एकक

6

ऊष्मागतिकी

I. बहुविकल्प प्रश्न (प्ररूप-I)

1. उष्मागतिकी _____ से संबंधित **नहीं** है।

(i) रासायनिक अभिक्रिया में होने वाले ऊर्जा परिवर्तन

(ii) रासायनिक अभिक्रिया के होने की सीमा

(iii) अभिक्रिया की दर

(iv) रासायनिक अभिक्रिया होने की संभावना

2. निम्नलिखित में से कौन-सा कथन सही है?

(i) एक ढके हुए बीकर में अभिकारी स्पीशीज़ की उपस्थिति खुले निकाय का एक उदाहरण है।

(ii) एक बंद निकाय में निकाय और परिवेश के मध्य ऊर्जा और द्रव्य दोनों का विनिमय होता है।

(iii) कॉपर के बने एक बंद पात्र में अभिक्रियकों की उपस्थित बंद निकाय का एक उदाहरण है।

(iv) एक थर्मस फ्लास्क या किसी अन्य बंद ऊष्मारोधी पात्र में अभिक्रियकों की उपस्थिति बंद निकाय का एक उदाहरण है।

3. गैस की अवस्था का वर्णन करने के लिए _____ के मध्य संबंध उद्धृत करना होता है।

(i) दाब, आयतन, ताप

(ii) ताप, मात्रा, दाब

(iii) मात्रा, आयतन, ताप

(iv) दाब, आयतन, ताप, मात्रा

4. यदि गैस का आयतन घटकर अपने मूल आयतन का आधा रह जाता है, तो विशिष्ट ऊष्मा का मान _____ ।

(i) घटकर आधा रह जाएगा

(ii) दुगना हो जाएगा

© NCERT not to be republished

(iii) अपरिवर्तित रहेगा

(iv) बढ़कर चार गुना हो जाएगा

5. एक मोल ब्यूटेन के पूर्ण दहन में 2658 kJ ऊष्मा निकलती है। इस परिवर्तन के लिए ऊष्मारासायनिक अभिक्रिया है–

(i) $2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$; $\Delta_c H = -2658.0$ kJ mol^{-1}

(ii) $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$; $\Delta_c H = -1329.0$ kJ mol^{-1}

(iii) $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$; $\Delta_c H = -2658.0$ kJ mol^{-1}

(iv) $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$; $\Delta_c H = +2658.0$ kJ mol^{-1}

6. एक निश्चित ताप पर $CH_4(g)$ बनने के लिए $\Delta_f U^\ominus$ का मान –393 kJ mol^{-1} है। $\Delta_f H^\ominus$ का मान होगा–

(i) शून्य

(ii) $< \Delta_f U^\ominus$

(iii) $> \Delta_f U^\ominus$

(iv) $\Delta_f U^\ominus$ के बराबर

7. एक रूद्धोष्म प्रक्रम में निकाय और परिवेश के मध्य ऊष्मा का अन्तरण नहीं होता। निम्नलिखित में से किसी आदर्श गैस के रूद्धोष्म अवस्था में निर्बाध प्रसार के लिए सही विकल्प का चयन कीजिए।

(i) $q = 0, \Delta T \neq 0, w = 0$

(ii) $q \neq 0, \Delta T = 0, w = 0$

(iii) $q = 0, \Delta T = 0, w = 0$

(iv) $q = 0, \Delta T < 0, w \neq 0$

8. किसी आदर्श गैस के लिए दाब–आयतन कार्य का परिकलन व्यंजक, $w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV$ का उपयोग करके किया जा सकता है। कार्य का परिकलन pV– आलेख से विनिर्दिष्ट (specified) सीमाओं में वक्र के अंतर्गत क्षेत्रफल का उपयोग करके भी किया जा सकता है। जब एक आदर्श गैस को V_i से V_f तक (क) उत्क्रमणीय रूप से (ख) अनुत्क्रमणीय रूप से संपीडित किया जाता है, तो निम्नलिखित में से सही विकल्प का चयन कीजिए।

(i) w (उत्क्रमणीय) = w (अनुत्क्रमणीय)

(ii) w (उत्क्रमणीय) < w (अनुत्क्रमणीय)

© NCERT not to be republished

(iii) w (उत्क्रमणीय) > w (अनुत्क्रमणीय)

(iv) w (उत्क्रमणीय) = w (अनुत्क्रमणीय) + $p_{ex}.\Delta V$

9. एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान $\Delta S = \frac{q}{T}$ व्यंजक का उपयोग कर परिकलित किया जा सकता है। जब काँच के बीकर में जल जमता है, तो निम्नलिखित में से सही कथन का चुनाव करें–

(i) ΔS (निकाय) घटता है परन्तु ΔS (परिवेश) वही रहता है।

(ii) ΔS (निकाय) बढ़ता है परन्तु ΔS (परिवेश) घटता है।

(iii) ΔS (निकाय) घटता है परन्तु ΔS (परिवेश) बढ़ता है।

(iv) ΔS (निकाय) घटता है और ΔS (परिवेश) भी घटता है।

10. ऊष्मारासायनिक समीकरणों (क), (ख) और (ग) के आधार पर ज्ञात कीजिए कि (i) से (iv) तक विकल्पों में दी गई कौन-सी बीजगणितीय समीकरण सही है?

(क) $C\ (\text{ग्रैफ़ाइट}) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g)\ ;\ \Delta_r H = x\ \text{kJ mol}^{-1}$

(ख) $C\ (\text{ग्रैफ़ाइट}) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \longrightarrow CO\ (g)\ ;\ \Delta_r H = y\ \text{kJ mol}^{-1}$

(ग) $CO\ (g) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g)\ ;\ \Delta_r H = z\ \text{kJ mol}^{-1}$

(i) $z = x + y$

(ii) $x = y - z$

(iii) $x = y + z$

(iv) $y = 2z - x$

11. निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर ध्यान देते हुए ज्ञात कीजिए कि (i) से (iv) तक विकल्पों में दिए गए बीजगणितीय समीकरणों में से कौन-सा सही है?

(क) $C\ (g) + 4\ H\ (g) \longrightarrow CH_4\ (g);\ \Delta_r H = x\ \text{kJ mol}^{-1}$

(ख) $C\ (\text{ग्रैफ़ाइट,s}) + 2H_2\ (g) \longrightarrow CH_4\ (g);\ \Delta_r H = y\ \text{kJ mol}^{-1}$

(i) $x = y$

(ii) $x = 2y$

(iii) $x > y$

(iv) $x < y$

12. तत्वों की मानक अवस्था में उनकी एन्थैल्पी को शून्य माना जाता है। यौगिक के विरचन की एन्थैल्पी–

(i) सदैव ऋणात्मक होती है।

(ii) सदैव धनात्मक होती है।

© NCERT not to be republished

(iii) धनात्मक या ऋणात्मक हो सकती है।

(iv) कभी ऋणात्मक नहीं हो सकती है।

13. पदार्थ के ऊर्ध्वपातन की एन्थैल्पी बराबर होती है-

(i) संगलन की एन्थैल्पी + वाष्पन की एन्थैल्पी

(ii) संगलन की एन्थैल्पी

(iii) वाष्पन की एन्थैल्पी

(iv) वाष्पन की एन्थैल्पी की दुगनी

14. निम्नलिखित में से कौन-सा कथन सही **नहीं** है?

(i) उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए ΔG शून्य होता है।

(ii) स्वत: प्रवर्तित अभिक्रिया के लिए ΔG धनात्मक होता है।

(iii) स्वत: प्रवर्तित अभिक्रिया के लिए ΔG ऋणात्मक होता है।

(iv) स्वत: प्रवर्तित न होने वाली अभिक्रिया के लिए ΔG धनात्मक होता है।

II. बहुविकल्प प्रश्न (प्ररूप-II)

निम्नलिखित प्रश्नों में दो या इससे अधिक विकल्प सही हो सकते हैं।

15. ऊष्मागतिकी मुख्य रूप से संबंधित है-

(i) ऊर्जा के विभिन्न रूपों में परस्पर संबंध से और एक रूप के दूसरे रूप में रूपांतरण से।

(ii) उन प्रक्रमों में ऊर्जा परिवर्तन से जो सूक्ष्म निकायों, जिनमें कुछ ही अणु होते हैं, की केवल प्रारंभिक और अन्तिम अवस्थाओं पर निर्भर करते हैं।

(iii) ऊर्जा अन्तरण से कि यह कैसे और किस दर से संपन्न होते हैं।

(iv) उन निकायों से जो साम्यावस्था में हों अथवा जो एक साम्यावस्था से दूसरी साम्यावस्था की ओर गतिमान हों।

16. ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया में ऊष्मा निकलती है और निकाय परिवेश को ऊष्मा देता है। ऐसे निकाय के लिए-

(i) q_p ऋणात्मक होगा।

(ii) $\Delta_r H$ ऋणात्मक होगा।

(iii) q_p धनात्मक होगा।

(iv) $\Delta_r H$ धनात्मक होगा।

17. स्वत: प्रवर्तिता का अर्थ है- "बाह्य कारक की सहायता के बिना अग्रसर होने का सामर्थ्य रखना।" स्वत: प्रवर्तित संपन्न होने वाले प्रक्रम हैं-

(i) ठंडे पिंड से गर्म पिंड की ओर ऊष्मा का प्रवाह।

© NCERT not to be republished

(ii) पात्र की गैस का एक कोने में संकुचित होना।

(iii) उपलब्ध आयतन को भरने हेतु गैस का प्रसार।

(iv) कार्बन का ऑक्सीजन में दहन करने पर कार्बन डाइऑक्साइड का बनना।

18. एक आदर्श गैस द्वारा समतापी अवस्था में उत्क्रमणीय प्रसार का कार्य व्यंजक $w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ के उपयोग द्वारा परिकलित किया जा सकता है।

स्थिर ताप पर एक नमूने के आयतन का जिसमें आदर्श गैस का 1.0 मोल है, दो भिन्न प्रयोगों में, दस गुना उत्क्रमणीय प्रसार किया गया। प्रसार क्रमशः 300 K और 600 K पर सम्पन्न किया गया। निम्नलिखित में से सही विकल्प का चुनाव करें-

(i) 600 K पर किया गया कार्य, 300 K पर किए गए कार्य का 20 गुना है।

(ii) 300 K पर किया गया कार्य 600 K पर किए गए कार्य का दुगना है।

(iii) 600 K पर किया गया कार्य, 300 K पर किए गए कार्य का दुगना है।

(iv) दोनों स्थितियों में $\Delta U = 0$

19. ज़िंक और ऑक्सीजन के मध्य निम्नलिखित अभिक्रिया पर ध्यान देते हुए सही कथनों का चयन कीजिए।

$2\,Zn\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,ZnO\,(s);\ \Delta H = -693.8\ kJ\ mol^{-1}$

(i) दो मोल ZnO की एन्थैल्पी, Zn के दो मोल और ऑक्सीजन के एक मोल की कुल एन्थैल्पी से 693.8 kJ कम होती है।

(ii) दो मोल ZnO की एन्थैल्पी, Zn के दो मोल और ऑक्सीजन के एक मोल की कुल एन्थैल्पी से 693.8 kJ अधिक होती है।

(iii) अभिक्रिया में 693.8 kJ mol^{-1} ऊर्जा निकलती है।

(iv) अभिक्रिया में 693.8 kJ mol^{-1} ऊर्जा का अवशोषण होता है।

III. लघु उत्तर प्रश्न

20. 18.0 g जल 100°C ताप और 1 bar दाब पर पूर्णतः वाष्पित हो जाता है और इस प्रक्रिया में 40.79 kJ mol^{-1} एन्थैल्पी परिवर्तन होता है। इन्हीं अवस्थाओं में 2 mol जल के वाष्पन में कितना एन्थैल्पी परिवर्तन होगा? जल के लिए वाष्पन की मानक एन्थैल्पी क्या है?

21. एक मोल ऐसीटोन के वाष्पन के लिए, 1 मोल जल के वाष्पन की अपेक्षा कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इनमें से किसकी वाष्पन की एन्थैल्पी अधिक होगी?

22. विरचन की मानक मोलर एन्थैल्पी, $\Delta_f H^\ominus$, अभिक्रिया की एन्थैल्पी, $\Delta_r H^\ominus$ का मात्र एक विशिष्ट उदाहरण है। क्या निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H^\ominus$ और $\Delta_f H^\ominus$ समान होंगे? अपने उत्तर का कारण दीजिए।

$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s);\ \Delta_f H^\ominus\ -178.3\ kJ\ mol^{-1}$

© NCERT not to be republished

23. अमोनिया के लिए $\Delta_f H^\ominus$ का मान –91.8 kJ mol^{-1} है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन परिकलित कीजिए–

$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

24. एन्थैल्पी एक विस्तारी गुणधर्म (extensive property) है। सामान्य रूप से, यदि एक मार्ग से एक समग्र अभिक्रिया, A→B के लिए एन्थैल्पी $\Delta_r H$ है और $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$..... उन मध्यवर्ती अभिक्रियाओं की एन्थैल्पियाँ हैं जिनके द्वारा उत्पाद B प्राप्त होता है; तो समग्र अभिक्रिया के $\Delta_r H$ और मध्यवर्ती अभिक्रियाओं के $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$..... आदि में क्या संबंध होगा?

25. अभिक्रिया, $CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$ के लिए कणन (atomisation) की एन्थैल्पी 1665 kJ mol^{-1} है। C–H आबंध की आबंध ऊर्जा क्या होगी?

26. निम्नलिखित आँकड़ों का प्रयोग करके NaBr के लिए $\Delta_{lattice} H^\ominus$ की गणना कीजिए।

सोडियम धातु के लिए $\Delta_{sub} H^\ominus$ = 108.4 kJ mol^{-1}

सोडियम की आयनन एन्थैल्पी = 496 kJ mol^{-1}

ब्रोमीन की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी = –325 kJ mol^{-1}

ब्रोमीन की आबंध वियोजन एन्थैल्पी = –192 kJ mol^{-1}

NaBr (s) का $\Delta_f H^\ominus$ = –360.1 kJ mol^{-1}

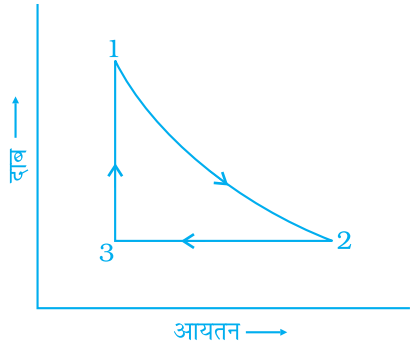
27. दो गैसों के मिश्रण हेतु $\Delta H = 0$ है। स्पष्ट करें कि इन गैसों का एक बंद पात्र में परस्पर विसरण एक स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम है या नहीं?

28. ऊष्मा का निकाय पर ऊष्मा का यादृच्छिक प्रभाव होता है और ताप निकाय में कणों की अस्त-व्यस्त गति का औसत माप है। इन तीनों प्राचलों में परस्पर संबंध स्थापित करने वाला गणितीय संबंध लिखें।

29. परिवेश की एन्थैल्पी में वृद्धि निकाय की एन्थैल्पी में कमी के बराबर होती है। क्या निकाय और परिवेश का ताप समान होगा, जब वे ऊष्मीय साम्य में हैं?

30. अभिक्रिया $N_2O_4(g)$ $2NO_2(g)$ के लिए 298 K पर K_p का मान 0.98 है। बताइए कि अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित है या नहीं।

31. किसी एकपरमाण्विक आदर्श गैस के 1.00 मोल प्रतिदर्श को चित्र 6.1 में दर्शाए गए संकुचन और प्रसरण चक्र से ले जाया गया। इस चक्र में समग्र ΔH का मान क्या होगा?



चित्र 6.1

32. $H_2O(l)$ की मानक मोलर एन्ट्रॉपी 70 J K^{-1} mol^{-1} है। $H_2O(s)$ के लिए मानक मोलर एन्ट्रॉपी 70 kJ K^{-1} mol^{-1} से अधिक होगी या कम?

33. निम्नलिखित में से अवस्था फलनों और पथ फलनों की पहचान कीजिए–

एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी, ऊष्मा, ताप, कार्य, मुक्त ऊर्जा।

© NCERT not to be republished

34. ऐसीटोन के वाष्पन की मोलर एन्थैल्पी जल की अपेक्षा कम है। ऐसा क्यों?

35. $\Delta_r G$ और $\Delta_r G^{\ominus}$ में से साम्य पर किसकी मात्रा शून्य होगी?

36. स्थिर आयतन पर एक विलगित निकाय के लिए आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन ज्ञात कीजिए।

37. यद्यपि ऊष्मा एक पथ फलन है परन्तु कुछ विशिष्ट परिस्थितियों में निकाय द्वारा अवशोषित ऊष्मा, पथ फलन नहीं होती वे अवस्थाएँ कौन-सी हैं? समझाइए।

38. निर्वात में गैस का प्रसार मुक्त प्रसार कहलाता है। एक लीटर आदर्श गैस के निर्वात में 5 लीटर तक समतापीय प्रसार में किए गए कार्य और आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन का परिकलन कीजिए।

39. ऊष्मा धारिता (C_p) एक विस्तारी गुणधर्म है परन्तु विशिष्ट ऊष्मा (c) एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है। एक मोल जल के लिए C_p और c के मध्य क्या संबंध होगा?

40. आनुभविक संबंध, $H = U + pV$ के उपयोग द्वारा C_P और C_V के मध्य अन्तर ज्ञात कर सकते हैं। एक आदर्श गैस के 10 मोल के लिए C_P और C_V के मध्य अन्तर ज्ञात कीजिए।

41. यदि 1g ग्रैफ़ाइट के दहन से 20.7 kJ ऊष्मा उत्पन्न होती है तो मोलर एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा? चिह्न का महत्व भी बताइए।

42. एक अभिक्रिया के लिए नेट एन्थैल्पी परिवर्तन ऊर्जा की वह मात्रा है जो अभिक्रियक अणुओं के सभी आबंधों को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा में से उत्पाद अणुओं के सभी आबंधों के बनने हेतु आवश्यक ऊर्जा को घटाकर प्राप्त होती है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन क्या होगा?

$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$

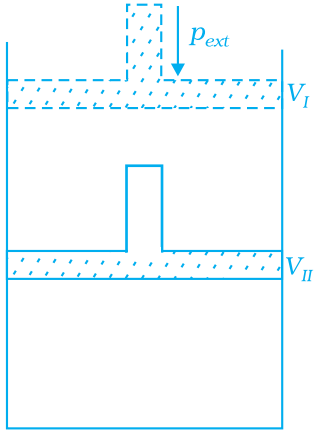
दिया हुआ है कि H_2, Br_2 और HBr के लिए आबंध ऊर्जा क्रमश: 435 kJ mol^{-1}, 192 kJ mol^{-1} और 368 kJ mol^{-1} है।

43. CCl_4 की वाष्पन-एन्थैल्पी 30.5 kJ mol^{-1} है। स्थिर दाब पर 284 g CCl_4 के वाष्पन हेतु आवश्यक ऊष्मा परिकलित कीजिए। (CCl_4 का मोलर द्रव्यमान = 154 g mol^{-1})

44. अभिक्रिया, $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ के लिए अभिक्रिया की एन्थैल्पी $\Delta_r H^{\ominus} = -572$ kJ mol^{-1} है। H_2O (l) विरचन की मानक एन्थैल्पी क्या होगी?

45. एक सिलिंडर में बंद आदर्श गैस को स्थिर बाह्य दाब, (p_{ext}) से एक पद में संपीडित करने पर जैसा कि चित्र 6.2 में दर्शाया गया है, किया गया कार्य क्या होगा? आलेख द्वारा समझाइए।

46. जब संपीडन के समय दाब में परिवर्तन अपरिमित चरणों में किया जा रहा हो तो आप एक आदर्श गैस पर किए गए कार्य का परिकलन कैसे करेंगे?



चित्र 6.2

© NCERT not to be republished

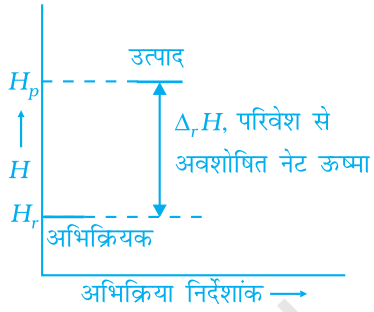
47. निम्नलिखित प्रक्रियाओं में स्थितिज ऊर्जा/एन्थैल्पी परिवर्तन को आरेख द्वारा प्रदर्शित करिए।

(क) भूमि से छत की ओर पत्थर फेंकना।

(ख) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \quad HCl(g) \quad \Delta_r H^{\ominus} = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$

किस प्रक्रिया में स्थितिज ऊर्जा/एन्थैल्पी परिवर्तन स्वत: प्रवर्तन के लिए सहायक कारक है?

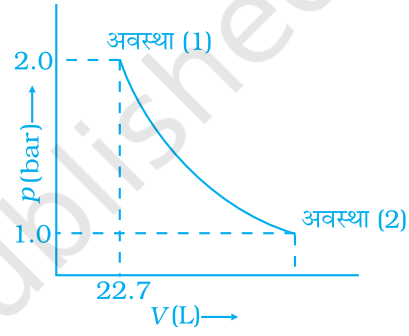
48. एक विशेष अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी आरेख चित्र 6.3 में दर्शाया गया है। क्या इस आरेख से अभिक्रिया की स्वत: प्रवर्तिता तय करना संभव है?



चित्र 6.3

49. एकपरमाण्विक आदर्श गैस के 1.0 मोल का अवस्था-1 से अवस्था-2 में प्रसार चित्र 6.4 में प्रदर्शित है।

298 K पर गैस का अवस्था (1) से अवस्था (2) तक प्रसार करने हेतु किए गए कार्य का परिकलन करिए।



चित्र 6.4

50. 2 bar स्थिर दाब पर एक आदर्श गैस का 10 L से 50 L तक प्रसार एक चरण में किया गया। गैस द्वारा किए गए कार्य का परिकलन कीजिए। यदि यही प्रसार उत्क्रमणीय रूप से कराया जाए, तो किया गया कार्य पिछले कार्य की अपेक्षा अधिक होगा या कम? (दिया गया है,1 L bar = 100 J)

IV. सुमेलन प्ररूप प्रश्न

निम्नलिखित प्रश्नों में दोनों कॉलमों के विकल्पों के मध्य एक से अधिक सुमेलन संभव हो सकते हैं।

51. निम्नलिखित में कॉलम-I के मदों को कॉलम-II के मदों से सुमेलित कीजिए।

कॉलम-I		**कॉलम-II**	
(i)	रुद्धोष्म प्रक्रम	(a)	ऊष्मा
(ii)	विलगित निकाय	(b)	अपरिवर्ती आयतन पर
(iii)	समतापीय परिवर्तन	(c)	ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम
(iv)	पथ फलन	(d)	ऊर्जा और द्रव्य का विनिमय नहीं
(v)	अवस्था फलन	(e)	ऊष्मा अन्तरण नहीं
(vi)	$\Delta U = q$	(f)	स्थिर ताप
(vii)	ऊर्जा संरक्षण नियम	(g)	आंतरिक ऊर्जा
(viii)	उत्क्रमणीय प्रक्रम	(h)	$p_{ext} = 0$
(ix)	मुक्त प्रसार	(i)	स्थिर दाब पर

© NCERT not to be republished

(x) $\Delta H = q$

(xi) मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म

(xii) विस्तारी गुणधर्म

(j) अपरिमित रूप से मंद प्रक्रम जो साम्यावस्थाओं की एक शृंखला द्वारा सम्पन्न होता है।

(k) एन्ट्रॉपी

(l) दाब

(m) विशिष्ट ऊष्मा

52. निम्नलिखित प्रक्रमों को एन्ट्रॉपी परिवर्तन के साथ सुमेलित कीजिए।

	प्रक्रम		**एन्ट्रॉपी परिवर्तन**
(i)	एक द्रव वाष्पित होता है	(a)	$\Delta S = 0$
(ii)	अभिक्रिया सभी ताप पर स्वत: प्रवर्तित नहीं है एवं ΔH धनात्मक है	(b)	ΔS = धनात्मक
(iii)	आदर्श गैस का अनुत्क्रमणीय प्रसार	(c)	ΔS = ऋणात्मक

53. निम्नलिखित प्राचलों को स्वत: प्रवर्तिता के विवरण के साथ सुमेलित कीजिए।

	Δ (प्राचल)				**विवरण**
	$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$		
(i)	+	–	+	(a)	उच्च ताप पर स्वत: प्रवर्तित नहीं
(ii)	–	–	+ उच्च T पर	(b)	सभी ताप पर स्वत: प्रवर्तित
(iii)	–	+	–	(c)	सभी ताप पर स्वत: प्रवर्तित नहीं

54. निम्नलिखित को सुमेलित कीजिए।

(i)	वाष्पन-एन्ट्रॉपी	(a)	घटती है
(ii)	स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम के लिए K	(b)	सदैव धनात्मक है
(iii)	क्रिस्टलीय ठोस अवस्था	(c)	निम्नतम एन्ट्रॉपी
(iv)	आदर्श गैस के रुद्धोष्म प्रसार में ΔU	(d)	$\frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$

V. अभिकथन एवं तर्क प्ररूप प्रश्न

निम्नलिखित प्रश्नों में अभिकथन (A) और तर्क (R) के कथन दिए हैं। प्रत्येक प्रश्न के नीचे लिखे विकल्पों में से सही विकल्प का चयन कीजिए।

55. ***अभिकथन (A)*** - सभी कार्बनिक यौगिकों का दहन एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है।

तर्क (R) - मानक अवस्था में सभी तत्वों की एन्थैल्पी शून्य होती है।

(i) A और R दोनों सही हैं और R, A का सही स्पष्टीकरण है।

© NCERT not to be republished

(ii) A और R दोनों सही हैं परन्तु R, A का सही स्पष्टीकरण नहीं है।

(iii) A सही है परन्तु R गलत है।

(iv) A गलत है परन्तु R सही है।

56. ***अभिकथन (A)*** - स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है और किसी बाह्य कर्मक द्वारा उत्क्रमित हो सकता है।

तर्क (R) - स्वत: प्रवर्तिता के लिए एन्थैल्पी में कमी एक योगदायी कारक है।

(i) A और R दोनों सही हैं और R, A का सही स्पष्टीकरण है।

(ii) A और R दोनों सही हैं परन्तु R, A का सही स्पष्टीकरण नहीं है।

(iii) A सही है परन्तु R गलत है।

(iv) A गलत है परन्तु R सही है।

57. ***अभिकथन (A)*** - द्रव के ठोस में क्रिस्टलीकृत होने पर उसकी एन्ट्रॉपी कम हो जाती है।

तर्क (R) - क्रिस्टलों में अणु, एक व्यवस्थित क्रम में होते हैं।

(i) A और R दोनों सही हैं और R, A का सही स्पष्टीकरण है।

(ii) A और R दोनों सही हैं परन्तु R, A का सही स्पष्टीकरण नहीं है।

(iii) A सही है परन्तु R गलत है।

(iv) A गलत है परन्तु R सही है।

VI. दीर्घ उत्तर प्रश्न

58. आदर्श गैस के लिए ΔH और ΔU में परस्पर संबंध व्युत्पन्न कीजिए। समीकरण के प्रत्येक पद को समझाइए।

59. विस्तारी गुणधर्म पदार्थ की मात्रा पर निर्भर करते हैं परन्तु मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म नहीं। स्पष्ट करें कि निम्नलिखित गुणधर्म विस्तारी हैं या मात्रा स्वतंत्र।

द्रव्यमान, आंतरिक ऊर्जा, दाब, ऊष्मा धारिता, मोलर ऊष्मा धारिता, घनत्व, मोल अंश, विशिष्ट ऊष्मा, ताप, मोलरता।

60. एक आयनिक यौगिक की जालक एन्थैल्पी, वह एन्थैल्पी परिवर्तन है जो गैसीय अवस्था में एक मोल आयनिक यौगिक के अपने आयनों में वियोजित होने पर होता है। प्रयोग द्वारा इसे प्रत्यक्ष ज्ञात करना असंभव है। NaCl(s) की जालक एन्थैल्पी के मापन हेतु परोक्ष विधि बताइए और उसे समझाइए।

61. ΔG उपयोगी कार्य करने हेतु उपलब्ध नेट ऊर्जा है और इस प्रकार यह "मुक्त ऊर्जा" का माप है। गणितीय रूप में बताएं कि ΔG मुक्त ऊर्जा का माप है। ΔG का मात्रक ज्ञात करें। यदि किसी अभिक्रिया में धनात्मक एन्थैल्पी परिवर्तन और धनात्मक एन्ट्रॉपी परिवर्तन होता हो, तो अभिक्रिया किन परिस्थितियों में स्वत: प्रवर्तित होगी?

62. आदर्श गैस की अवस्था (p_i, V_i) से (p_f, V_f) में उत्क्रमणीय और समतापीय प्रसार में किए गए कार्य को आरेख द्वारा दर्शाइए और pV आरेख की सहायता से इस कार्य की तुलना उस कार्य से कीजिए जो स्थिर बाह्य दाब p_f, के विरुद्ध किया गया हो।

© NCERT not to be republished

उत्तर

I. बहुविकल्प प्रश्न (प्ररूप-I)

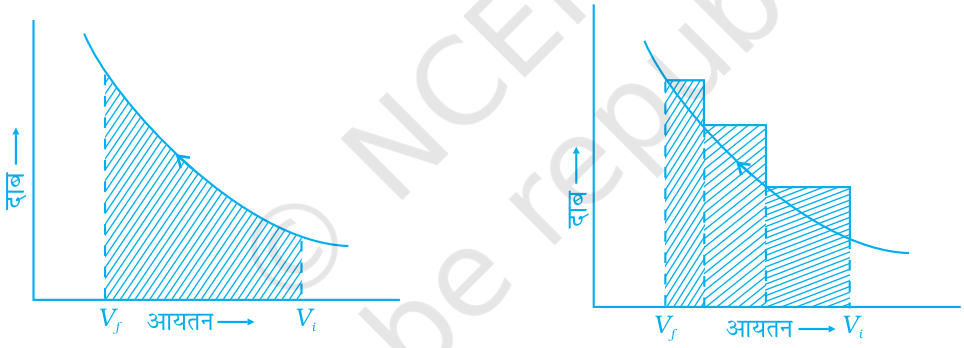
1. (iii) 2. (iii) 3. (iv) 4. (iii) 5. (iii) 6. (ii)

7. (iii)

औचित्य : मुक्त प्रसार $w = 0$
रुद्धोष्म $q = 0$
$\Delta U = q + w = 0$, इसका अर्थ है कि आंतरिक ऊर्जा अपरिवर्तित रहती है।
अतः, $\Delta T = 0$।

आदर्श गैस में अन्तरा आण्विक आकर्षण बल नहीं होते अतः जब ऐसी गैसों का रुद्धोष्म अवस्था में शून्य में प्रसरण होता है तो ऊष्मा न ही अवशोषित होती है न ही उत्सर्जित होती है क्योंकि अणुओं को अलग-अलग करने में कोई कार्य नहीं होता।

8. (ii) w (उत्क्रमणीय) < w (अनुत्क्रमणीय)
औचित्य- जैसा कि चित्र (क) और (ख) से देखा जा सकता है, अनुत्क्रमणीय संपीडन में वक्र के अन्तर्गत क्षेत्रफल अधिक होता है।



(क) उत्क्रमणीय संपीडन (ख) अनुत्क्रमणीय संपीडन

***चित्र** 6.5*

9. (iii)
औचित्य- हिमन ऊष्माक्षेपी प्रक्रम होता है। उत्सर्जित ऊष्मा से परिवेश की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है।

10. (iii)

11. (iii)

औचित्य- (क) और (ख) अभिक्रियाओं में एक से आबंध बनते हैं परन्तु अभिक्रियकों के आबंध केवल (ख) अभिक्रिया में टूटते हैं।

12. (iii) 13. (i) 14. (ii)

© NCERT not to be republished

II. बहुविकल्प प्रश्न (प्ररूप-II)

15. (i), (iv) 16. (i), (ii) 17. (iii), (iv)

18. (iii), (iv)

औचित्य : $\frac{w_{600K}}{w_{300K}} = \frac{1 \times R \times 600\ K \ln \frac{10}{1}}{1 \times R \times 300\ K \ln \frac{10}{1}} = \frac{600}{300} = 2$

आदर्श गैसों के समतापीय प्रसार के लिए, ΔU=0, क्योंकि ताप स्थिर है अर्थात आन्तरिक ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं हो रहा है।

19. (i), (iii)

III. लघु उत्तर प्रश्न

20. + 81.58 kJ, $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ = + 40.79 kJ mol^{-1}

21. जल

22. नहीं, क्योंकि $CaCO_3$ का विरचन, उसके संघटक तत्वों से न होकर अन्य यौगिकों से हुआ है।

23. $\Delta_r H^{\ominus}$ = +91.8 kJ mol^{-1}

24. $\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 .....$

25. $\frac{1665}{4}$ kJ mol^{-1} = 416.2 kJ mol^{-1}

26. +735.5 kJ mol^{-1}

27. यह स्वत: प्रवर्तित प्रक्रम है। यद्यपि एन्थैल्पी परिवर्तन शून्य है, परन्तु अव्यवस्था या अस्तव्यस्तता में वृद्धि हुई है। अत: समीकरण $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, में $T\Delta S$ पद ऋणात्मक होगा। अत: ΔG का मान ऋणात्मक होगा।

28. $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$

29. हाँ

30. अभिक्रिया स्वत: प्रवर्तित है।

$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K_p$

31. ΔH (cycle) = 0

© NCERT not to be republished

32. कम; क्योंकि जल की अपेक्षा बर्फ अधिक व्यवस्थित होता है।

33. **अवस्था फलन** - एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी, ताप, मुक्त ऊर्जा

पथ फलन - ऊष्मा, कार्य

34. जल में उपस्थित प्रबल हाइड्रोजन आबंधन के कारण इसकी वाष्पन की एन्थैल्पी अधिक होती है।

35. $\Delta_r G$ का मान सदैव शून्य होगा।

$K = 1$ के लिए $\Delta_r G^{\ominus}$ शून्य है क्योंकि $\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K$, K के अन्य मानों के लिए यह शून्य नहीं है।

36. विलगित निकाय के लिए ऊष्मा या कार्य के रूप में ऊर्जा का अन्तरण नहीं होगा, अर्थात् $w = 0$ और $q = 0$. अत: ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार,

$$\Delta U = q + w$$
$$= 0 + 0 = 0$$
$$\therefore \quad \Delta U = 0$$

37. **स्थिर आयतन पर,**

ऊष्मागतिकी के पहले नियम से-

$$q = \Delta U + (-w)$$
$$(-w) = p\Delta V$$
$$\therefore \quad q = \Delta U + p\Delta V$$
$$\Delta V = 0, \text{ क्योंकि आयतन अपरिवर्तित है।}$$
$$\therefore \quad q_V = \Delta U + 0$$
$$\Rightarrow \quad q_V = \Delta U = \text{आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन}$$

स्थिर दाब पर,

$$q_p = \Delta U + p\Delta V$$

लेकिन, $\Delta U + p\Delta V = \Delta H$

$$\therefore \quad q_p = \Delta H = \text{एन्थैल्पी में परिवर्तन}$$

अत: स्थिर आयतन और स्थिर दाब पर ऊष्मा परिवर्तन क्रमश: आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन और एन्थैल्पी में परिवर्तन के बराबर हैं, जो अवस्था फलन हैं।

38. $(-w) = p_{ext}(V_2 - V_1) = 0 \times (5 - 1) = 0$

समतापी प्रसार के लिए $q = 0$

ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार-

$$q = \Delta U + (-w)$$
$$\Rightarrow \quad 0 = \Delta U + 0 \text{ इसलिए } \Delta U = 0$$

© NCERT not to be republished

39. जल के लिए ऊष्माधारिता = 18 × विशिष्ट ऊष्मा

या $C_p = 18 \times c$

विशिष्ट ऊष्मा = $c = 4.18\ Jg^{-1}K^{-1}$

ऊष्मा धारिता $= C_p = 18 \times 4.18\ JK^{-1} = 75.3\ J\ K^{-1}$

40. $C_P - C_V = nR$

$= 10 \times 4.184\ J$

41. ग्रैफाइट का मोलर एन्थैल्पी परिवर्तन = 1 g कार्बन का एन्थैल्पी परिवर्तन×कार्बन का मोलर द्रव्यमान

$= -20.7\ kJ\ g^{-1} \times 12g\ mol^{-1}$

$\therefore \quad \Delta H = -2.48 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$

ΔH का ऋणात्मक मान ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया

42. $\Delta_r H^{\ominus}$ = H_2 की आबंध ऊर्जा + Br_2 की आबंध ऊर्जा – 2 × HBr की आबंध ऊर्जा

$= 435 + 192 - (2 \times 368)\ kJ\ mol^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_r H^{\ominus} = -109\ kJ\ mol^{-1}$

43. $q_p = \Delta H = 30.5\ kJ\ mol^{-1}$

$\therefore$ 284 g CCl_4 के वाष्पन के लिए आवश्यक ऊर्जा $= \dfrac{284g}{154g\ mol^{-1}} \times 30.5\ kJ\ mol^{-1}$

$= 56.2\ kJ$

44. विरचन की मानक एन्थैल्पी की परिभाषा के अनुसार, निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन जल (l) के विरचन की मानक एन्थैल्पी होगी।

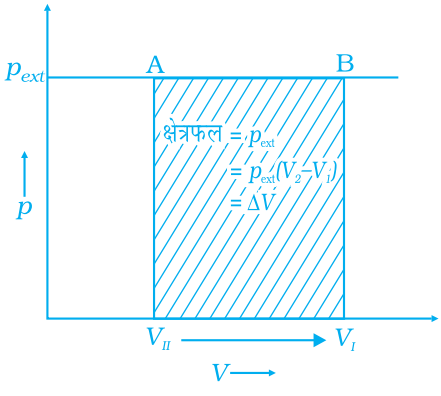
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

या H_2O (l) के विरचन की मानक एन्थैल्पी समीकरण में दी गई एन्थैल्पी की आधी होगी यानी $\Delta_r H^{\ominus}$ भी आधा होगा।

$$\Delta_f H^{\ominus}_{H_2O}(l) = \frac{1}{2} \times \Delta_r H^{\ominus} = \frac{-572\ kJ\ mol^{-1}}{2}$$

$= -286\ kJ/mol.$

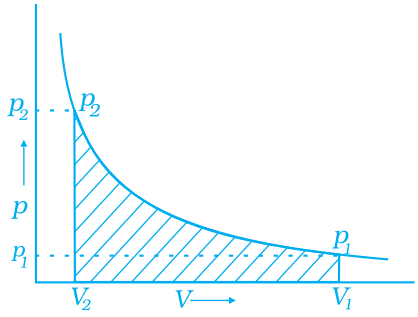
45. आदर्श गैस पर किया गया कार्य चित्र 6.6 में दिए p-V आरेख से परिकलित किया जा सकता है। किया गया कार्य छायामय क्षेत्र ABV_IV_{II} के बराबर है।



चित्र 6.6

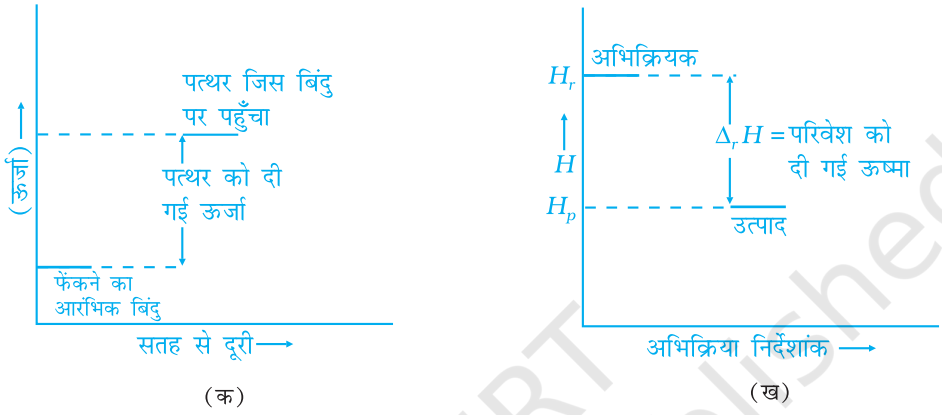
© NCERT not to be republished

46. किए गए कार्य की p-V आरेख की सहायता से गणना की जा सकती है। संपीडन के कार्य का जिसे अनन्त चरणों में दाब परिवर्तन द्वारा किया गया है, p-V आरेख चित्र 6.7 में दिया गया है। इसमें छायामय क्षेत्र गैस पर किए गए कार्य को निरूपित करता है।



चित्र 6.7

47.



चित्र 6.8 - प्रक्रिया (क) तथा (ख) में एन्थैल्पी परिवर्तन

48. नहीं।

स्वत: प्रवर्तिता तय करने में एन्थैल्पी एक सहयोगी कारक है परन्तु यह एकमात्र कारक नहीं है। सही परिणाम के लिए दूसरे कारक अर्थात् एन्ट्रॉपी के योगदान को भी देखना चाहिए।

49. चित्र से स्पष्ट है कि प्रक्रम अनन्त पदों में हुआ है अत: यह समतापी उत्क्रमणीय प्रसार है।

$$w = -2.303nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

लेकिन, $p_1V_1 = p_2V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{2}{1} = 2$

$$\therefore \quad w = -2.303\ nRT \log \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -2.303 \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}^{-1} \times \log 2$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times 0.3010\ \text{J} = -1717.46\ \text{J}$$

50. $w = -p_{ex}(V_f - V_i) = -2 \times 40 = -80\ \text{L bar} = -8\ \text{kJ}$

ऋणात्मक चिह्न दर्शाता है कि निकाय द्वारा परिवेश पर कार्य किया गया है। उत्क्रमणीय प्रसार में किया गया कार्य अधिक होगा क्योंकि प्रत्येक पद में, आंतरिक दाब और बाह्य दाब लगभग एक समान होते हैं।

© NCERT not to be republished

IV. सुमेलन प्ररूप प्रश्न

51. (i) → (e) (ii) → (d) (iii) → (f) (iv) → (a)
(v) → (g), (k), (l) (vi) → (b) (vii) → (c)
(viii) → (j) (ix) → (h) (x) → (i)
(xi) → (a), (l), (m) (xii) → (g), (k)

52. (i) →(b) (ii) → (c) (iii) → (a)

53. (i) → (c) (ii) → (a) (iii) → (b)

54. (i) → (b), (d) (ii) → (b) (iii) → (c) (iv) → (a)

V. अभिकथन एवं तर्क प्ररूप प्रश्न

55. (ii) 56. (ii) 57. (i)

VI. दीर्घ उत्तर प्रश्न

59. **संकेत :** (दो विस्तारी गुणधर्मों का अनुपात सदैव मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म होता है,

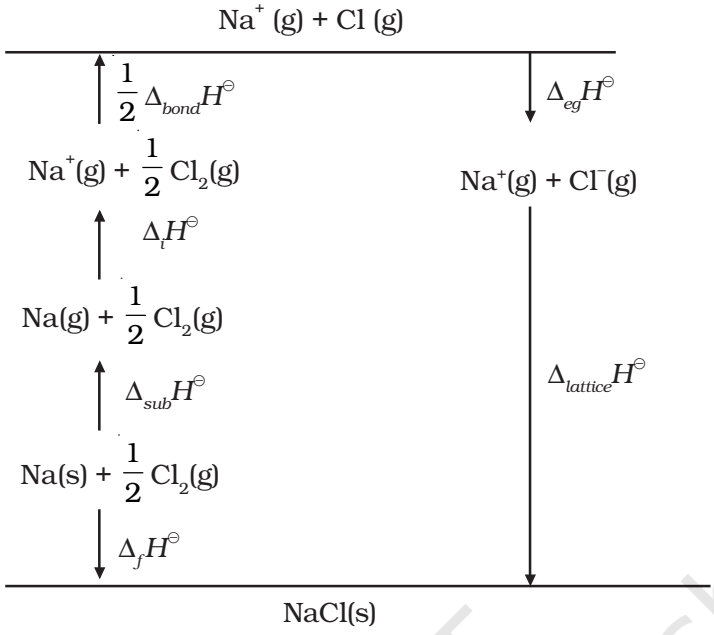
$$\frac{\text{विस्तारी गुणधर्म}}{\text{विस्तारी गुणधर्म}} = \text{मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म}$$

उदाहरण के लिए, मोल अंश $= \frac{\text{मोल}}{\text{कुल मोल}} = \frac{(\text{विस्तारी गुणधर्म})}{(\text{विस्तारी गुणधर्म})}$

60. • $Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$; $\Delta_{lattice}H^{\ominus}$
• बॉर्न-हाबर चक्र
• बॉर्न-हाबर चक्र से जालक एन्थैल्पी मापने के पद
• सोडियम धातु का ऊर्ध्वपातन,
(1) $Na(s) \rightarrow Na(g)$; $\Delta_{sub}H^{\ominus}$
(2) सोडियम परमाणुओं का आयनन,
$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-(g)$; $\Delta_tH^{\ominus}$ अर्थात् आयनन एन्थैल्पी
(3) क्लोरीन अणुओं का वियोजन,
$\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$; $\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^{\ominus}$ अर्थात् आबंध वियोजन एन्थैल्पी का आधा

© NCERT not to be republished

(4) $Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$; $\Delta_{eg}H^\ominus$ अर्थात् इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी



61. $\Delta S_{Total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sys} + \frac{-\Delta H_{sys}}{T}$$

$$T\Delta S_{Total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$$

स्वत: प्रवर्तित परिवर्तन के लिए, $\Delta S_{total} > 0$

$\therefore \quad T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys} > 0$

$\Rightarrow \quad -(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}) > 0$

परन्तु, $\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} = \Delta G_{sys}$

$\therefore \quad -\Delta G_{sys} > 0$

$\Rightarrow \quad \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$

ΔH_{sys} = अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन

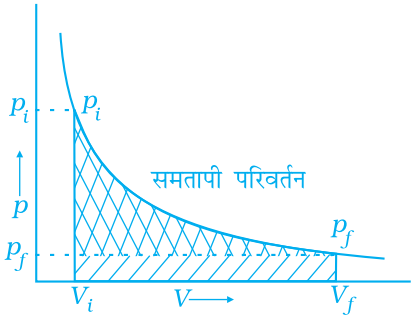
$T\Delta S_{sys}$ = वह ऊर्जा जो कार्य के लिए उपलब्ध नहीं है।

ΔG_{sys} = उपयोगी कार्य करने हेतु उपलब्ध नेट ऊर्जा

- ΔG की इकाई जूल है।
- अभिक्रिया उच्च ताप पर स्वत: प्रवर्तित होगी।

© NCERT not to be republished

62.



चित्र 6.9

(i) उत्क्रमणीय कार्य को क्षेत्रों ▨ और ▨ द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

(ii) स्थिर दाब p_f के विरुद्ध कार्य को क्षेत्र ▨ द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

कार्य (i) > कार्य (ii)

© NCERT not to be republished