



## THERMODYNAMICS II<sup>nd</sup> & III<sup>rd</sup> LAW

### ऊष्मागतिकी द्वितीय तथा तृतीय नियम (Thermodynamics II<sup>nd</sup> & III<sup>rd</sup> Law)

#### Exercise-1

#### PART - I : SUBJECTIVE QUESTIONS

#### भाग - I : विषयात्मक प्रश्न (SUBJECTIVE QUESTIONS)

#### Section (A) : Introduction about entropy

#### खण्ड (A) : एन्ट्रॉपी परिचय

**A-1.** The entropy of a gas increases on its expansion. Why ?  
प्रसार के दौरान गैस की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है, क्यों ?

**Sol.** Because larger space creates more disorder. (क्योंकि अधिक स्थान में अधिक यादृच्छिकता उत्पन्न होती है।)

**A-2.** Entropy of the solutions is higher than that of pure liquid. Why ?  
शुद्ध द्रव की तुलना में विलयनों की एन्ट्रॉपी अधिक होती है, क्यों ?

**Sol.** Dissolution of solute makes the motion of solute particles free. Also the increased number of particles in mixed state increases disorderness.  
विलेय के विलायकन से विलेय कणों की मुक्त गति होती है। मिश्रित अवस्था में कणों की संख्या में वृद्धि से यादृच्छिकता में वृद्धि होती है।

**A-3.** What are the signs of  $\Delta S$  for the system and for the surrounding in each of the following processes ?

- (a) Water boils in a teakettle on a hot stove.  
(b) Ice in an ice cube tray, left on a table melts.  
(c) A cup of coffee is reheated in a microwave oven.  
प्रत्येक प्रक्रम में निकाय व परिवेश के लिये  $\Delta S$  का चिन्ह बताइये ?

- (a) गर्म स्टोव पर चाय की केतली में जल का उबलना।  
(b) एक बर्फ की ट्रे में उपस्थित बर्फ को एक मेज पर रखे रहने पर गलित होना।  
(c) एक माइक्रोवेव ओवन में एक कप कॉफी को पुनः गर्म करना।

**Sol.** (a)  $\Delta S_{\text{sys}}$  is positive ;  $\Delta S_{\text{surr}}$  is negative, ( $\Delta S_{\text{निकाय}}$  धनात्मक है ;  $\Delta S_{\text{परिवेश}}$  ऋणात्मक है।)  
(b)  $\Delta S_{\text{sys}}$  is positive,  $\Delta S_{\text{surr}}$  is negative; ( $\Delta S_{\text{निकाय}}$  धनात्मक है ;  $\Delta S_{\text{परिवेश}}$  ऋणात्मक है।)  
(c)  $\Delta S_{\text{sys}}$  is positive,  $\Delta S_{\text{surr}}$  is negative. ( $\Delta S_{\text{निकाय}}$  धनात्मक है ;  $\Delta S_{\text{परिवेश}}$  ऋणात्मक है।)

**A-4.** State the second law of thermodynamics.

ऊष्मागतिकी का द्वितीय नियम बताइये।

**Ans.** Entropy of the universe is constantly increasing.  $\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} > 0$  for a spontaneous process.

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

**A-5.** Write statement of III<sup>rd</sup> law of thermodynamics ?

ऊष्मागतिकी के तृतीय नियम का कथन बताइए।

**Sol.** At 0 K, entropy of a perfect crystalline pure substance is taken to be zero.

**Sol.** 0 K पर किसी पूर्णतः क्रिस्टलीय शुद्ध पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य ली जाती है।

**A-6.** State the thermodynamic condition of spontaneous occurrence of a process ?

किसी प्रक्रम के स्वतः घटित होने के लिए ऊष्मागतिकी परिस्थिति बताइए।

**Ans.**  $\Delta G_{T,P} = (-)ve$  or  $\Delta S_{\text{total}} > 0$

**Ans.**  $\Delta G_{T,P} = (-)ve$  या  $\Delta S_{\text{कुल}} > 0$





**A-7.** If  $\Delta H$  for a reaction has a positive value, how would you know the sign requirement of  $\Delta S$  for it so that the reaction is spontaneous ?

यदि किसी अभिक्रिया के लिए  $\Delta H$  का मान धनात्मक हो तो आप किस प्रकार  $\Delta S$  का चिन्ह निर्धारित करेंगे जिससे अभिक्रिया स्वतः हो सके ?

**Ans.**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

For spontaneous reaction  $\Delta G = (-)$  ve

$\therefore \Delta S$  Should be positive

**Ans.**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

स्वतः अभिक्रिया के लिये  $\Delta G = (-)$  ve

अतः  $\Delta S$  धनात्मक होना चाहिये।

## Section (B) : Entropy Calculation

### खण्ड (B) : एन्ट्रॉपी गणना

**B-1.** The entropy of vaporization of benzene is  $85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . When 117 g benzene vaporizes at its normal boiling point, calculate the entropy change of surrounding.

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

**Ans.**  $-1.5 \times 85 \text{ J/K}$

**Sol.**  $n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{117}{78} = 1.5$

$$\Delta S_{\text{system}} = 1.5 \times 85 \text{ J/K}$$

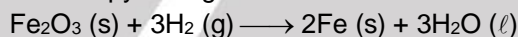
$\therefore \Delta S_{\text{surrounding}} = -1.5 \times 85 \text{ J/K}$

**Sol.**  $n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{117}{78} = 1.5$

$$\Delta S_{\text{निकाय}} = 1.5 \times 85 \text{ J/K}$$

$\therefore \Delta S_{\text{परिवेश}} = -1.5 \times 85 \text{ J/K}$

**B-2.** Calculate standard entropy change in the reaction



Given :  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{S}) = 87.4$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{Fe}, \text{S}) = 27.3$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{H}_2, \text{g}) = 130.7$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 69.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

निम्न अभिक्रिया,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe} (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\ell)$

में मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिये

दिया गया है :  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{S}) = 87.4$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{Fe}, \text{S}) = 27.3$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{H}_2, \text{g}) = 130.7$ ,  $S^{\circ}_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 69.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**Ans.**  $-215.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Sol.**  $\Delta_r S^{\circ} = \sum \nu_p S^{\circ}(\text{Products}) - \sum \nu_R S^{\circ}(\text{Reactants})$   
 $= (2 \times 27.3 + 3 \times 69.9) - (87.4 + 3 \times 130.7) = -215.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Sol.**  $\Delta_r S^{\circ} = \sum \nu_p S^{\circ}(\text{उत्पाद}) - \sum \nu_R S^{\circ}(\text{क्रियाकारक})$   
 $= (2 \times 27.3 + 3 \times 69.9) - (87.4 + 3 \times 130.7) = -215.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**B-3.** One mole of liquid iron at its boiling point was vaporized in an oven at 3500 K. If iron boils at 3133 K and enthalpy of vaporization is  $349 \text{ KJ mol}^{-1}$ , determine  $\Delta S_{\text{system}}$ ,  $\Delta S_{\text{surrounding}}$  and  $\Delta S_{\text{universe}}$ . (Oven is considered as surroundings).

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

**Ans.**  $\Delta S_{\text{system}} = 111.4 \text{ JK}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{surr}} = -99.71 \text{ JK}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{univ}} = +11.69 \text{ JK}^{-1}$

**Ans.**  $\Delta S_{\text{निकाय}} = 111.4 \text{ JK}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{परिवेश}} = -99.71 \text{ JK}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} = +11.69 \text{ JK}^{-1}$





**Sol.** At boiling point,  $\Delta S_{\text{system}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{349 \times 10^3}{3133} = 111.4 \text{ JK}^{-1}$   
 Heat change in surrounding = - 349 KJ  
 $\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{349 \times 1000}{3500} = -99.71 \text{ JK}^{-1}$   
 $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 111.4 - 99.71 = +11.69 \text{ JK}^{-1}$

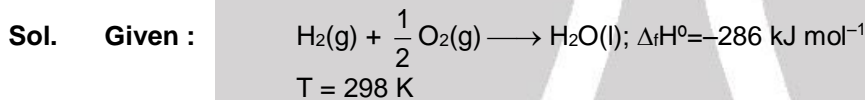
हल. क्वथनांक बिन्दु पर,  $\Delta S_{\text{निकाय}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{349 \times 10^3}{3133} = 111.4 \text{ JK}^{-1}$   
 परिवेश में ऊष्मा परिवर्तन = - 349 KJ  
 $\Delta S_{\text{परिवेश}} = -\frac{349 \times 1000}{3500} = -99.71 \text{ JK}^{-1}$   
 $\Rightarrow \Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} = \Delta S_{\text{निकाय}} + \Delta S_{\text{परिवेश}} = 111.4 - 99.71 = +11.69 \text{ JK}^{-1}$

**B-4.** Calculate the entropy change in surroundings when 1.00 mol of  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  is formed under standard conditions at 298 K. Given  $\Delta_f H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

जब 1.00 मोल  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  को मानक परिस्थितियों में 298 K पर विरचित किया जाता है, तब परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन की गणना कीजिए। दिया गया है,  $\Delta_f H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Ans.** Entropy change in surroundings = 959.73  $\text{JK}^{-1}$ .

**Ans.** परिवेश में एन्ट्रॉपी परिवर्तन = 959.73  $\text{JK}^{-1}$ .



**Asked :** The entropy change for the reaction. = ?

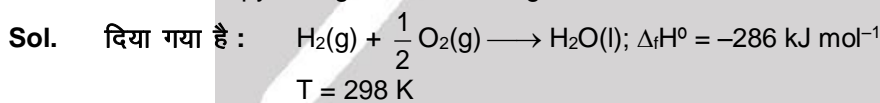
**Formula :**  $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T}$

**Explanation :**  $\Delta S$  = Entropy change  
 $T$  = Temperature in K [ $T = 298 \text{ K}$  under standard conditions]  
 $q_{\text{surr}}$  = Heat absorbed by the surrounding ( $q_{\text{surr}} = +286 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

**Substitution & Calculation :**

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{286000}{298} = 959.73 \text{ JK}^{-1}.$$

**Ans.** Entropy change in surroundings = 959.73  $\text{JK}^{-1}$ .



पूछा है : अभिक्रिया के लिये एन्ट्रॉपी परिवर्तन?

**सूत्र :**  $\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T}$

**व्याख्या :**  $\Delta S$  = एन्ट्रॉपी परिवर्तन  
 $T$  = तापमान K में [मानक परिस्थितियों में  $T = 298 \text{ K}$ ]  
 $q_{\text{परिवेश}}$  = परिवेश द्वारा अवशोषित ऊष्मा ( $q_{\text{परिवेश}} = +286 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

मान रखने पर तथा गणना करने पर :

$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{286000}{298} = 959.73 \text{ JK}^{-1}.$$

**Ans.** परिवेश में एन्ट्रॉपी परिवर्तन = 959.73  $\text{JK}^{-1}$ .

**B-5.** Order of increasing of entropy among given condition of substance is :

- (I) 1 mole of  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  at 298 K and 0.101 M Pa      (II) 1 mole of ice at 273 K and 0.101 M Pa  
 (III) 1 mole of  $\text{H}_2(\text{g})$  at 298 K and 1 atm      (IV) 1 mole of  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  at 298 K and 1 atm  
 पदार्थ की दि गई स्थितियों में एन्ट्रॉपी की वृद्धि का क्रम होगा है—





(I) 298 K पर 1 मोल H<sub>2</sub>O(l) तथा 0.101 M Pa  
 (III) 298 K पर 1 मोल H<sub>2</sub>(g) तथा 1 atm

(II) 273 K पर 1 मोल बर्फ तथा 0.101 M Pa  
 (IV) 298 K पर मोल C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g) तथा 1 atm

Ans. II < I < III < IV

**B-6.** Oxygen & ozone are gases at standard temperature. Their molar entropies are in the sequence O<sub>2</sub> < O<sub>3</sub>. Using molecular properties, explain why ozone is more disordered than oxygen.

मानक तापमान पर ऑक्सीजन व ओजोन गैस हैं। इनकी मोलर एन्ट्रॉपी O<sub>2</sub> < O<sub>3</sub> के क्रम में है। आण्विक गुणों का प्रयोग करते हुये व्याख्या कीजिये कि ओजोन, ऑक्सीजन से अधिक यादृच्छिक (disordered) है।

**Sol.** Ozone has three atoms per molecule, whereas O<sub>2</sub> has only two.

ओजोन के प्रत्येक अणु में तीन ऑक्सीजन परमाणु होते हैं जबकि O<sub>2</sub> में केवल दो ऑक्सीजन परमाणु होते हैं।

## Section (C) : Free energy

### खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा

**C-1. ^** What will be the states of a chemical reaction occurring at constant pressure and temperature conditions when :

(i)  $\Delta G = 0$  (ii)  $\Delta G > 0$  (iii)  $\Delta G < 0$

समान ताप व दाब की परिस्थितियों में रासायनिक अभिक्रिया किस अवस्था में होगी जब:

(i)  $\Delta G = 0$  (ii)  $\Delta G > 0$  (iii)  $\Delta G < 0$

**Ans.** (i) Chemical reaction in equilibrium state (रासायनिक अभिक्रिया साम्यावस्था में होगी)

(ii) non-spontaneous (अस्वतः होगी)

(iii) Spontaneous. (स्वतः होगी)

**C-2. ✎** A gaseous reactant A forms two different product, in parallel reaction, B and C as follows :

A  $\longrightarrow$  B;  $\Delta H^\circ = -3\text{kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = 20\text{JK}^{-1}$  ; A  $\longrightarrow$  C;  $\Delta H^\circ = -3.6\text{kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = 10\text{JK}^{-1}$   
 Discuss the relative stability of B and C on the basis of Gibb's free energy change at 27°C.

A गैसीय अभिकारक निम्न प्रकार से समानान्तर अभिक्रिया द्वारा दो भिन्न-भिन्न उत्पाद B तथा C बनाता है।

A  $\longrightarrow$  B;  $\Delta H^\circ = -3\text{kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = 20\text{JK}^{-1}$  ; A  $\longrightarrow$  C;  $\Delta H^\circ = -3.6\text{kJ}$ ,  $\Delta S^\circ = 10\text{JK}^{-1}$

27°C पर गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के आधार पर B तथा C के सापेक्ष स्थायित्व के संदर्भ में बताइये।

**Ans.**  $\Delta G^\circ$  indicates that B is more stable than C.

$\Delta G^\circ$  बताता है कि B, C की अपेक्षा ज्यादा स्थायी है।

**Sol.** A  $\longrightarrow$  B  $\Delta H^\circ = -3\text{kJ}$   $\Delta S^\circ = 20\text{J/kJ}$

A  $\longrightarrow$  C  $\Delta H^\circ = -3.6\text{kJ}$   $\Delta S^\circ = 10\text{J/kJ}$

(i) For A  $\longrightarrow$  B (A  $\longrightarrow$  B के लिये) ;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3 - \frac{300 \times 20}{1000} = -9\text{kJ} = -9000\text{J}$

(ii) For A  $\longrightarrow$  C (A  $\longrightarrow$  C के लिये) ;  $\Delta G = -3.6 - \frac{300 \times 10}{1000} = -6.6\text{kJ} = -6600\text{J}$

$\Delta G^\circ$  Indicate that B is more stable than C.

$\Delta G^\circ$  बताता है कि B, C की अपेक्षा ज्यादा स्थायी है।

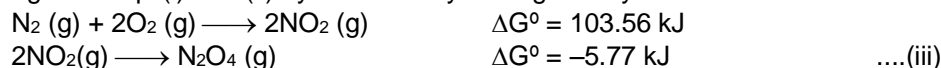
**C-3.** With the following informations, determine standard Gibb's free energy of formation of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g).

निम्न जानकारी के साथ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(गैस) के सम्भवन की मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा ज्ञात कीजिए



**Ans.** 97.79 kJ

**Sol.** Multiplying both Eqs (i) and (ii) by 2 and finally adding them yields

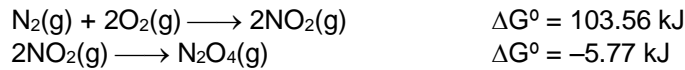


Adding N<sub>2</sub>(g) + 2O<sub>2</sub>(g)  $\longrightarrow$  N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g)  $\Delta G^\circ = 97.79\text{kJ}$

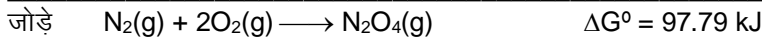




हल. समीकरण (i) तथा (ii) को 2 से गुणा करें और फिर उन्हें जोड़ने पर



....(iii)



**C-4.** For the equilibrium :  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  at 298 K, equilibrium constant,  $K = 1.8 \times 10^{-7}$ . What is  $\Delta G^\circ$  for the reaction ?

298 K पर साम्य  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  का साम्य स्थिरांक,  $K = 1.8 \times 10^{-7}$  है। अभिक्रिया के लिए  $\Delta G^\circ$  क्या होगा।

**Ans.**  $\Delta G^\circ$  of reaction is 38477 J/mol.

**Ans.** अभिक्रिया का  $\Delta G^\circ = 38477 \text{ J/mol}$  है।

**Sol.** **Given :**  $K_{\text{eq}} = 1.8 \times 10^{-7}$   
 $T = 298 \text{ K}$

**Asked :**  $\Delta G^\circ = ?$

**Formula :**  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$

**Explanation :**  $\Delta G^\circ =$  Standard Gibb's free energy change

$R =$  Gas constant ( $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T =$  Temperature in K

$K_{\text{eq}} =$  equilibrium constant

**Substitution & calculation :**

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &\Rightarrow -2.3030 \times 8.314 \times 298 \times \log 1.8 \times 10^{-7} \text{ J/mol} \\ &\Rightarrow 38477 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

**Ans.**  $\Delta G^\circ$  of reaction is 38477 J/mol

**Sol.** दिया गया है :  $K_{\text{eq}} = 1.8 \times 10^{-7}$   
 $T = 298 \text{ K}$

पूछा है :  $\Delta G^\circ = ?$

**सूत्र :**  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$

**व्याख्या :**  $\Delta G^\circ =$  मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

$R =$  गैस नियतांक ( $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T =$  तापमान K में

$K_{\text{eq}} =$  साम्य नियतांक

मान रखने पर तथा गणना करने पर :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &\Rightarrow -2.3030 \times 8.314 \times 298 \times \log 1.8 \times 10^{-7} \text{ J/mol} \\ &\Rightarrow 38477 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

**Ans.** अभिक्रिया का  $\Delta G^\circ = 38477 \text{ J/mol}$  है।

## PART - II : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

#### Section (A) : Introduction about entropy

##### खण्ड (A) : एन्ट्रॉपी परिचय

**A-1.** In which state, matter have highest entropy

(A) Solid (B) Liquid (C\*) Gas (D) Equal in all

कौनसी अवस्था में पदार्थ सर्वाधिक एन्ट्रॉपी रखता है।

(A) ठोस (B) द्रव (C\*) गैस (D) सभी में समान

**A-2.** Predict which of the following reaction (s) has a positive entropy change ?

I.  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

II.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

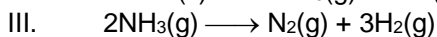
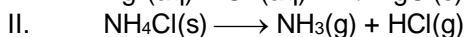
III.  $2\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

(A) I and II (B) III (C\*) II and III (D) II





बताइये कि निम्न में से कौनसी अभिक्रिया धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन रखती हैं।



(A) I तथा II

(B) III

(C\*) II तथा III

(D) II

**Sol.**  $\Delta n_g$  is +ve.

$\Delta n_g$  धनात्मक है।

**A-3.** Mixing of non-reacting ideal gases is generally accompanied by

(A) Decrease in entropy

(B\*) Increase in entropy

(C) Change in enthalpy

(D) Increase in free energy

अक्रियाशील (non-reacting) गैसों के मिश्रित करने पर

(A) एन्ट्रॉपी में कमी होती है।

(B\*) एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।

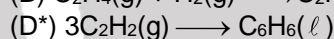
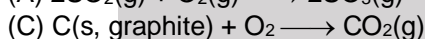
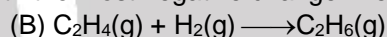
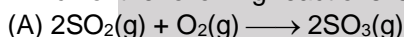
(C) एन्थैल्पी में परिवर्तन होता है।

(D) मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन होता है।

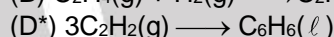
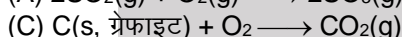
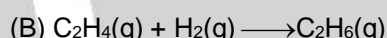
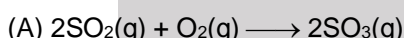
**Sol.** Mixing of non-reacting gases increases randomness and so increase entropy.

(अक्रियाशील गैसों को मिश्रित करने पर यादृच्छिकता में वृद्धि होती है तथा इसलिए एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।)

**A-4.** Which of the following reactions is associated with the most negative change in entropy ?



निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिये एन्ट्रॉपी में सबसे ऋणात्मक परिवर्तन होता है :



**Sol.**  $\Delta n_g$  is most -ve ( $\Delta n_g$  अधिक ऋणात्मक है।)

**A-5.** For the gas - phase decomposition,  $\text{PCl}_5(\text{g}) \xrightleftharpoons{\Delta} \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  :

गैस-प्रावस्था विघटन  $\text{PCl}_5(\text{g}) \xrightleftharpoons{\Delta} \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  के लिए :

(A)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

(B\*)  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

(C)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

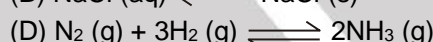
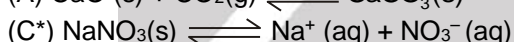
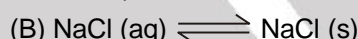
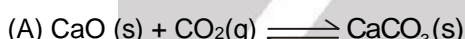
(D)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

**Sol.** Reaction is endothermic and no. of moles increases on decomposition.

अभिक्रिया ऊष्माशोषी है व विघटन पर मोलों की संख्या में वृद्धि होती है।

**A-6.** Which one of the following has  $\Delta S^\circ$  greater than zero.

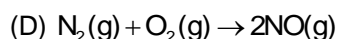
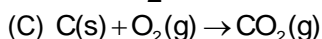
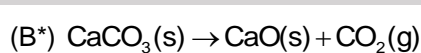
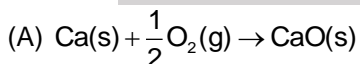
निम्न में से किस अभिक्रिया के लिये  $\Delta S^\circ$  का मान शून्य से अधिक है।



**Sol.**  $\text{NaNO}_3$  is a solid, which is converted to liquid ions. ( $\text{NaNO}_3$  ठोस है, जो कि द्रव आयनों में परिवर्तित हो जाता है।)

**A-7.** For which reaction from the following, will be maximum entropy change :

निम्न में से कौनसी अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन अधिकतम है :



**A-8.** Which of the following statement is true. The entropy of the universe

(A\*) Increases and tends towards maximum value

(B) Decreases and tends to be zero

(C) Remains constant

(D) Decreases and increases with a periodic rate

निम्न में से कौनसा कथन सही है। यदि ब्रम्हाण्ड की एन्ट्रॉपी

(A\*) बढ़ती है तथा अधिकतम मान की ओर बढ़ती है। (B) घटती है तथा शून्य की ओर बढ़ती है।

(C) स्थिर रहती है।

(D) आवर्ती दर के मध्य घटती व बढ़ती है।



## Section (B) : Entropy Calculation

### खण्ड (B) : एन्ट्रॉपी गणना

**B-1.** An isolated system comprises the liquid in equilibrium with vapours. At this stage the molar entropy of the vapour is :

- (A) Less than that of liquid (B\*) more than that of liquid  
(C) Equal to zero (D) Equal to that of liquid

एक विलगित तंत्र में द्रव को वाष्प के साथ साम्य में सम्पीडित किया जाता है। इस अवस्था पर वाष्प की मोलर एन्ट्रॉपी क्या है।

- (A) द्रव से कम (B\*) द्रव से अधिक (C) शून्य के बराबर (D) द्रव के समान

**B-2.** When two mole of an ideal gas ( $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ) heated from 300 K to 600 K at constant pressure. The change in entropy of gas ( $\Delta S$ ) is :

जब नियत दाब पर एक आदर्श गैस ( $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ) के 2 मोल को 300 K से 600 K ताप तक गर्म किया जाता है। तब गैस की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन ( $\Delta S$ ) निम्न है :

- (A)  $\frac{3}{2}R \ln 2$  (B)  $-\frac{3}{2}R \ln 2$  (C\*)  $5R \ln 2$  (D)  $\frac{5}{2}R \ln 2$

**Sol.**  $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{5}{2}R \ln \frac{600}{300} = 5R \ln 2$

**B-3.** The entropy change when two moles of ideal monoatomic gas is heated from 200 to 300°C reversibly and isochorically ?

जब आदर्श एकलपरमाणवीय गैस के दो मोलों को उच्चमणीय व समआयतनिक रूप से 200 से 300°C तक गर्म किया जाता है, तो एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्न होता है ?

- (A)  $\frac{3}{2}R \ln \left(\frac{300}{200}\right)$  (B)  $\frac{5}{2}R \ln \left(\frac{573}{273}\right)$  (C\*)  $3R \ln \left(\frac{573}{473}\right)$  (D)  $\frac{3}{2}R \ln \left(\frac{573}{473}\right)$

**Sol.**  $\Delta S_{\text{gas}} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{3}{2}R \ln \frac{573}{473} = 3R \ln \left(\frac{573}{473}\right)$ .

**B-4.** If one mole of an ideal gas ( $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ) is expanded isothermally at 300 K until its volume is tripled, then change in entropy of gas is :

- (A) zero (B) infinity (C)  $\frac{5}{2}R \ln 3$  (D\*)  $R \ln 3$

यदि एक मोल आदर्श गैस ( $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ) को 300 K पर समतापीय रूप से तब तक प्रसारित किया जाता है जब तक कि इसका आयतन तिगुना नहीं हो जाता है तब गैस की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन निम्न है :

- (A) शून्य (B) अनन्त (C)  $\frac{5}{2}R \ln 3$  (D\*)  $R \ln 3$

**Sol.**  $\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 3$

**B-5.** Calculate the total entropy change for the transition at 368 K of 1 mol of sulphur from the monoclinic to the rhombic solid state and  $\Delta H = -401.7 \text{ J mol}^{-1}$  for the transition. Assume the surroundings to be an ice-water bath at 0°C :

- (A)  $-1.09 \text{ JK}^{-1}$  (B)  $1.47 \text{ JK}^{-1}$  (C\*)  $0.38 \text{ JK}^{-1}$  (D) None of these

368 K पर एकनताक्ष से विषमलम्बाक्ष ठोस अवस्था में 1 मोल सल्फर के संक्रमण के लिए कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना कीजिए। इस संक्रमण के लिए  $\Delta H = -401.7 \text{ J mol}^{-1}$  है। यह मानकर कि परिवेश में जल-बर्फ बाथ 0°C पर है।

- (A)  $-1.09 \text{ JK}^{-1}$  (B)  $1.47 \text{ JK}^{-1}$  (C\*)  $0.38 \text{ JK}^{-1}$  (D) इनमें से कोई नहीं





**Sol.**  $\Delta S_{(\text{system})} = \frac{1 \times -401.7}{368} = -1.09 \text{ JK}^{-1}$

The ice-water both absorbs the  $401.7 \text{ J mol}^{-1}$  at temperature  $273 \text{ K}$

$\therefore \Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{1 \times 401.7}{273} = 1.47 \text{ JK}^{-1}$  and  $\Delta S_{(\text{universe})} = -1.09 + 1.47 = 0.38 \text{ JK}^{-1}$

**Sol.**  $\Delta S_{(\text{निकाय})} = \frac{1 \times -401.7}{368} = -1.09 \text{ JK}^{-1}$

$273 \text{ K}$  ताप पर बर्फ-जल दोनों  $401.7 \text{ J mol}^{-1}$  ऊष्मा अवशोषित करते हैं।

$\therefore \Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{1 \times 401.7}{273} = 1.47 \text{ JK}^{-1}$  तथा  $\Delta S_{(\text{ब्रह्माण्ड})} = -1.09 + 1.47 = 0.38 \text{ JK}^{-1}$

### Section (C) : Free energy

#### खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा

**C-1.** Which of the following is incorrect regarding Gibbs free energy

- (A) it is a state function (B) it is extensive property  
(C) it is macroscopic property (D\*) it is intensive property

गिब्स मुक्त ऊर्जा के संदर्भ में कौनसा विकल्प सही नहीं है

- (A) यह अवस्था फलन है। (B) यह मात्रात्मक गुणधर्म है।  
(C) यह मैक्रोस्कोपिक गुण है। (D\*) यह मात्रा स्वतन्त्र गुणधर्म है।

**C-2.** Which of the following conditions regarding a chemical process ensures its spontaneity at all temperature ?

निम्न में से कौनसी परिस्थिति रासायनिक अभिक्रिया के सन्दर्भ में सभी ताप पर इसके स्वतः होने को सुनिश्चित करती है?

- (A)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$  (B\*)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$  (C)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  (D)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

**Sol.** For spontaneity  $\Delta G < 0$ , which is possible when  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ .

स्वतःता के लिए  $\Delta G < 0$ , यह तब संभव होगा, जब  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$  होगा।

**C-3.** When reaction in standard state is at equilibrium, then :

- (A)  $\Delta H^{\circ} = 0$  (B)  $\Delta S^{\circ} = 0$   
(C) equilibrium constant  $K = 0$  (D\*) equilibrium constant  $K = 1$

जब अभिक्रिया मानक परिस्थिति में की जाती है तब :

- (A)  $\Delta H^{\circ} = 0$  (B)  $\Delta S^{\circ} = 0$  (C) साम्य स्थिरांक  $K = 0$  (D\*) साम्य स्थिरांक  $K = 1$

**Sol.** Equilibrium at standard state means equilibrium constant is 1.

मानक अवस्था पर साम्य से तात्पर्य है कि साम्य स्थिरांक 1 होता है।

**C-4.** What is the free energy change ( $\Delta G$ ) when 1.0 mole of water at  $100^{\circ}\text{C}$  and 1 atm pressure is converted into steam at  $100^{\circ}\text{C}$  and 1 atm pressure ?

- (A) 80 cal (B) 540 cal (C) 620 cal (D\*) Zero

जब  $100^{\circ}\text{C}$  व 1 atm दाब पर 1.0 मोल जल को  $100^{\circ}\text{C}$  व 1 atm दाब पर भाप में परिवर्तित किया जाता है। मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ( $\Delta G$ ) ज्ञात कीजिए ?

- (A) 80 cal (B) 540 cal (C) 620 cal (D\*) शून्य

**Sol.** At equilibrium,  $\Delta G = 0$

साम्य पर,  $\Delta G = 0$

**C-5.** A reaction has  $\Delta H = -33 \text{ kJ}$  and  $\Delta S = -58 \text{ J/K}$ . This reaction would be :

- (A) spontaneous at all temperatures (B) non-spontaneous at all temperatures  
(C) spontaneous above a certain temperature (D\*) spontaneous below a certain temperature

एक अभिक्रिया के लिये  $\Delta H = -33 \text{ kJ}$  तथा  $\Delta S = -58 \text{ J/K}$  है। यह अभिक्रिया होगी।

- (A) सभी ताप पर स्वतः (B) सभी ताप पर अस्वतः  
(C) केवल निश्चित ताप के ऊपर स्वतः (D\*) केवल निश्चित ताप से कम ताप पर स्वतः





**Sol.**  $\Delta G = (\Delta H) - T(\Delta S)$   
 $\downarrow \quad \quad \downarrow$   
 $-ve \quad -ve$

since both are  $-ve$ , the reaction would have a  $-ve \Delta G$  below a temperature of  $\frac{33000}{58} \text{ K} (= 569\text{K})$

चूँकि दोनों ऋणात्मक हैं, इसलिए  $\Delta G$  ऋणात्मक  $\frac{33000}{58} \text{ K} (= 569\text{K})$  ताप से नीचे होगा।

**C-6.** For a reaction  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  at equilibrium. The partial pressure of B is found to be one fourth of the partial pressure of A. The value of  $\Delta G^\circ$  of the reaction  $A \rightarrow B$  is

एक अभिक्रिया  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  साम्यावस्था पर है। यदि B का आंशिक दाब, A के आंशिक दाब का एक चौथाई दाब पाया जाता है तो अभिक्रिया  $A \rightarrow B$  के लिए  $\Delta G^\circ$  के मान की गणना करो।

(A\*)  $RT \ln 4$  (B)  $-RT \ln 4$  (C)  $RT \log 4$  (D)  $-RT \log 4$

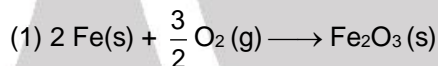
**Sol.**  $A(g) \rightleftharpoons B(g) \quad P_B = \frac{1}{4} P_A \quad P_A = 4P_B$

$$K_p = \frac{P_B}{P_A} = \frac{P_A/4}{P_A} = \frac{1}{4}$$

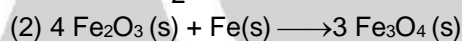
At equilibrium (साम्यावस्था पर),  $\Delta G = 0$ .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{4} = RT \ln 4$$

**C-7.** If  $\Delta G^\circ = -177 \text{ K cal}$  for

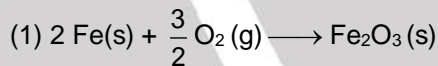


and  $\Delta G^\circ = -19 \text{ K cal}$  for

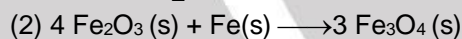


What is the Gibbs free energy of formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  ?

यदि  $\Delta G^\circ = -177 \text{ K cal}$



तथा  $\Delta G^\circ = -19 \text{ K cal}$



तब  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  के सम्भवन की गिब्स मुक्त ऊर्जा क्या है ?

(A)  $+229.6 \text{ kcal/mol}$  (B\*)  $-242.3 \text{ kcal/mol}$  (C)  $-727 \text{ kcal/mol}$  (D)  $-229.6 \text{ kcal/mol}$

**Sol.**  $\Delta G$  for  $3\text{Fe}(s) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  can be obtained by taking

$$[(2) + 4 \times (1)] \times \frac{1}{3}$$

Hence, we get  $\Delta G_f = [-19 + 4 \times (-177)] \times \frac{1}{3} = -242.3 \text{ k cal}$  for 1 mole  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

**Sol.** अभिक्रिया  $3\text{Fe}(s) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  के लिए  $\Delta G$  इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है।

$$[(2) + 4 \times (1)] \times \frac{1}{3}$$

अतः हमें 1 मोल  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  के लिये प्राप्त होता है  $\Delta G_f = [-19 + 4 \times (-177)] \times \frac{1}{3} = -242.3 \text{ k cal}$

**C-8.** For a particular reaction  $\Delta H^\circ = -76.6 \text{ KJ}$  and  $\Delta S^\circ = 226 \text{ JK}^{-1}$ . This reaction is :

(A\*) Spontaneous at all temperatures

(B) Non spontaneous at all temperatures

(C) Spontaneous at temperature below  $66^\circ\text{C}$

(D) Spontaneous at temperature above  $66^\circ\text{C}$

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

(A\*) सभी तापों पर स्वतः प्रक्रम

(B) सभी तापो पर अस्वतः प्रक्रम

(C)  $66^\circ\text{C}$  से कम ताप पर स्वतः प्रक्रम

(D)  $66^\circ\text{C}$  से अधिक ताप पर स्वतः प्रक्रम

**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

For spontaneous process  $\Delta G^\circ < 0$

So,  $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$





- Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 स्वतः प्रक्रम के लिए,  $\Delta G^\circ < 0$   
 इसलिए,  $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$

### PART - III : MATCH THE COLUMN

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

1. Match the column:

	Column-I		Column-II
(A)	$(\Delta G_{\text{system}})_{T,P} = 0$	(p)	Process is in equilibrium
(B)	$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} > 0$	(q)	Process is nonspontaneous
(C)	$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} < 0$	(r)	Process is spontaneous
(D)	$(\Delta G_{\text{system}})_{T,P} > 0$	(s)	System is unable to do useful work

कॉलम सुमेलित कीजिए।

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

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

- Sol.** (A)  $\Delta G_{\text{sys}} = 0 \Rightarrow$  equilibrium and free energy is zero. So, no useful work.  
 (B)  $\Delta S_{\text{universe}} > 0 \Rightarrow$  Spontaneous process and able to do useful work.  
 (C)  $\Delta S_{\text{universe}} < 0 \Rightarrow$  Nonspontaneous process and unable to do useful work.  
 (D)  $\Delta G_{\text{sys}} > 0 \Rightarrow$  Nonspontaneous process and unable to do useful work.

- हल (A)  $\Delta G_{\text{निकाय}} = 0 \Rightarrow$  साम्य व मुक्त ऊर्जा शून्य है अतः निकाय कोई उपयोगी कार्य नहीं कर सकता।  
 (B)  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} > 0 \Rightarrow$  स्वतः प्रक्रम व उपयोगी कार्य हो सकता है।  
 (C)  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} < 0 \Rightarrow$  अस्वतः प्रक्रम व उपयोगी कार्य नहीं हो सकता है।  
 (D)  $\Delta G_{\text{निकाय}} > 0 \Rightarrow$  अस्वतः प्रक्रम व उपयोगी कार्य नहीं हो सकता है।

2. Match the column:

	Column-I		Column-II
(A)	Reversible adiabatic compression	(p)	$\Delta S_{\text{system}} > 0$
(B)	Reversible vaporisation of liquid	(q)	$\Delta S_{\text{system}} < 0$
(C)	$2N(g) \rightarrow N_2(g)$	(r)	$\Delta S_{\text{surrounding}} < 0$
(D)	$MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + CO_2(g)$	(s)	$\Delta S_{\text{surrounding}} = 0$

कॉलम सुमेलित कीजिए।

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

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

- Sol.** (A) For reversible process  $\Delta S_{\text{universe}} = 0$  and for adiabatic process  $\Delta S_{\text{system}} = 0$   
 (B) For reversible process  $\Delta S_{\text{universe}} = 0$ , and in vaporisation entropy of system increases  
 (C) Number of gaseous moles decreases. So, entropy of system decreases and  $N_2$  is more stable. So, process is spontaneous. For spontaneous process  $\Delta S_{\text{universe}} > 0$   
 (D) Number of gaseous moles increases. So, entropy of system increases.





- Sol.** (A) उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिये  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} = 0$  व रूद्धोष्मीय प्रक्रम के लिये  $\Delta S_{\text{निकाय}} = 0$   
 (B) उत्क्रमणीय प्रक्रम के लिये  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} = 0$  व वाष्पीकरण में निकाय की एन्ट्रॉपी बढ़ती है।  
 (C) गैसीय मोल घटते हैं अतः निकाय की एन्ट्रॉपी घटती है व  $N_2$  अधिक स्थायी है इसलिये प्रक्रम स्वतः है। स्वतः प्रक्रम के लिये  $\Delta S_{\text{ब्रह्माण्ड}} > 0$ .  
 (D) गैसीय मोल बढ़ते हैं अतः निकाय की एन्ट्रॉपी बढ़ती है।

## Exercise-2

### PART - I : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

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

#### Section (A) : Introduction about entropy

##### खण्ड (A) : एन्ट्रॉपी परिचय

1.  $\times$  Which of the following option the first compound has less entropy than second :  
 (A) (i) aqueous solution of 1 M of  $MgCl_2$  (ii) aqueous solution of 1 M of NaCl  
 (B) (i)  $Br_2$  liquid at  $25^\circ C$  (ii)  $Br_2$  liquid at  $20^\circ C$   
 (C\*) (i) HgO solid (ii) HgS solid  
 (D) (i)  $Br_2$  liquid (ii)  $I_2$  solid  
 निम्न में से किस विकल्प में पहला यौगिक, दूसरे यौगिक की तुलना में कम एन्ट्रॉपी रखता है :  
 (A) (i) 1 M  $MgCl_2$  का जलीय विलयन (ii) 1 M NaCl का जलीय विलयन  
 (B) (i)  $25^\circ C$  पर द्रव  $Br_2$  (ii)  $20^\circ C$  पर द्रव  $Br_2$   
 (C\*) (i) ठोस HgO (ii) ठोस HgS  
 (D) (i) द्रव  $Br_2$  (ii) ठोस  $I_2$

#### Section (B) : Entropy Calculation

##### खण्ड (B) : एन्ट्रॉपी गणना

2. Isentropic process is  
 (A) adiabatic and irreversible process (B) isothermal and reversible process  
 (C\*) adiabatic and reversible process (D) isothermal and reversible for which  $Q = 0$   
 समएन्ट्रॉपी प्रक्रम है :  
 (A) रूद्धोष्मीय व अनुत्क्रमणीय प्रक्रम (B) समतापीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम  
 (C\*) रूद्धोष्मीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम (D) समतापीय व उत्क्रमणीय प्रक्रम (जिसके लिए  $Q = 0$ )
3.  $\wedge$  Third law of thermodynamics states that :  
 (A\*) the entropy of a perfectly crystalline pure substance at zero K is zero.  
 (B) absolute entropy of hydrogen ion is zero at zero K.  
 (C) net change in entropy in conversion  $H_{2(g)} (130 K) \rightarrow H_{2(g)} (200K)$  is zero.  
 (D) entropy generally decrease in combustion reactions.  
 उष्मागतिकी का तृतीय नियम बताता है कि :  
 (A\*) शून्य K पर पूर्ण शुद्ध क्रिस्टलीय पदार्थ की एन्ट्रॉपी शून्य है।  
 (B) शून्य K पर हाइड्रोजन आयन की परम एन्ट्रॉपी शून्य है।  
 (C)  $H_{2(g)} (130 K) \rightarrow H_{2(g)} (200K)$  में रूपान्तरण की कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन शून्य है।  
 (D) एन्ट्रॉपी सामान्यतः अभिक्रिया के दहन में कम होती है।

#### Section (C) : Free energy

##### खण्ड (C) : मुक्त ऊर्जा





4. Select correct statements :

**S<sub>1</sub>** : For every chemical reaction at equilibrium, standard gibbs energy of reaction is zero

**S<sub>2</sub>** : At constant temperature and pressure, chemical reactions are spontaneous in the direction of decreasing gibbs energy.

**S<sub>3</sub>** : Spontaneity is related to change in entropy of universe.

सही कथन का चुनाव कीजिए –

**S<sub>1</sub>** : साम्य पर प्रत्येक रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए, अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा शून्य है।

**S<sub>2</sub>** : नियत ताप व दाब पर रासायनिक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा में कमी की दिशा में स्वतः होती है।

**S<sub>3</sub>** : स्वतः प्रक्रम ब्रह्माण्ड की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन से सम्बन्धित है।

(A) S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub>

(B) only S<sub>1</sub>

(C\*) S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>

(D) S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub>

## PART - II : SINGLE AND DOUBLE VALUE INTEGER TYPE

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

1. The equilibrium constant for a reaction is 10. What will be the magnitude value of  $\Delta G^\circ$ ?  
 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 314 \text{ K}$ . (Approximate integer value in  $\text{KJ mol}^{-1}$ )  
 एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है।  $\Delta G^\circ$  का मान क्या होगा?  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 314 \text{ K}$ . ( $\text{KJ mol}^{-1}$  में लगभग पूर्णांक मान)

Ans. 6

Sol.

Given :  $K_{\text{eq}} = 10$   
 $T = 314 \text{ K}$

$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}} = -2.303 \times 8.31 \times 314 \log 10 \text{ J} = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ans. The value of  $\Delta G^\circ$  is  $-6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Sol.

दिया गया है :  $K_{\text{eq}} = 10$   
 $T = 314 \text{ K}$

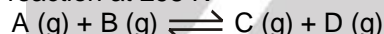
पूछा है :  $\Delta G^\circ = ?$

सूत्र :  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}} = -2.303 \times 8.31 \times 314 \log 10 \text{ J} = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ans.  $\Delta G^\circ$  का मान  $-6 \text{ kJ mol}^{-1}$  है।

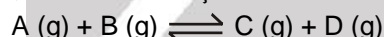
2. ^

For the reaction at 298 K



If  $\Delta H^\circ = -29.8 \text{ Kcal}$  and  $\Delta S^\circ = -0.1 \text{ Kcal K}^{-1}$  then calculate equilibrium constant (K) :

298 K पर अभिक्रिया के लिए



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

Ans. 1

Sol.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 $= -29.8 - 298 \times (-0.1)$   
 $= -29.8 + 29.8 = 0 = nRT \ln(K)$

$K = 1$

3. >

Calculate the magnitude of free energy in  $\text{KJ mol}^{-1}$  when 1 mole of an ionic salt MX (s) is dissolved in water at 27°C. Given

Lattice energy of MX =  $780 \text{ kJ mol}^{-1}$

Hydration energy of MX =  $-775.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Entropy change of dissolution at 27°C =  $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

27°C पर जब 1 मोल आयनिक लवण MX (s) को जल में घोला जाता है, तो मुक्त ऊर्जा की गणना करो।

दिया गया है कि MX की जालक ऊर्जा =  $780 \text{ kJ mol}^{-1}$

MX की जलयोजन ऊर्जा =  $-775.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

27°C पर विलायकन की एन्ट्रॉपी परिवर्तन =  $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  है।

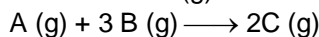
Ans.

$7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



- Sol.**  $\Delta H_{\text{dissolution}} = \Delta H_{\text{ionisation}} + \Delta H_{\text{hydration}} = 780 - 775 = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta G_{\text{dissolution}} = \Delta H_{\text{dissolution}} - T\Delta S_{\text{dissolution}} = 5000 - 300 \times 40 = -7000 \text{ J} = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Sol.**  $\Delta H_{\text{वियोजन}} = \Delta H_{\text{आयनन}} + \Delta H_{\text{जलयोजन}} = 780 - 775 = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta G_{\text{वियोजन}} = \Delta H_{\text{वियोजन}} - T\Delta S_{\text{वियोजन}} = 5000 - 300 \times 40 = -7000 \text{ J} = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$

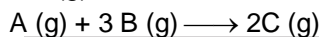
4. For the formation of C (g) at 300 K.



Calculate the magnitude of  $\Delta G^{\circ}$  (Kcal) if given data :

	A	B	C
$\Delta H_f^{\circ}$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	0	0	-10
$\Delta S_f^{\circ}$ (Cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	40	30	45

300 K पर C (g) के निर्माण की अभिक्रिया :



दिये गये आँकड़ों को प्रयुक्त करके  $\Delta G^{\circ}$  (Kcal) के मान की गणना करो।

	A	B	C
$\Delta H_f^{\circ}$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	0	0	-10
$\Delta S_f^{\circ}$ (Cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	40	30	45

**Ans.** 8

- Sol.**  $\Delta H_f^{\circ} = 2 \times (-10) = -20$   
 $\Delta S = 90 - (40 + 90) = -40$   
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -20 + 12 = -8$

5. The entropies of H<sub>2</sub>(g) and H(g) are 60 and 50 J mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> respectively at 300 K. Using the data given below calculate the bond enthalpy of H<sub>2</sub> (g) in Kcal mole<sup>-1</sup>.



300 K पर H<sub>2</sub>(g) तथा H(g) की एन्ट्रॉपी क्रमशः 60 व 50 J mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> है। निम्न आँकड़ों को प्रयुक्त करके H<sub>2</sub>(g) की बंध एन्थैल्पी का मान Kcal mole<sup>-1</sup> में ज्ञात कीजिए।



**Ans.** 8

- Sol.**  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$   
 $21.6 = \Delta H_{H-H} - 300 (2 \times S^{\circ}_H - S^{\circ}_{H_2})$   
 $\Delta H_{H-H} = 33.6 \text{ KJ mole}^{-1} = 8 \text{ Kcal mole}^{-1}$

6. The free energy change for a reaction is -213.3 kJ mol<sup>-1</sup> at 25°C. If the enthalpy change of the reaction is -217.77 kJ mol<sup>-1</sup>. Calculate the magnitude of entropy change for the reaction in Joule mole<sup>-1</sup>.

25°C पर किसी अभिक्रिया के लिये मुक्त ऊर्जा परिवर्तन -213.3 kJ mol<sup>-1</sup> है। यदि अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन -217.77 kJ mol<sup>-1</sup> है तो अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन की गणना कीजिए।

**Ans.** 15

- Sol. Given :**  $\Delta H = -217.77 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $\Delta G = -213.3 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$

**Asked :** The entropy change for the reaction. = ?

**Formula :**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

**Explanation :**  $\Delta G =$  Gibb's free energy change

$\Delta H =$  Enthalpy change

$T =$  Temperature in K

$\Delta S =$  Entropy change

**Substitution & Calculation :**

$$-213.3 \times 10^3 = -217.77 \times 10^3 - 298 \times \Delta S$$

$$\text{or } \Delta S = \frac{-(217.77 \times 10^3 - 213.3 \times 10^3)}{298}$$

$$\Delta S = -15 \text{ J / mol K}$$

**Ans.** Entropy change for the reaction is -15 J / mol K





**Sol.** दिया गया है :  $\Delta H = -217.77 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $\Delta G = -213.3 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$   
 पूछा गया है : अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन = ?  
 सूत्र :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$   
 व्याख्या :  $\Delta G =$  गिब्स मुक्त ऊर्जा  
 $\Delta H =$  एन्थैल्पी परिवर्तन  
 $T =$  K में तापमान  
 $\Delta S =$  एन्ट्रॉपी परिवर्तन

मान रखने पर तथा गणना करने पर :

$$-213.3 \times 10^3 = -217.77 \times 10^3 - 298 \times \Delta S$$

$$\text{या } \Delta S = \frac{-(217.77 \times 10^3 - 213.3 \times 10^3)}{298}$$

$$\Delta S = -15 \text{ J / mol K}$$

**Ans.** अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन  $-15 \text{ J / mol K}$  है।

7. Calculate the magnitude of standard entropy change for reaction  $X \rightleftharpoons Y$  if  $\Delta H^\circ = 25 \text{ KJ}$  and  $K_{\text{eq}}$  is  $10^{-7}$  at  $300 \text{ K}$ .

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

**Ans.** 51

**Sol.** **Given :**  $\Delta H^\circ = 25 \text{ KJ}$   
 $T = 300 \text{ K}$   
 $K_{\text{eq}} = 10^{-7}$

**Asked :** standard entropy change

**Formula :**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Since  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$   
 $\therefore -2.303 RT \log K_{\text{eq}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

**Explanation :**  $\Delta G^\circ =$  Standard free energy change

$\Delta H^\circ =$  standard enthalpy change

$T =$  Temperature

$\Delta S^\circ =$  standard entropy change

$R =$  Gas constant

$K_{\text{eq}} =$  equilibrium constant

**Substitution & calculation :**

$$-2.303 \times (25/3) \times (300) \log 10^{-7} = 25000 - (300) \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -51 \text{ J/K.}$$

**Ans.** Standard entropy change in reaction is  $-51 \text{ J/K}$ .

**हल :** (a) दिया गया है:  $\Delta H^\circ = 25 \text{ KJ}$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{-7}$$

पूछा है : मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन

सूत्र :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

चूँकि  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$

$\therefore -2.303 RT \log K_{\text{eq}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

व्याख्या :  $\Delta G^\circ =$  मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

$\Delta H^\circ =$  मानक एन्थैल्पी परिवर्तन

$T =$  तापमान

$\Delta S^\circ =$  मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$R =$  गैस नियतांक

$K_{\text{eq}} =$  साम्य नियतांक



मान रखने पर तथा गणना करने पर :

$$-2.303 \times (25/3) \times (300) \log 10^{-7} = 25000 - (300) \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -51 \text{ J/K.}$$

**Ans.** अभिक्रिया में मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन  $-51 \text{ J/K}$  है।

8. Calculate the magnitude of standard free energy of formation of ammonium chloride at  $25^\circ\text{C}$  (approximate integer in  $\text{Kcal mol}^{-1}$ ), the equation showing the formation of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  from its elements is  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

For  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\Delta H_f^\circ$  is  $-313 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Also given that

$$S_{\text{N}_2}^\circ = 191.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S_{\text{H}_2}^\circ = 130.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Cl}_2}^\circ = 223.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\circ = 94.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$25^\circ\text{C}$  पर अमोनियम क्लोराइड के निर्माण की मानक मुक्त ऊर्जा की गणना कीजिए। ( $\text{Kcal mol}^{-1}$  में लगभग पूर्णांक मान)

समीकरण  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  का निर्माण इसके तत्वों से दर्शाती है।

$\text{NH}_4\text{Cl}$  के लिये  $\Delta H_f^\circ = -313 \text{ kJ mol}^{-1}$  है।

यह भी दिया गया है कि

$$S_{\text{N}_2}^\circ = 191.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S_{\text{H}_2}^\circ = 130.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Cl}_2}^\circ = 223.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\circ = 94.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**Ans.** 48

**Sol.** For the formation reaction above (उपरोक्त सम्भवन अभिक्रिया के लिये)

$$\Delta S_f^\circ = S_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\circ - \left( \frac{1}{2} S_{\text{N}_2}^\circ + 2 S_{\text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2}^\circ \right)$$

$$= 94.6 - \left[ \frac{1}{2} (191.5) + 2 (130.6) + \frac{1}{2} (223.0) \right]$$

$$= -373.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Now that we have  $\Delta H$  and  $\Delta S$ , we can find  $\Delta G$ , (अब हम  $\Delta H$  व  $\Delta S$  से  $\Delta G$  का मान ज्ञात कर सकते हैं।)

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

$$= -313 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \times (-373.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$= -201.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ or (या) } -201.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -48 \text{ Kcal mol}^{-1}.$$

9. For the reaction  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ ;  $\Delta H = -30 \text{ kJ}$  to be at equilibrium at  $477^\circ\text{C}$ . If standard entropy of  $\text{N}_2(\text{g})$  and  $\text{NH}_3(\text{g})$  are  $60$  and  $50 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectively then calculate the standard entropy of  $\text{H}_2(\text{g})$  in  $\text{J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

अभिक्रिया  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$  के लिए;  $477^\circ\text{C}$  व साम्य पर  $\Delta H = -30 \text{ kJ}$ ; यदि  $\text{N}_2(\text{g})$  व  $\text{NH}_3(\text{g})$  की मानक एन्ट्रॉपी क्रमशः  $60$  व  $50 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  है, तो  $\text{H}_2(\text{g})$  की मानक एन्ट्रॉपी की गणना  $\text{J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  में कीजिए।

**Ans.** 40

**Sol.**  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = 50 - 30 - \frac{3}{2}x \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -30000 \text{ J}$$

at equilibrium साम्य पर

$$\Delta G_{\text{rxn}} = 0 = \Delta H_{\text{rxn}} - T \Delta S_{\text{rxn}}$$

$$750 \times \left( 20 - \frac{3}{2}x \right) = -30000$$

$$x = \frac{120}{3} = 40.$$



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

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

1. In which of the following entropy increases :
- (A)  $\text{Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ . (B\*) Melting of ice  
 (C) Crystallisation of sugar from solution (D\*) Vaporisation of camphor  
 निम्न में से किन प्रक्रमों में एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है :
- (A)  $\text{Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ . (B\*) बर्फ का पिघलना  
 (C) विलयन से शर्करा का क्रिस्टलीकरण (D\*) कपूर का वाष्पीकरण
2. When a liquid solidifies, generally, there is :
- (A\*) Decrease in enthalpy (B\*) Decrease in entropy  
 (C) Increase in enthalpy (D) Increase in entropy  
 जब द्रव का ठोसीकरण (solidifies) होता है तब:
- (A\*) एन्थैल्पी में कमी होती है। (B\*) एन्ट्रॉपी में कमी होती है।  
 (C) एन्थैल्पी में वृद्धि होती है। (D) एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।
3. Which of the following is false about molar entropy ?
- (A\*) It is same for all type of gases  
 (B\*) For the gas of comparable mass. It decreases with the increase in atomicity.  
 (C) Under identical condition, it is greater for heavier gas.  
 (D\*) For ideal gas of comparable molar mass it decreases with the increase in thermo molecular attractions.  
 मोलर एन्ट्रॉपी के संदर्भ में कौनसा कथन गलत है।
- (A\*) यह सभी प्रकार की गैसों के लिए समान है।  
 (B\*) तुलनात्मक द्रव्यमान की गैस के लिए यह परमाणुकता में वृद्धि के साथ कमी दर्शाती है।  
 (C) समान स्थितियों के अन्तर्गत यह भारी गैसों के लिए अधिक होती है।  
 (D\*) तुलनात्मक मोलर द्रव्यमान की आदर्श गैस के लिए यह तापीय अणु आकर्षण में वृद्धि के साथ कमी दर्शाती है।
4. Which of the following statements is/are correct
- (A\*) Reversible adiabatic process is iso entropic process  
 (B\*)  $\Delta S_{\text{system}}$  for irreversible adiabatic compression is greater than zero  
 (C)  $\Delta S_{\text{system}}$  for free expansion is zero  
 (D\*)  $\Delta S_{\text{surrounding}}$  for irreversible isothermal compression is greater than zero  
 निम्न में से कौनसा/कौनसे कथन सही है/हैं
- (A\*) उत्क्रमणीय रुद्धोष्म प्रक्रम समएन्ट्रॉपी प्रक्रम है।  
 (B\*) अनुत्क्रमणीय रुद्धोष्म सम्पीडन के लिए  $\Delta S_{\text{निकाय}}$  शून्य से अधिक है।  
 (C) मुक्त प्रसार के लिए  $\Delta S_{\text{निकाय}}$  शून्य है।  
 (D\*) अनुत्क्रमणीय समतापीय सम्पीडन के लिए  $\Delta S_{\text{निकाय}}$  शून्य से अधिक है।
5. The normal boiling point of a liquid 'X' is 400 K. Which of the following statement is true about the process  $X(\text{l}) \longrightarrow X(\text{g})$ ?
- (A\*) at 400 K and 1 atm pressure  $\Delta G = 0$  (B\*) at 400 K and 2 atm pressure  $\Delta G = +ve$   
 (C\*) at 400 K and 0.1 atm pressure  $\Delta G = -ve$  (D) at 410 K and 1 atm pressure  $\Delta G = +ve$   
 एक द्रव 'X' का सामान्य क्वथनांक 400 K है।  $X(\text{l}) \longrightarrow X(\text{g})$  के संदर्भ में निम्न में से कौनसा कथन सत्य है ?
- (A\*) 400 K और 1 वायुमण्डल दाब पर  $\Delta G = 0$  (B\*) 400 K और 2 वायुमण्डल दाब पर  $\Delta G = +ve$   
 (C\*) 400 K और 0.1 वायुमण्डल दाब पर  $\Delta G = -ve$  (D) 410 K और 1 वायुमण्डल दाब पर  $\Delta G = +ve$
- Sol. Boiling of a liquid at normal boiling point is a equilibrium process and on decreasing the pressure equilibrium will go forward and  $\Delta G$  will be negative and vice versa.







द्रव का उबलना सामान्य क्वथनांक पर एक साम्य प्रक्रम है जिसमें दाब को कम करने पर प्रक्रम अग्र दिशा की ओर जाता है एवं  $\Delta G$  ऋणात्मक होगा।

6. For isothermal expansion in case of an ideal gas :

$$(A^*) \Delta H = 0 \quad (B^*) \Delta E = 0 \quad (C^*) \Delta G = -T \cdot \Delta S \quad (D^*) T_{\text{final}} = T_{\text{initial}}$$

आदर्श गैस की स्थिति में समतापीय प्रसार के लिये :

$$(A^*) \Delta H = 0 \quad (B^*) \Delta E = 0 \quad (C^*) \Delta G = -T \cdot \Delta S \quad (D^*) T_{\text{अन्तिम}} = T_{\text{आरम्भिक}}$$

**Sol.** For isothermal expansion,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta E = 0$ ,  $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ ,  $T_{\text{final}} = T_{\text{initial}}$   
समतापीय प्रसार के लिए,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta E = 0$ ,  $\Delta G = -T \cdot \Delta S$ ,  $T_{\text{अन्तिम}} = T_{\text{आरम्भिक}}$

## PART - IV : COMPREHENSION

### भाग - IV : अनुच्छेद (COMPREHENSION)

Read the following passage carefully and answer the questions.

निम्न अनुच्छेद को ध्यानपूर्वक पढ़िये तथा प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

#### Comperhension # 1

Entropy is a state function and its value depends on two or three variables temperature (T), Pressure (P) and volume (V). Entropy change for an ideal gas having number of moles (n) can be determined by the following equation.

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

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

Since free energy change for a process or a chemical equation is a deciding factor of spontaneity, which can be obtained by using entropy change ( $\Delta S$ ) according to the expression,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  at a temperature T.

#### अनुच्छेद # 1

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

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

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

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

1. What would be the entropy change involved in thermodynamic expansion of 2 moles of a gas from a volume of 5 L to a volume of 50 L at 25°C [Given R = 8.3 J/mole – K]

25°C पर गैस के 2 मोल का आयतन 5 लीटर से 50 लीटर तक ऊष्मागतिकीय रूप से प्रसारित करने में प्रयुक्त एन्ट्रॉपी परिवर्तन होना चाहिए। [दिया है R = 8.3 J/mole – K]

$$(A^*) 38.23 \text{ J/K} \quad (B) 26.76 \text{ J/K} \quad (C) 20 \text{ J/K} \quad (D) 28.23 \text{ J/K}$$

**Sol.**  $\Delta S = 2.303 \times 2 \times 8.3 \log \left( \frac{50}{5} \right) = 38.23 \text{ J/K}$

2. An isobaric process having one mole of ideal gas has entropy change 23.03 J/K for the temperature range 27°C to 327°C. What would be the molar specific heat capacity ( $C_v$ ) ?

एक मोल आदर्श गैस के समदाबीय प्रक्रम में एन्ट्रॉपी परिवर्तन 23.03 J/K है तथा इसके लिए ताप में वृद्धि 27°C से 327°C तक होती है। विशिष्ट मोलर ऊष्मा धारिता ( $C_v$ ) क्या होगी ?





$$(A) \frac{10}{\log 2} \text{ J/K mol}$$

$$(C) 10 \times \log 2 \text{ J/K mol}$$

$$(B^*) \frac{10}{\log 2} - 8.3 \text{ J/K mol}$$

$$(D) 10 \log 2 + 8.3 \text{ J/K mol}$$

$$\text{Sol. } \Delta S = 2.303 \times 1 \times C_P \log \left( \frac{600}{300} \right) = 23.03 \Rightarrow$$

$$C_P = \frac{10}{\log 2}$$

$$C_V = C_P - R = \frac{10}{\log 2} - 8.3$$

3. For a reaction  $M_2O(s) \longrightarrow 2M(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$ ;  $\Delta H = 30 \text{ kJ/mol}$  and  $\Delta S = 0.07 \text{ kJ/K-mol}$  at 1 atm. Calculate upto which temperature the reaction would not be spontaneous.

1 atm पर अभिक्रिया  $M_2O(s) \longrightarrow 2M(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$  के लिए  $\Delta H = 30 \text{ kJ/mol}$  तथा  $\Delta S = 0.07 \text{ kJ/K-मोल}$  है। किस

ताप तक अभिक्रिया स्वतः नहीं होगी।

$$(A) T > 428.6 \text{ K}$$

$$(B) T > 300.8 \text{ K}$$

$$(C) T < 300.8 \text{ K}$$

$$(D^*) T < 428.6 \text{ K}$$

- Sol. For reaction to be spontaneous, (स्वतः अभिक्रिया के लिये)

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow T > 428.6 \text{ K.}$$

If  $T < 428.6 \text{ K}$  so, reaction is non spontaneous.

यदि  $T < 428.6 \text{ K}$  इसलिए अभिक्रिया अस्वतः है।

## Comprehension # 2

### Dependence of spontaneity on temperature :

For a process to be spontaneous, at constant temperature and pressure, there must be decrease in free energy of the system in the direction of the process, i.e.  $\Delta G_{P,T} < 0$ .  $\Delta G_{P,T} = 0$  implies the equilibrium condition and  $\Delta G_{P,T} > 0$  corresponds to non-spontaneity.

Gibbs-Helmholtz equation relates the free energy change to the enthalpy and entropy changes of the process as :

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

The magnitude of  $\Delta H$  does not change much with the change in temperature but the entropy factor  $T\Delta S$  changes appreciably. Thus, spontaneity of a process depends very much on temperature.

For endothermic process, both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are positive. The energy factor, the first factor of equation, opposes the spontaneity whereas entropy factor favours it. At low temperature the favourable factor  $T\Delta S$  will be small and may be less than  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  will have positive value indicating the nonspontaneity of the process. On raising temperature, the factor  $T\Delta S$  increases appreciably and when it exceeds  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  would become negative and the process would be spontaneous.

For an exothermic process, both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  would be negative. In this case the first factor of eq. 1 favours the spontaneity whereas the second factor opposes it. At high temperature, when  $T\Delta S > \Delta H$ ,  $\Delta G$  will have positive value, showing thereby the non-spontaneity of the process. However, on decreasing temperature, the factor  $T\Delta S$  decreases rapidly and when  $T\Delta S < \Delta H$ ,  $\Delta G$  becomes negative and the process occurs spontaneously. Thus, an exothermic process may be spontaneous at low temperature and non-spontaneous at high temperature.

## अनुच्छेद # 2

### तापमान पर स्वतता: की निर्भरता :

नियत ताप तथा दाब पर किसी प्रक्रम के स्वतः होने के लिए प्रक्रम की दिशा में निकाय की मुक्त ऊर्जा में कमी होना आवश्यक है। जैसे  $\Delta G_{P,T} < 0$ .  $\Delta G_{P,T} = 0$  साम्यावस्था की परिस्थिति पर तथा  $\Delta G_{P,T} > 0$  अस्वतता: की परिस्थितियों से सम्बन्धित है।

गिब्स हैल्मीहोल्ज समीकरण एन्थैल्पी में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन तथा प्रक्रम की एन्ट्रॉपी परिवर्तन को सम्बन्धित करती है :

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

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



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

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

4.  $\text{CaCO}_3$  is heated to a high temperature, it undergoes decomposition into  $\text{CaO}$  and  $\text{CO}_2$  whereas it is quite stable at room temperature. The most likely explanation of it, is

- (A) The enthalpy of reaction ( $\Delta H$ ) overweighs the term  $T\Delta S$  at high temperature.  
 (B\*) The term  $T\Delta S$  overweighs the enthalpy of reaction at high temperature.  
 (C) At high temperature, both enthalpy of reaction and entropy change become negative.  
 (D) None of these.

जब  $\text{CaCO}_3$  को उच्च ताप पर गर्म करते हैं, यह  $\text{CaO}$  तथा  $\text{CO}_2$  में विघटित हो जाता है। जबकि यह कमरे के ताप पर स्थायी है। इसकी सही व्याख्या होगी।

- (A) उच्च ताप पर  $T\Delta S$  का मान अभिक्रिया की एन्थैल्पी ( $\Delta H$ ) से कम होता है।  
 (B\*) उच्च ताप पर  $T\Delta S$  का मान अभिक्रिया की एन्थैल्पी ( $\Delta H$ ) से ज्यादा होता है।  
 (C) उच्च ताप पर अभिक्रिया की एन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी दोनों में परिवर्तन ऋणात्मक होंगे।  
 (D) इनमें से कोई नहीं।

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

If  $T\Delta S$  dominates  $\Delta H$  at high temperature then  $\Delta G < 0$  hence  $\text{CaCO}_3$  decomposes at high temperature. यदि उच्च ताप पर  $T\Delta S$ ,  $\Delta H$  से प्रभावी होगा तब  $\Delta G < 0$  अतः उच्च ताप पर  $\text{CaCO}_3$  विघटित होगा।

5. For the reaction at  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{X}_2\text{O}_4(\ell) \longrightarrow 2\text{XO}_2(\text{g})$

$\Delta H = 2.1 \text{ Kcal}$  and  $\Delta S = 20 \text{ cal K}^{-1}$ . The reaction would be

- (A\*) spontaneous (B) non-spontaneous (C) at equilibrium (D) unpredictable

$25^\circ\text{C}$  पर, अभिक्रिया  $\text{X}_2\text{O}_4(\ell) \longrightarrow 2\text{XO}_2(\text{g})$  के लिए  $\Delta H = 2.1 \text{ Kcal}$  तथा  $\Delta S = 20 \text{ cal K}^{-1}$  है, तब अभिक्रिया

- (A\*) स्वतः (B) अस्वतः (C) साम्य पर (D) गणना नहीं की जा सकती।

Sol.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 2.1 \times 10^3 - 20 \times 298 < 0$ .

6. For the reaction at  $298 \text{ K}$ ,  $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$

$\Delta H = 100 \text{ kcal}$  and  $\Delta S = 0.050 \text{ kcal K}^{-1}$ . If  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are assumed to be constant over the temperature range, above what temperature will the reaction become spontaneous ?

$298 \text{ K}$  पर, अभिक्रिया  $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$  के लिए  $\Delta H = 100 \text{ kcal}$  तथा  $\Delta S = 0.050 \text{ kcal K}^{-1}$  है। यदि  $\Delta H$  तथा  $\Delta S$  को किसी ताप परास पर नियत मान ले तो किस ताप के ऊपर अभिक्रिया स्वतः हो जायेगी।

- (A)  $1000 \text{ K}$  (B)  $1500 \text{ K}$  (C\*)  $2000 \text{ K}$  (D)  $2500 \text{ K}$

Sol. Reaction to be spontaneous (अभिक्रिया स्वतः होगी।)

$$\Delta G < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \Rightarrow \quad T > \frac{100 \times 10^3}{.05 \times 10^3} \Rightarrow T > 2000 \text{ K}.$$

7. A reaction has a value of  $\Delta H = -40 \text{ kcal}$  at  $400 \text{ K}$ . Above  $400 \text{ K}$ , the reaction is spontaneous, below this temperature, it is not. The values of  $\Delta G$  and  $\Delta S$  at  $400 \text{ K}$  are respectively

$400 \text{ K}$  ताप पर एक अभिक्रिया के लिए  $\Delta H = -40 \text{ kcal}$  है।  $400 \text{ K}$  ताप के ऊपर अभिक्रिया स्वतः तथा इसके नीचे यह स्वतः नहीं है।  $400 \text{ K}$  पर  $\Delta G$  तथा  $\Delta S$  का मान क्रमशः होगा :

- (A)  $0, -0.1 \text{ cal K}^{-1}$  (B)  $0, 100 \text{ cal K}^{-1}$   
 (C)  $-10 \text{ kcal}, -100 \text{ cal K}^{-1}$  (D\*)  $0, -100 \text{ cal K}^{-1}$



**Sol.** Clearly at 400 K, reaction is in equilibrium  $\Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{40000}{400} = -100 \text{ cal K}^{-1}$

स्पष्ट है कि 400 K, पर अभिक्रिया साम्य पर है  $\Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{40000}{400} = -100 \text{ cal K}^{-1}$

**8. ✎** The enthalpy change for a certain reaction at 300 K is  $-15.0 \text{ K cal mol}^{-1}$ . The entropy change under these conditions is  $-7.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . The free energy change for the reaction and its spontaneous/non-spontaneous character will be

(A\*)  $-12.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , spontaneous (B)  $12.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , non-spontaneous  
(C)  $-17.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ , spontaneous (D) None of these

300 K पर किसी अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी में परिवर्तन  $-15.0 \text{ K cal mol}^{-1}$  है। इन परिस्थितियों में एन्ट्रॉपी परिवर्तन  $-7.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  है। अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन क्या होगा तथा अभिक्रिया के स्वतः/अस्वतः गुण होंगे।

(A\*)  $-12.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , स्वतः (B)  $12.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , अस्वतः  
(C)  $-17.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ , स्वतः (D) इनमें से कोई नहीं

**Sol.** Use  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -15 - \frac{300 \times (-7.2)}{1000} = -12.84 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

## Exercise-3

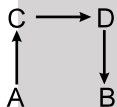
### PART - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

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

\* Marked Questions may have more than one correct option.

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

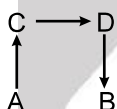
1. The direct conversion of A to B is difficult, hence it is carried out by the following shown path:



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

The entropy change for the process  $A \longrightarrow B$  is

A का B में सीधा परिवर्तन कठिन है इसलिए यह निम्न दर्शाये गये पथ द्वारा सम्पन्न होता है



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

प्रक्रम  $A \longrightarrow B$  के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन क्या है ?

(A) 100 (B) -60 (C) -100 (D\*) +60

**Sol.**  $A \longrightarrow C; \Delta S = 50; \quad C \longrightarrow D; \Delta S = 30; \quad D \longrightarrow B; \Delta S = -20$

For  $A \longrightarrow B$ : (A  $\longrightarrow$  B के लिए)  $\Delta S = 50 + 30 - 20 = 60$

[JEE 2006, 3/184]

[JEE 2006, 3/184]

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

Which statements is correct ?

[JEE 2006, 3/184]

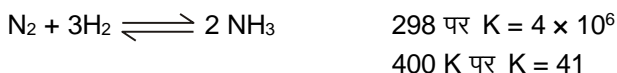
(A) If  $N_2$  is added at equilibrium condition, the equilibrium will shift to the forward direction because according to II<sup>nd</sup> law of thermodynamics the entropy must increases in the direction of spontaneous reaction.

(B\*) The condition for equilibrium is  $2G_{NH_3} = 3G_{H_2} + G_{N_2}$  where G is Gibbs free energy per mole of the gaseous species measured at that partial pressure.

(C) Addition of catalyst does not change  $K_p$  but changes  $\Delta H$ .



(D) At 400 K addition of catalyst will increase forward reaction by 2 times while reverse reaction rate will be changed by 1.7 times.



कौनसा कथन सही है ?

[JEE 2006, 3/184]

(A) यदि साम्यवस्था पर  $\text{N}_2$  को डाला जाए, तो साम्य अग्र दिशा में परिवर्तित होगा क्योंकि ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार एन्ट्रॉपी का मान स्वतः अभिक्रिया की दिशा में बढ़ता है।

(B\*) साम्य के लिए शर्त  $2G_{\text{NH}_3} = 3G_{\text{H}_2} + G_{\text{N}_2}$  जहाँ G किसी आंशिक दाब पर गैसीय स्पीशीज के लिए गिब्स मुक्त ऊर्जा का मान प्रति मोल है।

(C) उत्प्रेरक को डालने पर  $K_p$  में परिवर्तन नहीं होगा जबकि  $\Delta H$  परिवर्तित होता है।

(D) 400 K पर उत्प्रेरक डालने पर अग्र अभिक्रिया की ओर 2 गुना बढ़ेगा जबकि विपरीत अभिक्रिया की दर 1.7 गुना से परिवर्तित होगी।

**Sol.** When nitrogen is added at equilibrium condition, the equilibrium will shift according to Le-chatelier principle at equilibrium  $\Delta G = 0$  and catalyst changes the rate of forward and backward reactions by equal extent.  $K_p$  of reaction is a function of temperature only.

**हल.** साम्य परिस्थिति पर जब नाइट्रोजन को मिलाते हैं तब ली शातेलिय सिद्धान्त के अनुसार साम्य स्थानान्तरित होता है। साम्य पर  $\Delta G = 0$  व उत्प्रेरक अग्र तथा पश्च अभिक्रिया की दर को बराबर मात्रा से परिवर्तित करता है। अभिक्रिया का  $K_p$  मात्र ताप का फलन है।

3. The value of  $\log_{10}K$  for a reaction  $A \rightleftharpoons B$  is :

(Given :  $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} = -54.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S^\circ_{298 \text{ K}} = 10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  and  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $2.303 \times 8.314 \times 298 = 5705$ )

[JEE 2007, 3/162]

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

(दिया है :  $\Delta_r H^\circ_{298 \text{ K}} = -54.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S^\circ_{298 \text{ K}} = 10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  और  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $2.303 \times 8.314 \times 298 = 5705$ )

[JEE 2007, 3/162]

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

**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -54.07 \times 1000 - 298 \times 10 = -54070 - 2980 = -57050$

$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log_{10} K$

$-57050 = -2.303 \times 298 \times 8.314 \log_{10} K = -5705 \log_{10} K$

$\log_{10} K = 10$

4. For the process  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  (1 bar, 373 K)  $\longrightarrow$   $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (1 bar, 373 K), the correct set of thermodynamic parameters is :

[JEE 2007, 3/162]

प्रक्रम  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  (1 bar, 373 K)  $\longrightarrow$   $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (1 bar, 373 K), के लिये ऊष्मागतिकी पैरामीटर का सही समुच्चय है :

[JEE 2007, 3/162]

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

**Sol.**  $\text{H}_2\text{O}(\ell, 1\text{bar}, 373\text{K}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 1\text{bar}, 373\text{K})$

$\Delta S > 0$ ;  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta G = 0$

5. **Statement-1** : For every chemical reaction at equilibrium, standard Gibbs energy of reaction is zero.

**Statement-2** : At constant temperature and pressure, chemical reactions are spontaneous in the direction of decreasing Gibbs energy.

[JEE 2008, 3/163]

(A) Statement-1 is True, Statement-2 is True; Statement-2 is a correct explanation for Statement-1.

(B) Statement-1 is True, Statement-2 is True; Statement-2 is NOT a correct explanation for Statement-1

(C) Statement-1 is True, Statement-2 is False

(D\*) Statement-1 is False, Statement-2 is True





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

**कथन-2** : स्थिर ताप तथा दाब पर गिब्स ऊर्जा के कम होने की दिशा में रासायनिक अभिक्रियाएँ स्वतः प्रवर्तित (spontaneous) होती हैं।

[JEE 2008, 3/163]

(A) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।

(B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।

(C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।

(D\*) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।

**Sol.** At equilibrium  $\Delta G$  (Gibbs energy) = 0 but  $\Delta G^\circ$  (standard Gibbs energy)  $\neq 0$ .

As  $\Delta G$  (Gibbs energy) is more negative reaction will be more spontaneous.

**Sol.** साम्य पर  $\Delta G$  (गिब्स ऊर्जा) = 0 लेकिन  $\Delta G^\circ$  (मानक गिब्स ऊर्जा)  $\neq 0$ .

$\Delta G$  (गिब्स ऊर्जा) अधिक ऋणात्मक है तो अभिक्रिया कि स्वतः प्रवर्तिता अधिक होगी।

**6. Statement-1** : There is a natural asymmetry between converting work to heat and converting heat to work.

**Statement-2** : No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.

[JEE 2008, 3/163]

(A\*) Statement-1 is True, Statement-2 is True; Statement-2 is a correct explanation for Statement-1.

(B) Statement-1 is True, Statement-2 is True; Statement-2 is NOT a correct explanation for Statement-1

(C) Statement-1 is True, Statement-2 is False

(D) Statement-1 is False, Statement-2 is True

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

**कथन-2** : ऐसा कोई प्रक्रम सम्भव नहीं है जिसमें भण्डार (reservoir) से शोषित ऊष्मा का कार्य में सम्पूर्ण रूपान्तरण किया जा सके।

[JEE 2008, 3/163]

(A\*) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।

(B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।

(C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।

(D) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।

**Sol.** Statement 2 is II<sup>nd</sup> law of thermodynamics which concludes that total heat can never be converted into equivalent amount of work.

कथन 2 ऊष्मागतिकी का II<sup>nd</sup> नियम है जिससे निष्कर्ष निकलता है कि सम्पूर्ण ऊष्मा को समान मात्रा के कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता।

**7.\*** For an ideal gas, consider only P-V work in going from an initial state X to the final state Z. The final state Z can be reached by either of the two paths shown in the figure. Which of the following choice(s) is (are) correct? [take  $\Delta S$  as change in entropy and  $w$  as work done].

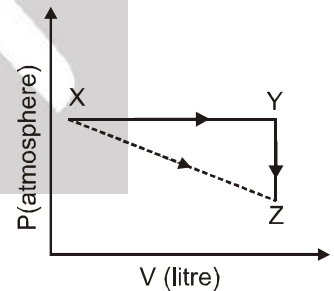
[JEE 2012, 4/136]

(A\*)  $\Delta S_{X \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y} + \Delta S_{Y \rightarrow Z}$

(B)  $w_{X \rightarrow Z} = w_{X \rightarrow Y} + w_{Y \rightarrow Z}$

(C\*)  $w_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = w_{X \rightarrow Y}$

(D)  $\Delta S_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y}$



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

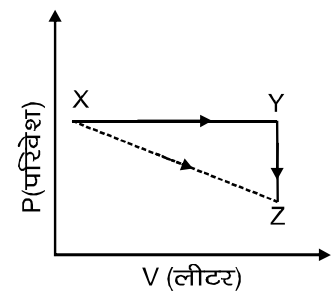
[JEE 2012, 4/136]

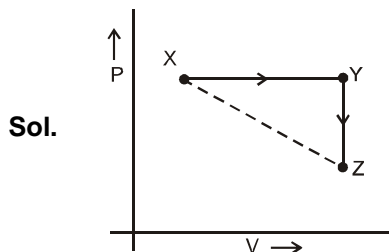
(A\*)  $\Delta S_{X \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y} + \Delta S_{Y \rightarrow Z}$

(B)  $w_{X \rightarrow Z} = w_{X \rightarrow Y} + w_{Y \rightarrow Z}$

(C\*)  $w_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = w_{X \rightarrow Y}$

(D)  $\Delta S_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y}$





- (A)  $\Delta S_{X \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y} + \Delta S_{Y \rightarrow Z}$  (Correct) (सत्य)  
 (B)  $W_{X \rightarrow Y} = W_{X \rightarrow Z} + W_{Y \rightarrow Z}$  (Incorrect) (असत्य)  
 (C)  $W_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = W_{X \rightarrow Y}$  (Correct) (सत्य)  
 (D)  $\Delta S_{X \rightarrow Y \rightarrow Z} = \Delta S_{X \rightarrow Y}$  (Incorrect) (असत्य)

8. For the process,  $\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  at  $T = 100^\circ\text{C}$  and 1 atmosphere pressure, the correct choice is :  
 [JEE(Advanced) 2014, 3/120]

- (A)  $\Delta S_{\text{system}} > 0$  and  $\Delta S_{\text{surroundings}} > 0$  (B\*)  $\Delta S_{\text{system}} > 0$  and  $\Delta S_{\text{surroundings}} < 0$   
 (C)  $\Delta S_{\text{system}} < 0$  and  $\Delta S_{\text{surroundings}} > 0$  (D)  $\Delta S_{\text{system}} < 0$  and  $\Delta S_{\text{surroundings}} < 0$

तापमान  $T = 100^\circ\text{C}$  तथा 1 वायुमंडलीय दाब पर प्रक्रम  $\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  के लिए सही विकल्प है :

- (A)  $\Delta S_{\text{प्रणाली}} > 0$  और  $\Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$  (B\*)  $\Delta S_{\text{प्रणाली}} > 0$  और  $\Delta S_{\text{परिवेश}} < 0$   
 (C)  $\Delta S_{\text{प्रणाली}} < 0$  और  $\Delta S_{\text{परिवेश}} > 0$  (D)  $\Delta S_{\text{प्रणाली}} < 0$  और  $\Delta S_{\text{परिवेश}} < 0$

Sol. For  $\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  at  $T = 100^\circ\text{C}$ , 1 atm equilibrium exists.  $\therefore \Delta G = 0$ ,  $\Delta H - T\Delta S = 0$   
 $\Delta H = T\Delta S > 0$  for system, since evaporation is endothermic

$$\therefore (\Delta S)_{\text{system}} > 0, \text{ also } (\Delta S)_{\text{surrounding}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}}$$

Heat gained by system = heat lost by surroundings

$$\therefore q_{\text{surr.}} < 0 \therefore (\Delta S)_{\text{surr.}} < 0$$

हल

$T = 100^\circ$ , 1 atm पर

$\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  के लिये साम्य स्थापित होता है  $\therefore \Delta G = 0$ ,  $\Delta H - T\Delta S = 0$

तंत्र के लिए  $\Delta H = T\Delta S > 0$ , चूंकि वाष्पन ऊष्माशोषी होता है।

$$\therefore (\Delta S)_{\text{तंत्र}} > 0, \text{ साथ ही } (\Delta S)_{\text{परिवेश}} = \frac{q_{\text{परिवेश}}}{T_{\text{परिवेश}}}$$

तंत्र द्वारा प्राप्त ऊष्मा = परिवेश द्वारा हासित ऊष्मा

$$\therefore q_{\text{परिवेश}} < 0 \therefore (\Delta S)_{\text{परिवेश}} < 0$$

9. Match the thermodynamic processes given under Column-I with the expressions given under Column-II.  
 [JEE(Advanced) 2015, 8/168]

	Column-I		Column-II
(A)	Freezing of water at 273 K and 1 atm	(P)	$q = 0$
(B)	Expansion of 1 mol of an ideal gas into a vacuum under isolated conditions	(Q)	$w = 0$
(C)	Mixing of equal volumes of two ideal gases at constant temperature and pressure in an isolated container	(R)	$\Delta S_{\text{sys}} < 0$
(D)	Reversible heating of $\text{H}_2(\text{g})$ at 1 atm from 300 K to 600 K, followed by reversible cooling to 300 K at 1 atm	(S)	$\Delta U = 0$
		(T)	$\Delta G = 0$





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

	कॉलम-I		कॉलम II
(A)	273 K तथा 1 atm पर जल का हिमीकरण	(P)	$q = 0$
(B)	विलगित (isolated) अवस्थाओं में एक मोल आदर्श गैस का निर्वात में प्रसरण	(Q)	$w = 0$
(C)	स्थिर ताप तथा दाब पर एक विलगित पात्र में दो आदर्श गैसों के समान आयतनों का मिश्रण	(R)	$\Delta S_{\text{sys}} < 0$
(D)	1 atm पर $\text{H}_2(\text{g})$ की 300 K से 600 K तक उत्क्रमणीय (reversible) तापन, तत्पश्चात् 1 atm पर 300 K तक उत्क्रमणीय शीतलन	(S)	$\Delta U = 0$
		(T)	$\Delta G = 0$

Ans. (A-R,T); (B-P,Q,S); (C-P,Q,S); (D-P,Q,S,T)

Sol. (A)  $\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  at 273 K. & 1 atm

$$\Delta H = -ve = q$$

$$\Delta S_{\text{sys}} < 0, \quad \Delta G = 0.$$

$w \neq 0$  (as water expands on freezing),  $\Delta U \neq 0$

$w \neq 0$  (चूंकि जल, जमने पर प्रसरित होता है।)  $\Delta U \neq 0$

(B) Free expansion of ideal gas.  $q = 0$

आदर्श गैस का मुक्त प्रसार  $w = 0$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0$$

$$\Delta G < 0$$

(C) Mixing of equal volume of ideal gases at constant pressure & temp in an isolated container

एक विलगित पात्र में नियत ताप तथा दाब पर, आदर्श गैसों के समान आयतन को मिलाया जाना

$$q = 0, \quad w = 0, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta G < 0$$

(D)  $\text{H}_2(\text{g})$  300 K  $\xrightarrow[\text{Heating, 1atm}]{\text{Reversible}}$  600 K  $\xrightarrow[\text{Cooling, 1atm}]{\text{Reversible}}$  300 K.

$$q = 0, \quad w = 0, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta G = 0, \quad \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

(D)  $\text{H}_2(\text{g})$  300 K  $\xrightarrow[\text{गर्म करना, 1atm}]{\text{उत्क्रमणीय}}$  600 K  $\xrightarrow[\text{ठण्डा करना, 1atm}]{\text{उत्क्रमणीय}}$  300 K.

$$q = 0, \quad w = 0, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta G = 0, \quad \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

10. One mole of an ideal gas at 300 K in thermal contact with surroundings expands isothermally from 1.0 L to 2.0 L against a constant pressure of 3.0 atm. In this process, the change in entropy of surroundings ( $\Delta S_{\text{surr}}$ ) in  $\text{JK}^{-1}$  is : (1 L atm = 101.3 J) [JEE(Advanced) 2016, 3/124]

एक आदर्श गैस का एक मोल 300 K पर परिवेश (surroundings) के साथ ऊष्मीय सम्पर्क (thermal contact) में समतापीय अवस्था में 3.0 atm के स्थिर दाब पर 1.0 L से 2.0 L तक प्रसारित होता है। इस प्रक्रिया में परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन ( $\Delta S_{\text{surr}}$ )  $\text{JK}^{-1}$  मात्रक में, क्या होगा ? (1 L atm = 101.3 J) [JEE(Advanced) 2016, 3/124]

(A) 5.763 (B) 1.013 (C\*) -1.013 (D) -5.763

Sol.  $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T} = \frac{W_{\text{sys}}}{T}$  ( $\because$  Isothermal process  $\Rightarrow \Delta U = 0$ ) ( $\because$  समतापीय प्रक्रम  $\Rightarrow \Delta U = 0$ )

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-P_{\text{ext}}(V_f - V_i)}{T} = \frac{-3(2-1)}{300} \times 101.3 = -1.013 \text{ J/K}$$

11.\* For a reaction taking place in a container in equilibrium with its surroundings, the effect of temperature on its equilibrium constant K in terms of change in entropy is described by

[JEE(Advanced) 2017, 4/122]

(A\*) With increase in temperature, the value of K for endothermic reaction increases because unfavourable change in entropy of the surroundings decreases

(B\*) With increase in temperature, the value of K for exothermic reaction decreases because favourable change in entropy of the surroundings decreases

(C) With increase in temperature, the value of K for endothermic reaction increases because the entropy change of the system is negative







(D) With increase in temperature, the value of K for exothermic reaction decreases because the entropy change of the system is positive

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

[JEE(Advanced) 2017, 4/122]

(A\*) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान बढ़ता है क्योंकि परिवेश की प्रतिकूल एन्ट्रॉपी में बदलाव घटता है

(B\*) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान घटता है क्योंकि परिवेश की अनुकूल एन्ट्रॉपी में बदलाव घटता है

(C) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान बढ़ता है क्योंकि निकाय की एन्ट्रॉपी में बदलाव ऋणात्मक है

(D) तापमान बढ़ने के साथ, ऊष्माक्षेपी (Exothermic) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक K का मान घटता है क्योंकि निकाय की एन्ट्रॉपी में बदलाव धनात्मक है

Sol. 
$$\Delta S_{\text{Surr}} = \frac{-\Delta H}{T_{\text{Surr}}}$$

For endothermic, if  $T_{\text{surr}}$  increases,  $\Delta S_{\text{surr}}$  will increase.

For exothermic, if  $T_{\text{surr}}$  increases,  $\Delta S_{\text{surr}}$  will decrease.

हल : 
$$\Delta S_{\text{परिवेश}} = \frac{-\Delta H}{T_{\text{परिवेश}}}$$

ऊष्माशोषी अभिक्रिया के लिए, यदि  $T_{\text{परिवेश}}$  वृद्धि होती है, तब  $\Delta S_{\text{परिवेश}}$  में वृद्धि होगी।

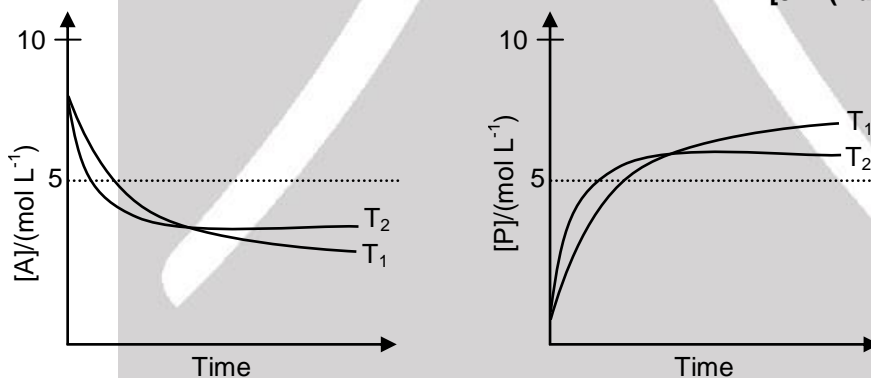
ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए, यदि  $T_{\text{परिवेश}}$  वृद्धि होती है, तब  $\Delta S_{\text{परिवेश}}$  में कमी होगी।

12.\* For a reaction,  $A \rightleftharpoons P$ , the plots of [A] and [P] with time at temperature  $T_1$  and  $T_2$  are given below.

[JEE(Advanced) 2018, 4/120]

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

[JEE(Advanced) 2018, 4/120]



If  $T_2 > T_1$ , the correct statement(s) is (are)

(Assume  $\Delta H^\theta$  and  $\Delta S^\theta$  are independent of temperature and ratio of  $\ln K$  at  $T_1$  to  $\ln K$  at  $T_2$  is greater than  $T_2/T_1$ . Here H, S, G and K are enthalpy, entropy, Gibbs energy and equilibrium constant, respectively.)

यदि  $T_2 > T_1$ , तो सही प्रकथन है (हैं)

( $\Delta H^\theta$  और  $\Delta S^\theta$  को तापमान निर्भरता से स्वतंत्र मानिये और  $T_1$  पर  $\ln(K)$  तथा  $T_2$  पर  $\ln(K)$  का अनुपात  $T_2/T_1$  से

अधिक है। यहाँ H, S, G और K, क्रमशः एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी, गिब्स (Gibbs) ऊर्जा और साम्यावस्था स्थिरांक हैं।)

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

Sol. As temperature increases concentration of product decreases

so reaction is exothermic  $\Rightarrow \Delta H^\theta < 0$





$$\frac{\ln K_{T_1}}{\ln K_{T_2}} > 1 \Rightarrow \ln K_{T_1} > \ln K_{T_2} \quad \text{so, } K_{T_1} > K_{T_2}$$

Also,  $\frac{\ln K_{T_1}}{\ln K_{T_2}} > \frac{T_2}{T_1}$

or  $T_1 \ln K_{T_1} > T_2 \ln K_{T_2} \Rightarrow -R T_1 \ln K_{T_1} < -R T_2 \ln K_{T_2}$

or  $\Delta G_{T_1}^\circ < \Delta G_{T_2}^\circ$

or  $\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ < \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ$

As  $\Delta G_{T_1}^\circ < \Delta G_{T_2}^\circ$ , since as temperature increases  $\Delta G$  increases this is possible only when  $\Delta S^\circ < 0$

**Sol.** जैसे ही ताप बढ़ता है तब उत्पाद की सान्द्रता घटती है।

अतः अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है  $\Rightarrow \Delta H^\circ < 0$

$$\frac{\ln K_{T_1}}{\ln K_{T_2}} > 1 \Rightarrow \ln K_{T_1} > \ln K_{T_2} \quad \text{so, } K_{T_1} > K_{T_2}$$

साथ ही,  $\frac{\ln K_{T_1}}{\ln K_{T_2}} > \frac{T_2}{T_1}$

या  $T_1 \ln K_{T_1} > T_2 \ln K_{T_2} \Rightarrow -R T_1 \ln K_{T_1} < -R T_2 \ln K_{T_2}$

या  $\Delta G_{T_1}^\circ < \Delta G_{T_2}^\circ$  या  $\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ < \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ$

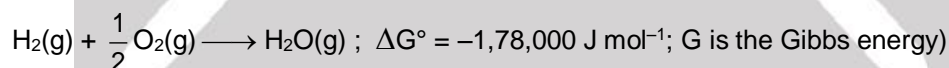
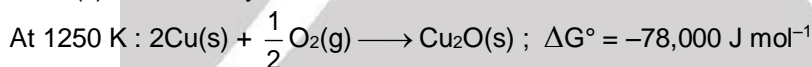
$\Delta G_{T_1}^\circ < \Delta G_{T_2}^\circ$ , चूंकि जैसे ही ताप बढ़ता है  $\Delta G$  बढ़ता है। यह केवल तब सम्भव है जब  $\Delta S^\circ < 0$

- 13.** The surface of copper gets tarnished by the formation of copper oxide.  $N_2$  gas was passed to prevent the oxide formation during heating of copper at 1250 K. However, the  $N_2$  gas contains 1 mole % of water vapour as impurity. The water vapour oxidises copper as per the reaction given below :



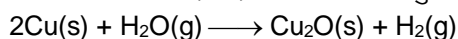
$p_{\text{H}_2}$  is the minimum partial pressure of  $\text{H}_2$  (in bar) needed to prevent the oxidation at 1250 K. The value of  $\ln(p_{\text{H}_2})$  is \_\_\_\_\_.

(Given: total pressure = 1 bar,  $R$  (universal gas constant) =  $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln(10) = 2.3$ ,  $\text{Cu(s)}$  and  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  are mutually immiscible.)



[JEE(Advanced) 2018, 3/120]

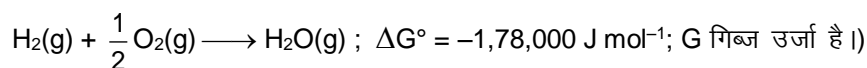
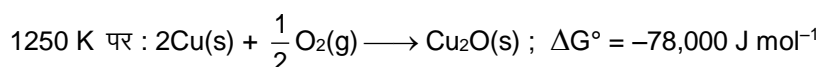
कॉपर का पृष्ठ, कॉपर ऑक्साइड के बनने से मलिन होता है। कॉपर को 1250 K पर गरम करते समय ऑक्साइड बनने से रोकने के लिए नाइट्रोजन गैस का प्रवाह किया गया। किन्तु नाइट्रोजन गैस में 1 मोल % जल वाष्प का अपद्रव्य है। जलवाष्प कॉपर का नीचे दिए गए अभिक्रिया के अनुसार ऑक्सीकरण करता है :



1250 K पर ऑक्सीकरण रोकने के लिए  $\text{H}_2$  का न्यूनतम आंशिक दाब (bar में)  $p_{\text{H}_2}$  चाहिए।

$\ln(p_{\text{H}_2})$  का मान \_\_\_\_\_ है।

(दिया गया है, पूर्ण दाब = 1 bar,  $R$  (सार्वजनिक गैस नियतांक) =  $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln(10) = 2.3$ ,  $\text{Cu(s)}$  और  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  परस्पर अमिश्रणीय है।

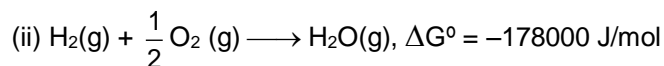
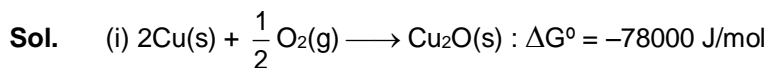


[JEE(Advanced) 2018, 3/120]

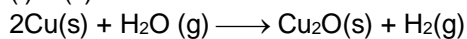




**Ans. -14.6**



(i) - (ii) then



$$\Delta G^\circ = -78000 + 178000 = 100000 \text{ J/mol}$$

Now for the above reaction

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

To prevent the above reaction :

$$\Delta G \geq 0$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \geq 0$$

$$10^4 (\ln P_{\text{H}_2} - \ln P_{\text{H}_2\text{O}}) \geq -10^5$$

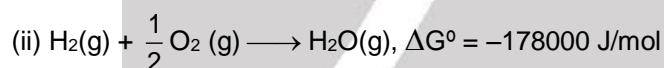
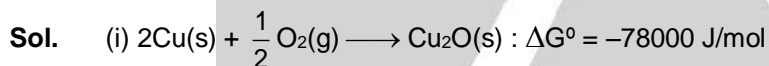
$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -10 + \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\geq -10 + 2.3 \log(0.01)$$

$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -10 + 4.6$$

$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -14.6$$

$$\therefore \text{Minimum } \ln P_{\text{H}_2} = -14.6$$



(i) - (ii) तब



$$\Delta G^\circ = -78000 + 178000 = 100000 \text{ J/mol}$$

अब उपरोक्त अभिक्रिया के लिए

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

उपरोक्त अभिक्रिया को रोकने के लिए

$$\Delta G \geq 0$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \geq 0$$

$$10^4 (\ln P_{\text{H}_2} - \ln P_{\text{H}_2\text{O}}) \geq -10^5$$

$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -10 + \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\geq -10 + 2.3 \log(0.01)$$

$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -10 + 4.6$$

$$\ln P_{\text{H}_2} \geq -14.6$$

$$\therefore \text{न्यूनतम } \ln P_{\text{H}_2} = -14.6$$


**PART - II : JEE (MAIN) / AIEEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)**
**भाग - II : JEE (MAIN) / AIEEE (पिछले वर्षों) के प्रश्न**
**JEE-MAIN OFFLINE PROBLEMS**

1. Identify the correct statement regarding a spontaneous process : [AIEEE 2007, 3/120]
- (1) Exothermic processes are always spontaneous.  
 (2) Lowering of energy in the reaction process is the only criterion for spontaneity.  
 (3\*) For a spontaneous process in an isolated system, the change in entropy is positive.  
 (4) Endothermic processes are never spontaneous.

एक स्वतः प्रक्रम के लिए सत्य कथन है :

[AIEEE 2007, 3/120]

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

**Sol.** In an isolated system, there is no exchange of energy or matter between the system and surrounding. For a spontaneous process in an isolated system, the change in entropy is positive, i.e.  $\Delta S > 0$ . Most of the spontaneous chemical reactions are exothermic. A number of endothermic reaction are spontaneous e.g melting of ice (an endothermic process) is a spontaneous reaction. The two factors which are responsible for the spontaneity of process are

- (i) tendency to acquire minimum energy  
 (ii) tendency to acquire maximum randomness.

**Sol.** किसी विलगित निकाय में, निकाय व परिवेश के बीच ऊर्जा या पदार्थ का विनिमय नहीं होता है। विलगित निकाय में एक स्वतः प्रक्रम के लिये, एन्ट्रॉपी में परिवर्तन धनात्मक होता है अर्थात्  $\Delta S > 0$ .

अधिकतर स्वतः रासायनिक अभिक्रियाएं ऊष्माक्षेपी होती हैं लेकिन कुछ ऊष्माशोषी अभिक्रियाएं भी स्वतः होती हैं जैसे की बर्फ का पिघलना (एक उष्माशोषी प्रक्रम) एक स्वतः अभिक्रिया है।

प्रक्रम की स्वतःता के लिये दो कारक उत्तरदायी हैं

- (i) न्यूनतम ऊर्जा प्राप्त करने की प्रवृत्ति  
 (ii) अधिकतम यादृच्छिकता प्राप्त करने की प्रवृत्ति

2. In conversion of lime-stone to lime,  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  the values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are + 179.1 kJ mol<sup>-1</sup> and 160.2 J/K respectively at 298 K and 1 bar. Assuming that  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  do not change with temperature, temperature above which conversion of limestone to lime will be spontaneous is : [AIEEE 2007, 3/120]

चूना-पत्थर का चूने में परिवर्तन  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  है। 298 K ताप व 1 बार दाब पर  $\Delta H^\circ$  व  $\Delta S^\circ$  का मान क्रमशः + 179.1 किलोजूल मोल<sup>-1</sup> तथा 160.2 जूल/केल्विन है। यह मानकर कि ताप के साथ  $\Delta H^\circ$  व  $\Delta S^\circ$  नहीं बदलते, किस ताप से ऊपर जाने पर चूना-पत्थर का चूने में परिवर्तन स्वतः होगा।

- (1) 845 K                      (2\*) 1118 K                      (3) 1008                      (4) 1200 K

**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 for a spontaneous process  $\Delta G^\circ < 0$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \Rightarrow T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ \Rightarrow T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \Rightarrow T > \frac{179.1 \times 1000}{160.2} \Rightarrow T > 1117.9 \text{ K} \approx 1118 \text{ K.}$$

**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 स्वतः प्रक्रम के लिए  $\Delta G^\circ < 0$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \Rightarrow T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ \Rightarrow T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \Rightarrow T > \frac{179.1 \times 1000}{160.2} \Rightarrow T > 1117.9 \text{ K} \approx 1118 \text{ K.}$$





3. Standard entropy of  $X_2$ ,  $Y_2$  and  $XY_3$  are 60, 40 and  $50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectively. [AIEEE 2008, 3/105]

For the reaction,  $\frac{1}{2} X_2 + \frac{3}{2} Y_2 \longrightarrow XY_3$   $\Delta H = -30 \text{ kJ}$ . To be at equilibrium the temperature will be :

$X_2$ ,  $Y_2$  तथा  $XY_3$  की मानक एन्ट्रॉपी क्रमशः 60, 40 तथा  $50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  हैं। अभिक्रिया  $\frac{1}{2} X_2 + \frac{3}{2} Y_2 \longrightarrow XY_3$  के लिये

$\Delta H = -30 \text{ kJ}$  है। साम्य पर ताप होगा :

- (1) 500 K (2\*) 750 K (3) 1000 K (4) 1250 K [AIEEE 2008, 3/105]

Sol.  $\Delta S^\circ \text{ reaction} = 50 - \frac{1}{2}(60) - \frac{3}{2}(40) = -40 \text{ JK}^{-1}$

For reaction to be at equilibrium

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30000}{40} = 750 \text{ K}$$

Sol.  $\Delta S^\circ \text{ अभिक्रिया} = 50 - \frac{1}{2}(60) - \frac{3}{2}(40) = -40 \text{ JK}^{-1}$

साम्य पर अभिक्रिया होने के लिये

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30000}{40} = 750 \text{ K}$$

4. For a particular reversible reaction at temperature  $T$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were found to be both +ve. If  $T_e$  is the temperature at equilibrium, the reaction would be spontaneous when. [AIEEE 2010, 4/144]

- (1)  $T_e > T$  (2\*)  $T > T_e$  (3)  $T_e$  is 5 times  $T$  (4)  $T = T_e$

ताप  $T$  पर एक विशिष्ट उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए  $\Delta H$  और  $\Delta S$  दोनों धनात्मक पाए गए। यदि साम्य पर ताप  $T_e$  पाया जाता है, तो अभिक्रिया तब स्वतः होगी जब

- (1)  $T_e > T$  (2\*)  $T > T_e$  (3)  $T_e$ ,  $T$  का 5 गुना है (4)  $T = T_e$  [AIEEE 2010, 4/144]

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

For spontaneous reaction  $\Delta G$  must be negative

At equilibrium temperature  $\Delta G = 0$

to maintain the negative value of  $\Delta G$

$T$  should be greater than  $T_e$ .

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

स्वतः अभिक्रिया के लिए  $\Delta G$  ऋणात्मक होना चाहिए

साम्य ताप पर  $\Delta G = 0$

$\Delta G$  के ऋणात्मक मान को बनाये रखने के लिए  $T$  का मान  $T_e$  की तुलना में अधिक होना आवश्यक है।

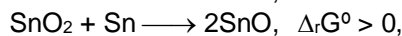
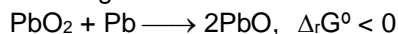
5. The entropy change involved in the isothermal reversible expansion of 2 moles of an ideal gas from a volume of  $10 \text{ dm}^3$  to a volume of  $100 \text{ dm}^3$  at  $27^\circ\text{C}$  is : [AIEEE 2011, 4/120]

$27^\circ\text{C}$  पर, आदर्श गैस के 2 मोल का समतापीय उत्क्रमणीय प्रसार  $10 \text{ dm}^3$  आयतन से  $100 \text{ dm}^3$  आयतन तक होता है, प्रक्रम में एन्ट्रॉपी परिवर्तन होगा :

- (1\*)  $38.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (2)  $35.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (3)  $32.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (4)  $42.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [AIEEE 2011, 4/120]

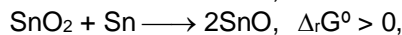
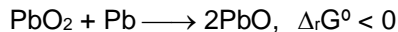
Sol.  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303 nR \log \frac{V_2}{V_1} = 2.303 \times 2 \times 8.314 \times \log \frac{100}{10} = 38.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6. In view of the signs of  $\Delta_r G^\circ$  for the following reactions :



which oxidation states are more characteristics for lead and tin ?

- (1) For lead +2, for tin +2 (2) For lead +4, for tin +4  
(3\*) For lead +2, for tin +4 (4) For lead +4, for tin +2



[AIEEE 2011, 4/120]





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

- (1) लेड के लिए +2, टिन के लिए +2  
 (2) लेड के लिए +4, टिन के लिए +4  
 (3\*) लेड के लिए +2, टिन के लिए +4  
 (4) लेड के लिए +4, टिन के लिए +2

**Sol.** Negative  $\Delta_r G^\circ$  value indicates that +2 oxidation state is more stable for  $Pb^{2+}$ . Also it is supported by inert pair effect that +2 oxidation state is more stable for Pb and +4 oxidation state is more stable for Sn.

**Sol.**  $\Delta_r G^\circ$ , का ऋणात्मक मान दर्शाता है कि  $Pb^{2+}$  के लिए +2 ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी है। साथ ही अक्रिय युग्म प्रभाव द्वारा भी यह समझाया जा सकता है कि, Pb के लिए, +2 ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी है, तथा Sn के लिए, +4 ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी है।

7. The incorrect expression among the following is : [AIEEE 2012, 4/120]

- (1)  $\frac{\Delta G_{\text{system}}}{\Delta S_{\text{total}}} = -T$   
 (2) In isothermal process,  $w_{\text{reversible}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$   
 (3\*)  $\ln K = \frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}$   
 (4)  $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$

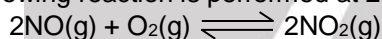
निम्न में से गलत व्यंजक है :

[AIEEE 2012, 4/120]

- (1)  $\frac{\Delta G_{\text{system}}}{\Delta S_{\text{total}}} = -T$   
 (2) समतापी प्रक्रम में,  $w_{\text{उत्क्रमणीय}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$   
 (4\*)  $\ln K = \frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}$   
 (4)  $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$

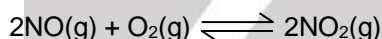
**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$   
 $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}$

8. The following reaction is performed at 298 K.



The standard free energy of formation of  $\text{NO}(g)$  is 86.6 kJ/mol at 298 K. What is the standard free energy of formation of  $\text{NO}_2(g)$  at 298 K ? ( $K_p = 1.6 \times 10^{12}$ ) [JEE(Main) 2015, 4/120]

निम्नलिखित अभिक्रिया को 298 K पर किया गया।



298 K पर  $\text{NO}(g)$  के संभवन की मानक मुक्त ऊर्जा 86.6 kJ/mol है। 298 K पर  $\text{NO}_2(g)$  की मानक मुक्त ऊर्जा क्या है? ( $K_p = 1.6 \times 10^{12}$ ) [JEE(Main) 2015, 4/120]

- (1)  $R(298) \ln(1.6 \times 10^{12}) - 86600$   
 (2)  $86600 + R(298) \ln(1.6 \times 10^{12})$   
 (3)  $86600 - \frac{\ln(1.6 \times 10^{12})}{R(298)}$   
 (4\*)  $0.5 [2 \times 86,600 - R(298) \ln(1.6 \times 10^{12})]$

**Sol.**  $2\Delta G^\circ_f(\text{NO}_2) - [2\Delta G^\circ_f(\text{NO}) + \Delta G^\circ_f(\text{O}_2)] = \Delta G^\circ_r = -RT \ln K_p$   
 $2\Delta G^\circ_f(\text{NO}_2) - [2 \times 86,600 + 0] = -RT \ln K_p$   
 $\Delta G^\circ_f(\text{NO}_2) = 0.5 [2 \times 86,600 - R(298) \ln(1.6 \times 10^{12})]$

9. The combustion of benzene (l) gives  $\text{CO}_2(g)$  and  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . Given that heat of combustion of benzene at constant volume is  $-3263.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ; heat of combustion (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) of benzene at constant pressure will be : ( $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) [JEE(Main) 2018, 4/120]

बेंजीन के दहन करने पर  $\text{CO}_2(g)$  तथा  $\text{H}_2\text{O}(l)$  प्राप्त होती है। स्थिर आयतन पर बेंजीन (l) की दहन ऊष्मा  $25^\circ\text{C}$  पर  $-3263.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  है। स्थिर दाब पर बेंजीन की दहन ऊष्मा ( $\text{kJ mol}^{-1}$  में) का मान होगा :

- ( $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) [JEE(Main) 2018, 4/120]  
 (1) 3260  
 (2\*) -3267.6  
 (3) 4152.6  
 (4) -452.46

**Sol.**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{liq}) + 7.5 \text{ O}_2(g) \longrightarrow 6\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ ;  $\Delta n(g) = 6 - 7.5 = -1.5$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n(g) RT; \quad \Delta H = -3263.9 \text{ kJ} - \frac{1.5 \times 8.314 \times 298}{1000} \text{ kJ} = -3267.6 \text{ kJ}$$

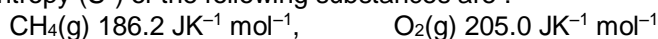




### JEE-MAIN ONLINE PROBLEMS

1. The molar heat capacity ( $C_p$ ) of  $CD_2O$  is 10 cal at 1000 K. The change in entropy associated with cooling of 32 g of  $CD_2O$  vapour from 1000 K to 100 K at constant pressure will be : (D = deuterium, at. mass = 2 u) **[JEE(Main) 2014 Online (11-04-14), 4/120]**  
 $CD_2O$  की मोलर ऊष्मा धारिता ( $C_p$ ) 1000 K पर 10 cal है। 32 ग्राम  $CD_2O$  वाष्प को 1000 K से 100 K तक स्थिर दाब पर ठण्डा करने पर सम्बद्ध ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन होगा : (D = डियुटीरियम और इसका परमाणु द्रव्यमान = 2 मात्रक) **[JEE(Main) 2014 Online (11-04-14), 4/120]**
- (1) 23.03 cal deg<sup>-1</sup>      (2\*) - 23.03 cal deg<sup>-1</sup>      (3) 2.303 cal deg<sup>-1</sup>      (4) - 2.303 cal deg<sup>-1</sup>

2. Then entropy ( $S^\circ$ ) of the following substances are :



The entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) for the reaction  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$  is :

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

- (1) -312.5 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>      (2\*) -242.3 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>      (3) -108.1 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>      (4) -37.6 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

निम्न पदार्थों के ऐन्ट्रॉपी मान हैं ( $S^\circ$ ) हैं :



अभिक्रिया  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$  के लिये ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन ( $\Delta S^\circ$ ) का मान होगा :

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

- (1) -312.5 JK<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>      (2\*) -242.3 JK<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>      (3) -108.1 JK<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>      (4) -37.6 JK<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>

3. For the reaction,  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are, respectively, -29.8 kJ mol<sup>-1</sup> and -0.100 kJ K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> at 298 K. The equilibrium constant for the reaction at 298 K is:

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

रासायनिक अभिक्रिया,  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ , के लिए 298 K पर  $\Delta H^\circ$  तथा  $\Delta S^\circ$  के मान क्रमशः -29.8 kJ mol<sup>-1</sup> तथा -0.100 kJ K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> हैं। इस अभिक्रिया का 298 K पर साम्य स्थिरांक है:

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

- (1\*) 1      (2) 10      (3)  $1.0 \times 10^{-10}$       (4)  $1.0 \times 10^{10}$

**Sol.**  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -29.8 + 298 \times (0.1) = -29.8 + 29.8$

$\therefore \Delta G^\circ = 0$

apply relation between  $\Delta G^\circ$  &  $K_{eq}$

$\Delta G^\circ$  तथा  $K_{eq}$  के मध्य सम्बन्ध लागू करने पर

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

$\therefore K_{eq} = 1$

4. A reaction at 1 bar is non-spontaneous at low temperature but becomes spontaneous at high temperature. Identify the correct statement about the reaction among the following:

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

(1\*) Both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are positive.      (2)  $\Delta H$  is negative while  $\Delta S$  is positive.

(3)  $\Delta H$  is positive while  $\Delta S$  is negative.      (4) Both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are negative.

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

(1\*)  $\Delta H$  तथा  $\Delta S$ , दोनों धनात्मक है।      (2)  $\Delta H$  ऋणात्मक तथा  $\Delta S$  धनात्मक है।

(3)  $\Delta H$  धनात्मक तथा  $\Delta S$  ऋणात्मक है।      (4)  $\Delta H$  तथा  $\Delta S$ , दोनों ऋणात्मक है।

**Sol.**  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

If  $\Delta H$  &  $\Delta S$  are both positive, then  $\Delta G$  may be negative at high temperature hence reaction becomes spontaneous at high temperature.

यदि  $\Delta H$  तथा  $\Delta S$  दोनों धनात्मक हो, तथा उच्च ताप पर  $\Delta G$  ऋणात्मक हो सकता है। अतः अभिक्रिया उच्च ताप पर स्वतः होगी।





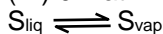
5.  $\Delta_f G^\circ$  at 500 K for substance 'S' in liquid state and gaseous state are +100.7 kcal mol<sup>-1</sup> and +103 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. Vapour pressure of liquid 'S' at 500 K is approximately equal to :  
(R = 2 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) **[JEE(Main) 2018 Online (15-04-18), 4/120]**

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

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

- (1\*) 0.1 atm (2) 1 atm (3) 10 (4) 100 atm

Sol.



$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta G_{\text{fp}} - \Delta_f G_{\text{R}} = 103 \text{ kcal} - 100.7 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{vap}} = 2.3 \text{ kcal} = -RT \ln k_p = -2.303 RT \log_{10} K_p$$

$$2.3 \times 1000 = -2.303 \times 2 \times 500 \log_{10} K_p$$

$$\log k_p = -1$$

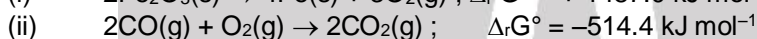
$$k_p = 10^{-1}$$

$$k_p = \text{vapour pressure} = 0.1 \text{ atm.}$$

$$k_p = \text{वाष्पदाब} = 0.1 \text{ atm.}$$

6. Given

दिया गया है,



Free energy change,  $\Delta_r G^\circ$  for the reaction  $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 6\text{CO}_2(\text{g})$  will be

अभिक्रिया  $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 6\text{CO}_2(\text{g})$  के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन,  $\Delta_r G^\circ$  होगा:

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

- (1) -112.4 kJ mol<sup>-1</sup> (2\*) -56.2 kJ mol<sup>-1</sup> (3) -168.2 kJ mol<sup>-1</sup> (4) -208.0 kJ mol<sup>-1</sup>

Sol.

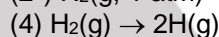
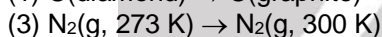
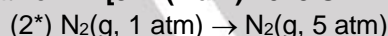
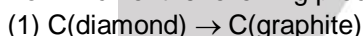
∴ Final Reaction = reaction (i) + 3 × reaction (ii)

∴ अन्तिम अभिक्रिया = अभिक्रिया (i) + 3 × अभिक्रिया (ii)

$$\therefore \Delta_r G^\circ = 1487 \text{ kJ} + 3 \times (-514.4 \text{ kJ})$$

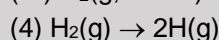
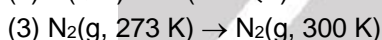
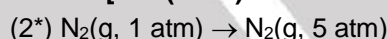
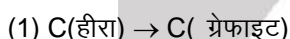
$$= 1487 \text{ kJ} - 1543.2 \text{ kJ} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

7. For which of the following processes,  $\Delta S$  is negative ? **[JEE(Main) 2018 Online (16-04-18), 4/120]**

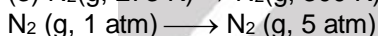


निम्न प्रक्रमों में से किसमें  $\Delta S$  ऋणात्मक है ?

**[JEE(Main) 2018 Online (16-04-18), 4/120]**



Sol.



$$\Delta S = \left( nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

for isothermal process (समतापीय प्रक्रम के लिए)  $T_1 = T_2$  and (तथा)  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$= 0 + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{1}{5}$$

$$\Delta S < 0$$

8. The entropy change associated with the conversion of 1 kg of ice at 273 K to water vapours at 383 K is: (Specific heat of water liquid and water vapour are 4.2 kJ K<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup> and 2.0 kJ K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>; heat of liquid fusion and vapourisation of water are 334 kJ kg<sup>-1</sup> and 2491 kJ kg<sup>-1</sup>, respectively). (log 273 = 2.436, log 373 = 2.572, log 383 = 2.583) **[JEE(Main) 2019 Online (09-01-19), 4/120]**







273 K पर 1 kg बर्फ को 383 K के जल भाप में बदलने पर एंट्रॉपी में परिवर्तन होगा: (जल तथा भाप की विशिष्ट ऊष्मा क्रमशः  $4.2 \text{ kJ K}^{-1}\text{kg}^{-1}$  एवं  $2491 \text{ kJ kg}^{-1}$  हैं; संगलन की ऊष्मा तथा पानी की वाष्पीकरण ऊष्मा क्रमशः  $334 \text{ kJ kg}^{-1}$  एवं  $2491 \text{ kJ kg}^{-1}$  हैं) ( $\log 273 = 2.436$ ,  $\log 373 = 2.572$ ,  $\log 383 = 2.583$ )

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

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

**Sol.** 
$$\Delta S = \frac{334}{273} + 4.2 \ln \frac{373}{273} + \frac{2491}{373} + 2 \ln \frac{383}{373}$$

$$= 1.2234 + 2.303 \times 4.2 (2.572 - 2.436) + 6.678 + 2 \times 2.303 (2.583 - 2.572)$$

$$= 7.9014 + 1.315 + 0.05 = 9.267 \text{ KJkg}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

9. A process has  $\Delta H = 200 \text{ J mol}^{-1}$  and  $\Delta S = 40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Out of the values given below, choose the minimum temperature above which the process will be spontaneous :

[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

एक प्रक्रम में  $\Delta H = 200 \text{ J mol}^{-1}$  तथा  $\Delta S = 40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  है। नीचे दिये गये आँकड़ों में से उस निम्नतम ताप का चुनाव करिये जिसके ऊपर प्रक्रम स्वतः होगा—

[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

- (1\*) 5 K      (2) 12 K      (3) 4 K      (4) 20 K

**Sol.** 
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{200}{40} = 5 \text{ K}.$$

10. The process with negative entropy change is:

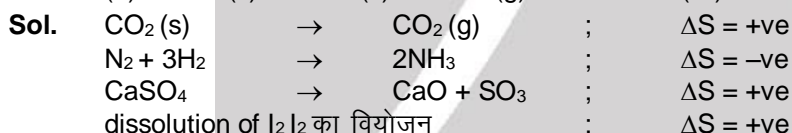
[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

- (1) Sublimation of dry ice  
 (2) Dissolution of iodine in water  
 (3) Dissociation of  $\text{CaSO}_4(\text{s})$  to  $\text{CaO}(\text{s})$  and  $\text{SO}_3(\text{g})$   
 (4\*) Synthesis of ammonia from  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$

ऋणात्मक एंट्रॉपी परिवर्तन वाला प्रक्रम है:

[JEE(Main) 2019 Online (10-01-19), 4/120]

- (1) शुष्क बर्फ का ऊर्ध्वपातन      (2) आयोडीन का जल में विलयन  
 (3)  $\text{CaSO}_4(\text{s})$  का  $\text{CaO}(\text{s})$  तथा  $\text{SO}_3(\text{g})$  में वियोजन      (4\*)  $\text{N}_2$  तथा  $\text{H}_2$  से अमोनिया का संश्लेषण



11. Two blocks of the same metal having same mass and at temperature  $T_1$  and  $T_2$ , respectively, are brought in contact with each other and allowed to attain thermal equilibrium at constant pressure. The change in entropy,  $\Delta S$ , for this process is:

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

एक ही धातु के समान संहति वाले दो ब्लकों को क्रमशः ताप  $T_1$  तथा  $T_2$  पर परस्पर एक दूसरे के सम्पर्क में लाया गया नियत दाब पर ऊष्मीय साम्य प्राप्त करने दिया गया। इस प्रक्रम में एंट्रॉपी परिवर्तन  $\Delta S$  है :

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

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



**Sol.**  $T_{\text{Final}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\Delta S_I = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_{II} = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II}$$

$$= C_p \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) = C_p \ln\left[\frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2}\right]$$

- 12.** For the chemical reaction  $X \rightleftharpoons Y$ , the standard reaction Gibbs energy depends on temperature  $T$  (in K) as  $\Delta_r G^\circ$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) =  $120 - \frac{3}{8}T$ . The major component of the reaction mixture at  $T$  is :

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

- (1) Y is  $T = 280$  K      (2) Y is  $T = 300$  K      (3\*) X if  $T = 315$  K      (4) X if  $T = 350$  K  
 रासायनिक अभिक्रिया  $X \rightleftharpoons Y$  के लिए, मानक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा ताप (K में) पर निम्नलिखित की तरह आश्रित होती है:  $\Delta_r G^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$  में) =  $120 - \frac{3}{8}T$

अभिक्रिया मिश्रण का मुख्य संघटक  $T$  पर है :

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

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

**Sol.** At 315 K       $\Delta G^\circ = 120 - \frac{3}{8} \times 315$

$$\Delta G^\circ = 1.875$$

Amount of Y will be greater than its equilibrium amount at 315 K.

Y की मात्रा, इसकी साम्य मात्रा से अधिक है।

- 13.** The standard reaction Gibbs energy for a chemical reaction at an absolute temperature  $T$  is given by  $\Delta G^\circ = A - BT$ , where  $A$  and  $B$  are non-zero constants. Which of the following is TRUE about this reaction ?

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

- (1\*) Endothermic if  $A > 0$       (2) Exothermic if  $B < 0$   
 (3) Exothermic if  $A > 0$  and  $B < 0$       (4) Endothermic if  $A < 0$  and  $B > 0$

परम ताप  $T$  पर एक रासायनिक अभिक्रिया के लिए मानक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा निम्न के द्वारा अभिव्यक्त की जाती है  $\Delta G^\circ = A - BT$ , जहाँ  $A$  तथा  $B$  शून्य न होने वाले स्थिरांक हैं। इस अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौन-सा सत्य है ?

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

- (1\*) ऊष्माशोषी यदि  $A > 0$       (2) ऊष्माक्षेपी यदि  $B < 0$   
 (3) ऊष्माक्षेपी यदि  $A > 0$  तथा  $B < 0$       (4) ऊष्माशोषी यदि  $A < 0$  तथा  $B > 0$

**Sol.**  $\Delta G = A - BT$   
 $= \Delta H - T\Delta S$

$$A = \Delta H$$

$$\Delta H = A = +ve \text{ endothermic ऊष्माशोषी}$$

- 14.** For the equilibrium  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , the value of  $\Delta G^\circ$  at 298 K is approximately :

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

$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  साम्य के लिए, 298 K पर  $\Delta G^\circ$  का मान लगभग है :

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

- (1\*)  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$       (2)  $-100 \text{ kJ mol}^{-1}$       (3)  $-80 \text{ kJ mol}^{-1}$       (4)  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$



**Sol.**  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K$   
 $= -2.303 \times 8.314 \times 298 \log (10^{-14})$   
 $= +80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

- 15.** The reaction,  $\text{MgO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Mg(s)} + \text{CO(g)}$ , for which  $\Delta_r H^\circ = +491.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta_r S^\circ = 198.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , is not feasible at 298 K. Temperature above which reaction will be feasible is:

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

अभिक्रिया,  $\text{MgO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Mg(s)} + \text{CO(g)}$ , जिसका  $\Delta_r H^\circ = +491.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  तथा  $\Delta_r S^\circ = 198.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  है, 298 K पर सम्भव नहीं है। वह ताप जिसके ऊपर अभिक्रिया सम्भव होगी, है :

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

(1) 2380.5 K

(2) 1890.0 K

(3) 2040.5 K

(4\*) 2480.3 K

**Sol.**  $\Delta H - T\Delta S < 0$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T > \frac{491.1 \times 1000}{198}$$

$$T > 2480.3 \text{ K}$$

