

Chapter-6
ऊष्मागतिकी
(Thermodynamics)

पाठ्य-पुस्तक के प्रश्नोत्तर

प्रश्न 6.1. सही उत्तर चुनिए—

ऊष्मागतिकी अवस्था फलन एक राशि है—

- (i) जो ऊष्मा-परिवर्तनों के लिए प्रयुक्त होती है।
- (ii) जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।
- (iii) जो दाब-आयतन कार्य की गणना करने में प्रयुक्त होता है।
- (iv) जिसका मान केवल ताप पर निर्भर करता है।

उत्तर—(ii) जिसका मान पथ पर निर्भर नहीं करता है।

प्रश्न 6.2. एक प्रक्रम के रुद्धोष्म परिस्थितियों में होने के लिए—

- (i) $\Delta T = 0$ (ii) $\Delta p = 0$ (iii) $q = 0$ (iv) $w = 0$

उत्तर—(iii) $q = 0$

प्रश्न 6.3. सभी तत्वों की एन्थैल्पी उनकी संदर्भ-अवस्था में होती है—

- (i) इकाई (ii) शून्य (iii) < 0 (iv) सभी तत्वों के लिए भिन्न होती है।

उत्तर—(ii) शून्य

प्रश्न 6.4. मैथेन के दहन के लिए ΔU° का मान $-X \text{ kJ mol}^{-1}$ है इसके लिए ΔH° का मान होगा—

- (i) $= \Delta U^\circ$ (ii) $> U^\circ$ (iii) $< \Delta U^\circ$ (iv) $= 0$

उत्तर—(iii) $< \Delta U^\circ$

प्रश्न 6.5. मैथेन, ग्रेफाइट एवं डाइड्रोजन के लिए 298 K पर दहन एन्थैल्पी के मान क्रमशः $-890.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ एवं $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ हैं। $\text{CH}_4(\text{g})$ की विरचन एन्थैल्पी क्या होगी—

- (i) $-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ii) $-52.27 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (iii) $+74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (iv) $+52.26 \text{ kJ mol}^{-1}$

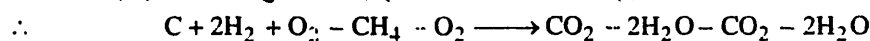
हल : दिया है—



हमें CH_4 की विरचन एन्थैल्पी ज्ञात करना है।



समीकरण (iii) को 2 से गुणा करके, (ii) को जोड़ने पर तथा (i) को घटाने पर,



$$\therefore \Delta H = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 2(-285.8) \text{ kJ mol}^{-1} - (-890.3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{या } \Delta H = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 571.6 \text{ kJ mol}^{-1} + 890.3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः विकल्प (i) सही है।

उत्तर

प्रश्न 6.6. एक अभिक्रिया $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D} + \text{q}$ के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक पाया गया। यह अभिक्रिया संभव होगी—

(i) उच्च ताप पर

(ii) केवल निम्न ताप पर

(iii) किसी की ताप पर नहीं

(iv) किसी भी ताप पर।

उत्तर—अभिक्रिया $A + B \rightarrow C + D$ $\Delta H = -q$

अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है। $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

S अभिक्रिया के लिए धनात्मक है।

अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तिता है, यदि $\Delta G =$ ऋणात्मक हो; यहाँ $\Delta H =$ ऋणात्मक

$\therefore$ अभिक्रिया सभी तापों पर संभव है।

अतः विकल्प (iv) सही है।

प्रश्न 6.7. एक प्रक्रम में निकाय द्वारा 701 J ऊष्मा अवशोषित होती है एवं 394 J कार्य किया जाता है। इस प्रक्रम में आंतरिक ऊर्जा में कितना परिवर्तन होगा?

हल : $\Delta E = q + w$; जहाँ $\Delta E =$ आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन और दिया है $q = 701$ J

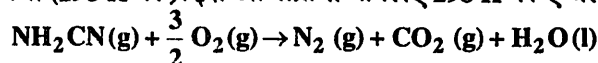
अतः निकाय द्वारा किया गया कार्य है।

$$\Delta E = q - w = (701 - 394) \text{ J} = 307 \text{ J}$$

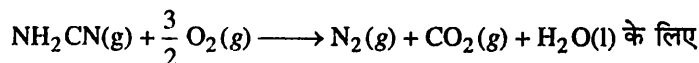
अतः आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन = 307 J

उत्तर

प्रश्न 6.8. एक बम कैलोरीमीटर में $\text{NH}_2\text{CN(s)}$ की अभिक्रिया डाइऑक्सीजन के साथ की गई एवं ΔU का मान $-742.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ पाया गया (298 K पर)। इस अभिक्रिया के लिए 298 K पर एन्थैल्पी परिवर्तन ज्ञात कीजिए—



हल : अभिक्रिया



$$\Delta U = -742.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{एन्थैल्पी परिवर्तन } \Delta H = \Delta U + \Delta n_r RT$$

$$\text{जहाँ } \Delta n_r = \text{मोल परिवर्तन संख्या} = \frac{n_2 - n_1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore \Delta H = -742.7 \text{ kJ} - \frac{1}{2} (0.0083) \times 298 \text{ kJ}$$

$$= -742.7 \text{ kJ} - 0.0083 \times 149 \text{ kJ}$$

$$= -742.7 \text{ kJ} - 1.2367 \text{ kJ}$$

$$= -743.9367 \text{ kJ}$$

$$= -743.937 \text{ kJ}$$

अतः एन्थैल्पी परिवर्तन

$$= -743.937 \text{ kJ}$$

उत्तर

प्रश्न 6.9. 60.0 g ऐलुमिनियम का ताप 35°C से 55°C करने के लिए कितने किलो जूल ऊष्मा की आवश्यकता होगी? Al की मोलर ऊष्माधारिता $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है।

हल : $\therefore$ Al का द्रव्यमान = 60.0 g

$$\text{ताप में वृद्धि} = (55 - 35)^\circ\text{C} = 20^\circ\text{C}$$

$$\text{मोल संख्या (Al)} = \frac{60}{27}$$

तथा मोलर ऊष्माधारिता (Al) = $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\therefore \text{कुल आवश्यक ऊष्मा} = \frac{60}{27} \times 20 \times 24 \text{ J}$$

$$= \frac{3200}{3} \text{ J} = 1066.67 \text{ J} = 1067 \text{ kJ}$$

अतः कुल ऊष्मा की आवश्यकता होगी = 1067 kJ

उत्तर

प्रश्न 6.10. 10.0°C पर 1 मोल जल की बर्फ -10°C पर जमाने पर एन्थैल्पी-परिवर्तन की गणना कीजिए-

$$\Delta_{\text{fus}} H = 6.03 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ } 0^{\circ}\text{C पर}$$

$$C_P [\text{H}_2\text{O(l)}] = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_P [\text{H}_2\text{O(s)}] = 36.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

हल : 10°C से 0°C ताप पर ऊष्मा परिवर्तन

$$\Delta H_1 = -1 \times 75.3 \times 10 \text{ J mol}^{-1} = 753 \text{ J mol}^{-1}$$

1 mol $\text{H}_2\text{O(l)}$ 0°C से 0°C ताप पर आवश्यक ऊष्मा

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{fus}} = -6.03 \text{ kJ mol}^{-1} = -6030 \text{ J mol}^{-1}$$

1 mol बर्फ को 10°C ताप तक गर्म करने पर ऊष्मा परिवर्तन

$$\Delta H_3 = -36.8 \times 10 \times 1 \text{ J mol}^{-1} = -368 \text{ J mol}^{-1}$$

∴

$$\text{कुल ऊष्मा परिवर्तन} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= -753 \text{ J mol}^{-1} - 6030 \text{ J mol}^{-1} - 368 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -7151 \text{ J mol}^{-1}$$

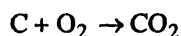
$$= -7.151 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः एन्थैल्पी परिवर्तन $= -7.151 \text{ kJ mol}^{-1}$

उत्तर

प्रश्न 6.11. CO_2 की दहन एन्थैल्पी $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। कार्बन एवं ऑक्सीजन से 35.2 g CO_2 बनने पर उत्सर्जित ऊष्मा की गणना कीजिए।

हल :



$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

∴ CO_2 का आण्विक द्रव्यमान $= 44 \text{ g}$

∴ 44 g CO_2 के लिए ऊष्मा $= -393.5 \text{ kJ}$

∴ 35.2 g CO_2 के लिए ऊष्मा $= \frac{-393.5}{44} \times 35.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$= -\frac{13851.2}{44} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -314.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः उत्सर्जित ऊष्मा $= -314.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

उत्तर

प्रश्न 6.12. CO(g) , $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{N}_2\text{O(g)}$ एवं $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ की विरचन एन्थैल्पी क्रमशः -110 , -393 , 81 एवं 9.7 kJ mol^{-1} है। अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 3\text{CO(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O(g)} + 3\text{CO}_2(\text{g})$ के लिए $\Delta_r H$ का मान ज्ञात कीजिए।

हल : ∴

$$\Delta_f H(\text{CO}) = -110 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\text{N}_2\text{O}) = 81.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ तथा } \Delta_f H(\text{N}_2\text{O}_4) = 9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अभिक्रिया : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 3\text{CO(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O(g)} + 3\text{CO}_2(\text{g})$ तथा $\Delta_r H = ?$

अब

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H_{\text{उत्पाद}} - \sum \Delta_f H_{\text{अधिकर्मक}}$$

$$= [\Delta_f H(\text{N}_2\text{O}) + 3 \times \Delta_f H(\text{CO}_2)] - [\Delta_f H(\text{N}_2\text{O}_4) + 3 \times \Delta_f H(\text{CO})]$$

$$= [81.0 + 3(-393) \text{ kJ}] - [9.7 + 3(-110)] \text{ kJ}$$

$$= [81 - 1179] \text{ kJ} - [9.7 - 330] \text{ kJ}$$

$$= -1098 \text{ kJ} + 320.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H = -777.7 \text{ kJ}$$

अतः $\Delta_r H$ का मान $= -777.7 \text{ kJ}$

उत्तर

प्रश्न 6.13. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$; $\Delta_r H^\ominus = -92.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, NH_3 गैस की मानक विरचन एन्थैल्पी क्या है?

हल : ∴ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H^\ominus = -92.4 \text{ kJ}$

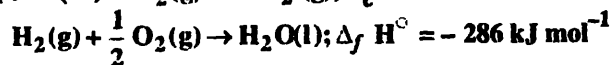
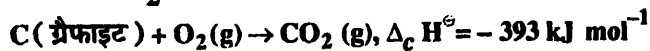
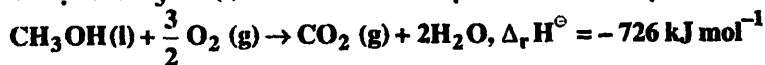
अभिक्रिया में 2 mol NH₃ (g) उत्पन्न होती है।

$$\therefore 1 \text{ mol NH}_3 \text{ के लिए उत्पन्न ऊष्मा} = -\frac{92.4}{2} \text{ kJ} = 46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

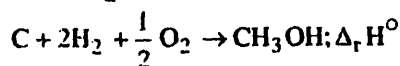
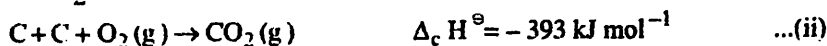
अतः $\Delta_f H^\circ \text{ NH}_3 \text{ गैस के लिए} = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

उत्तर

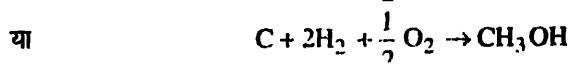
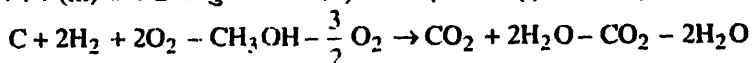
प्रश्न 6.14. निम्न आँकड़ों से CH₃OH(l) की मानक-विरचन एन्थैल्पी ज्ञात कीजिए -



हल : $\therefore \text{CH}_3\text{OH(l)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O, } \Delta_r H^\circ = -726 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \dots(i)$



समीकरण (iii) तथा 2 से गुणा करके (ii) को जोड़ने तथा (i) घटाने पर,



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H^\circ &= -393 \text{ kJ mol}^{-1} + 2(-286) - (-726) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= (-393 - 572 + 726) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -239 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

अतः CH₃OH विरचन के लिए $\Delta_r H^\circ = -239 \text{ kJ mol}^{-1}$

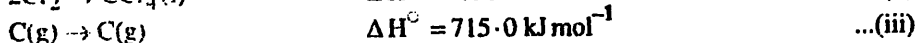
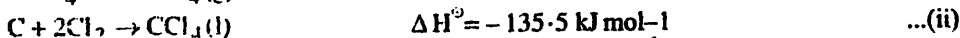
उत्तर

प्रश्न 6.15. CCl₄ (l) → C(g) + 4Cl(g) अभिक्रिया के लिए एन्थैल्पी-परिवर्तन ज्ञात कीजिए एवं CCl₄ में C-Cl की आबंध एन्थैल्पी की गणना कीजिए-

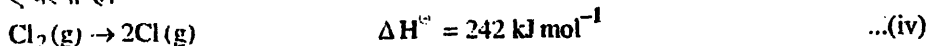
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{CCl}_4) = 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ (\text{CCl}_4) = -135.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_a H^\circ (\text{C}) = 715.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_a H^\circ (\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

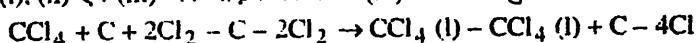
यहाँ $\Delta_a H^\circ$ कण एन्थैल्पी है।



जहाँ $\Delta_a H^\circ$ कण एन्थैल्पी है।



समीकरण (i), (ii) एवं (iii) को जोड़ने पर तथा (iv) को 2 से गुणा करके घटाने पर,



या $\Delta H^\circ = 30.5 \text{ kJ} - 135.5 \text{ kJ} - 715 \text{ kJ} - 484 \text{ kJ} = -1304 \text{ kJ}$

चूँकि CCl_4 में चार C - Cl आबंध हैं।

$$\therefore \text{C - Cl आबंध एन्थैल्पी} = \frac{1304}{4} \text{ kJ mol}^{-1} = 326 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः अभीष्ट आबंध एन्थैल्पी = 326 kJ mol^{-1}

उत्तर

प्रश्न 6.16. एक विलगित निकाय के लिए $\Delta = 0$, इसके लिए ΔS क्या होगा ?

हल :

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$= \frac{\Delta U + P\Delta V}{T} = \frac{P\Delta V}{T}$$

या $\Delta U = 0$

$$T\Delta S$$

या $\Delta S > 0$

अतः $\Delta S > 0$

उत्तर

प्रश्न 6.17. 298 K पर अभिक्रिया $2A + B \rightarrow C$ के लिए $\Delta H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ एवं $\Delta S = 0.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ΔS एवं ΔH को ताप-विस्तार में स्थिर मानते हुए बताइए कि किस ताप पर अभिक्रिया स्वतः होगी?

हल : अभिक्रिया $2A + B \rightarrow C$ के लिए,

$$\Delta H = 400 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

तथा $\Delta S = 0.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

स्वतः प्रवर्तिता प्रक्रम के लिए, $\Delta G = \text{ऋणात्मकता}$

$$\Delta H = 400 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (धनात्मकता)}$$

$$\therefore T\Delta S > \Delta H$$

या $T > \frac{\Delta H}{\Delta S} > \frac{400}{0.2} \text{ K}$

अतः स्वतः प्रवर्तिता अभिक्रिया के लिए,

$$T > 2000 \text{ K}$$

अतः अभीष्ट ताप = 2000 K

उत्तर

प्रश्न 6.18. अभिक्रिया $2\text{Cl}(g) \rightarrow \text{Cl}_2(g)$ के लिए ΔH एवं ΔS के चिन्ह क्या होंगे ?

हल : $2\text{Cl}(g) \rightarrow \text{Cl}_2(g)$ दर्शाता है कि दो कलोरीन परमाणुओं के मध्य आबंध बने हैं।

आबंध बनने के समय ऊर्जा मुक्त होती है।

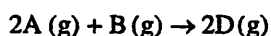
$\therefore \Delta H = -$ अव्यवस्था घटती है, जब Cl परमाणु Cl_2 अणु में बदलते हैं।

अतः ΔS भी ऋणात्मक होगा।

प्रश्न 6.19. अभिक्रिया $2A(g) + B(g) \rightarrow 2D(g)$ के लिए $\Delta U^\circ = -10.5 \text{ kJ}$ एवं $\Delta S^\circ = -44.1 \text{ J K}^{-1}$

अभिक्रिया के लिए ΔG° की गणना कीजिए और बताइए कि क्या अभिक्रिया स्वतः परिवर्तित हो सकती है?

हल : दी गई अभिक्रिया के लिए



$$\Delta U^\circ = -10.5 \text{ kJ तथा } \Delta S^\circ = -44.1 \text{ JK}^{-1}$$

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

परन्तु

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g RT; \text{ जहाँ } \Delta n_g = 2 - 3 = -1$$

तथा

$$\begin{aligned}
 T &= 298\text{K एवं } R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\
 &= -10.5 \text{ kJ} + (-1) \times 8.314 \times 298 \text{ kJ} \\
 &= \left[-10.5 - \frac{2477.57}{1000} \right] \text{ kJ} \\
 &= (-10.5 - 2.477) \text{ kJ} \\
 \Delta G^\ominus &= -12.977 \text{ kJ} \\
 \Delta G^\ominus &= -12.977 \text{ kJ} - \frac{298(-44.1)}{1000} \text{ kJ} \\
 &= -12.977 \text{ kJ} + \frac{13141.8}{1000} \text{ kJ} \\
 &= -12.977 \text{ kJ} + 13.1418 \text{ kJ} \\
 \Delta G^\ominus &= 0.1648 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

अतः $\Delta G^\ominus = 0.164 \text{ kJ}$ धनात्मक है, इसलिए अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तिता नहीं है।

उत्तर

प्रश्न 6.20. 300 पर एक अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक 10 है। $\Delta G^\ominus$ का मान क्या होगा?
 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

हल :

अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक = 10

$$K = 10$$

$$\Delta G = -2.303 RT \log K$$

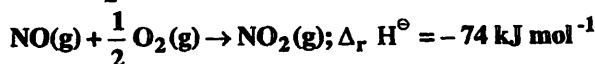
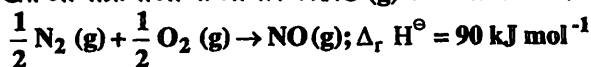
$$= -2.303 \times 8.314 \times 300 \log 10$$

$$= -5744.142 \text{ J} = -5.744 \text{ kJ mol}^{-1}$$

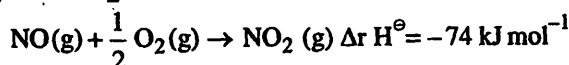
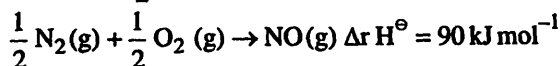
अतः $\Delta G^\ominus$ का मान $= -5.744 \text{ kJ mol}^{-1}$

उत्तर

प्रश्न 6.21. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के आधार पर NO (g) के ऊष्मागतिकी स्थायित्व पर टिप्पणी कीजिए-



हल :

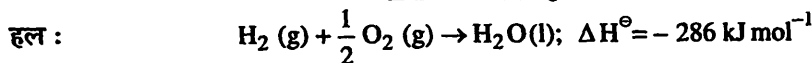


अतः उपर्युक्त सूचना से NO अस्थायी तथा NO₂ एक स्थायी अणु है।

उत्तर

प्रश्न 6.22. जब 1.00 mol H₂O (l) को मानक परिस्थितियों में विरचित जाता है, तब परिवेश के एंट्रोपी-परिवर्तन की गणना कीजिए-

$$\Delta H^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



∴ अभिक्रिया से ऊष्मा युक्त होती है।

∴ यह परिवेश द्वारा अवशोषित होती है।

$$\therefore q_{\text{surr}} = +286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अब $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T} = \frac{286000}{298} \text{ JK}^{-1}$

$$= 959.73 \text{ J K}^{-1}$$

∴ परिवेश का एंट्रोपी परिवर्तन $= 959.73 \text{ J K}^{-1}$

उत्तर