

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)

Term-End Examination

December, 2018

00182

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. Use of log tables and graph paper is allowed. Use of non-programmable calculators is allowed.

PART A

Answer any *five* of the following questions : 5×1=5

1. What is the S.I. unit of work ? 1
2. State the First Law of Thermodynamics in any one way. 1
3. If $K_p > 1$ for a reaction, comment on the sign of standard free energy change of the reaction. 1

4. State Kohlrausch's law of independent migration of ions. 1
5. State distribution law for the distribution of a solute between two immiscible solvents. 1
6. Draw the graph of $[A]_t$ vs t for a first order reaction. 1
7. State Konowaloff's rule. 1

PART B

Answer any *five* of the following questions : 5×2=10

8. Calculate the root mean square speed of hydrogen molecules at 500 K. Molar mass of hydrogen is $0.002 \text{ kg mol}^{-1}$ and $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 2
9. Ethanol has higher boiling point than butane although the latter has higher relative molecular mass. Explain. 2
10. Addition of NaCl solution to gold sol results in its coagulation. But if this reaction is carried out in the presence of a certain amount of soluble starch, precipitation of gold does not take place. Explain. 2
11. Calculate the entropy of vaporization of water at 400 K, if the molar enthalpy of vaporization is 40.6 kJ mol^{-1} . 2
12. Which of the following will exert greater osmotic pressure and why : 0.1 M sodium chloride or 0.1 M sucrose ? 2

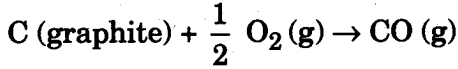
13. What is common ion effect ? Explain with the help of an example. 2
14. The limiting molar conductivities of KCl, KNO₃ and AgNO₃ are $1.499 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.45 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ and $1.33 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. What is the limiting molar conductivity of AgCl at this temperature ? 2

PART C

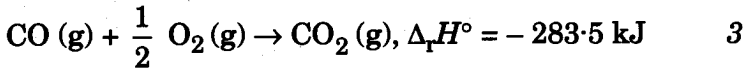
Answer any five of the following questions :

5×3=15

15. State Hess's law. Calculate $\Delta_r H^\circ$ for the reaction



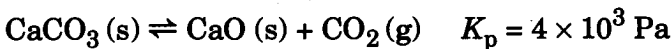
at 298 K using the following thermochemical equations :



16. Show that for a simple cubic cell, the ratio of the volume occupied to the volume of unit cell is 0.52. 3

17. Starting from the equation $H = U + pV$, show that $\bar{C}_p - \bar{C}_V = nR$. 3

18. Solid C, CaO and CaCO₃ are mixed and allowed to attain equilibrium at 1000 K. What is the pressure of CO ? Given the following information :



19. Can azeotropes be separated into pure components by fractional distillation ? Explain using a suitable diagram. 3

20. Discuss the inhibition and poisoning of catalysts by giving suitable examples. 3
21. A radiation of 250 nm incident on HI results in the decomposition of 1.85×10^{-2} mol within a particular time interval. Light energy absorbed during this time interval is 4.18 kJ. Calculate the quantum efficiency for the decomposition of HI. (Planck's constant, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js). 3

PART D

Answer any **five** of the following questions : 5×4=20

22. An aqueous solution prepared by dissolving 0.5 kg of KCl (molar mass = 7.45×10^{-2} kg mol⁻¹) in 100 kg of water was found to freeze at 272.76 K. Calculate the van't Hoff factor and degree of dissociation of solute. 4
 $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$ and $I_f(\text{H}_2\text{O}) = 273 \text{ K}$.

23. Draw and discuss the phase diagram of water. 4

24. Write short notes on any **two** of the following : 2×2=4

- (a) Dipole-dipole interactions
- (b) Dipole-induced dipole interactions
- (c) London dispersion forces

25. Discuss the phenomenon of fluorescence giving a suitable diagram. 4

26. The saponification of methyl acetate by sodium hydroxide was studied at 298 K. Initial concentration of ester and alkali were both 1.00×10^{-2} M. Rate of reaction was followed by titration against standard HCl. Concentration of unreacted alkali $[A]_t$ is as follows :

Time/s	240	550	720
$10^3 [A]_t/\text{M}$	6.85	4.81	4.17

- Calculate second order rate constant. 4

27. Derive the following Maxwell relation :

4

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

28. Calculate the equilibrium constant (as log K) at 298 K for the reaction taking place in cell



$$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$$

4

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2018

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। लॉग सारणियों और ग्राफ़ पेपर का प्रयोग अनुमत है। अप्रोग्रामीय कैल्कुलेटरों के प्रयोग की अनुमति है।

भाग क

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए : 5×1=5

1. कार्य का S.I. मात्रक क्या है ? 1
2. ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम किसी एक रूप में लिखिए। 1
3. यदि किसी अभिक्रिया के लिए, $K_p > 1$ हो, तो उस अभिक्रिया के मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के चिह्न पर टिप्पणी कीजिए। 1

4. आयनों की स्वतंत्र गतिशीलता का कोलराऊश नियम लिखिए । 1
5. दो अमिश्रणीय विलायकों में किसी विलेय के वितरण के लिए वितरण नियम लिखिए । 1
6. किसी प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $[A]_t$ और t के बीच ग्राफ आलेखित कीजिए । 1
7. कोनवालोफ नियम लिखिए । 1

भाग ख

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

5×2=10

8. हाइड्रोजन अणुओं के लिए 500 K पर वर्ग-माध्य-मूल चाल परिकलित कीजिए । हाइड्रोजन का मोलर द्रव्यमान = $0.002 \text{ kg mol}^{-1}$ और $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ है । 2
9. एथानॉल का क्वथनांक ब्यूटेन से अधिक होता है हालांकि ब्यूटेन का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान एथानॉल से अधिक होता है । व्याख्या कीजिए । 2
10. स्वर्ण सॉल में सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाने से उसका स्कंदन हो जाता है । किन्तु यदि इस अभिक्रिया को किसी विलेय स्टार्च की निश्चित मात्रा की उपस्थिति में किया जाए, तो स्वर्ण का अवक्षेपण नहीं होता है । व्याख्या कीजिए । 2
11. 400 K पर जल के वाष्पन की एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए, यदि जल के वाष्पन की मोलीय एन्थैल्पी 40.6 kJ mol^{-1} हो । 2
12. निम्नलिखित में से किसका परासरण दाब अधिक होगा और क्यों : 0.1 M सोडियम क्लोराइड या 0.1 M सुक्रोस ? 2

13. सम आयन प्रभाव क्या होता है ? एक उदाहरण की सहायता से व्याख्या कीजिए ।

2

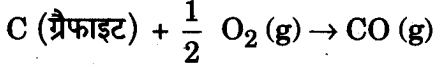
14. KCl, KNO₃ और AgNO₃ की सीमांत मोलर चालकताएँ क्रमशः $1.499 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.45 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ और $1.33 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ हैं । इस ताप पर AgCl की सीमांत मोलर चालकता क्या होगी ?

2

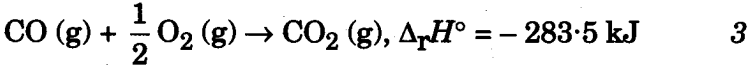
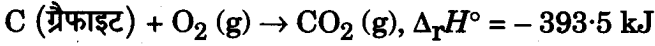
निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

5×3=15

15. हेस का नियम लिखिए । निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 298 K पर $\Delta_r H^\circ$ परिकलित कीजिए :



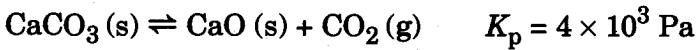
आप निम्नलिखित ऊष्मारासायनिक समीकरणों का उपयोग कर सकते हैं :



16. यह प्रदर्शित कीजिए कि एक सरल घनीय सेल में घिरे हुए आयतन तथा एकक सेल के आयतन का अनुपात 0.52 है । 3

17. समीकरण $H = U + pV$ से आरम्भ करके दर्शाइए कि $\bar{C}_p - \bar{C}_v = nR$ होता है । 3

18. ठोस C, CaO और CaCO₃ को मिलाकर 1000 K पर साम्य प्राप्त होने दिया । CO का दाब क्या होगा ? निम्नलिखित जानकारी दी गई है :



19. क्या स्थिरक्वाथी मिश्रणों को प्रभाजी आसवन द्वारा उनके शुद्ध घटकों में पृथक् किया जा सकता है ? उचित चित्र द्वारा व्याख्या कीजिए । 3

20. उचित उदाहरणों द्वारा उत्प्रेरकों के संदमन और विषाक्तन की चर्चा कीजिए ।

3

21. 250 nm वाले विकिरण को HI पर आपतित करने से एक निश्चित समय अंतराल में 1.85×10^{-2} मोल का अपघटन होता है । इस समय अंतराल में 4.18 kJ प्रकाश ऊर्जा का अवशोषण होता है । HI के अपघटन की क्वांटम दक्षता परिकलित कीजिए ।
(प्लांक नियतांक, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js)

3

भाग घ

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए : 5×4=20

22. यह देखा गया कि 0.5 kg KCl (मोलर द्रव्यमान = $7.45 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$) का 100 kg जल में विलयन 272.76 K पर जमता है। इस सांद्रता पर वान्ट हॉफ गुणांक और विलेय की वियोजन-मात्रा परिकलित कीजिए। 4

$$K_f (\text{H}_2\text{O}) = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1} \text{ और } I_f (\text{H}_2\text{O}) = 273 \text{ K है।}$$

23. जल के प्रावस्था आरेख को आरेखित कीजिए और उसकी चर्चा कीजिए। 4

24. निम्नलिखित में से किन्हीं दो पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए : 2×2=4

(क) द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ

(ख) द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाएँ

(ग) लन्दन परिक्षेपण बल

25. उचित चित्र बनाकर प्रतिदीप्ति परिघटना की चर्चा कीजिए। 4

26. सोडियम हाइड्रॉक्साइड के प्रयोग द्वारा मेथिल ऐसीटेट के साबुनीकरण का अध्ययन 298 K पर किया गया। दोनों एस्टर और क्षार की प्रारम्भिक सांद्रताएँ $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ थीं। अभिक्रिया दर को अभिक्रिया मिश्रण के निश्चित आयतन का अनुमापन मानक HCl द्वारा करके ज्ञात किया गया। अनभिकृत क्षार, $[A]_t$ की सांद्रताएँ इस प्रकार हैं :

समय/s	240	550	720
$10^3 [A]_t/\text{M}$	6.85	4.81	4.17

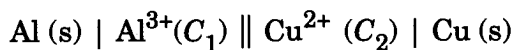
द्वितीय कोटि दर नियतांक परिकलित कीजिए। 4

27. निम्नलिखित मैक्सवेल संबंध व्युत्पन्न कीजिए :

4

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

28. 298 K पर निम्नलिखित सेल में हो रही अभिक्रिया के लिए (log K के रूप में) साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए :



$$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V} \quad 4$$