No. of Printed Pages : 12

**CHE-04** 

## BACHELOR OF SCIENCE (B. SC.) Term-End Examination June, 2022 CHEMISTRY CHE-04 : PHYSICAL CHEMISTRY

*Time : 2 Hours* 

Maximum Marks : 50

Note : Attempt all Parts. Answer five questions from each of the Parts A, B, C and D. Use of Log tables and Non-programmable calculators is allowed.

 $R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}$ .

### Part-A

Attempt any *five* of the following questions :

1.	Write the S. I.	units of acceleration.	1

- 2. Define differential enthalpy of solution. 1
- 3. What is the total entropy change for a reversible cyclic process ? 1

P. T. O.

- 4. Define degrees of freedom.
- 5. 'The pH of an aqueous solution of sodium acetate is greater than 7.' Comment. 1
- How is molar conductivity of a solution related to its concentration ? Write the expression for it.
- 7. What are pseudo-first order reactions ? 1

### Part-B

Attempt any *five* of the following questions :

- Calculate the ratio of effusion rates of hydrogen gas to oxygen gas. Molar masses of oxygen and hydrogen gases are 16 g mol<sup>-1</sup> and 2 g mol<sup>-1</sup>, respectively.
- 9. Arrange the following in the increasing order of their surface tensions : 2
  Water, carbon tetrachloride, mercury.
  Also give reason for your answer.
- 10. Derive the following Maxwell relation : 2

$$\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathbf{T}} = \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{V}}$$

starting from the relation dA = -SdT - PdV.

11. Calculate  $\Delta_r H^\circ$  for the reaction :

C (graphite) + 
$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub>(g)  $\rightarrow$  CO(g)

using the following thermochemical equations :

C (graphite) + 
$$O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \Delta_r H^\circ = -393.5 \text{ kJ}$$

$$\operatorname{CO}(\mathbf{g}) + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2(\mathbf{g}) \to \operatorname{CO}_2(\mathbf{g}) \quad \Delta_r \mathrm{H}^\circ = -283.5 \mathrm{~kJ}$$

- 12. For the following reactions, write the rate laws: 2
  - (i)  $O_3(g) + NO(g) \rightarrow O_2(g) + NO_2(g)$

(ii) 
$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$$

- 13. Why does the fusion curve of water have a negative slope ? Explain. 2
- 14. State any *two* differences between fluorescence and phosphorescence. 2

### Part-C

Attempt any *five* of the following questions :

15. Consider the following reaction :

 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 

How would the equilibrium be affected by :

- (i) the addition of  $Cl_2(g)$  ?
- (ii) decrease in volume of the container ?
- (iii) removal of  $PCl_3(g)$  from the container ?

- Derive Henderson's equation for a buffer solution containing a weak acid HA and its salt NaA.
- 17. Explain dialysis and electrodialysis of colloids using suitable diagrams.3
- 18. Calculate the density of oxygen gas at 273.2 K and  $1.013 \times 10^5$  Pa, assuming ideal gas behaviour. 3
- 19. Explain "dipole-induced dipole interaction." 3
- 20. Write the statements of second law of thermodynamics. 3
- 21. The boiling point of chloroform was raised by 0.32 K when  $5.15 \times 10^{-4}$  kg of an organic compound was dissolved in  $3.5 \times 10^{-2}$  kg of chloroform. Calculate the molar mass of the organic compound. Molal elevation constant for chloroform is 3.9 K kg mol<sup>-1</sup>.

### Part-D

Attempt any *five* of the following questions :

22. A conductance cell filled with 0.02 M KCl has a resistance of 195.96  $\Omega$  at 298 K. When filled with a 0.05 M AgNO<sub>3</sub> solution, it has a resistance of 94.2  $\Omega$ . The specific conductance of

0.02 M KCl is 0.2768 Sm<sup>-1</sup>. What is the specific conductance of 0.05 M AgNO<sub>3</sub>? 4

23. Draw a labelled diagram of a Galvanic cell where the following reaction takes place : 4  $2 \operatorname{Al}(s) + 3 \operatorname{ZnSO}_4(aq) \rightarrow \operatorname{Al}_2(\operatorname{SO}_4)_3(aq)$  $+ 3 \operatorname{Zn}(s)$ 

Assume that the concentrations of  $Al_2(SO_4)_3$ and  $ZnSO_4$  solution are  $C_1$  and  $C_2$ respectively. How is this cell represented? 4

- 24. Draw and explain the vapour pressure curves for the solutions exhibiting (i) positive deviation from Raoult's law and (ii) negative deviation from Raoult's law.
- 25. A mixture of water and an organic liquid A, which is immiscible with water, distils at 368 K when the external pressure is  $1.00 \times 10^5$  Pa. The vapour pressure of water at 368 K is  $8.35 \times 10^4$  Pa. Calculate the relative molar mass of A if the distillate contains 40% water by weight.

- 26. Calculate net atoms in a fcc and bcc unit cell.Explain using geometric arguments.4
- 27. The adsorption of a gas follows Langmuir isotherm with  $K = 8.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$  at 298 K. Find the pressures at which surface coverages are (i) 15% and (ii) 95%.
- 28. Derive the relation  $PV^{\gamma}$  = constant. 4

### **CHE-04**

# विज्ञान स्नातक ( बी. एस-सी. ) सत्रांत परीक्षा जून, 2022 रसायन विज्ञान सी.एच.ई.-04 : भौतिक रसायन समय : 2 घण्टे अधिकतम अंक : 50

**नोट** : सभी भागों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक भाग 'क', 'ख', 'ग' और 'घ' में से **पाँच-पाँच** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। लॉग सारणियों और नॉन-प्रोग्रामीय कैल्कुलेटरों के प्रयोग की अनुमति है।

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

### भाग–क

निम्नलिखित में से किन्हीं **पाँच** प्रश्नों के उत्तर दीजिए : 1. त्वरण के S. I. मात्रक लिखिए।

P. T. O.

1

- 2. अवकल विलयन एन्थैल्पी की परिभाषा दीजिए। 1
- उत्क्रमणीय चक्रीय प्रक्रम में कुल एन्ट्रॉपी परिवर्तन क्या होता है ?
- स्वतंत्रता की कोटियों की परिभाषा दीजिए।
   1
- 'सोडियम ऐसीटेट के जलीय विलयन का pH 7 से अधिक होता है।' टिप्पणी कीजिए।
   1
- किसी विलयन की मोलर चालकता उसकी सांद्रता से किस प्रकार संबंधित होती है ? इसके लिए व्यंजक लिखिए।
- 7. छद्म प्रथम कोटि अभिक्रियाएँ क्या होती हैं ? 1

#### भाग—ख

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

- हाइड्रोजन गैस और ऑक्सीजन गैस की नि:सरण दरों का अनुपात परिकलित कीजिए। ऑक्सीजन और हाइड्रोजन गैसों के मोलर द्रव्यमान क्रमश: 16 g mol<sup>-1</sup> और 2 g mol<sup>-1</sup> हैं।
- 9. निम्नलिखित को उनके पृष्ठ-तनाव के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए : 2 जल, कार्बन टेट्राक्लोराइड, मरकरी अपने उत्तर के लिए कारण भी बताइए।

$$\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathbf{T}} = \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{V}}$$

11. ऊष्मरासायनिक समीकरणों : 
$$2$$
  
C (ग्रैफाइट) + O<sub>2</sub>(g)  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub>(g)  $\Delta_r$ H° = - 393.5 kJ

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \Delta_r H^\circ = -283.5 \text{ kJ}$$
द्वारा अभिक्रिया :

C (ग्रैफाइट) + 
$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub>(g) → CO(g)

के लिए  $\Delta_r \mathrm{H}^\circ$  परिकलित कीजिए।

12. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए दर नियम लिखिए :

(i) 
$$O_3(g) + NO(g) \rightarrow O_2(g) + NO_2(g)$$

(ii) 
$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$$

- जल के गलन वक्र का ऋणात्मक ढाल क्यों होता है ?
   व्याख्या कीजिए।
- 14. प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति में वो अन्तर बताइए। 2

P. T. O.

 $\mathbf{2}$ 

### भाग—ग

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

15. निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कोजिए : 3

 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 

बताइए कि निम्नलिखित के द्वारा साम्य किस प्रकार प्रभावित होगा ?

- (i)  $Cl_2(g)$  को मिलाने पर
- (ii) पात्र के आयतन को कम करने पर

(iii) पात्र से PCl3(g) को निकाल लेने पर

- 16. किसी दुर्बल अम्ल HA और उसके लवण NaH वाले बफर विलयन के लिए हैण्डरसन समीकरण व्युत्पन्न कीजिए।
- 17. कोलांइडों के लिए अपोहन और विद्युत्-अपोहन की उचित चित्रों के उपयोग द्वारा व्याख्या कीजिए।
   3
- ऑक्सीजन गैस को आदर्श गैस व्यवहार वाली मानते हुए
   273.2 K और 1.013×10<sup>5</sup> Pa पर, इसके घनत्व को परिकलित कीजिए।

19. 'द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया' की व्याख्या कीजिए। 3

20. ऊष्मागतिको के द्वितीय नियम के प्रकथनों को लिखिए। 3

21.  $3.5 \times 10^{-2} \, \mathrm{kg}$ क्लोरोफॉर्म में  $5.15 \times 10^{-4} \, \mathrm{kg}$ कार्बनिक यौगिक घोलने से क्लोरोफॉर्म का क्वथनांक $0.32 \, \mathrm{K}$  बढ़ गया। कार्बनिक यौगिक का मोलर द्रव्यमानपरिकलित कीजिए। क्लोरोफॉर्म का मोलल उन्नयनस्थिरांक 3.9 K kg mol<sup>-1</sup> है।3

### भाग–घ

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

- 22. 0.02 M KCl से भरे एक चालकत्व सेल का प्रतिरोधक 298 K पर 195.96 Ω है। 0.05 M AgNO<sub>3</sub> के विलयन से भरने पर इसका प्रतिरोधक 94.2 Ω होता है। 0.02 M KCl की चालकता 0.2768 Sm<sup>-1</sup> है। 0.05 M AgNO<sub>3</sub> विलयन का विशिष्ट चालकत्व क्या होगा ?
- 23. एक गैल्वैनी सेल का नामांकित चित्र बनाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है: 4

 $2\operatorname{Al}(s) + 3\operatorname{ZnSO}_4(aq) \to \operatorname{Al}_2(\operatorname{SO}_4)_3(aq)$ 

+3Zn(s)

मान लीजिए कि  $\operatorname{Al}_2(\operatorname{SO}_4)_3$  और  $\operatorname{ZnSO}_4$  की सांद्रताएँ क्रमश:  $\operatorname{C}_1$  और  $\operatorname{C}_2$  है। इस सेल को किस प्रकार निरूपित किया जाता है ?

P. T. O.

24. (i) राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन और (ii) राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले विलयनों के वाष्प-दाब वक्र आरेखित कीजिए और उनकी व्याख्या कीजिए।

- 25. जल और एक कार्बनिक यौगिक A जो जल में अमिश्रणीय है, का मिश्रण 368 K पर आसवित होता है जबकि बाहरी दाब 1.00 × 10<sup>5</sup> Pa है। 368 K पर जल का वाष्प दाब 8.35 × 10<sup>4</sup> Pa है। यदि आसुत में भार द्वारा 40% जल हो, तो A का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान परिकलित कीजिए। 4
- 26. फलक केंद्रित घनीय और काय केंद्रित घनीय एकक सेलों में कुल परमाणुओं की संख्या परिकलित कीजिए। ज्यामितीय तर्कों के आधार पर व्याख्या कीजिए।
- 27. किसी गैस का अधिशोषण लैंगम्यूर समताप का पालन करता है जिसके लिए 298 K पर  $K = 8.5 \times 10^{-4} Pa^{-1}$  है। उन दाबों को ज्ञात कीजिए जिन पर पृष्ठ आच्छादनीयताएँ (i) 15% और (ii) 95% होती हैं। 4

28. 
$$\mathbf{PV}^{\gamma} =$$
 नियतांक संबंध को व्युत्पन्न कीजिए। 4  
CHE-04