

BACHELOR OF SCIENCE (B.Sc.)**Term-End Examination****December, 2021****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, graph paper and non-programmable calculators is allowed.

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

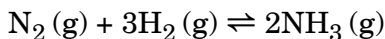
$$\log 2 = 0.3010$$

PART A

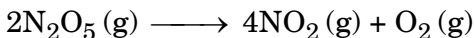
Answer any **five** of the following questions : 5×1=5

1. What is the SI unit of acceleration ? 1
2. What do you understand by an “extensive property” ? 1
3. How does an impurity like NaCl affect the CST of phenol-water system ? Briefly explain. 1
4. What is osmotic pressure ? 1

5. Write the expression for K_p of the following reaction : 1



6. Two half cells Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0.76 \text{ V}$) and Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0.34 \text{ V}$) are used to construct a galvanic cell. Which half-cell will act as the cathode and why ? 1
7. The gas phase decomposition of N_2O_5 occurs as follows :



The experimentally observed rate law is $\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. What is the order of reaction ? 1

PART B

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

8. State Graham's law of effusion. Give the relevant expressions. 2
9. Derive the equation of the total work done, W in case of a reversible, isothermal expansion of an ideal gas at a temperature, T from V_1 to V_2 . 2
10. The boiling point of chloroform was raised by 0.3 K when 5×10^{-4} kg of an organic compound was dissolved in 3×10^{-2} kg of chloroform. Calculate the molar mass of the organic compound. Molal elevation constant for chloroform is 3.9 K kg mol⁻¹. 2
11. Is the slope of vapourisation curve of water positive or negative? Explain. 2
12. Draw a labelled diagram for the conductometric titration of a strong acid with a strong base. 2
13. Calculate the degree of dissociation of acetic acid at 298 K if 0.04 M acetic acid solution has a molar conductance of 8.59×10^{-4} S m² mol⁻¹. The ionic conductance at infinite dilution of H⁺ and CH₃COO⁻ ions are 349.8×10^{-4} S m² mol⁻¹ and 40.9×10^{-4} S m² mol⁻¹, respectively. 2
14. State two differences between a chemical reaction and a photochemical reaction. 2

PART C

Answer any **five** of the following questions : 5×3=15

15. Ethanol has higher boiling point than butane although the latter has higher relative molecular mass. Explain. 3
16. Calculate the entropy of mixing of 2.0 moles of H₂ with 2.0 moles of O₂ assuming no chemical reaction occurs between them. 3
17. Draw and explain mutual solubility diagram of phenol-water system. 3
18. What are azeotropes ? Can azeotropes be separated completely by fractional distillation ? Explain using a suitable diagram for any one type of azeotrope. 3
19. Consider the reaction
- $$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$
- How would the equilibrium be affected by
- (a) Addition of more Cl₂,
 - (b) Addition of more PCl₅,
 - (c) Decrease in volume of the container ? 3
20. For 0.1 M solution of sodium acetate, calculate (a) K_h , (b) α_h , and (c) [OH⁻].
 K_a (acetic acid) = 1.8×10^{-5} . 3
21. Briefly explain the different kinds of Van der Waals forces. 3

PART D

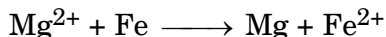
Answer any **five** of the following questions : 5×4=20

22. The density of potassium bromide is $2.826 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Its cell edge length is $6.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ and its molar mass is $0.119 \text{ kg mol}^{-1}$. It has a cubic structure. Find out whether it has CsCl or NaCl type of structure. 4

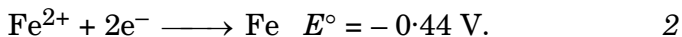
23. Derive the expression for Langmuir adsorption isotherm. 4

24. (a) Define a 'phase'. How many phases are present in a closed system containing water and chloroform ? 2

(b) At 298 K, calculate the cell potential for the reaction



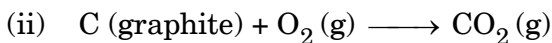
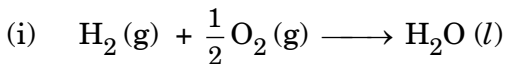
The concentrations of Fe^{2+} and Mg^{2+} ions are, respectively, 2.4 M and 1.2 M. Given that $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$ $E^\circ = -2.36 \text{ V}$,



25. The free energy change ΔG for a particular process is -120 kJ mol^{-1} at 300 K and -116 kJ mol^{-1} at 310 K. Calculate enthalpy change for the process at 305 K. 4

26. (a) Derive the relation between $\Delta_r H$ and $\Delta_r U$ for a reaction involving gaseous reactants and/or products. 2

(b) Calculate Δn_g for the following reactions : 2



27. What is Tyndall effect ? Give the application of this effect in ultramicroscope. 4

28. The saponification of methyl acetate using sodium hydroxide was studied at 298 K. The initial concentration of alkali and ester in the reaction mixture were both 1×10^{-2} M. The reaction rate was followed by titration of reaction mixture with standard HCl. The concentration of unreacted alkali is as follows :

Time/s	[A] _t / M
240	6.85×10^{-3}
550	4.81×10^{-3}
720	4.17×10^{-3}
1000	3.38×10^{-3}

Calculate second order rate constant graphically. 4

विज्ञान स्नातक (बी.एस सी.)

सत्रांत परीक्षा

दिसम्बर, 2021

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, ग्राफ पेपर और अप्रोग्रामीय कैल्कुलेटर्स के प्रयोग की अनुमति है।

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

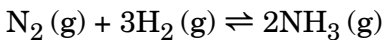
$$\log 2 = 0.3010$$

भाग क

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

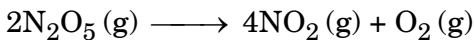
1. त्वरण का SI मात्रक क्या है ? 1
2. “मात्रा-स्वतंत्र गुणधर्म” से आप क्या समझते हैं ? 1
3. फ़ीनॉल-जल तंत्र में NaCl जैसी अशुद्धि का क्रांतिक विलयन ताप पर क्या प्रभाव होता है ? संक्षिप्त व्याख्या कीजिए। 1
4. परासरण दाब क्या होता है ? 1

5. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए K_p का व्यंजक लिखिए : 1



6. एक गैल्वैनी सेल को बनाने के लिए दो अर्ध-सेलों Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0.76 \text{ V}$) और Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0.34 \text{ V}$) का उपयोग किया गया। कौन-सा अर्ध-सेल कैथोड की भाँति कार्य करेगा और क्यों ? 1

7. N_2O_5 का गैस प्रावस्था में विघटन निम्नलिखित प्रकार होता है :



प्रायोगिक रूप से प्रेक्षित दर नियम इस प्रकार है :

$$\text{दर} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

- अभिक्रिया की कोटि क्या है ? 1

भाग ख

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए : $5 \times 2 = 10$

8. ग्रेहम का निःसरण नियम लिखिए । इसके संगत व्यंजक दीजिए । 2
9. किसी आदर्श गैस के लिए, ताप T पर V_1 से V_2 में समतापी उत्क्रमणीय प्रसार के लिए किए गए कुल कार्य, W के लिए समीकरण व्युत्पन्न कीजिए । 2
10. 3×10^{-2} kg क्लोरोफॉर्म में 5×10^{-4} kg कार्बनिक यौगिक घोलने पर क्लोरोफॉर्म का क्वथनांक 0.3 K बढ़ गया । कार्बनिक यौगिक का मोलर द्रव्यमान परिकलित कीजिए । क्लोरोफॉर्म का मोलल उन्नयन स्थिरांक 3.9 K kg mol $^{-1}$ है । 2
11. क्या जल के वाष्पन वक्र की ढाल धनात्मक है या ऋणात्मक ? व्याख्या कीजिए । 2
12. प्रबल अम्ल और प्रबल क्षारक के बीच चालकता-मूलक अनुमापन के लिए नामांकित आरेख बनाइए । 2
13. ऐसीटिक अम्ल की 298 K पर वियोजन मात्रा परिकलित कीजिए यदि 0.04 M ऐसीटिक अम्ल विलयन की मोलर चालकता 8.59×10^{-4} S m 2 mol $^{-1}$ हो । अनंत तनुता पर, H^+ और CH_3COO^- आयनों की आयनी चालकताएँ क्रमशः 349.8×10^{-4} S m 2 mol $^{-1}$ और 40.9×10^{-4} S m 2 mol $^{-1}$ हैं । 2
14. रासायनिक अभिक्रिया और प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया के बीच दो अंतर बताइए । 2

भाग ग

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए : $5 \times 3 = 15$

15. यद्यपि ब्यूटेन का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान अधिक है, फिर भी एथेनॉल का क्वथनांक ब्यूटेन की तुलना में अधिक होता है। व्याख्या कीजिए। 3
16. यह मानते हुए कि H_2 और O_2 के बीच कोई रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती है, 2.0 मोल H_2 और 2.0 मोल O_2 के लिए मिश्रण-एन्ट्रॉपी परिकलित कीजिए। 3
17. फ़ीनॉल-जल तंत्र का परस्पर विलेयता आरेख बनाइए और उसकी व्याख्या कीजिए। 3
18. स्थिरक्वाथी क्या होते हैं ? क्या स्थिरक्वाथियों को प्रभाजी आसवन द्वारा पूर्णतः पृथक् किया जा सकता है ? किसी एक प्रकार के स्थिरक्वाथी के लिए उचित चित्र के उपयोग द्वारा व्याख्या कीजिए। 3
19. निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :
- $$PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g)$$
- साम्य किस प्रकार प्रभावित होगा, यदि
- (क) Cl_2 की और मात्रा मिलाई जाए,
(ख) PCl_5 की और मात्रा मिलाई जाए,
(ग) पात्र का आयतन कम कर दिया जाए ? 3
20. सोडियम ऐसीटेट के 0.1 M विलयन के लिए (क) K_h ,
(ख) α_h , और (ग) $[OH^-]$ परिकलित कीजिए।
ऐसीटिक अम्ल के लिए $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ है। 3
21. विभिन्न प्रकार के वान्डर वाल्स बलों की संक्षिप्त व्याख्या कीजिए। 3

भाग घ

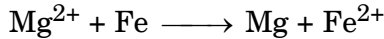
निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए : 5×4=20

22. पोटैशियम ब्रोमाइड का घनत्व $2.826 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है । इसके सेल कोर की लंबाई $6.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ है और इसका मोलर द्रव्यमान $0.119 \text{ kg mol}^{-1}$ है । इसकी घनीय संरचना है । ज्ञात कीजिए कि इसकी संरचना CsCl प्रकार की है अथवा NaCl प्रकार की । 4

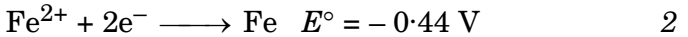
23. लैंगम्यूर अधिशोषण समताप के लिए व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए । 4

24. (क) 'प्रावस्था' की परिभाषा दीजिए । एक बंद तंत्र, जिसमें जल और क्लोरोफॉर्म हैं, में कितनी प्रावस्थाएँ उपस्थित हैं ? 2

(ख) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 298 K पर सेल विभव का परिकलन कीजिए :



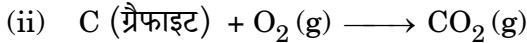
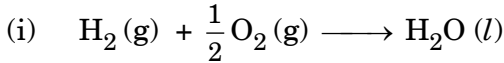
Fe^{2+} और Mg^{2+} आयनों की सांद्रताएँ क्रमशः 2.4 M और 1.2 M हैं । दिया गया है :



25. किसी प्रक्रम के लिए 300 K पर मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $\Delta G = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$ है और 310 K पर यह -116 kJ mol^{-1} है । 305 K पर प्रक्रम का एन्थैल्पी परिवर्तन परिकलित कीजिए । 4

26. (क) गैसीय अवस्था में अभिकारकों या/और उत्पादों वाली किसी अभिक्रिया के लिए $\Delta_r H$ और $\Delta_r U$ के बीच संबंध व्युत्पन्न कीजिए । 2

(ख) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए Δn_g परिकलित कीजिए : 2



27. टिन्डल प्रभाव क्या होता है ? इस प्रभाव के एक अति सूक्ष्मदर्शी में अनुप्रयोग के बारे में बताइए । 4

28. सोडियम हाइड्रॉक्साइड के उपयोग द्वारा मेथिल ऐसीटेट के साबुनीकरण का अध्ययन 298 K पर किया गया । अभिक्रिया मिश्रण में क्षार और एस्टर की प्रारंभिक सांद्रताएँ 1×10^{-2} M थीं । अभिक्रिया की दर को अभिक्रिया मिश्रण के मानक HCl के साथ अनुमापन द्वारा ज्ञात किया गया । अनभिकृत क्षार की सांद्रताएँ इस प्रकार हैं :

समय/s	[A]/ M
240	6.85×10^{-3}
550	4.81×10^{-3}
720	4.17×10^{-3}
1000	3.38×10^{-3}

अलेख द्वारा द्वितीय-कोटि दर नियतांक परिकलित कीजिए । 4