

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

December, 2014

00032

CHEMISTRY

CHE-04 : PHYSICAL CHEMISTRY

Time : 2 hours

Maximum Marks : 50

Note : Attempt **all** the parts. Answer **five** questions from each of the parts A, B, C and D.

PART A

Attempt any five questions.

1. State zeroth law of thermodynamics. 1
2. Write the solubility product expression for the sparingly soluble salt Ag_2CrO_4 . 1
3. We cannot prepare absolute alcohol by fractional distillation of aqueous solution of ethyl alcohol. Explain. 1
4. State Le Chatelier's principle. 1
5. What are elastic gels ? Give an example. 1
6. Write the S.I. unit for 'pressure'. 1
7. Define 'molarity'. 1

PART B

Attempt any **five** questions.

8. Calculate the solubility of CaF_2 . Given that its $K_{\text{sp}} = 1.88 \times 10^{-10}$. 2

9. Explain common-ion effect with an example. 2

10. Find the total volume of the solution when 4 moles of water are mixed with 1 mole of ethanol. The partial molar volumes of water and ethanol at this composition are

$$1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ and}$$

$$5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ respectively.} \quad 2$$

11. Starting from $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_P$, derive the following equation

$$\log \left(\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2}$$

where K_{P_1} and K_{P_2} are equilibrium constants at temperatures T_1 and T_2 , respectively. 2

12. What do you understand by a pseudo-first order reaction? Explain using an example. 2

13. Define the terms – number average molar mass and mass average molar mass of a polymer sample. 2

14. Give reasons behind deviation of real gases from ideal gas behaviour. 2

PART C

Attempt any **five** questions.

15. What is the \bar{C}_P/\bar{C}_V value of a non-rigid diatomic gas ? 3

16. An ideal gas initially at 400 K and 3×10^5 Pa pressure occupies 1.66 m^3 space. What is the minimum amount of work required to compress the gas isothermally and reversibly so that the final pressure is 9×10^6 Pa ? 3

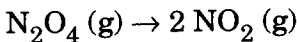
17. Derive the Gibbs – Helmholtz equation

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H}{T^2}$$

starting from the definition of G as $G = H - TS$. 3

18. A mixture of an organic liquid A and water distills at 368 K when the external pressure is 1.00×10^5 Pa. The vapour pressure of water at 368 K is 8×10^4 Pa. Calculate the relative molecular mass of A if the distillate contains 40% by weight of water. 3

19. At 298 K, the standard enthalpies of formation of NO_2 (g) and N_2O_4 (g) are 33.2 and 9.2 kJ mol^{-1} . Calculate the standard enthalpy at the following reaction : 3

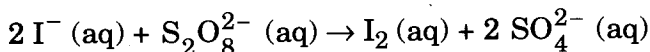


20. Explain what is meant by a photosensitized chemical reaction using a suitable example. 3
21. Calculate the ratio of volume occupied to the volume of the unit cell of a face centred cubic (fcc) unit cell. Assume that the atoms are spherical. 3

PART D

Attempt any **five** questions.

22. The reaction



was studied at 298 K. The following results were obtained :

$[\text{I}^-]_0 \times 10^2 / \text{M}$	$10^2 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 / \text{M}$	Initial rate $\times 10^6 / \text{M s}^{-1}$
8	4	12.5
4	4	6.25
4	2	3.12

Determine rate law.

4

23. Give the assumptions of the Langmuir Adsorption Isotherm.

4

24. Write short notes on conductometric titrations with reference to strong acid – strong base and weak acid – strong base titrations.

4

25. Calculate the entropy change of the system as well as surroundings for the combustion of 2 moles of methane gas at 298.15 K. Given that standard entropies are

$$S^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) = 213.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = 69.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{CH}_4 (\text{g})) = 186.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 205.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Molar enthalpy of combustion of methane is $-8.9 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

4

- 26.** Derive the following equation relating the elevation of boiling point to the molality of the solution :

$$\Delta T_b = K_b m$$

starting from the integrated form of Clausius – Clapeyron equation. 4

- 27.** Draw and explain the phase diagram of sulphur. 4

- 28.** Write a short note on “Liquid Crystals” and explain their types. 4
-

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2014

रसायन विज्ञान

सी.एच.ई.-04 : भौतिक रसायन

समय : 2 घण्टे

अधिकतम अंक : 50

नोट : सभी भागों के उत्तर दीजिए। क, ख, ग और घ प्रत्येक भाग में से पाँच-पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

भाग क

किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

1. ऊष्मागतिकी का शून्यकोटि नियम लिखिए। 1
2. अल्प विलेय लवण Ag_2CrO_4 के लिए विलेयता गुणनफल व्यंजक लिखिए। 1
3. हम एथिल ऐल्कोहॉल के जलीय विलयन के प्रभाजी आसवन द्वारा परिशुद्ध एथेनॉल नहीं बना सकते हैं। व्याख्या कीजिए। 1
4. ला-शातैलिए नियम लिखिए। 1
5. प्रत्यास्थ जेल क्या होते हैं? इनका एक उदाहरण दीजिए। 1
6. 'दाब' का S.I. मात्रक लिखिए। 1
7. 'भोलरता' की परिभाषा दीजिए। 1

भाग ख

किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।

8. CaF_2 की विलेयता परिकलित कीजिए । दिया गया है कि CaF_2 के लिए $K_{\text{sp}} = 1.88 \times 10^{-10}$ है । 2
9. एक उदाहरण सहित सम-आयन प्रभाव की व्याख्या कीजिए । 2
10. यदि 4 मोल जल को 1 मोल एथेनॉल के साथ मिलाया जाए तो विलयन का कुल कितना आयतन होगा ? इस संघटन के जल और एथेनॉल के आंशिक मोलीय आयतन क्रमशः $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ और $5.34 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ हैं । 2
11. समीकरण $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_P$ से आरंभ करके निम्नलिखित समीकरण व्युत्पन्न कीजिए :

$$\log \left(\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ (T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2}$$

जहाँ K_{P_1} और K_{P_2} क्रमशः दो भिन्न तापों T_1 और T_2 पर आंशिक दाबों के रूप में व्यक्त साम्य स्थिरांक मान हैं । 2

12. छद्म-प्रथम कोटि अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं ? एक उदाहरण द्वारा व्याख्या कीजिए । 2
13. किसी बहुलक प्रतिदर्श के लिए - संख्या औसत मोलर द्रव्यमान और द्रव्यमान औसत मोलर द्रव्यमान पदों की परिभाषा दीजिए । 2
14. वास्तविक गैसों के आदर्श गैस व्यवहार से विचलन के कारण बताइए । 2

भाग ग

किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।

15. किसी अदृढ़ द्वि-परमाणुक गैस के लिए \bar{C}_P/\bar{C}_V का मान क्या होता है ? 3

16. एक आदर्श गैस जिसका आरंभिक ताप 400 K और दाब 3×10^5 Pa है, 1.66 m^3 स्थान घेरती है । बताइए कि गैस को समतापी और उत्क्रमणीय रूप से संपीडित करने के लिए कम-से-कम कितना कार्य करने की आवश्यकता होगी ताकि अंतिम दाब 9×10^6 Pa हो जाए । 3

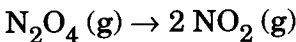
17. G की परिभाषा $G = H - TS$ से आरंभ कर गिब्स - हेल्महोल्ट्ज़ समीकरण

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

व्युत्पन्न कीजिए । 3

18. जल और कार्बनिक द्रव A का मिश्रण 368 K पर आसवित होता है जबकि बाहरी दाब 1.00×10^5 Pa है । 368 K पर जल का वाष्प दाब 8×10^4 Pa है । यदि आसुत में भार से 40% जल हो तो A का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए । 3

19. 298 K पर, NO_2 (g) और N_2O_4 (g) के संभवन की मानक एन्थैल्पियाँ क्रमशः 33.2 kJ mol^{-1} और 9.2 kJ mol^{-1} हैं । निम्नलिखित अभिक्रिया की मानक एन्थैल्पी परिकलित कीजिए : 3

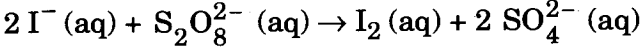


20. उचित उदाहरण द्वारा समझाइए कि प्रकाश-सुग्राहीकृत रासायनिक अभिक्रिया का क्या अर्थ है । 3
21. फलक केंद्रित घनीय (fcc) एकक सेल के लिए घिरे हुए आयतन और एकक सेल के आयतन का अनुपात परिकलित कीजिए । मान लीजिए कि परमाणु गोलीय हैं । 3

भाग घ

किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।

22. अभिक्रिया



का 298 K पर अध्ययन किया गया । निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए :

$[I^-]_0 \times 10^2 / M$	$10^2 \times [S_2O_8^{2-}]_0 / M$	प्रारंभिक दर $\times 10^6 / M s^{-1}$
8	4	12.5
4	4	6.25
4	2	3.12

दर नियम निर्धारित कीजिए ।

4

23. लैंगम्यूर अधिशोषण समताप की परिकल्पनाएँ बताइए ।

4

24. प्रबल अम्ल – प्रबल क्षारक और दुर्बल अम्ल – प्रबल क्षारक अनुमापनों के संदर्भ में चालकता-मूलक अनुमापनों पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए ।

4

25. 298.15 K पर मेथेन गैस के 2 मोलों के दहन के लिए तंत्र और परिवेश के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन परिकलित कीजिए । दिया गया है कि मानक एन्ट्रॉपी

$$S^\circ (CO_2 (g)) = 213.7 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$S^\circ (H_2O (l)) = 69.9 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$S^\circ (CH_4 (g)) = 186.3 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$S^\circ (O_2 (g)) = 205.1 J K^{-1} mol^{-1} \text{ हैं ।}$$

मेथेन के दहन की मोलीय एन्थैल्पी $- 8.9 \times 10^5 J mol^{-1}$ है ।

4

26. क्लॉसियस – क्लैपेरोन समीकरण के समाकलित रूप से आरंभ करके क्वथनांक उन्नयन के विलयन की मोललता के साथ निम्नलिखित संबंध को व्युत्पन्न कीजिए : 4

$$\Delta T_b = K_b m$$

27. गंधक का प्रावस्था आरेख बनाइए और उसकी व्याख्या कीजिए । 4

28. “द्रव क्रिस्टलों” पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए और उनके प्रकारों की व्याख्या कीजिए । 4