

रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवृत्ति

9.1 भूमिका

पाठ 8 में हमने ऊष्मा गतिकी के पहले नियम के बारे में पढ़ा। इस नियम के अनुसार प्रक्रम इस प्रकार होते हैं कि विश्व की संपूर्ण ऊर्जा स्थिर रहती है। किन्तु उस नियम से यह ज्ञात नहीं होता है कि कोई विशिष्ट परिवर्तन अथवा रासायनिक अभिक्रिया सहित कोई प्रक्रम स्वतः हो सकता है अथवा नहीं। उदाहरण के लिए पहला नियम इस संभावना से इंकार नहीं करता कि एकसमान ताप वाली कोई धातु की छड़ स्वतः एक सिरे पर गरम और दूसरे सिरे पर ठंडी हो सकती है। किन्तु अनुभव से ज्ञात होता है कि किसी बाहरी स्रोत से ऊर्जा खर्च किए बिना ऐसा परिवर्तन नहीं होता है।

पहला नियम यह भी बतलाता है कि एक प्रकार की ऊर्जा को तुल्य मात्रा में दूसरे प्रकार का ऊर्जा में परिवर्तित किया जा सकता है। किन्तु वह यह नहीं बतलाता है कि अन्यत्र कुछ परिवर्तन उत्पन्न किए बिना ऊष्मा को पूर्णतया तुल्य मात्रा के कार्य में परिवर्तित नहीं किया जा सकता है। इस पाठ में हम पढ़ेंगे कि इस बात की प्रागुक्ति किस प्रकार की जाए कि कोई प्रक्रम अथवा रासायनिक अभिक्रिया स्वतः हो सकती है अथवा नहीं।

9.2 उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

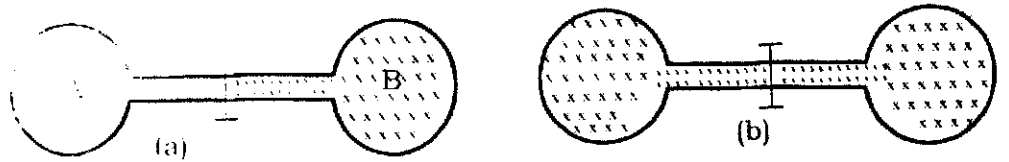
- एन्ट्रॉपी की परिभाषा दे सकेंगे
- जान सकेंगे कि किसी निकाय में एन्ट्रॉपी परिवर्तन निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त होता है।

$$\Delta S = \frac{q_{rc}}{T}$$

- बता सकेंगे कि स्वतः प्रक्रम के लिए $\Delta S_{univ} > 0$ और साम्यावस्था में $\Delta S_{univ} = 0$
- G, H और S के बीच संबंध बता सकेंगे
- संबंध की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- $\Delta G_{sys} - T\Delta S_{univ}$ संबंध की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- यह जान सकेंगे कि
स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta C < 0$
साम्यवस्था पर $\Delta G = 0$
गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए $\Delta G > 0$
- किसी पदार्थ की मानक युक्त संभवन ऊर्जा की परिभाषा दे सकेंगे,
- किसी अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कर सकेंगे
- मानक युक्त ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे, और
- संख्यात्मक प्रश्नों को हल कर सकेंगे,

सन्दर्भ

10. 0.5 एट्मास्फियर दाब पर बल्ब A में आदर्श गैस 'A' का एक मोल है और 1.00 एट्मास्फियर दाब पर बल्ब B में आदर्श गैस 'B' का एक मोल है। दोनों बल्बों को वाल्व द्वारा जोड़ दिया जाता है जैसा कि चित्र 9.1 में दिखाया गया है।



चित्र 9.1

जब दो गैसों के बीच का वाल्व खोल दिया जाता तो दोनों गैस स्वतः परस्पर मिल जाती है। गैसें जब तक मिश्रित होती जाती है जब तक दोनों बल्बों में प्रत्येक गैस का आंशिक दाब 0.5 एट्मास्फियर न हो जाए अर्थात् साम्यावस्था प्राप्त न हो जाए। हम कह सकते हैं कि प्रक्रम को स्वतः नहीं उल्टा जा सकता है अर्थात् गैसों को स्वतः पृथक नहीं किया जा सकता। इस प्रक्रम के पीछे कौन प्रेरक बल काम करता है?

हम जानते हैं कि किसी आदर्श गैस की आंतरिक ऊर्जा (E) और एन्थैल्पी (H) उसके दाब अथवा आयतन पर निर्भर नहीं करती। क्योंकि आदर्श गैसों में अंतरा अणुक बल नहीं होते हैं। अतः जब आदर्श गैसों स्थिर ताप पर परस्पर मिश्रित होती हैं तो $\Delta E = \Delta H = 0$ । अतः आदर्श गैसों के स्वतः मिश्रण में ऊर्जा-परिवर्तन, प्रत्येक बल का काम नहीं करता है। इसमें दो गैसों के अणुओं द्वारा अधिकतम मिश्रण की स्थिति प्राप्त करना ही प्रेरक बल है। इससे अव्यवस्था उत्पन्न होती है। किसी निकाय के अव्यवस्था से संबंधित ऊष्मागतिकी गुणधर्म को ऐन्ट्रॉपी कहते हैं। उसे S प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

ऐन्ट्रॉपी किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता का माप होता है। निकाय में जितनी अधिक अव्यवस्था होगी निकाय की ऐन्ट्रॉपी उतनी ही अधिक होगी।

किसी दिए गए पदार्थ के लिए

(i) क्रिस्टलीय अवस्था सबसे अधिक व्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी ऐन्ट्रॉपी सबसे कम होती है।

(ii) गैसीय अवस्था सबसे अधिक अव्यवस्थित अवस्था होती है इसलिए उसकी ऐन्ट्रॉपी सबसे अधिक होती है, और

(iii) द्रव अवस्था की अव्यवस्था गैस और द्रव अवस्था के बीच की होती है।

जब कोई निकाय एक अवस्था से दूसरी अवस्था में परिवर्तित होता है तो ΔS का मान निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात किया जाता है

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

जिसमें q_{rev} , T ताप पर उत्क्रमणीयतः दी गई ऊष्मा है।

9.4 स्वतः परिवर्तन की कसौटी : ऊर्जागतिकी का दूसरा नियम

अभी तक हमने आंतरिक ऊर्जा, एन्थैल्पी और ऐन्ट्रॉपी के बारे में पढ़ा। क्या किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति को इन परिवर्तनों के द्वारा स्पष्ट रूप से समझा जा सकता है? आप देखेंगे कि अभी तक एक भी ऐसी कसौटी नहीं है जिससे ज्ञात हो सके कि कोई प्रक्रम स्वतः परिवर्तित होता है अथवा नहीं, उदाहरण के लिए

(i) हमें ज्ञात है कि स्वतः होने वाली अधिकांश अभिक्रियाएं ऊष्माक्षेपी होती हैं। किन्तु सामान्य ताप पर किसी पात्र में रखा पानी स्वतः उद्वाष्पित हो जाता है। यह ऊष्माशोषी प्रक्रम है। अतः एन्थैल्पी परिवर्तन का उपयोग स्वतः परिवर्तन की कसौटी के रूप में नहीं किया जा सकता है।

(ii) क्या हम ऐन्ट्रॉपी वृद्धि का उपयोग स्वतः परिवर्तन की कसौटी के रूप में कर सकते हैं? तो -10°C ताप पर पानी के स्वतः बर्फ बनने की व्याख्या कैसे की जा सकती है? हम जानते हैं कि द्रव जल से क्रिस्टलीय जल अधिक व्यवस्थित होता है इससे ऐन्ट्रॉपी कम हो जानी चाहिए। इस प्रश्न का उत्तर यह

- है कि हमें एक साथ तीन ऐन्ट्रॉपी परिवर्तनों पर विचार करना चाहिए।
 (क) स्वयं निकाय का ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन
 (ख) परिवेश का ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन, और
 (x) समष्टि का ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन।

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Surrounding}} \quad 9.2$$

यह समीकरण ऊष्मगतिकी के दूसरे नियम के अनेक रूपों में से एक है।
 ऊष्मगतिकी के दूसरे नियम के अनुसार सभी स्वतः प्रवर्तित अथवा प्राकृतिक प्रक्रम, समष्टि की ऐन्ट्रॉपी में वृद्धि करते हैं इस प्रकार स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम के लिए

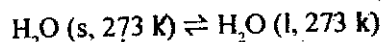
$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Surrounding}} > 0 \quad 9.3$$

जब कोई निकाय साम्यावस्था में होता है तो ऐन्ट्रॉपी अधिकतम होती है अर्थात् ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन शून्य होता है।

$$\Delta S = 0 \quad (\text{साम्यावस्था पर}) \quad 9.4$$

9.5 प्रावस्था संक्रमणों में ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन

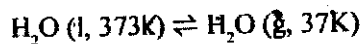
जब कोई ठोस पिघलता है तो हिमांक पर ठोस और द्रव के बीच साम्यावस्था रहती है।



हिमांक पर प्रयुक्त ऊष्मा को गलन ऊष्मा (ΔH_{fus}) कहते हैं। इसलिए गलन-ऐन्ट्रॉपी निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त होती है।

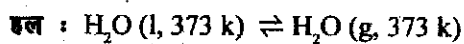
$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T} \quad (\because \text{स्थिर } P \text{ पर } q_{\text{rev}} = H_{\text{fus}})$$

उसी प्रकार निम्नलिखित साम्यावस्था के लिए



$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$

उदाहरण 9.1 : 373 k पर द्रव पानी का माप में संक्रमण के लिए ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन 40.8 kJ mol^{-1} है।
 इस प्रक्रम का ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।



$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40.8 \text{ kJ mol}^{-1} = 40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 373 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{40.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

पाठगत प्रश्न 9.1

- 273K पर बर्फ का द्रव जल में संक्रमण के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन 6.02 KJ mol^{-1} है। इस प्रक्रम के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए।
- निम्नलिखित निकायों को बढ़ती हुई यादृच्छकता के क्रम में लिखिए।
 - गैस A का एक मोल
 - ठोस A का एक मोल
 - द्रव A का एक मोल
- बताइए कि निम्नलिखित अभिक्रियाओं में निकाय की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होगी अथवा कमी होगी।
 - $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$
 - $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
 - $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$

3.6 गिब्स मुक्त ऊर्जा और स्वतः प्रवृत्ति

स्वतः परिवर्तन की मूल कसौटी के रूप में हम निम्न व्यंजक का उपयोग कर सकते हैं :

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} > 0 \quad 9.5$$

किन्तु इसे प्रयुक्त करना बहुत कठिन है क्योंकि हमें संपूर्ण एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मान ज्ञात करना है। यह जटिल प्रक्रिया है क्योंकि निकाय और परिवेश के बीच सभी पारस्परिक अभिक्रियाओं का हिसाब नहीं लगा सकते हैं। इस प्रकार उस निकाय के लिए जो अपने परिवेश से वियुक्त नहीं है,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surrounding}} \quad 9.6$$

स्थिर ताप और दाब पर यदि निकाय द्वारा परिवेश को ΔH ऊष्मा प्राप्त होती है तो

$$\Delta S_{\text{surrounding}} = \frac{-q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{system}}}{T} \quad 9.7$$

(क्योंकि स्थिर दाब पर $q_p = \Delta H$)

समीकरण 9.6 में समीकरण 9.7 प्रतिस्थापित करने पर,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{system}} + \frac{\Delta H_{\text{system}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = T \Delta S_{\text{system}} + \Delta H_{\text{system}}$$

$$\text{अथवा } -T \Delta S_{\text{Total}} = \Delta H_{\text{system}} - T \Delta S_{\text{system}} \quad 9.8$$

गिब्स मुक्त ऊर्जा 'G' निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की जाती है

$$G = H - TS$$

मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन के लिए,

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

स्थिर ताप पर परिवर्तन के लिए,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 9.10$$

क्योंकि H, T और S अवस्था फलन हैं इसलिए G भी अवस्था फलन है।

समीकरणों 9.8 और 9.10 की तुलना करने पर,

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{Total}} \quad 9.11$$

हमने देखा कि यदि ΔS_{Total} धनात्मक हो तो परिवर्तन स्वतः होगा। समीकरण 9.11 का उपयोग किसी परिवर्तन की स्वतः प्रवृत्ति की प्राग्भक्ति के लिए किया जा सकता है जो ΔG के मान पर आधारित है। गिब्स मुक्त ऊर्जा का लाभ यह है कि उसका संबंध केवल निकाय से होता है। इस प्रकार स्थिर ताप और दाब पर होने वाले प्रक्रम के लिए, यदि

$\Delta G < 0$ (ऋण) तो प्रक्रम, स्वतः होता है।

$\Delta G > 0$ (धन) तो प्रक्रम स्वतः नहीं होता है।

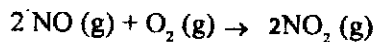
$\Delta G = 0$ (शून्य) तो प्रक्रम साम्यावस्था में होता है।

रासायनिक अभिक्रिया का स्वतः प्रवृत्ति का निर्धारित करने में समीकरण $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ दो कारकों का ध्यान रखता है। (i) ऊर्जा कारक (ii) ऐन्ट्रॉपी कारक। ΔH और ΔS के चिन्हों के आधार पर ΔG के लिए चार संभावनाएँ हैं जिन्हें तालिका 9.1 में दिखाया गया है।

तालिका 9.1 स्वतः परिवर्तन के लिए कसौटी : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

	ΔH	ΔS	ΔG	परिणाम
1.	-	+	-	सभी तापों पर स्वतः
2.	-	-	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ + \end{array} \right.$	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित
				उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
3.	+	+	$\left\{ \begin{array}{l} + \\ - \end{array} \right.$	निम्न ताप पर स्वतः प्रवर्तित नहीं
				उच्च ताप पर स्वतः प्रवर्तित
4.	+	-	-	सभी तापों पर स्वतः प्रवर्तित नहीं

उदाहरण 9.2 : 700 K निम्न अभिक्रिया के लिए पर ΔG का मान परिकलित कीजिए जबकि एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔH और ΔS) क्रमशः $-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ और -145 kJ mol^{-1} हैं।



हल : $\Delta H = -113.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = -145.0 \text{ kJ mol}^{-1} = -145 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$T = 700 \text{ k}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ में मान प्रतिस्थापित करने पर

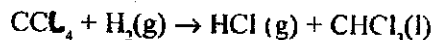
$\Delta G = (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) - (700 \text{ k})(-145 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1})$

$= (-113.0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (101.5 \text{ kJ mol}^{-1})$

$= -11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

पाठगत प्रश्न 9.2

1. ज्ञात कीजिए कि 25°C पर निम्नलिखित अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होती है अथवा नहीं। इस अभिक्रिया के लिए 25°C पर $\Delta H = 91.35 \text{ KJ}$ और $\Delta S = 41.5 \text{ KJ}$ है।



2. निम्न अवस्थाओं में से कौन सी अवस्था सदैव स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम का प्रगुक्ति करेगी ?

(i) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ (ii) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

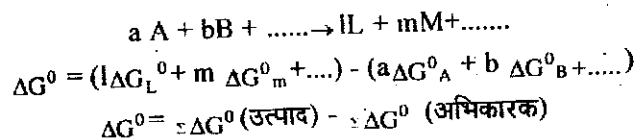
(iii) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ (iv) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

9.7 मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG°) और साम्यस्थिरांक k

मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन उस प्रक्रम का मुक्त ऊर्जा परिवर्तन होता है। जिसमें मानक अवस्थाओं में

अभिकारकों को मानक अवस्था में उत्पादों में परिवर्तित किया जाता है। उसे ΔG° उत्पादों में परिवर्तित उसे G° द्वारा व्यक्त किया जाता है।

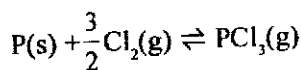
किसी यौगिक की मानक संभवन ऊर्जा उस ऊर्जा परिवर्तन को कहते हैं जो यौगिक के एक मोल का मानक अवस्थाओं में उसके घटक तत्वों से निर्मित होने पर होता है। मानक अवस्था में तत्व का मानक संभवन एन्थैल्पी के समान उसकी मानक मुक्त संभवन ऊर्जा भी शून्य मानी जाती है। इस प्रकार निम्न अभिक्रिया के लिए,



मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ΔG° का, अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक (k) के साथ संबंध को निम्न अभिक्रिया द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k = -2.303 RT \log k$$

उदाहरण 9.3 : 500K पर निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक 2.00×10^{24} है। ΔG° का मान परिकलित कीजिए।



हल : दिया है कि,

$$K = 2.00 \times 10^{24}$$

$$T = 500K$$

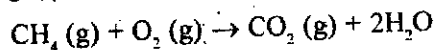
$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log k$$

$$= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500K) \log 2.0 \times 10^{24}$$

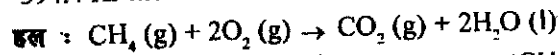
$$= -2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (500K) \times 24.30$$

$$= -232.6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

उदाहरण 9.4 : 25°C पर निम्नलिखित अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन परिकलित कीजिए



दिया है कि 25°C पर CH_4 , CO_2 और H_2O की मानक मुक्त संभवन ऊर्जाएं क्रमशः $-50.8 \text{ KJ mol}^{-1}$, $-394.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ और $-237.2 \text{ KJ mol}^{-1}$ है।



$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O) - \Delta G^\circ_f(CH_4) - 2\Delta G^\circ_f(O_2)$$

$$\begin{aligned}
 &= -394.4 + 2 \times (-237.2) - (50.8) - 2 \times 0 \\
 &= -394.4 - 474.4 + 50.8 \\
 &= -818 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

पाठगत प्रश्न 9.3

1. किसी अभिक्रिया के मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन और साम्य स्थिरांक में क्या संबंध होता है ?
.....
2. 25°C पर निम्न अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $-24.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ है 25°C पर साम्य-स्थिरांक का मान कितना होगा ?
 $\text{CCO(g)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(l)}$
.....

9.8 आपने क्या सीखा

- सभी प्रवर्तित प्रक्रमों की अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता में वृद्धि होती है।
- किसी निकाय में अव्यवस्था से संबंधित ऊष्मागतिक फलन को एन्ट्रॉपी, S, कहते हैं।
- स्वतः परिवर्तन के लिए निकाय और परिवेश के संपूर्ण एन्ट्रॉपी परिवर्तन में वृद्धि होनी चाहिए।
- गिब्स मुक्त ऊर्जा को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है :
 $G = H - TS$
- स्थिर ताप पर गिब्स मुक्त ऊर्जा का एन्थैल्पी और एन्ट्रॉपी परिवर्तनों के साथ संबंध इस व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है:

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

- स्वतः परिवर्तन के लिए मुक्त ऊर्जा में कमी होनी चाहिए अर्थात् $\Delta G < 0$
साम्यावस्था पर $\Delta G = 0$
- किसी अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त होता है :
 $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{उत्पाद}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{अभिकारक})$
- किसी अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन का साम्य स्थिरांक के साथ संबंध, निम्न व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है:
 $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log k$

9.9 पाठान्त प्रश्न

1. किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता की माप को क्या कहते हैं ?
.....

2. निम्नलिखित प्रक्रमों के लिए ΔS के चिह्न की प्रागुक्ति कीजिए
 - (i) $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$
 - (ii) $O_2(g, 5 \text{ atm}) \rightarrow O_2(g, 1 \text{ atm})$
3. ऐन्ट्रॉपी की परिभाषा दीजिए।
4. स्पष्ट कीजिए कि किसी प्रक्रम की स्वतः प्रवृत्ति के निर्धारण के लिए ऐन्ट्रॉपी, उत्तम कसौटी क्यों नहीं है?
5. साम्यावस्था में किसी निकाय की एन्थैल्पी और ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन के बीच क्या संबंध होता है?
6. $25^\circ C$ निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta H = -391.9 \text{ kJ}$ और $\Delta S = 10.3 \text{ JK}^{-1}$ है। इस ताप पर ΔG परिकलित कीजिए और बताइए कि अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित होगी अथवा नहीं ?
 $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$
7. निम्न प्रक्रमों के लिए ΔG की विशेषता बताइए,
 - (क) स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम।
 - (ख) गैर-स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम।
 - (ग) साम्य प्रक्रम।
8. $25^\circ C$ पर निम्न अभिक्रिया के लिए ΔG° परिकलित कीजिए, $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$
 दिया है $\Delta H^\circ = -57.20 \text{ kJ}$ और $\Delta S^\circ = -175.8 \text{ Jk}^{-1}$
 क्या यह अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है ?
9. $25^\circ C$ पर मानक मुक्त संभवन ऊर्जाएं $NH_4Cl(s)$ के लिए $-202.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, $NH_3(g)$ के लिए $-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ और $HCl(g)$ के लिए $-95.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ है।
 - (क) निम्न अभिक्रिया का ΔG° मान परिकलित कीजिए $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
 - (ख) इस वियोजन अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।
10. $25^\circ C$ पर निम्न अभिक्रिया के लिए $\Delta G^\circ = -103.7 \text{ kJ}$ । अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।
 $CCl_4(l) + H_2(g) \rightleftharpoons HCl(g) + CHCl_3(l)$

अपने उत्तरों की जाँच

पाठगत प्रश्न 9.1

1. $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273} = \frac{6.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}}$
 $= 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
2. ठोस A का 1 मोल, द्रव का 1 मोल, गैस A का 1 मोल।
3. (क) घटेगी
 (ख) घटेगी
 (ग) बढ़ेगी

पाठगत प्रश्न 9.2

1. $\Delta G = -103.7 \text{ kJ}$. ΔG का ऋणात्मक मान संकेत करता है कि अभिक्रिया स्वतः प्रवर्तित है।
2. (iii)

पाठगत प्रश्न 9.3

1. $\Delta G^0 = -2.303 RT \log K$
2. 2.2×10^4

पाठगत प्रश्न

1. ऐन्ट्रॉपी
2. (i) घनात्मक
 (ii) घनात्मक
3. किसी निकाय में अव्यवस्था अथवा यादृच्छिकता की माप को ऐन्ट्रॉपी कहते हैं।
4. इसका कारण यह है कि हमें निकाय और परिवेश का कुल ऐन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित करना होता है। यह कसौटी असुविधाजनक होती है।
5. $\Delta H = T\Delta S$
6. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 $\Delta H = -391.9 \text{ kJ} = -391.9 \times 10^3 \text{ J}$
 $\Delta S = 10.3 \text{ JK}^{-1}$
 $T = 25^\circ\text{C} = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$
 मान प्रतिस्थापित करने पर,
 $\Delta G = -391.9 \times 10^3 \text{ J} - (10.3 \text{ JK}^{-1}) \times (298 \text{ K})$
 $= -395.0 \text{ kJ}$
 इसलिए यह स्वतः प्रवर्तित अभिक्रिया है।
7. (क) $\Delta G < 0$
 (ख) $\Delta G > 0$
 (ग) $\Delta G = 0$