोजन की एन्थैल्पी क्रमशः 320 तथा 600 कैलोरी है, तो C–C बंध की बंध ऊर्जा है :
 (A) 80 कैलोरी (B) 40 कैलोरी (C) 60 कैलोरी (D*) 120 कैलोरी



$$\Delta H = 320 = \Delta H_{C-H}; \Delta H_{C-H} = 80$$



$$\Delta H = 600 = \Delta H_{C-C} + 6\Delta H_{C-H}$$

$$600 = \Delta H_{C-C} + 6 \times 80$$

$$\Delta H_{C-C} = 120 \text{ cal कैलोरी}$$

D-2. The bond dissociation energy of gaseous H₂, Cl₂ and HCl are 104, 58 and 103 kcal mol⁻¹ respectively. The enthalpy of formation for HCl gas will be

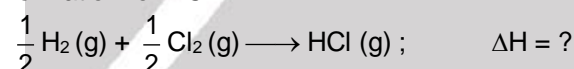
गैसीय H₂, Cl₂ व HCl की बंध वियोजन ऊर्जा क्रमशः 104, 58 व 103 kcal mol⁻¹ हैं। HCl गैस के सम्भवन की एन्थैल्पी क्या होगी:

- (A) – 44.0 kcal (B*) – 22.0 kcal (C) 22.0 kcal (D) 44.0 kcal

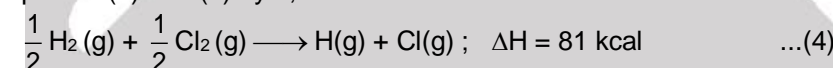
Sol. Given



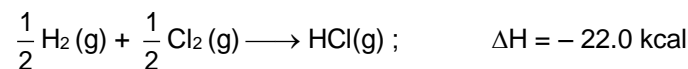
Heat of formation for HCl



Divide equation (1) and (2) by 2, and then add

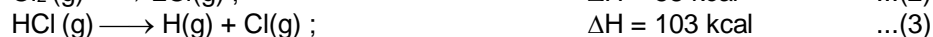
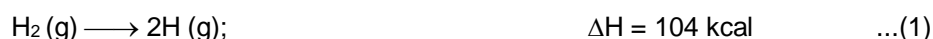


Subtracting equation (3) from equation (4)

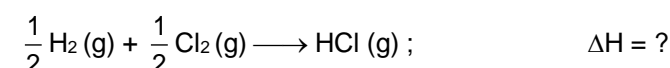


∴ Enthalpy of formation of HCl gas = – 22.0 kcal

Sol. दिया गया है

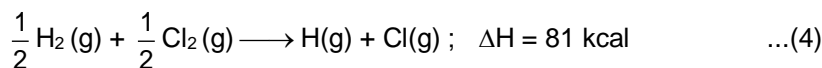


HCl की सम्भवन की ऊष्मा

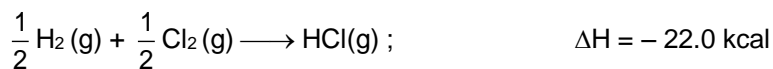




समीकरण (1) व (2) को समीकरण 2 द्वारा भाग देते हैं और फिर जोड़ते हैं।



समीकरण (3) को समीकरण (4) से घटाते हैं।

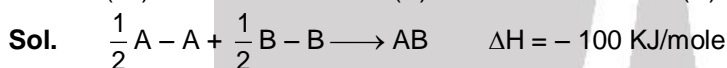


∴ HCl गैस की सम्भवन की एन्थैल्पी = **-22.0 kcal**

D-3. AB, A₂ and B₂ are diatomic molecules. If the bond enthalpies of A₂, AB & B₂ are in the ratio 1 : 1 : 0.5 and enthalpy of formation of AB from A₂ and B₂ is -100 kJ/mol⁻¹. What is the bond enthalpy of A₂.

AB, A₂ और B₂ द्विपरमाणुक अणु हैं। यदि A₂, AB और B₂ की बन्ध एन्थैल्पी का अनुपात 1 : 1 : 0.5 है तथा A₂ और B₂ से AB के सम्भवन की एन्थैल्पी -100 kJ/mol⁻¹ है। A₂ की बन्ध एन्थैल्पी क्या होगी?

(A*) 400 kJ/mol (B) 200 kJ/mol (C) 100 kJ/mol (D) 300 kJ/mol



$$\frac{1}{2} x + \frac{1}{2} (0.5x) - x = -100 \quad \Rightarrow \quad \frac{x}{2} + 0.25x - x = -100$$

$$\Rightarrow -0.25x = -100 \quad \Rightarrow \quad x = 400 \text{ KJ/mole}$$

Bond enthalpy (बंध एन्थैल्पी) = **400 kJ/mol**.

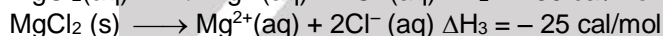
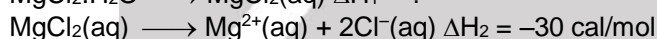
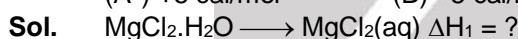
Section (E) : Enthalpy of Solution & Born Haber's cycle

खण्ड (E) : विलयन तथा वार्न हैबर चक्रण की एन्थैल्पी

E-1. One mole of anhydrous MgCl₂ dissolves in water and liberates 25 cal/mol of heat. ΔH_{hydration} of MgCl₂ = -30 cal/mol. Heat of dissolution of MgCl₂.H₂O is

निर्जल MgCl₂ के 1 मोल को जल में घोला जाता है और 25 cal/mol ऊष्मा मुक्त करता है। MgCl₂ की ΔH_{जलयोजन} = -30 cal/mol है, तब MgCl₂.H₂O के विलायकन की ऊष्मा होगी।

(A*) +5 cal/mol (B) -5 cal/mol (C) 55 cal/mol (D) -55 cal/mol



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -25 + 30 = +5 \text{ cal/mol.}$$

E-2. The enthalpy of solution of NaOH (s) in water is -41.6 kJ/mole. When NaOH is dissolved in water then the temperature of water :

(A*) Increase (B) Decrease (C) Does not change (D) Fluctuates

जब NaOH (s) को जल में मिलाया जाता है तब NaOH के विलयन की एन्थैल्पी -41.6 kJ/mole है। तो जल का ताप:

(A*) बढ़ेगा (B) घटेगा

(C) कोई परिवर्तन नहीं होगा (D) कभी घटेगा-कभी बढ़ेगा

Sol. Since process is exothermic then heat is evolved due to this temperature of water increase.

चूंकि प्रक्रम ऊष्माक्षेपी है। अतः जल का ताप बढ़ने के कारण ऊष्मा उत्सर्जित होती है। इसलिए ताप बढ़ेगा।

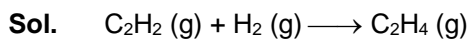
E-3. The enthalpy change for the reaction of 5 liter of ethylene with 5 liter of H₂ gas at 1.5 atm pressure is ΔH = -0.5 kJ. The value of ΔU will be : (1 atm Lt = 100 J)

1.5 atm दाब पर 5 लीटर H₂ गैस के साथ 5 लीटर एथिलीन की अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन ΔH = -0.5 kJ है।

ΔU का मान होगा- (1 atm Lt = 100 J)

(A) -1.25 kJ (B) +1.25 kJ (C*) 0.25 kJ (D) -0.25 kJ





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

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

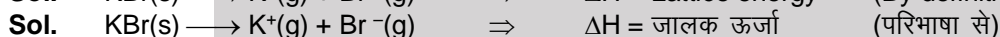
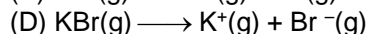
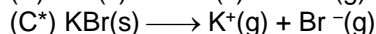
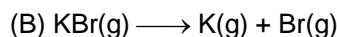
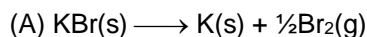
$$-0.5 = \Delta U + 1.5(-5) \times \frac{100}{1000}$$

$$\Delta U = -0.5 + 0.75$$

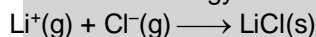
$$\Delta U = 0.25 \text{ kJ}$$

E-4. For which one of the following reaction does the molar enthalpy change of a reaction corresponds to Lattice energy of KBr ?

निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिए KBr की जालक ऊर्जा के समान अभिक्रिया की मोलर एन्थैल्पी परिवर्तन है।



E-5. Calculate the lattice energy for the reaction



Given that:

$$\Delta H_{\text{sub}}(Li) = 160; \Delta H_{\text{diss}}(Cl_2) = 244; IP(Li) = 520;$$

$$EA(Cl) = 365 \text{ and } \Delta H_f(LiCl) = -400 \text{ (all in kJ mole}^{-1}\text{)}$$

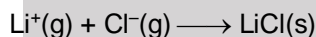
(A*) -837

(B) -959

(C) -1567

(D) -37

निम्न अभिक्रिया के लिए जालक ऊर्जा का परिकलन कीजिए।



दिया गया है:

$$\Delta H_{\text{उर्ध्वपातन}}(Li) = 160; \Delta H_{\text{वियोजन}}(Cl_2) = 244; IP(Li) = 520;$$

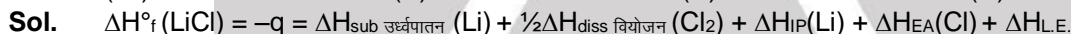
$$EA(Cl) = 365 \text{ तथा } \Delta H_f(LiCl) = -400 \text{ (सभी kJ mole}^{-1}\text{ में)}$$

(A*) -837

(B) -959

(C) -1567

(D) -37



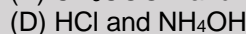
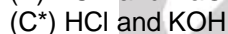
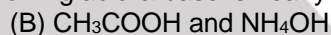
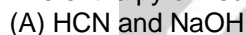
$$-400 = 160 + \frac{244}{2} + 520 - 365 + \Delta H_{L.E.}$$

$$\Delta H_{L.E.} = -400 - 437 = -837 \text{ kJ mole}^{-1}$$

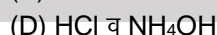
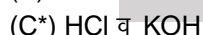
Section (F) : Enthalpy of neutralization

खण्ड (F) : उदासीनीकरण की एन्थैल्पी

F-1. The enthalpy of neutralization of which of the following acid & base is nearly - 13.6 kcal.



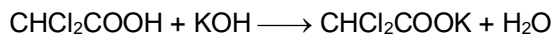
निम्न में से कौनसे अम्ल व क्षार के उदासीनीकरण की एन्थैल्पी - 13.6 kcal के लगभग है।



Sol. Strong acid and strong base neutralization heat is equal to - 13.7 kcal.

प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार के उदासीनीकरण की ऊष्मा - 13.7 kcal के समान है।

F-2. If heat of dissociation of $CHCl_2COOH$ is 0.7 kcal/mole then ΔH for the reaction :



यदि $CHCl_2COOH$ के लिए वियोजन की ऊष्मा 0.7 kcal/mole है तो अभिक्रिया

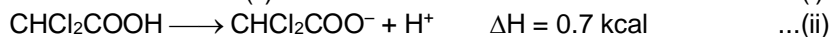


(A*) - 13 kcal

(B) + 13 kcal

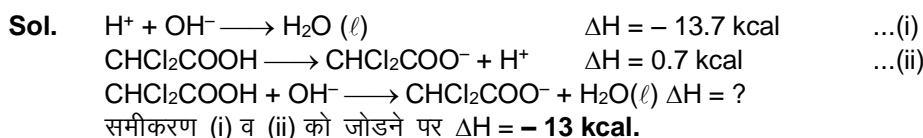
(C) - 14.4 kcal

(D) - 13.7 kcal



Adding equation (i) and (ii) $\Delta H = -13 \text{ kcal}$.





PART - III : MATCH THE COLUMN

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

1. Match the column:

	Column-I		Column-II
(A)	$C(s, \text{graphite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	(p)	$\Delta H^\circ_{\text{combustion}}$
(B)	$C(s, \text{graphite}) \longrightarrow C(g)$	(q)	$\Delta H^\circ_{\text{formation}}$
(C)	$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	(r)	$\Delta H^\circ_{\text{atomization}}$
(D)	$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g)$	(s)	$\Delta H^\circ_{\text{sublimation}}$

कॉलम सुमेलित कीजिए।

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	$C(s, \text{ग्रेफाइट}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	(p)	$\Delta H^\circ_{\text{दहन}}$
(B)	$C(s, \text{ग्रेफाइट}) \longrightarrow C(g)$	(q)	$\Delta H^\circ_{\text{संभवन}}$
(C)	$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	(r)	$\Delta H^\circ_{\text{परमाण्विकरण}}$
(D)	$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g)$	(s)	$\Delta H^\circ_{\text{ऊर्ध्वपातन}}$

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

Sol. (A) This is combustion reaction as well as formation reaction of CO_2 .
 (B) This is sublimation, atomization as well as formation reaction of C (g).
 (C) This is combustion reaction of CO (g).
 (D) This is atomization of CH_4 (g).

हल. (A) यह CO_2 की दहन व संभवन अभिक्रिया है।
 (B) यह C (g) की संभवन, ऊर्ध्वपातन व परमाण्विकरण की अभिक्रिया है।
 (C) यह CO (g) के दहन की अभिक्रिया है।
 (D) यह CH_4 (g) के परमाण्विकरण की अभिक्रिया है।

Exercise-2

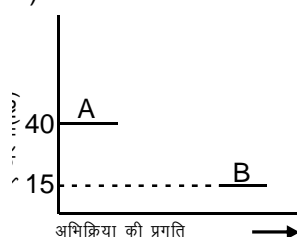
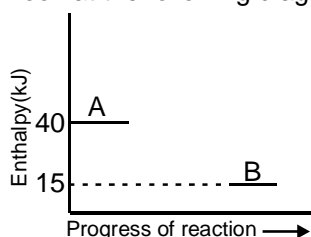
PART - I : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

Section (A) : Basics & Kirchoff's law

खण्ड (A) : मूल तथा किरचॉफ नियम

1. Look at the following diagram : (निम्न चित्र को देखिये)





The enthalpy change for the reaction $A \rightarrow B$ will be (अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिये एन्थैल्पी परिवर्तन होगा)
 (A*) -25 kJ (B) -40 kJ (C) $+25 \text{ kJ}$ (D) -65 kJ

Sol. $\Delta H = H_p - H_R = 15 - 40 = -25 \text{ kJ}$.

2. In Haber's process of manufacturing of ammonia :



Molecule	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$C_p \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	29.1	28.8	35.1

If C_p is independent of temperature, then reaction at 100°C as compared to that of 25°C will be :

(A) More endothermic (B) Less endothermic (C*) More exothermic (D) Less exothermic

अमोनिया निर्माण के हेबर प्रक्रम में $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) ; \Delta H_{25^\circ\text{C}}^0 = -92.2 \text{ kJ}$

अणु

$C_p \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
	29.1	28.8	35.1

यदि C_p ताप पर निर्भर नहीं करता है, तब 100°C पर अभिक्रिया 25°C की तुलना में अभिक्रिया होगी

(A) अधिक ऊष्माक्षेपी (B) कम ऊष्माक्षेपी (C*) अधिक ऊष्माक्षेपी (D) कम ऊष्माक्षेपी

Sol. $\Delta H^\circ = -92.2$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{NH}_3, \text{g}) - C_p(\text{N}_2, \text{g}) - 3C_p(\text{H}_2) = 2 \times 35.1 - 29.1 - 3 \times 28.8$$

$$= 70.2 - 29.1 - 86.4 = -45.3 \text{ J/K}$$

$$\Delta H^\circ_{100^\circ\text{C}} = \Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} + \Delta C_p (\Delta T) = -92.2 - \frac{45.3 \times 75}{1000}$$

$$\Delta H^\circ_{100^\circ\text{C}} = -92.2 - 1.3975 = -95.6 \text{ kJ/mole}$$

Then, reaction at 100°C as compared to that at 25°C will be more exothermic.

100°C ताप पर 25°C ताप की तुलना में अधिक ऊष्माक्षेपी होगी।

Section (B) : Enthalpy of formation & combustion

खण्ड (B) : संभवन तथा दहन की एन्थैल्पी

3. In the reaction $\text{AB}_2(\ell) + 3\text{X}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AX}_2(\text{g}) + 2\text{BX}_2(\text{g})$ $\Delta H = -270 \text{ kcal}$ per mol. of $\text{AB}_2(\ell)$, the enthalpies of formation of $\text{AX}_2(\text{g})$ & $\text{BX}_2(\text{g})$ are in the ratio of 4 : 3 and have opposite sign. The value of $\Delta H_f^\circ(\text{AB}_2(\ell)) = +30 \text{ kcal/mol}$. Then

अभिक्रिया $\text{AB}_2(\ell) + 3\text{X}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AX}_2(\text{g}) + 2\text{BX}_2(\text{g})$ में प्रति मोल $\text{AB}_2(\ell)$, $\Delta H = -270 \text{ kcal}$ है। $\text{AX}_2(\text{g})$ और $\text{BX}_2(\text{g})$ के निर्माण की एन्थैल्पी का अनुपात 4 : 3 है और चिन्ह विपरित है। $\text{AB}_2(\ell)$ के ΔH_f° का मान $= +30 \text{ kcal/mole}$ है तब

(A) $\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) = -96 \text{ kcal/mol}$

(B) $\Delta H_f^\circ(\text{BX}_2) = +480 \text{ kcal/mol}$

(C*) $K_p = K_c$ & $\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) = +480 \text{ kcal/mol}$

(D) $K_p = K_c RT$ & $\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{BX}_2) = -240 \text{ kcal/mol}$

Sol. $\text{AB}_2(\ell) + 3\text{X}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AX}_2(\text{g}) + 2\text{BX}_2$ $\Delta H = -270 \text{ Kcal}$

$$\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{BX}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{AB}_2) = -270$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{BX}_2) = -240 \quad 4x - 6x = -240$$

$$\Rightarrow -2x = -240 \quad x = 120$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{AX}_2) = 4 \times 120 = \mathbf{480 \text{ Kcal/mole}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$$\Delta n_g = 0 \quad \text{So, } K_p = K_c$$

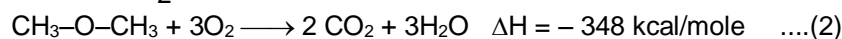
4. The heat of formation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ is -66 kcal/mole . The heat of combustion of $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$ is -348 kcal/mole . ΔH_f for H_2O and CO_2 are -68 kcal/mole and -94 kcal/mole respectively. Then, the ΔH for the isomerisation reaction $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$ and ΔE for the same are at $T = 25^\circ\text{C}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ की संभवन ऊष्मा -66 kcal/mole है। $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_3$ की दहन ऊष्मा -348 kcal/mole है। H_2O और CO_2 के ΔH_f क्रमशः -68 kcal/mole और -94 kcal/mole है। 25°C ताप पर $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}(\ell) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g})$ समावयवी अभिक्रिया के लिए ΔH और ΔE है।





- (A) $\Delta H = 18 \text{ kcal/mole}$, $\Delta E = 17.301 \text{ kcal/mole}$ (B*) $\Delta H = 22 \text{ kcal/mole}$, $\Delta E = 21.408 \text{ kcal/mole}$
 (C) $\Delta H = 26 \text{ kcal/mole}$, $\Delta E = 25.709 \text{ kcal/mole}$ (D) $\Delta H = 30 \text{ kcal/mole}$, $\Delta E = 28.522 \text{ kcal/mole}$

Sol. $\Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} (\ell) = -66 \text{ Kcal/mole}$



Target equation उपयुक्त समीकरण = - eq 1 - eq 2 + 3 eq 3 + 2 eq 4

$$\Delta H = +66 + 348 - 3 \times 68 - 2 \times 94 = +66 + 348 - 204 - 188 \quad \Rightarrow \quad \Delta H = 22 \text{ K cal/mole}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad \Rightarrow \quad 22 = \Delta E + 1 \times 2 \times 298 \times 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \Delta E = 21.4 \text{ Kcal/mole}$$

Section (C) : Enthalpy of Solution & Born Haber's cycle

खण्ड (C) : विलयन तथा वार्न हैबर चक्रण की एन्थैल्पी

5. Cesium chlorides is formed according to the following equation $\text{Cs}(\text{s}) + 0.5 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CsCl}(\text{s})$. The enthalpy of sublimation of Cs, enthalpy of dissociation of chlorine, ionization energy of Cs and electron affinity of chlorine are 81.2, 243.0, 375.7 and $-348.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. The energy change involved in the formation of CsCl is $-388.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculate the lattice energy of CsCl.

सिजियम क्लोराइड निम्न समीकरण $\text{Cs}(\text{s}) + 0.5 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CsCl}(\text{s})$ द्वारा बनते हैं। Cs के उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी, क्लोरीन के वियोजन की एन्थैल्पी, Cs की आयनन ऊर्जा तथा क्लोरीन की इलेक्ट्रॉन बन्धुता क्रमशः 81.2, 243.0, 375.7 तथा $-348.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। CsCl के संभवन में उत्पन्न ऊष्मा परिवर्तन $-388.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। CsCl की जालक ऊर्जा ज्ञात कीजिए।

- (A) $618.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B) $1237.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (C) $-1237.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (D*) $-618.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sol. Apply Born Haber's cycle (बॉर्न हैबर चक्रीय लगाने पर)

Section (D) : Enthalpy of neutralization

खण्ड (D) : उदासीनीकरण की एन्थैल्पी

6. The enthalpies of neutralization of a weak base AOH and a strong base BOH by HCl are -12250 cal/mol and -13000 cal/mol respectively. When one mole of HCl is added to a solution containing 1 mole of AOH and 1 mole of BOH, the enthalpy change was -12500 cal/mol . In what ratio the acid is distributed between AOH and BOH?

- (A*) 2 : 1 (B) 2 : 3 (C) 1 : 2 (D) None of these

HCl द्वारा एक दुर्बल क्षार AOH और एक प्रबल क्षार BOH की उदासीनीकरण एन्थैल्पी क्रमशः -12250 cal/mol और -13000 cal/mol है। जब AOH के 1 mole और BOH के 1 mole युक्त विलयन में HCl का 1 mole मिलाते हैं तो एन्थैल्पी परिवर्तन -12500 cal/mol प्राप्त हुआ। AOH तथा BOH के बीच अम्ल के वितरण का अनुपात क्या है ?

- (A*) 2 : 1 (B) 2 : 3 (C) 1 : 2 (D) इनमें से कोई नहीं

Sol. $-12250x - 13000(1-x) = -12500$

$$750x = 500 \quad \Rightarrow \quad x = 2/3$$

$$\text{So, required ratio is} = \frac{2}{1}$$

$$\text{इसलिए, आवश्यक अनुपात} = \frac{2}{1}$$

7. The enthalpy of neutralization of 40.0 g of NaOH by 60.0 g of CH_3COOH will be :

- (A) $57.1 \text{ kJ equiv}^{-1}$ (B*) less than $57.1 \text{ kJ equiv}^{-1}$
 (C) more than $57.1 \text{ kJ equiv}^{-1}$ (D) $13.7 \text{ kJ equiv}^{-1}$

60.0 g CH_3COOH द्वारा 40.0 g NaOH के उदासीनीकरण की एन्थैल्पी निम्न होगी :

- (A) $57.1 \text{ kJ तुल्यांक}^{-1}$ (B*) $57.1 \text{ kJ तुल्यांक}^{-1}$ से कम
 (C) $57.1 \text{ kJ तुल्यांक}^{-1}$ से ज्यादा (D) $13.7 \text{ kJ तुल्यांक}^{-1}$

Sol. Since it is neutralisation of a weak acid with strong base.





8. Given $\Delta_{\text{ioniz}} H^\circ (\text{HCN}) = 45.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{ioniz}} H^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Which one of the following facts is true ?

दिया है $\Delta_{\text{आयनित}} H^\circ (\text{HCN}) = 45.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $\Delta_{\text{आयनित}} H^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. निम्न में से कौनसा तथ्य सत्य है ?

- (A) $pK_a (\text{HCN}) = pK_a (\text{CH}_3\text{COOH})$ (B*) $pK_a (\text{HCN}) > pK_a (\text{CH}_3\text{COOH})$
 (C) $pK_a (\text{HCN}) < pK_a (\text{CH}_3\text{COOH})$ (D) $pK_a (\text{HCN}) = (45.17/2.07) pK_a (\text{CH}_3\text{COOH})$

Ans. Larger the value of $\Delta_{\text{ioniz}} H^\circ$, weaker the acid and larger the value of pK_a . Hence, $pK_a (\text{HCN}) > pK_a$
 यदि $\Delta_{\text{आयनित}} H^\circ$ की मात्रा जितनी अधिक होगी, अम्ल उतना ही दुर्बल होगा तथा pK_a की मात्रा उतनी ही अधिक होगी, अतः $pK_a (\text{HCN}) > pK_a$

Section (E) : Bond enthalpy method & Resonance energy

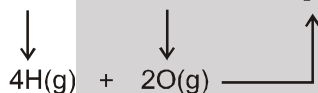
खण्ड (E) : बन्ध एन्थैल्पी विधि तथा अनुनादी ऊर्जा

9. The average O–H bond energy in H_2O with the help of following data.

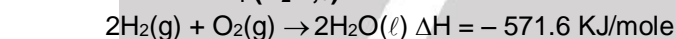
निम्न आँकड़ों की सहायता से H_2O में O–H बन्ध की औसत बन्ध ऊर्जा होगी।

- (1) $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H = + 40.6 \text{ KJ mol}^{-1}$
 (2) $2\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$; $\Delta H = - 435.0 \text{ KJ mol}^{-1}$
 (3) $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H = + 489.6 \text{ KJ mol}^{-1}$
 (4) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\Delta H = - 571.6 \text{ KJ mol}^{-1}$
 (A) $584.9 \text{ KJ mol}^{-1}$ (B) $279.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ (C*) $462.5 \text{ KJ mol}^{-1}$ (D) 925 KJ mol^{-1}

- Sol.** (1) $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = 40.6 \text{ KJ/mole}$
 (2) $2\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H = -435.0 \text{ KJ/mole}$
 (3) $2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H = -489.6 \text{ KJ/mole}$
 (4) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\Delta H = -571.6 \text{ KJ/mole}$



- (1) **Calculation of $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}, \ell)$**



$$\Delta H^\circ_f = 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) - 2\Delta H^\circ_f\{\text{H}_2(\text{g})\} - \Delta H^\circ_f(\text{O}_2, \text{g})$$

Zero Zero

$$-571.6 = 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) \text{ so } \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) = - 285.8$$

- (2) **Calculation of $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$**



$$\Delta H_f = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell)$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \ell) + \Delta H_f \\ = -285.8 + 40 = -245.8$$

- (3) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -245.8$



$$\Delta H_f = \epsilon_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \epsilon_{\text{O-O}} - 2 \epsilon_{\text{O-H}} \Rightarrow -245.8 = + 435 + \frac{1}{2} (489.6) - 2 \times \epsilon_{\text{O-H}}$$

$$2\epsilon_{\text{O-H}} = 435 + 244.8 + 245.8 \Rightarrow 2\epsilon_{\text{O-H}} = 925.6$$

$$\epsilon_{\text{O-H}} = 462.8$$

10. Enthalpy of polymerisation of ethylene, as represented by the reaction, $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ is -100 kJ per mole of ethylene. Given bond enthalpy of C=C bond is 600 kJ mol^{-1} , enthalpy of C–C bond (in kJ mol^{-1}) will be :

- (A) 116.7 (B*) 350 (C) 700 (D) indeterminate





एथीलीन का बहुलीकरण निम्न अभिक्रिया द्वारा दर्शाया जाता है $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, इसकी बहुलीकरण की एन्थैल्पी $\Delta H = -100 \text{ kJ}$ प्रति मोल एथीलीन है। दिया गया है कि $\text{C}=\text{C}$ बन्ध की एन्थैल्पी 600 kJ mol^{-1} है, तब $\text{C}-\text{C}$ बन्ध की एन्थैल्पी (kJ mol^{-1} में) होगी।

- (A) 116.7 (B*) 350 (C) 700 (D) ज्ञात नहीं किया जा सकता

Sol. $n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n \quad \Delta H = -100 \text{ KJ/mole}$

Double bond of ethylene converted to two single bonds.

एथीलीन के द्विबंध, दो एकल बंधों में रूपान्तरित हो जाते हैं।

$$\Delta H = -100 = \text{B.E.}_{\text{C}=\text{C}} - 2 \text{B.E.}_{\text{C}-\text{C}}$$

$$\Rightarrow -100 = 600 - 2 \times \text{B.E.}_{\text{C}-\text{C}} \Rightarrow \text{B.E.}_{\text{C}-\text{C}} = 350 \text{ KJ/mole}$$

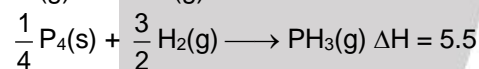
11. The average energy required to break a P – P bond in P_4 (s) into gaseous atoms is $53.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. The bond dissociation energy of $\text{H}_2(\text{g})$ is $104.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; ΔH_f° of $\text{PH}_3(\text{g})$ from $\text{P}_4(\text{s})$ is $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. The P-H bond energy in kcal mol^{-1} is [Neglect presence of Van der Waals forces in $\text{P}_4(\text{s})$]

P_4 (s) अणु में P-P बंध को तोड़ने के लिए, गैसीय परमाणुओं में वियोजन के लिए आवश्यक, औसत ऊर्जा $53.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ है। $\text{H}_2(\text{g})$ की बंध वियोजन ऊर्जा $104.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ है। $\text{P}_4(\text{s})$ से $\text{PH}_3(\text{g})$ की ΔH_f° $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ है। P-H बंध ऊर्जा kcal mol^{-1} में क्या होगी। [$\text{P}_4(\text{s})$ में वाण्डरवाल बलों की उपस्थिति को नगण्य मान कर]

- (A) 85.2 (B) 57.6 (C*) 76.9 (D) 63.3

Sol. $\text{P}_4(\text{s}) \longrightarrow 4\text{P}(\text{g}) \quad \Delta H = 53.2 \times 6$

$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta H = 104.2$



$$\frac{1}{4} \times 6 \times 53.2 + \frac{3}{2} \times 104.2 - 3\epsilon_{\text{P-H}} = 5.5$$

$$\Rightarrow \epsilon_{\text{P-H}} = 76.866 \text{ i.e. } 76.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

PART - II : SINGLE AND DOUBLE VALUE INTEGER TYPE

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

1. If heat of reaction for the given acid-base reaction :

दी गई अम्ल-क्षार अभिक्रिया लिए अभिक्रिया की ऊष्मा निम्न है।



The heat of dissociation of HA is _____ .

HA के वियोजन की ऊष्मा.....है।

Ans. 9

Sol. Heat of dissociation of HA = Heat of neutralization of SA + SB – Heat of reaction

Heat of dissociation of HA = $13.7 - 4.7 = 9 \text{ Kcal}$.

HA के वियोजन की ऊष्मा = SA + SB – अभिक्रिया की ऊष्मा, उदासीनीकरण की ऊष्मा

HA के वियोजन की ऊष्मा = $13.7 - 4.7 = 9 \text{ Kcal}$.

2. The enthalpy of combustion at 25°C of H_2 (g), cyclohexane and cyclohexene are -241 , -3920 and $-3717 \text{ kJmole}^{-1}$ respectively. The heat of hydrogenation of cyclohexene is (Kcal/mole) approximate integer :

25°C पर H_2 (g), साइक्लोहेक्जेन व साइक्लोहेक्जीन के दहन की एन्थैल्पी क्रमशः -241 , -3920 व $-3717 \text{ kJmole}^{-1}$ है। साइक्लोहेक्जीन के हाइड्रोजनीकरण की ऊष्मा(Kcal/mole) लगभग पूर्णांक में ज्ञात कीजिए।

Ans. 9 Kcal/mole

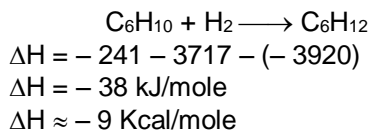
Sol. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -241 \quad \dots\dots(1)$

$\text{C}_6\text{H}_{10} + \frac{17}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -3717 \quad \dots\dots(2)$

$\text{C}_6\text{H}_{12} + 9\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -3920 \quad \dots\dots(3)$

eq. (1) + eq. (2) – eq. (3)

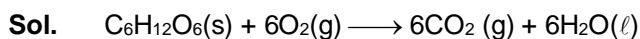




3. When 0.36 g of glucose was burned in a bomb calorimeter (Heat capacity 600 JK^{-1}) the temperature rise by 10 K. Calculate the magnitude of standard molar enthalpy of combustion (MJ/mole).

जब 0.36g ग्लूकोस को बॉम्बकैलोरीमीटर (ऊष्मा धारिता 600 JK^{-1}) में जलाया जाता है, तब ताप में वृद्धि 10 K की होती है, तो दहन की मानक मोलर एन्थैल्पी के परिमाण की गणना करो।

Ans. 3



$$\text{No. of Mole of } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \frac{0.36}{180} = 2 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

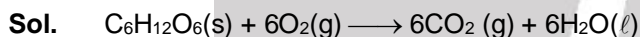
$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad \therefore \quad q = C \times \Delta T = 600 \times 10 \text{ J} = 6 \text{ kJ}$$

$$\text{Heat released per mole} = \frac{6}{2 \times 10^{-3}} = 3 \times 10^3 \text{ kJ} = \mathbf{3 \text{ MJ}}$$

$$\Delta U = -3 \text{ MJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \text{here } \Delta n_g = 0$$

$$\Delta H = \Delta U = \mathbf{-3 \text{ MJ mole}^{-1}}$$



$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ मोलो की संख्या} = \frac{0.36}{180} = 2 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad \therefore \quad q = C \times \Delta T = 600 \times 10 \text{ J} = 6 \text{ kJ}$$

$$\text{प्रतिमोल मुक्त ऊष्मा} = \frac{6}{2 \times 10^{-3}} = 3 \times 10^3 \text{ kJ} = \mathbf{3 \text{ MJ}}$$

$$\Delta U = -3 \text{ MJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \text{here } \Delta n_g = 0$$

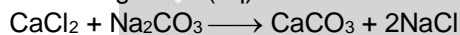
$$\Delta H = \Delta U = \mathbf{-3 \text{ MJ mole}^{-1}}$$

4. Calculate the magnitude of enthalpy change when infinitely dilute solution of CaCl_2 and Na_2CO_3 are mixed. ΔH_f° for $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})$ and $\text{CaCO}_3(\text{s})$ are -129.80 , -161.7 , $-288.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectively.

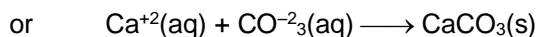
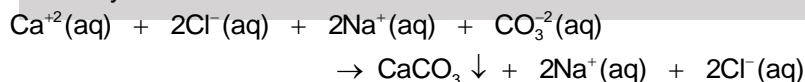
एन्थैल्पी परिवर्तन का परिमाण ज्ञात कीजिए जब CaCl_2 तथा Na_2CO_3 के अनन्त तनु विलयन मिलाये गये हैं। $\text{Ca}^{+2}(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})$ तथा $\text{CaCO}_3(\text{s})$ के ΔH_f° के मान क्रमशः -129.80 , -161.7 , $-288.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ हैं।

Ans. 3

Sol. On mixing $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ and Na_2CO_3



Solutions are very dilute and thus, 100% dissociation occurs.

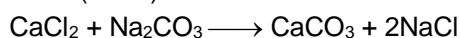


$$\therefore \Delta H = \sum H_f^\circ \text{Products} - \sum H_f^\circ \text{reactants}$$

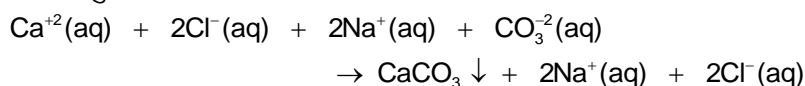
$$\text{or } \Delta H = \Delta H_f^\circ \text{CaCO}_3 - [\Delta H_f^\circ \text{Ca}^{+2} - \Delta H_f^\circ \text{CO}_3^{-2}]$$

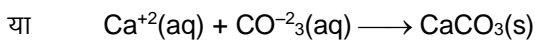
$$\therefore \Delta H^\circ \text{ of a compound} = \Delta H_f^\circ \text{formation} = -288.5 - (-129.80 - 161.7) = 3 \text{ kcal}$$

Sol. CaCl_2 (जलीय) तथा Na_2CO_3 को मिश्रित करने पर



विलयन अत्यन्त तनु है अतः 100% वियोजन होता है।





$$\therefore \Delta H = \Sigma H^{\circ}_{\text{उत्पाद}} - \Sigma H^{\circ}_{\text{अभिकारक}}$$

$$\text{या } \Delta H = \Delta H^{\circ}_{\text{f CaCO}_3} - [\Delta H^{\circ}_{\text{f Ca}^{2+}} - \Delta H^{\circ}_{\text{f CO}_3^{-2}}]$$

$$\therefore \text{यौगिक का } \Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{\text{संभवन}} = -288.5 - (-129.80 - 161.7) = 3 \text{ kcal}$$

5. How many of the following have standard heat of formation is zero.

- (i) $\text{Br}_2(\ell)$ (ii) $\text{CO}_2(\text{g})$ (iii) $\text{C}(\text{graphite})$ (iv) $\text{Cl}_2(\ell)$ (v) $\text{Cl}_2(\text{g})$
 (vi) $\text{F}_2(\text{g})$ (vii) $\text{F}(\text{g})$ (viii) $\text{I}_2(\text{g})$ (ix) $\text{S}(\text{monoclinic})$ (x) $\text{N}_2(\text{g})$
 (xi) $\text{P}(\text{Black})$ (xii) $\text{P}(\text{red})$ (xiii) CH_4

निम्न में से कितने तत्वों के सम्भवन की मानक ऊष्मा शून्य है।

- (i) $\text{Br}_2(\ell)$ (ii) $\text{CO}_2(\text{g})$ (iii) $\text{C}(\text{ग्रेफाइट})$ (iv) $\text{Cl}_2(\ell)$ (v) $\text{Cl}_2(\text{g})$
 (vi) $\text{F}_2(\text{g})$ (vii) $\text{F}(\text{g})$ (viii) $\text{I}_2(\text{g})$ (ix) $\text{S}(\text{एकनताक्ष})$ (x) $\text{N}_2(\text{g})$
 (xi) $\text{P}(\text{काला})$ (xii) $\text{P}(\text{red})$ (xiii) CH_4

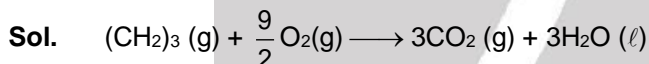
Ans. 5

Sol. $\text{Br}_2(\ell)$; $\text{C}(\text{graphite})$; $\text{F}_2(\text{g})$; $\text{N}_2(\text{g})$; $\text{Cl}_2(\text{g})$ are exist in most stable form so, it's standard heat of formation is zero.

Sol. $\text{Br}_2(\ell)$; $\text{C}(\text{ग्रेफाइट})$; $\text{F}_2(\text{g})$; $\text{N}_2(\text{g})$; $\text{Cl}_2(\text{g})$ शेष तत्वों से अधिक स्थायीत्व रखते हैं। अतः इनकी सम्भवन की मानक ऊर्जा शून्य है।

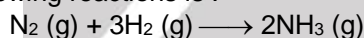
6. Standard enthalpy of combustion of cyclopropane is -2091 kJ/mole at 25°C then calculate the enthalpy of formation of cyclopropane. If $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mole}$ and $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ/mole}$.
 25°C पर साइक्लोप्रोपेन के दहन की मानक एन्थैल्पी -2091 kJ/mole है। साइक्लोप्रोपेन के सम्भवन की एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए। यदि $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mole}$ तथा $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ/mole}$ हो।

Ans. 53

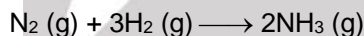


$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CH}_2)_3 &= -\Delta H^{\circ}_{\text{c}} + 3\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2091 + 3 \times (-393.5) + 3(-285.8) \\ &= 53.1 \text{ kJ/mole} \\ &\approx 53 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

7. Bond energies of $\text{N}\equiv\text{N}$; $\text{H}-\text{H}$ and $\text{N}-\text{H}$ bonds are 945 , 463 & 391 kJ mol^{-1} respectively, the enthalpy of the following reactions is :



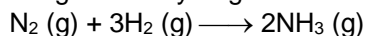
$\text{N}\equiv\text{N}$; $\text{H}-\text{H}$ व $\text{N}-\text{H}$ बंधों की बंध ऊर्जाएँ क्रमशः 945 , 463 व 391 kJ mol^{-1} है। निम्न अभिक्रिया की एन्थैल्पी है।



Ans. -12 kJ

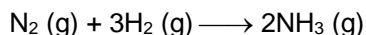
Sol. $\Delta H = 6 \times \Delta H_{\text{N-H}} - \Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}} - 3\Delta H_{\text{H-H}} = -12 \text{ kJ}$

8. The reaction of nitrogen with hydrogen to make ammonia has $\Delta H = -92 \text{ kJ}$



What is the value of ΔU (in kJ) if the reaction is carried out at a constant pressure of 40 bar and the volume change is -1.25 litre .

हाइड्रोजन के साथ नाइट्रोजन की अभिक्रिया से अमोनिया निर्माण हेतु $\Delta H = -92 \text{ kJ}$.



यदि अभिक्रिया 40 bar के नियत दाब पर सम्पन्न होती है तथा आयतन -1.25 लीटर का परिवर्तन होता है, तो ΔU का मान (kJ में) क्या होगा।

Ans. -87

Sol. $\Delta U = \Delta H + 40 \times (-1.25) \times 100$

$$\Delta U = -92 + 5$$

$$\Delta U = -87 \text{ kJ.}$$





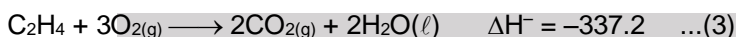
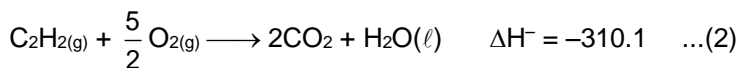
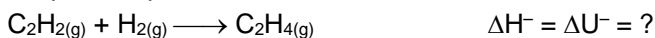
9. Calculate $|\Delta U|$ of reaction for the hydrogenation of acetylene at constant volume and at 77°C .
Given that $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -67.8$ kcal/mole; $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -310.1$ kcal/mole, $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4) = -337.2$ kcal/mole

77°C व नियत आयतन पर एसिटाइलीन के हाइड्रोजनीकरण की अभिक्रिया के लिए $|\Delta U|$ का मान परिकलन कीजिए।

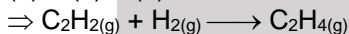
दिया है $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -67.8$ kcal/mole; $\Delta H_{\text{दहन}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -310.1$ kcal/mole, $\Delta H_{\text{दहन}}(\text{C}_2\text{H}_4) = -337.2$ kcal/mole

Ans. 40

Sol. Required equation is : आवश्यक अभिक्रिया है:



$$(1) + (2) - (3)$$



$$\Delta H_{\text{rxn}} = -67.8 - 310.1 + 337.2 = -40.7 \text{ KCal}$$

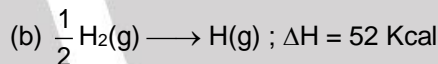
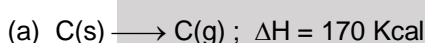
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{(g)}}RT$$

$$-40.7 = \Delta U + (-1) \times 2 \times 10^{-3} \times 350$$

$$\Delta U = -40.7 + .7$$

$$\Delta U = -40 \text{ KCal/mole}$$

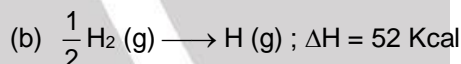
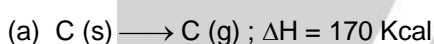
10. Calculate the C–C bond enthalpy from the following data :



(c) Heat of formation of ethane = -20 Kcal

(d) C–H bond enthalpy = 99 Kcal.

निम्न आंकड़ों से C–C बंध एन्थैल्पी का परिकलन कीजिए :



(c) एथेन के सम्भवन की ऊष्मा = -20 Kcal

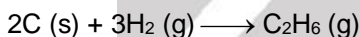
(d) C – H बंध एन्थैल्पी = 99 Kcal.

Ans. 78 Kcal



equations (i) + (ii)

अभिक्रिया (i) व (ii) को जोड़ने पर–



$$\Delta H_{\text{reaction अभिक्रिया}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = \Delta H_1 + 3\Delta H_{\text{H-H}} - 6\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-C}}$$

$$-20 = 340 + 3 \times 104 - 6 \times 99 - \Delta H_{\text{C-C}}$$

$$\Delta H_{\text{C-C}} = 78 \text{ Kcal.}$$

PART - III : ONE OR MORE THAN ONE OPTIONS CORRECT TYPE

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

1. Which of the following is(are) endothermic reaction :

(A) Combustion of methane

(B*) Decomposition of water

(C*) Dehydrogenation of ethane to ethylene

(D*) Conversion of graphite to diamond

निम्न में से कौनसी ऊष्माशोषी अभिक्रिया है :

(A) मेथेन का दहन

(B*) जल का अपघटन

(C*) एथेन से एथिलीन का विहाइड्रोजनीकरण

(D*) ग्रेफाइट का हीरे में रूपान्तरण

Sol. Becomes they proceeds by absorption of heat.

यह ऊष्मा के अवशोषण द्वारा प्राप्त होता है।





2. Heat of reaction depend upon :
- (A*) Physical state of reactants and products
 (B*) Whether the reaction is carried out at constant pressure or at constant volume
 (C*) Method by which the final products are obtained from the reactants
 (D*) Temperature of the reaction
- अभिक्रिया की ऊष्मा निम्न में से किस पर निर्भर होती है :
- (A*) अभिकारकों व उत्पादों की भौतिक अवस्था पर
 (B*) अभिक्रिया के नियत दाब या नियत आयतन पर निष्पादित होने पर
 (C*) विधि जिसमें अन्तिम उत्पाद अभिकारकों से प्राप्त होता हो
 (D*) अभिक्रिया के ताप पर
3. Which of the following reaction cannot be used to define the heat of formation of $\text{CO}_2(\text{g})$.
 निम्न में से कौनसी अभिक्रिया $\text{CO}_2(\text{g})$ के सम्भवन की ऊष्मा को परिभाषित करने के लिए प्रयुक्त नहीं किया जा सकता है।
- (A*) $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
 (B*) $\text{C}_6\text{H}_6(\ell) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$
 (C*) $\text{C}(\text{diamond हीरा}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
 (D) $\text{C}(\text{graphite ग्रेफाइट}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
4. Heat of formation of CH_4 are :
 If given :
 CH_4 के सम्भवन की ऊष्मा ज्ञात कीजिए :
 यदि दि गई ऊष्मा निम्न है :
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = -394 \text{ kJ}$
 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta\text{H} = -284 \text{ kJ}$
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta\text{H} = -892 \text{ kJ}$
- (A*) - 70 kJ (B*) - 16.7 kcal (C) - 244 kJ (D) - 50 kcal
- Sol.** (1) + (2) - (3)
 $\Delta\text{H}_{\text{reaction अभिक्रिया}} = -394 - 568 + 892 = -70 \text{ kJ} = -16.607 \text{ kcal}$.
5. Heat of neutralization of the acid-base reaction is 57.32 kJ for :
 अम्ल-क्षार के उदासीनीकरण की ऊष्मा 57.32 kJ, निम्न में से किसके लिए है :
- (A) $\text{HCOOH} + \text{KOH}$ (B) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
 (C*) $\text{HNO}_3 + \text{LiOH}$ (D*) $\text{HCl} + \text{NaOH}$
- Sol.** Strong acid with strong base heat of neutralization is 57.32 kJ ($\approx 13.7 \text{ kcal}$).
 प्रबल क्षार के साथ प्रबल अम्ल की उदासीनीकरण की ऊष्मा 57.32 kJ ($\approx 13.7 \text{ kcal}$) है।
6. For which of the following reaction $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{reaction}}$ is not equal to $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{f}}$ of product.
 निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिए $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{f}}$ उत्पाद $\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{अभिक्रिया}}$ के समान नहीं है :
- (A*) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$ (B*) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$
 (C*) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2(\ell) + 2\text{HCl}(\text{g})$ (D) $\text{Xe}(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_4(\text{g})$
- Sol.** Only in (D) $\Delta\text{H}_{\text{reaction}} = \Delta\text{H}_{\text{f}}(\text{XeF}_4(\text{g})) - 0 = \Delta\text{H}_{\text{f}}(\text{XeF}_4(\text{g}))$
 In all other not possible.
- Sol.** केवल (D) में सम्भावित $\Delta\text{H}_{\text{अभिक्रिया}} = \Delta\text{H}_{\text{f}}(\text{XeF}_4(\text{g})) - 0 = \Delta\text{H}_{\text{f}}(\text{XeF}_4(\text{g}))$
 अन्य सभी अभिक्रियाओं में सम्भव नहीं है।
7. The following is (are) endothermic reaction(s) :
- (A) Combustion of methane. (B*) Decomposition of water
 (C*) Dehydrogenation of ethane to ethylene. (D*) Conversion of graphite to diamond.





निम्न में से ऊष्माशोषी अभिक्रिया है/हैं :

(A) मेथेन का दहन।

(B*) जल का अपघटन।

(C*) एथेन का एथीन में विहाइड्रोजनीकरण।

(D*) ग्रेफाइट का डायमण्ड में परिवर्तन।

Sol. Combustion reaction are exothermic, hydrogenation of alkenes are exothermic and graphite is thermodynamically more stable.

दहन अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है, एल्कीन का हाइड्रोजनीकरण ऊष्माक्षेपी है तथा ग्रेफाइट ऊष्मा गतिकीय रूप से अधिक स्थायी होता है।

8.2 Which of the reaction defines molar ΔH_f° ?

निम्न में से कौनसी अभिक्रिया मोलर ΔH_f° को परिभाषित करती है ?

(A) $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$

(B*) $\frac{1}{2} \text{Br}_2(\ell) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HBr}(\text{g})$

(C*) $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

(D*) $\frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HI}(\text{g})$

Sol. From the definition of molar enthalpy of formation.

सम्भवन की मोलर एन्थैल्पी की परिभाषा से।

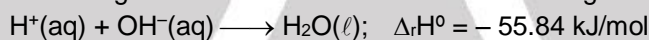
PART - IV : COMPREHENSION

भाग - IV : अनुच्छेद (COMPREHENSION)

Comprehension # 1

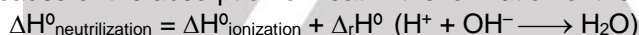
Enthalpy of neutralization is defined as the enthalpy change when 1 mole of acid/base is completely neutralized by base/acid in dilute solution.

For strong acid and strong base neutralization net chemical change is



$\Delta H^\circ_{\text{ionization}}$ of aqueous solution of strong acid and strong base is zero.

When a dilute solution of a weak acid or base is neutralized, the enthalpy of neutralization is some what less because of the absorption of heat in the ionization of the weak acid or base, for weak acid/base



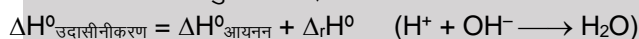
अनुच्छेद # 1

तनु विलयन में जब अम्ल/क्षार का 1 मोल क्षार/अम्ल द्वारा पूर्ण उदासीन होता है तो जो एन्थैल्पी परिवर्तन होता है। उसे उदासीनीकरण एन्थैल्पी से प्रदर्शित करते हैं।

प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार के उदासीनीकरण के लिये कुल रासायनिक परिवर्तन है —



प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार के तनु विलयन का $\Delta H^\circ_{\text{आयनन}}$ शून्य है। जब दुर्बल अम्ल या क्षार के तनु विलयन का उदासीनीकरण होता है तो उदासीनीकरण एन्थैल्पी कुछ कम होती है, क्योंकि दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार के आयनन में ऊष्मा का अवशोषण होता है, दुर्बल अम्ल/क्षार के लिये



1.2 If enthalpy of neutralization of CH_3COOH by NaOH is -49.86 kJ/mol then enthalpy of ionization of CH_3COOH is:

(A*) 5.98 kJ/mol

(B) -5.98 kJ/mol

(C) 105.7 kJ/mol

(D) None of these

यदि NaOH द्वारा CH_3COOH की उदासीनीकरण एन्थैल्पी -49.86 kJ/mol है, तब CH_3COOH की आयनन एन्थैल्पी होगी:

(A*) 5.98 kJ/mol

(B) -5.98 kJ/mol

(C) 105.7 kJ/mol

(D) इनमें से कोई नहीं

Sol. $\Delta H_{\text{ionization}} = \Delta H^\circ_{\text{neutralization}} - \Delta H^\circ (\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O})$

$$= -49.86 - (-55.84) \text{ kJ/mole} = 5.98 \text{ kJ/mole}$$

Sol. $\Delta H_{\text{आयनन}} = \Delta H^\circ_{\text{उदासीनीकरण}} - \Delta H^\circ (\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O})$

$$= -49.86 - (-55.84) \text{ kJ/mole}$$

$$= 5.98 \text{ kJ/mole}$$





2. What is ΔH° for complete neutralization of strong diacidic base $A(OH)_2$ by HNO_3 ?
 (A) -55.84 kJ (B*) -111.68 kJ (C) 55.84 kJ/mol (D) None of these
 HNO_3 द्वारा प्रबल द्विअम्लीय क्षार $A(OH)_2$ के पूर्ण उदासीनीकरण के लिये ΔH° क्या है ?
 (A) -55.84 kJ (B*) -111.68 kJ (C) 55.84 kJ/mol (D) इनमें से कोई नहीं

Sol. $\Delta H^\circ = 2 \times (-55.84)$ kJ/mole = -111.68 kJ

3. Under the same condition how many mL of 0.1 M NaOH and 0.05 M H_2A (strong diprotic acid) solution should be mixed for a total volume of 100 mL produce the highest rise in temperature :
 समान परिस्थितियों के अन्तर्गत 100 mL के कुल आयतन के विलयन के लिये 0.1 M NaOH और 0.05 M H_2A (प्रबल द्विप्रोटिक अम्ल) के कितने mL मिलाये जाने चाहिये की ताप में वृद्धि उच्चतम हो :
 (A) $25 : 75$ (B*) $50 : 50$ (C) $75 : 25$ (D) $66.66 : 33.33$

Sol. For max. rise in temp.; max. neutralization of H^+ and OH^- required.
 If we take equal volume, all H^+ (5 m-mole) will react with all OH^- (5 m-mole).

हल. ताप में अधिकतम वृद्धि के लिये: H^+ और OH^- का अधिकतम उदासीनीकरण आवश्यक होता है।
 यदि हम समान आयतन लेते हैं, तो सभी H^+ (5 m-mole) सभी OH^- (5 m-mole) के साथ क्रिया करेंगे।

Comprehension # 2

Answer Q.4, Q.5 and Q.6 by appropriately matching the information given in the three columns of the following table.

All the given reaction are carried out at constant pressure and temperature conditions. Assuming ideal behavior of all the gases involved.					
Column-1		Column-2		Column-3	
(I)	$2Ag_2O(s) \longrightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$	(i)	$w_{rxn} > 0$	(P)	Reaction is spontaneous at high temperature.
(II)	$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$	(ii)	$w_{rxn} < 0$	(Q)	Reaction is spontaneous at all temperatures.
(III)	$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$	(iii)	$\Delta_{rxn}H > 0$	(R)	Reactant mixture is diamagnetic.
(IV)	$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$	(iv)	$\Delta_{rxn}S > 0$	(S)	One of the reactant is used to reduce metallic oxide in to metal.

अनुच्छेद # 2

नीचे दी गयी टेबल के तीन कॉलमों में उपलब्ध सूचना का उपयुक्त ढंग से सुमेल कर प्रश्नों Q.4, Q.5 और Q.6 के उत्तर दीजिये।

दी गयी सभी अभिक्रियाएँ नियत ताप तथा दाब की परिस्थितियों पर की जाती हैं। उपस्थित सभी गैसों का आदर्श व्यवहार मानते हैं।					
कॉलम-1		कॉलम-2		कॉलम-3	
(I)	$2Ag_2O(s) \longrightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$	(i)	$w_{rxn} > 0$	(P)	अभिक्रिया उच्च ताप पर होती है।
(II)	$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$	(ii)	$w_{rxn} < 0$	(Q)	अभिक्रिया सभी तापमानों पर होती है।
(III)	$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$	(iii)	$\Delta_{rxn}H > 0$	(R)	अभिक्रिया मिश्रण प्रतिचुम्बकीय है।
(IV)	$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$	(iv)	$\Delta_{rxn}S > 0$	(S)	इनमें से एक अभिकारक धातु में धात्विक ऑक्साइड को अपचयित करने के लिए प्रयुक्त होता है।

4. The only incorrect combination is –
 केवल गलत संयोजन है –
 (A) (I) (ii) (P) (B*) (II) (iii) (P) (C) (IV) (i) (R) (D) (III) (ii) (Q)
5. The only correct combination is –
 केवल सही संयोजन है –
 (A*) (I) (iv) (P) (B) (II) (ii) (S) (C) (II) (iii) (R) (D*) (IV) (ii) (S)
6. The only correct combination is –
 केवल सही संयोजन है –
 (A*) (III) (iv) (S) (B) (IV) (i) (Q) (C) (II) (iii) (S) (D) (I) (i) (P)





Exercise-3

* Marked Questions may have more than one correct option.

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

PART - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

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

1. The species which by definition has **ZERO** standard molar enthalpy of formation at 298 K is :
वह स्पीशीज़ जिसकी परिभाषानुसार 298 K पर मानक मोलर विरचन एंथैल्पी शून्य है : [JEE 2010, 3/163]

(A) Br₂(g) (B*) Cl₂(g) (C) H₂O(g) (D) CH₄(g)

Sol. ΔH_f° (Cl₂,g) = 0, As ΔH_f° of elements in their standard state is taken to be zero.

Sol. ΔH_f° (Cl₂,g) = 0, चूँकि तत्व के लिए उनकी मानक अवस्था में ΔH_f° का मान शून्य लिया जाता है।

2. The bond energy (in kcal mol⁻¹) of a C–C single bond is approximately : [JEE 2010, 3/163]
एक C–C एकाकी बंध की आबंध ऊर्जा (kcal mol⁻¹ में) लगभग है : [JEE 2010, 3/163]

(A) 1 (B) 10 (C*) 100 (D) 1000

Sol. $E_{C-C} \cong 100$ KCal/mole.

3. Match the transformation in **column-I** with appropriate options in **column-II**. [JEE 2011, 8/180]

	Column-I		Column-II
(A)	CO ₂ (s) → CO ₂ (g)	(p)	phase transition
(B)	CaCO ₃ (s) → CaO(s) + CO ₂ (g)	(q)	allotropic change
(C)	2H → H ₂ (g)	(r)	ΔH is positive
(D)	P _(white, solid) → P _(red, solid)	(s)	ΔS is positive
		(t)	ΔS is negative

कॉलम-I के रूपान्तरणों (transformation) का कॉलम-II में दिए गये उपयुक्त विकल्पों के साथ सुमेल कीजिए।

[JEE 2011, 8/180]

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	CO ₂ (s) → CO ₂ (g)	(p)	प्रावस्था संक्रमण (phase transition)
(B)	CaCO ₃ (s) → CaO(s) + CO ₂ (g)	(q)	अपररूपी परिवर्तन (allotropic change)
(C)	2H → H ₂ (g)	(r)	ΔH धनात्मक है।
(D)	P _(श्वेत, ठोस) → P _(लाल, ठोस)	(s)	ΔS धनात्मक है।
		(t)	ΔS ऋणात्मक है।

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

Sol. (A) CO₂ (s) → CO₂ (g)

It is phase transition. The process is endothermic (sublimation).

Gas is produced, so entropy increases.

(B) On heating CaCO₃ decomposes. So, process is endothermic.

The entropy increases as gaseous product is formed.

(C) 2H• → H₂(g)

Entropy decreases as number of gaseous particles decreases.

(D) It is phase transition.

White and red P are allotopes.

Red P is more stable than white. So ΔH is – ve.

हल.

(A) CO₂ (s) → CO₂ (g)

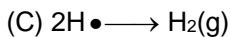
यह अवस्था परिवर्तन है। यह प्रक्रम ऊष्माशोषी (उर्ध्वपातन) है।

गैस का निर्माण होता है, अतः एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

(B) गर्म करने पर CaCO₃ विघटित होता है। अतः प्रक्रम ऊष्माशोषी है।

गैसीय उत्पाद बनने के कारण एन्ट्रॉपी बढ़ती है।





एन्ट्रॉपी घटती है क्योंकि गैसीय कणों की संख्या घटती है।

(D) यह प्रावस्था संक्रमण है।

श्वेत तथा लाल फास्फोरस अपररूप है।

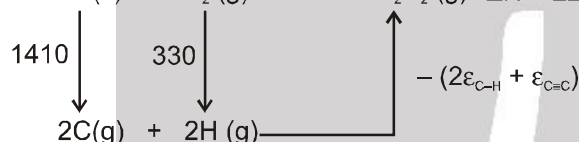
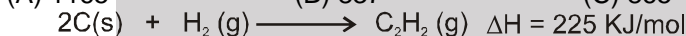
लाल फास्फोरस श्वेत फास्फोरस से अधिक स्थायी है। इसलिए ΔH , $-ve$ है।

4. Using the data provided, calculate the multiple bond energy (kJ mol^{-1}) of a $\text{C}\equiv\text{C}$ bond C_2H_2 . That energy is (take the bond energy of a $\text{C}-\text{H}$ bond as 350 kJ mol^{-1}) **[JEE 2012, 3/136]**

दिए हुए उपात्त का प्रयोग कर, C_2H_2 में एक $\text{C}\equiv\text{C}$ बंध की बहुआबन्ध ऊर्जा (multiple bond energy ; kJ mol^{-1}) का परिकलन कीजिए। वह ऊर्जा निम्न है ($\text{C}-\text{H}$ बंध की बन्धन ऊर्जा 350 kJ mol^{-1} लें) **[JEE 2012, 3/136]**



Sol.



$$\therefore \Delta H = +1410 + 330 - (350 \times 2) - \varepsilon_{\text{C=C}} = +225$$

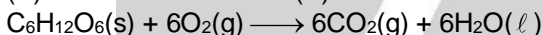
$$\therefore \varepsilon_{\text{C=C}} = 1740 - 700 - 225 = +815 \text{ KJ/mol.}$$

5. The standard enthalpies of formation of $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ and glucose(s) at 25°C are -400 kJ/mol , -300 kJ/mol and -1300 kJ/mol , respectively. The standard enthalpy of combustion per gram of glucose at 25°C is **[JEE (Advance)2013, 2/120]**

$\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ तथा ग्लूकोस (ठोस) की विरचन मानक एन्थैल्पीज 25°C पर क्रमशः -400 kJ/मोल , -300 kJ/मोल और -1300 kJ/मोल है। प्रति ग्राम ग्लूकोस की 25°C पर दहन मानक एन्थैल्पी है। **[JEE (Advance)2013, 2/120]**



Sol.



$$\begin{aligned} \Delta_c H &= 6 \times \Delta_f H (\text{CO}_2) + 6 \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6\Delta_f H (\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 6 \times (-400 - 300) - (-1300) - 0 = -4200 + 1300 = -2900 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{For one gram of glucose, enthalpy of combustion} = -\frac{2900}{180} = -16.11 \text{ KJ/g.}$$

$$\text{ग्लूकोज के 1 ग्राम के लिए दहन की एन्थैल्पी} = -\frac{2900}{180} = -16.11 \text{ KJ/g.}$$

6. The standard state Gibbs free energies of formation of $\text{C}(\text{graphite})$ and $\text{C}(\text{diamond})$ at $T = 298 \text{ K}$ are

$$\Delta_f G^\circ[\text{C}(\text{graphite})] = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ[\text{C}(\text{diamond})] = 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

The standard state means that the pressure should be 1 bar, and substance should be pure at a given temperature. The conversion of graphite [$\text{C}(\text{graphite})$] to diamond [$\text{C}(\text{diamond})$] reduces its volume by $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. If $\text{C}(\text{graphite})$ is converted to $\text{C}(\text{diamond})$ isothermally at $T = 298 \text{ K}$, the pressure at which $\text{C}(\text{graphite})$ is in equilibrium with $\text{C}(\text{diamond})$, is :

[Useful information: $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$]

[JEE(Advanced) 2017, 3/122]

$\text{C}(\text{ग्रेफाइट, graphite})$ $\text{C}(\text{हीरा, diamond})$ बनने की $T = 298 \text{ K}$ पर मानक अवस्था गिब की मुक्त ऊर्जायें (standard state Gibbs free energies of formation at $T = 298 \text{ K}$)

$$\Delta_f G^\circ[\text{C}(\text{ग्रेफाइट, graphite})] = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ[\text{C}(\text{हीरा, diamond})] = 2.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ हैं।}$$

मानक अवस्था का मतलब है कि दिये गये तापमान पर दाब 1 bar होना चाहिए और पदार्थ शुद्ध होना चाहिए। C (ग्रेफाइट) का C (हीरा) में परिवर्तन इसके आयतन को $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ घटाता है। यदि C (ग्रेफाइट) का C (हीरा) में समतापी परिवर्तन किया जाय तो वह दाब जिस पर C (ग्रेफाइट), C (हीरा) के साथ साम्यावस्था में है, है

[उपयोगी सूचना : $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$] **[JEE(Advanced) 2017, 3/122]**





Sol. $dG = VdP - SdT$
 At 298 K, $SdT = 0$
 $\therefore dG = VdP$
 $\int_1^P dG = \int_1^P VdP \therefore G - G^\circ = V(P-1)$ [\because Solids involved $\therefore V$ almost constant]
 $\therefore \Delta_r G = [G^\circ_{\text{diamond}} + V_d(P-1)] - [G^\circ_{\text{graphite}} + V_g(P-1)]$
 $0 = 2.9 \times 10^3 + (P-1)10^5 (-2 \times 10^{-6})$
 $\therefore P = 14501 \text{ bar}$

हल : $dG = VdP - SdT$
 298 K पर, $SdT = 0$
 $\therefore dG = VdP$
 $\int_1^P dG = \int_1^P VdP \therefore G - G^\circ = V(P-1)$ [\because ठोस निहित है इसलिए V लगभग नियत रहता है]
 $\therefore \Delta_r G = [G^\circ_{\text{हीरा}} + V_d(P-1)] - [G^\circ_{\text{ग्रेफाइट}} + V_g(P-1)]$
 $0 = 2.9 \times 10^3 + (P-1)10^5 (-2 \times 10^{-6})$
 $\therefore P = 14501 \text{ bar}$

PART - II : JEE (MAIN) / AIEEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

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

JEE-MAIN OFFLINE PROBLEMS

1. $(\Delta H - \Delta U)$ for the formation of carbon monoxide (CO) from its elements at 298 K is [AIEEE 2006]
 $(R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
 298 K पर कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) के इसके तत्वों से इसके निर्माण के लिये $(\Delta H - \Delta U)$ होगा : [AIEEE 2006]

$(R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
 (1*) 1238.78 J mol⁻¹ (2) -2477.57 J mol⁻¹ (3) 2477.57 J mol⁻¹ (4) -1238.78 J mol⁻¹
Sol. $\Delta H - \Delta U = \Delta n_g RT$ $\text{C(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$
 $\Delta n_g = 1 - \frac{1}{2} = + \frac{1}{2}$ $\Delta H - \Delta U = \frac{1}{2} \times 8.314 \times 298 = 1238.78 \text{ J mol}^{-1}$

2. The standard enthalpy of formation (ΔH_f°) at 398 K for methane, $\text{CH}_{4(\text{g})}$ is 74.8 kJ mol⁻¹. The additional information required to determine the average energy for C-H bond formation would be : [AIEEE 2006, 3/120]

- (1*) the dissociation energy of H_2 and enthalpy of sublimation of carbon
 (2) latent heat of vapourisation of methane
 (3) the first four ionization energies of carbon and electron gain enthalpy of hydrogen
 (4) the dissociation energy of hydrogen molecule, H_2

मेथेन $\text{CH}_{4(\text{g})}$ की 398 K पर मानक संभवन एन्थैल्पी (ΔH_f°) , 74.8 kJ mol⁻¹ है। C-H आबन्ध के बनने में औसत ऊर्जा की गणना के लिए जिस अतिरिक्त जानकारी की आवश्यकता होगी, वह है : [AIEEE 2006, 3/120]

- (1*) H_2 की वियोजन ऊर्जा तथा कार्बन की ऊर्ध्वपातन एन्थैल्पी
 (2) मेथेन के वाष्पीकरण की गुप्त ऊष्मा
 (3) कार्बन की प्रथम चार आयनन ऊर्जाएँ तथा हाइड्रोजन की इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी
 (4) हाइड्रोजन, H_2 अणु की वियोजन ऊर्जा

Sol. $\text{C} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$; $\Delta H^\circ = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
 In order to calculate average energy for C - H bond formation we should know the following data.
 $\text{C(graphite)} \longrightarrow \text{C(g)}$; $\Delta H_f^\circ =$ enthalpy of sublimation of carbon
 $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H(g)}$; ΔH° bond dissociation energy of H_2 .



Sol. $C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$; $\Delta H^\circ = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

C – H बंध निर्माण के लिए औसत ऊर्जा की गणना करने के क्रम में हमारे पास निम्न आंकड़े ज्ञात होने चाहिये

$C(\text{ग्रेफाइट}) \longrightarrow C(\text{g})$; $\Delta H_f^\circ =$ कार्बन के उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी

$H_2(\text{g}) \longrightarrow 2H(\text{g})$; ΔH° H_2 की बंध वियोजन ऊर्जा

3. On the basis of the following thermochemical data : ($\Delta_f G^\circ H^+(\text{aq}) = 0$)

[AIEEE 2009, 8/144]

$H_2O(\ell) \longrightarrow H^+(\text{aq}) + OH^-(\text{aq.})$; $\Delta H = 57.32 \text{ kJ}$

$H_2(\text{g}) + \frac{1}{2} O_2(\text{g}) \longrightarrow H_2O(\ell)$; $\Delta H = -286.20 \text{ kJ}$

The value of enthalpy of formation of OH^- ion at 25°C is :

नीचे दिये गये ऊष्मीय रसायन आँकड़ों के अनुसार, ($\Delta_f G^\circ H^+(\text{aq}) = 0$)

[AIEEE 2009, 8/144]

$H_2O(\ell) \longrightarrow H^+(\text{aq}) + OH^-(\text{aq.})$; $\Delta H = 57.32 \text{ kJ}$

$H_2(\text{g}) + \frac{1}{2} O_2(\text{g}) \longrightarrow H_2O(\ell)$; $\Delta H = -286.20 \text{ kJ}$

25°C पर OH^- आयन के बनने की एन्थैल्पी का मान है :

(1*) -228.88 kJ (2) $+228.88 \text{ kJ}$ (3) -343.52 kJ (4) -22.88 kJ

Sol. $H_2(\text{g}) + \frac{1}{2} O_2(\text{g}) \longrightarrow H_2O(\ell)$ $\Delta H = -286.20 \text{ kJ}$

$\Delta H_r = \Delta H_f(H_2O, \ell) - \Delta H_f(H_2, \text{g}) - \frac{1}{2} \Delta H_f(O_2, \text{g})$

$-286.20 = \Delta H_f(H_2O(\ell))$

So $\Delta H_f(H_2O, \ell) = -286.20 \text{ kJ/mole}$

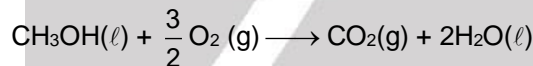
$H_2O(\ell) \longrightarrow H^+(\text{aq}) + OH^-(\text{aq.})$ $\Delta H = 57.32 \text{ kJ}$

$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(H^+, \text{aq}) + \Delta H_f^\circ(OH^-, \text{aq}) - \Delta H_f^\circ(H_2O, \ell)$

$57.32 = 0 + \Delta H_f^\circ(OH^-, \text{aq}) - (-286.20)$

$\Delta H_f^\circ(OH^-, \text{aq}) = 57.32 - 286.20 = -228.88 \text{ kJ}$.

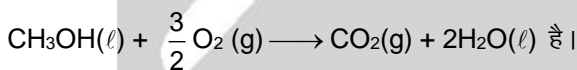
4. In a fuel cell methanol is used as fuel and oxygen gas is used as an oxidizer. The reaction is



At 298 K , standard Gibb's energies of formation for $CH_3OH(\ell)$, $H_2O(\ell)$ and $CO_2(\text{g})$ are -166.2 , -237.2 and $-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively. If standard enthalpy of combustion of methanol is -726 kJ mol^{-1} , efficiency of the fuel cell will be :

[AIEEE 2009, 8/144]

एक ईंधन सेल में मेथेनॉल, ईंधन के रूप में और ऑक्सीजन उपचायक के रूप में प्रयोग में लाया जाता है। अभिक्रिया



[AIEEE 2009, 8/144]

298 K पर $CH_3OH(\ell)$, $H_2O(\ell)$ और $CO_2(\text{g})$ के सम्भवन की मानक गिब्स ऊर्जाएँ क्रमशः -166.2 , -237.2 और $-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। यदि मेथेनॉल के दहन की मानक एन्थैल्पी -726 kJ mol^{-1} है, तो ईंधन सेल की दक्षता होगी :

(1) 87% (2) 90% (3*) 97% (4) 80%

Sol. $CH_3OH(\ell) + \frac{3}{2} O_2(\text{g}) \longrightarrow CO_2(\text{g}) + 2H_2O(\ell)$

$\Delta G_r = \Delta G_f(CO_2, \text{g}) + 2\Delta G_f(H_2O, \ell) - \Delta G_f(CH_3OH, \ell) - \frac{3}{2} \Delta G_f(O_2, \text{g})$

$= -394.4 + 2(-237.2) - (-166.2) - 0 = -394.4 - 474.4 + 166.2 = -868.8 \times 166.2$

$\Delta G_r = -702.6 \text{ kJ}$

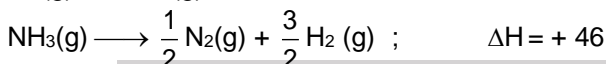
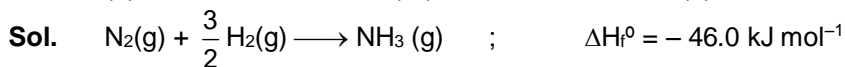
% efficiency (दक्षता) = $\frac{702.6}{726} \times 100 = 97\%$.



5. The standard enthalpy of formation of NH_3 is $-46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. If the enthalpy of formation of H_2 from its atoms is -436 kJ mol^{-1} and that of N_2 is -712 kJ mol^{-1} , the average bond enthalpy of N – H bond in NH_3 is **[AIEEE 2010, 4/144]**

NH_3 के संभवन की मानक एन्थैल्पी $-46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। यदि इसके परमाणुओं से निर्मित H_2 की संभवन एन्थैल्पी -436 kJ mol^{-1} हो और इसी प्रकार N_2 की -712 kJ mol^{-1} हो, तो NH_3 में आबंध N – H की औसत आबंध एन्थैल्पी है **[AIEEE 2010, 4/144]**

- (1) -964 kJ mol^{-1} (2*) $+352 \text{ kJ mol}^{-1}$ (3) $+1056 \text{ kJ mol}^{-1}$ (4) $-1102 \text{ kJ mol}^{-1}$

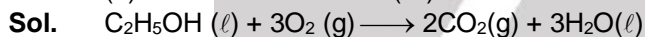


Average bond enthalpy of N–H bond (N–H आबंध की औसत आबंध एन्थैल्पी) = $\frac{1056}{3} = +352 \text{ kJ mol}^{-1}$

6. The value of enthalpy change (ΔH) for the reaction, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ at 27°C is $-1366.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. The value of internal energy change for the above reaction at this temperature will be: **[AIEEE 2011, 4/120]**

अभिक्रिया $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ के लिये 27°C पर ऐन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) का मान $-1366.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। आन्तरिक ऊर्जा का मान इस ताप पर उपरोक्त अभिक्रिया के लिए होगा : **[AIEEE 2011, 4/120]**

- (1) -1369.0 kJ (2*) -1364.0 kJ (3) -1361.5 kJ (4) -1371.5 kJ



$\Delta n_g = 2 - 3 = -1$

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

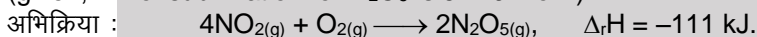
$= -1366.5 - (-1) \times \frac{8.314}{10^3} \times 300$

$= -1366.5 + 0.8314 \times 3 = -1364 \text{ KJ}$

7. Consider the reaction : $4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$, $\Delta_r H = -111 \text{ kJ}$.

If $\text{N}_2\text{O}_5(\text{s})$ is formed instead of $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ in the above reaction, the $\Delta_r H$ value will be:

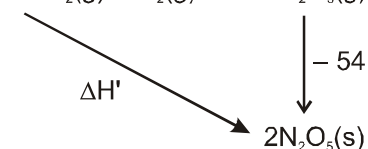
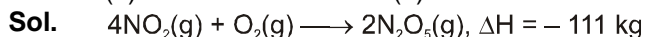
(given, ΔH of sublimation for N_2O_5 is 54 kJ mol^{-1}) **[AIEEE 2011, 4/120]**



उपरोक्त अभिक्रिया में यदि $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ की जगह $\text{N}_2\text{O}_5(\text{s})$ बनता हो तो उस अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H$ का मान ज्ञात कीजिए।

उस स्थिति में सही ΔH का मान होगा : (N_2O_5 के लिए ऊर्ध्वपातन का $\Delta H = 54 \text{ kJ mol}^{-1}$) **[AIEEE 2011, 4/120]**

- (1) $+54 \text{ kJ}$ (2) $+219 \text{ kJ}$ (3*) -219 kJ (4) -165 kJ



$-111 - 54 = \Delta H'$

$\Delta H' = -165 \text{ KJ}$

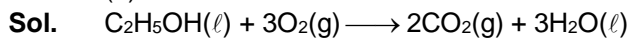




8. For complete combustion of ethanol, $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$, the amount of heat produced as measured in bomb calorimeter, is $1364.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 25°C . Assuming ideality the Enthalpy of combustion, $\Delta_c H$, for the reaction will be : ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}$) [JEE(Main) 2014, 4/120]
 एथेनॉल के पूर्ण ज्वलन के लिये, $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$, बम कैलोरीमीटर में मापित ऊर्जा 25°C पर $1364.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। आदर्शता मानते हुए ज्वलन की एन्थैल्पी, $\Delta_c H$ होगी : ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}$)

[JEE(Main) 2014, 4/120]

- (1*) $-1366.95 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2) $-1361.95 \text{ kJ mol}^{-1}$
 (3) $-1460.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ (4) $-1350.50 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$\Delta U = -1364.47 \text{ KJ/mol.}$$

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

$$\Delta n_g = -1$$

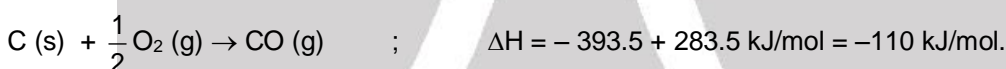
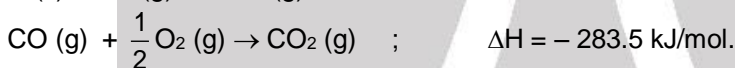
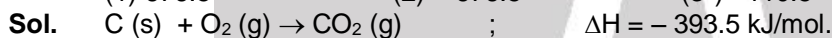
$$\Delta H = -1364.47 + \left[\frac{-1 \times 8.314 \times 298}{1000} \right]$$

$$= -1364.47 - 2.4776 = -1366.94 \text{ KJ/mol.}$$

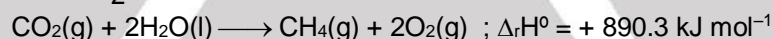
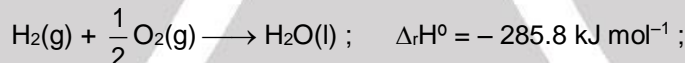
9. The heats of combustion of carbon and carbon monoxide are -393.5 and $-283.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. The heat of formation (in kJ) of carbon monoxide per mole is : [JEE(Main) 2016, 4/120]

कार्बन तथा कार्बन मोनोऑक्साइड की दहन ऊर्जायें क्रमशः -393.5 तथा $-283.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। कार्बन मोनोऑक्साइड की संभव ऊष्मा (kJ में) प्रति मोल होगी : [JEE(Main) 2016, 4/120]

- (1) 676.5 (2) -676.5 (3*) -110.5 (4) 110.5



10. Given : $C_{(\text{graphite})} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) ; \Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} ;$

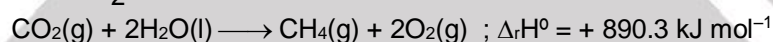
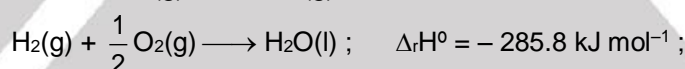


Based on the above thermochemical equations, the value of $\Delta_r H^\circ$ at 298 K for the reaction :



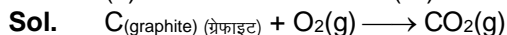
[JEE(Main) 2017, 4/120]

दिया गया है : $C_{(\text{ग्रेफाइट})} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) ; \Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} ;$

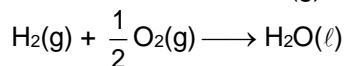


ऊपर दिये गये ऊष्मारासायनिक समीकरणों के आधार पर 298 K पर अभिक्रिया $C_{(\text{ग्रेफाइट})} + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$ के $\Delta_r H^\circ$ का मान होगा : [JEE(Main) 2017, 4/120]

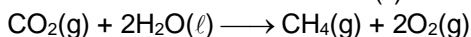
- (1) $+144.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2*) $-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (3) $-144.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (4) $+74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$\Delta H_r = -393.5 \text{ kJ/mol} = \Delta H_f CO_2(g)$$



$$\Delta H_r = -285.8 \text{ kJ/mol} = \Delta H_f H_2O(l)$$



$$\Delta H_r = \Delta H_f (CH_4) - \Delta H_f (CO_2(g)) - 2\Delta H_f (H_2O(l)) = 890.3$$

$$\Rightarrow \Delta H_f (CH_4) + 393.5 + 2 \times 285.8 = 890.3$$

$$\Rightarrow \Delta H_f (CH_4(g)) = -74.8 \text{ kJ/mol}$$





JEE-MAIN ONLINE PROBLEMS

1. The standard enthalpy of formation of NH_3 is -46.0 kJ/mol . If the enthalpy of formation of H_2 from its atoms is -436 kJ/mol and that of N_2 is -712 kJ/mol , the average bond thalpy of N–H bond in NH_3 is :
[JEE(Main) 2014 Online (09-04-14), 4/120]

(1) -1102 kJ/mol (2) -964 kJ/mol (3*) $+352 \text{ kJ/mol}$ (4) $+1056 \text{ kJ/mol}$

NH_3 बनने की मानक ऊर्जा -46.0 kJ/मोल है। यदि अपने परमाणुओं से H_2 बनने की ऊर्जा -436 kJ/मोल और N_2 की -712 kJ/मोल हो तो N–H की NH_3 में औसत बॉन्ड ऊर्जा होगी : **[JEE(Main) 2014 Online (09-04-14), 4/120]**

(1) -1102 kJ/मोल (2) -964 kJ/मोल (3*) $+352 \text{ kJ/मोल}$ (4) $+1056 \text{ kJ/मोल}$

2. The standard enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ_{298}$) for methane, CH_4 is $-74.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. In order to calculate the average energy given out in the formation of a C–H bond from this it is necessary to know which one of the following ?
[JEE(Main) 2014 Online (12-04-14), 4/120]

(1) the dissociation energy of the hydrogen molecule, H_2 .

(2) the first four ionisation energies of carbon.

(3*) the dissociation energy of H_2 and enthalpy of sublimation of carbon (graphite).

(4) the first four ionisation energies of carbon and electron affinity of hydrogen.

मीथेन, CH_4 , बनने की मानक ऐन्थैल्पी ($\Delta_f H^\circ_{298}$) $-74.9 \text{ kJ मोल}^{-1}$ होती है। इससे C–H आबन्ध की मध्यमान ऊर्जा का आकलन करने के लिये निम्नों से किस एक को जानना आवश्यकत होगा ?

[JEE(Main) 2014 Online (12-04-14), 4/120]

(1) H_2 अणु की वियोजन ऊर्जा।

(2) कार्बन की पहली चार आयनन ऊर्जाएँ।

(3*) H_2 की वियोजन ऊर्जा और कार्बन (ग्रेफाइट) की ऊर्ध्वपातन ऊर्जा।

(4) कार्बन की प्रथम चार आयनन ऊर्जाएँ और हाइड्रोजन की इलेक्ट्रॉन बन्धुता।

3. The heat of atomisation of methane and ethane are 360 kJ/mol and 620 kJ/mol , respectively. The longest wavelength of light capable of breaking the C–C bond is :

(A vogadro number = 6.02×10^{23} , $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$): **[JEE(Main) 2015 Online (10-04-15), 4/120]**

मेथेन व ऐथेन की परमाण्वीयकरण की ऊष्मा क्रमशः 360 kJ/mol तथा 620 kJ/mol है। C–C बंध को तोड़ने के लिए उपयुक्त प्रकाश की दीर्घतम तरंगदैर्घ्य है (आवोगाद्रों संख्या = 6.02×10^{23} , $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$):

[JEE(Main) 2015 Online (10-04-15), 4/120]

(1) $2.48 \times 10^3 \text{ nm}$ (2*) $1.49 \times 10^3 \text{ nm}$ (3) $2.49 \times 10^4 \text{ nm}$ (4) $2.48 \times 10^4 \text{ nm}$

Sol.



$$\Rightarrow 4 \times E_{\text{C-H}} = 360 \text{ KJ/Mol.} \quad \Rightarrow \quad E_{\text{C-H}} = 90 \text{ KJ/Mol.}$$



$$\Rightarrow E_{\text{C-C}} + 6 \times 90 = 620 \quad \Rightarrow \quad E_{\text{C-C}} = 80 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow N_A \times \frac{hc}{\lambda} = 80 \times 1000 \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{80000} = 14.9 \times 10^{-7} \text{ m} = 1.49 \times 10^{-6} \text{ m} = 1.49 \times 10^3 \text{ nm.}$$

4. For a reaction, $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{l})$; $\Delta H = -3RT$. The correct statement for the reaction is :

[JEE(Main) 2017 Online (08-04-17), 4/120]

एक अभिक्रिया $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{l})$ के लिए $\Delta H = -3RT$ इस अभिक्रिया के लिए सही कथन है :

[JEE(Main) 2017 Online (08-04-17), 4/120]

(1) $\Delta H = \Delta U \neq 0$ (2*) $|\Delta H| > |\Delta U|$ (3) $|\Delta H| < |\Delta U|$ (4) $\Delta H = |\Delta U = 0$

Sol.

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

$$\therefore \Delta n_g = -1$$

$$-3RT = \Delta U - 1RT$$

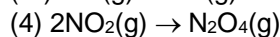
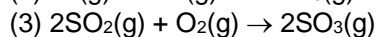
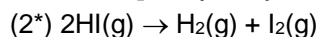
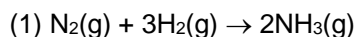
$$\Delta U = -2P$$

$$\text{So } |\Delta H| > |\Delta U|$$





5. For which of the following reactions, ΔH is equal to ΔU ? [JEE(Main) 2018 Online (15-04-18), 4/120]
 निम्न अभिक्रियाओं में से किसमें, ΔH का मान ΔU ? [JEE(Main) 2018 Online (15-04-18), 4/120]



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



6. Given : (i) $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = x \text{kJ mol}^{-1}$
 (ii) $\text{C}(\text{graphite}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = y \text{kJ mol}^{-1}$
 (iii) $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = z \text{kJ mol}^{-1}$

Based on the above thermochemical equations, find out which one of the following algebraic relationship is correct? [JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

दिया गया है : (i) $\text{C}(\text{ग्रेफाइट}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = x \text{kJ mol}^{-1}$

(ii) $\text{C}(\text{ग्रेफाइट}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = y \text{kJ mol}^{-1}$

(iii) $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}); \Delta_r H^\ominus = z \text{kJ mol}^{-1}$

उपर्युक्त ऊष्मारासायनिक समीकरणों के आधार पर बताइये कि नीचे दिए गये बीजगणितीय संबंधों में से कौनसा सही है?

[JEE(Main) 2019 Online (12-01-19), 4/120]

(1) $x = y - z$

(2) $y = 2z - x$

(3*) $x = y + z$

(4) $z = x + y$

Sol. Bonus can be claimed because question is incorrect due to misprint in second reaction i.e. CO_2 in place of $\text{CO}(\text{g})$.

बोनस अंक का दावा कर सकते हैं क्योंकि द्वितीय अभिक्रिया में $\text{CO}(\text{g})$ के स्थान पर CO_2 की गलत छपाई के कारण प्रश्न गलत है।