N–5000 Seat No.________

M. Sc. (Part - I) Examination

April / May – 2003

Chemsitry : Paper - III

(Physical Chemistry)

Time : **3** Hours] [Total Marks : **100**

સૂચના : બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

જરૂરી અચળાંકો :

$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}

$k = 1.38 \times 10^{-16}$ erg k^{-1} molecule $= 1.38 \times 10^{-23}$ j k^{-1} molecule

$h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg. s. $= 6.626 \times 10^{-34}$ js.

$e = 4.8 \times 10^{-10}$ e.s.u.

$C = 2.998 \times 10^{10}$ $cms^{-1} = 2.998 \times 10^{8}$ ms^{-1}

F = 96500 C

$R = 1.987$ cal k^{-1} $mole^{-1}$ $= 8.314$ jk^{-1} $mole^{-1}$

૧ (અ) આદર્શ દ્રાવણો માટે ઉષ્માગતિજ રાશિઓ ΔV_{mix}, ΔH_{mix}, ΔG_{mix} અને ΔS_{mix} માટેનાં સમીકરણો ઉપજાવો. તાપમાનના ફ્લન તરીકે ΔG અને $T \Delta S$ના આલેખોના ઢોળાવો પરથી શું તારણો કાઢી શકાય ?

(બ) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રનો ત્રીજો નિયમ લખો. આ નિયમની પ્રાયોગિક ચકાસણી કેવી રીતે થઈ શકે તે જણાવો.

(ક) $MgSO_4$ અને 1 કિગ્રા. પાણીમાંથી બનતા દ્રાવણનું કુલ કદ 18° C તાપમાને નીચેના સમીકરણ વડે લગભગ રજૂ કરી શકાય છે :

$$V(\text{ઘસેમી}) = 1001.21 + 34.69 \ (m-0.07)^2$$

જ્યાં m એ દ્રાવણની મોલાલિટી છે. સમીકરણ 0.1 mol kg^{-1} સુધી વાપરી શકાય છે. (૧) ક્ષાર, અને (૨) દ્રાવકના આંશિક અણુકદ m = 0.05 હોય ત્યારે શું હશે ? (H_2O = 18.016).

અથવા

૧ (અ) ગીબ્સ–ડ્યુહેમ સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને ડ્યુહેમ–માર્ગ્યુલસ સમીકરણ ઉપજાવો. દર્શાવો કે જો પ્રવાહી મિશ્રણના એક ઘટકને રાઉલ્ટનો નિયમ લાગુ પડતો હોય તો તે બીજા ઘટકને પણ લાગુ પડવો જોઈએ.

(બ) વાયુની નિઃસૃતિ (fugacity) અંદાજે ગણવા માટેનું સમીકરણ મેળવો.

(ક) 1 વાતા. દબાણે અને 20.4 K તાપમાને 1 મોલ હાઈડ્રોજનની અવલોકિત એન્ટ્રોપી 12.88 e.u. હોય તો તે જ સંજોગોમાં સાચી એન્ટ્રોપી શું હશે ? વાયુ માટે T_C અને P_Cની કિંમતો અનુક્રમે 33.2 K અને 12.8 વાતા. છે.

૨ (અ) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની રીતે ગીબ્સ અધિશોષણ સમતાપી ઉપજાવો. જ્યારે (૧) γ સાંદ્રતા C સાથે વધે ત્યારે અને (૨) γ સાંદ્રતા C સાથે ઘટે ત્યારે શું થાય છે તે સમજાવો.

(બ) ઉત્સેચક–ઉદ્દીપનની માઈકેઈલિસ–મેન્ટિન ગતિકતા (kinetics) ઉપર નોંધ લખો. આ ગતિકતાને અનુસરતા એન્ઝાઈમોલિસિસનો પ્રક્રિયાદર કયા સંજોગોમાં મહત્તમ દર કરતાં અર્ધો હોય છે ?

(ક) 1 ગ્રામ $Fe–Al_2O_3$ ઉદ્દીપક ઉપર -196° C તાપમાને અધિશોષિત નાઈટ્રોજનનું એકસ્તર (monolayer) બનાવવા માટે જોઈતો નાઈટ્રોજન 0° C અને 1 વાતા. દબાણે 2.86 સેમી^{3} કદ રોકે છે. ઉદ્દીપકનું પૃષ્ઠ–ક્ષેત્રફળ શું હશે ? -196° C એ નાઈટ્રોજનનો એક અણુ 16.2 $\mathring{A}^2$ ને ઢાંકે છે.

અથવા

૨ (અ) હાઈડ્રોજન અને બ્રોમિન વચ્ચેની ઉષ્મીય (therma) પ્રક્રિયાની ગતિકતા (kinetics)નો અહેવાલ આપો.

(બ) 'પૃષ્ઠતાણ અને ડિટર્જન્ટસ્' ઉપર નોંધ લખો.

(ક) નીચેની પ્રક્રિયા માટે અર્હેનિયસ સક્રિયન ઊર્જા (E_a) અને પૂર્વઘાતાંકીય અવયવ (A) અનુક્રમે 15.5 kJ mol^{-1} અને 1.09×10^{11} dm^3 mol^{-1} s^{-1} છે :

$$H_{(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow HBr_{(g)} + Br_{(g)}$$

માનક દબાણ 1.00 મોલ ડેમી$^{-3}$ ને આધાર ગણીને 1000 K તાપમાને $\Delta H^{\circ\neq}$ અને $\Delta S^{\circ\neq}$ ગણો. આદર્શ વર્તણૂક ધારવી.

૩ (અ) વિતરણ ફલન પદ સમજાવો અને એક અરૈખિક (nonlenear) અણુના પરિભ્રમણીય વિતરણ ફ્લન માટેનું સમીકરણ ઉપજાવો.

(બ) ઘન વિદ્યુત વિભાજયો પર નોંધ લખો.

(ક) બે વાયુઓ A અને B એક સમાન સંજોગોમાં સમાન દરે પ્રસરણ પામે છે. એકની બાષ્પ ઘનતા 14 છે. બીજાનો અણુભાર અને 400^0 સે. અને 1 વાતા. દબાણે તેનો સ્થાનાંતરણીય વિતરણ ફલન ગણો.

અથવા

૩ (અ) અંતર્નિહિત (intrinsic) અને બહિર્નિહિત (extrnsic) અર્ધવાહકો વચ્ચેનો તફાવત દર્શાવો. દેરકનાં ઉદાહરણો આપો.

(બ) iની સપાટીમાં રહેલાં કણોની સંખ્યા પર નોંધ લખો.

(ક) 20 એકસરખી વસ્તુઓને 1, 0, 3, 5, 10, 1 રીતે વિતરિત કરવાની ગોઠવણીની સંખ્યાની ગણતરી કરો.

૪ (અ) $E_{1/2}$ પર સંકીર્ણકર્તા સંલગ્નિ (ligand)ની અસર અને આ ઘટનાની ઉપયોગિતા ચર્ચો.

(બ) વીજરાસાયણિક પ્રક્રિયાની પ્રતિવર્તિતા અને તેમાં સંકળાયેલ ઇલેક્ટ્રોનની માહિતી પોલેરોગ્રાફિય પદ્ધતિથી કેવી રીતે મેળવાય તે જણાવો.

(બ) એનાયન X^{--}ની સાંદ્રતા સાથે Eu^{+++}નાં અર્ધતરંગ પોટેન્શિયલ મૂલ્યો નીચે પ્રમાણે મળે છે. ઉદ્ભવતા સંકીર્ણનું બંધારણ તેમજ ઉત્પત્તિ અચળાંકની ગણતરી કરો :

X^{--}ની મોલર સાંદ્રતા	$E_{1/2}$ (SCE) વૉલ્ટ
0.0	–0.692
0.02	–1.083
0.06	–1.113
0.1	–1.128
0.3	–1.152
0.5	–1.170

અથવા

૪ (અ) એક દ્વિબેઝિક ઍસિડનો વિયોજન અચળાંક નક્કી કરવાની ચોક્કસ (accurate) પદ્ધતિ વર્ણવો. પાણીના આયનીકરણ અચળાંક અને પાણીના આયનિક ગુણાકાર વચ્ચે શો તફાવત છે ?

(બ) અજલીય (nonaqueous) અનુમાપનોમાં પરાવૈદ્યુતિક (dielectric) અચળાંકની અગત્ય ચર્ચો. ઍસિડ–બેઝ અનુમાપનોમાં જોવા મળતી સમતલક (levelling) ઘટના રેડોક્સ પ્રક્રિયાઓમાં કેમ જોવા મળતી નથી ?

નીચેનાં દ્રાવકો માટે સ્વયંપ્રોટલિસિસ સમીકરણો લખો અને તે પરથી શુદ્ધ દ્રાવક માટે pH વિસ્તાર (range) અને pH એટલે કે, –log (લાયોનિયમ આયન) શોધો :

ઈથેનોલ $\left(K_{auto} = 8.0 \times 10^{-20}\right)$

ઍસેટિક ઍસિડ $\left(K_{auto} = 3.5 \times 10^{-15}\right)$

(ક) હાઈડ્રોજન ઑવરવૉલ્ટેજની ઘટનામાં પ્રક્રિયા કરતાં સ્પિસિઝની પ્રકૃતિની ચર્ચા કરો. વિનિમય પ્રવાહ ઘનતા અને ઊર્જા સ્થાનાંતર ગુણાંક સમજાવો. ઑવરવૉલ્ટેજ અને પ્રવાહ ઘનતા વચ્ચેનો રૈખિક સંબંધ 50 mV સુધી શા માટે યથાર્થ (Valid) હોય છે તે સમજાવો.

૫ (અ) પારમાણ્વિક નાભિકના પ્રવાહીબિંદુ પ્રતિરૂપ (model)ની ચર્ચા કરો. આ પ્રતિરૂપ દ્વારા નાભિકીય બંધક ઊર્જામાંના અસાતત્ય (discontinuities)ને કવી રીતે સમજાવી શકાય છે તે દર્શાવો.

(બ) મુક્ત મૂલક શૃંખલા બહુલકીકરણ (chain polymerisation)માં સીમાંતક સોપાન (limiting step) શું છે તે જણાવો.

(ક) ^{235}U અને ^{238}Uના વિખંડન (fission) માટેની સક્રિયન ઊર્જા અનુક્રમે 5.3 MeV અને 5.5 MeV છે. રૂપાંતરણમાં સમાયેલા દળના ફેરફારોને લક્ષમાં લઈ દર્શાવો કે ^{235}U વિખંડ્ય (fissile) છે જ્યારે ^{238}U વિખંડ્ય નથી. સંયુક્ત નાભિક માટેની પ્રક્રિયાઓ નીચે પ્રમાણે છે :

$$^{235}U + {}^1_0n = {}^{236}U; \quad {}^{238}U + {}^1_0n = {}^{239}U$$

$$\left({}^{235}U = 235 \cdot 1170; \quad {}^{236}U = 236 \cdot 1191; \quad {}^{238}U = 238 \cdot 1249; \quad {}^{239}U = 239 \cdot 1287; \quad n = 1.00898; \quad 1 \text{ a.m.u.} = 931 \text{ MeV} \right)$$

અથવા

૫ (અ) સંખ્યા–સરેરાશ, વજન–સરેરાશ, અને z–સરેરાશ અણુભારની સમજૂતી આપો. વિષમાંગતા (heterogenity) અથવા બહુપરિક્ષેપનતા (polydispersity) સૂચકાંક શું છે ?

(બ) સમસ્થાનિક મંદન વિશ્લેષણ પર નોંધ લખો.

(ક) એક પદાર્થમાં અણુભાર 10^2 ધરાવતા 50 અણુઓ, અણુભાર 10^3 ધરાવતા 200 અણુઓ અને 10^4 અણુભાર ધરાવતાં 100 અણુઓ છે. સંખ્યા–સરેરાશ અને વજન–સરેરાશ અણુભાર ગણો.

ENGLISH VERSION

Instruction : **All** questions carry **equal** marks.

Necessary contents :

$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}

k = 1.38×10^{-16} erg k^{-1} molecule = 1.38×10^{-23} J k^{-1} molecule

h = 6.626×10^{-27} erg. s. = 6.626×10^{-34} Js.

e = 4.8×10^{-10} e.s.u.

C = 2.998×10^{10} cms^{-1} = 2.998×10^{8} ms^{-1}

F = 96500 C

R = 1.987 cal k^{-1} mole^{-1} = 8.314 Jk^{-1} mole^{-1}

1 (a) Derive equations for the thermodynamic quantities, ΔV_{mix}, ΔH_{mix}, ΔG_{mix} and ΔS_{mix} for ideal solutions. What conclusions can be drawn from the slopes of plots of ΔG and $T \Delta S$ as a function of temperature.

(b) State the third law of thermodynamics and show how will you verify it experimentally.

(c) At 18° C the total volume of a solution formed from $MgSO_4$ and 1 kg of water is given approximately by the equation :

$$V(\text{cm}^3) = 1001.21 + 34.69 \ (m - 0.07)^2$$

where m is the molality of the solution. The expression is applicable to about 0.1 mol kg^{-1}. What is the partial molar volume of (i) salt, (ii) solvent at $m = 0.05$ mol kg^{-1} ? (H_2O = 18.016).

OR

1 (a) Use the Gibbs–Duhem equation to derive the Duhem–Margules equation. Show that if Raoult's law applies to one component in a liquid mixture, it must also apply to the other.

(b) Derive an equation for approximate calculation of the fugacity of a gas.

(c) Calculate the entropy at 20.4 K for 1 mole of hydrogen at 1 atm pressure, if the observed entropy under the same conditions is 12.88 e.u. T_C and P_c for the gas are 33.2 K and 12.8 atm respectively.

2 (a) Derive the Gibbs adsorption isotherm thermodynamically. Explain what happens when : (1) γ increases with C, and (2) γ decreases with C.

(b) Write a note on the Michaelis–Menter mechanism of enzyme catalysis. Find the condition for which the reaction rate of an enzymolysis that follows this kinetics is half its maximum value.

(c) If the adsorbed nitrogen needed to form a monolayer on 1g of Fe–Al_2O_3 catalyst at –196° C occupies 2.86 cm^3 at 0° C and 1 atm. What is the surface area of the catalyst ? One molecule of nitrogen covers 16.2 $\mathring{A}^2$ at –196° C.

OR

2 (a) Give an account of the kinetics of the thermal reaction between hydrogen and bromine.

(b) Write a note on 'surface tension and detergents'.

(c) The Arrhenius activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) for the reaction :

$$H_{(g)} + Br_{2\,(g)} \rightarrow HBr_{(g)} + Br_{(g)}$$

are 15.5 kJ mol^{-1} and 1.09×10^{11} dm^3 mol^{-1} s^{-1} respectively. Calculate $\Delta H^{\circ \neq}$ and $\Delta S^{\circ \neq}$ at 1000 K based on a standard pressure of 1.00 mol dm^{-3}. Assume ideal behaviour.

3 (a) Explain the term partition function and derive an expression for the rotational partition function of a nonlinear molecule.

(b) Write a note on solid electrolytes.

(c) Two gases A and B diffuse with equal rates under identical conditions. The vapour density of one gas is 14. Calculate the molecular weight and the translational partition function of the other gas of 400° C and 1 atm pressure.

OR

3 (a) What is the difference between an intrinsic and extrinsic semiconductors ? Give examples of each.

(b) Write a note on the number of particles in the ith level.

(c) Calculate the number of ways of distributing 20 identical objects with arrangement 1, 0, 3, 5, 10, 1.

4 (a) Discuss the effect of a complexing ligand on $E_{1/2}$ and the usefulness of this phenomenon.

(b) Show how the reversibility of an electrochemical reaction and the number of electrons involved in it can be obtained polarographically.

(c) The half wave potentials of Eu^{+++} with the concentrations of anion X^{--} are given hereunder. Find the structure of the complex formed and calculate the formation constant.

Molar concentration of X^{--}	$E_{1/2}$ (SCE), Volt
0.0	–0.692
0.02	–1.083
0.06	–1.113
0.1	–1.128
0.3	–1.152
0.5	–1.170

OR

4 (a) Give an accurate method of determining the dissociation constant of a dibasic acid. What is the difference between the ionization constant of water and ionic product of water ?

(b) Discuss the importance of dielectric constant of a solvent in nonaqueous titrations. Why the levelling phenomenon as observed with acid–base titrations is not observed in redox titrations.

Write the autoprotolysis expressions for the following solvents and hence find the pH range and the pH, that is, –log (lyonium ion) for the pure solvent :

Ethanol $\left(K_{auto} = 8.0 \times 10^{-20}\right)$

Acetic acid $\left(K_{auto} = 3.5 \times 10^{-15}\right)$

(c) Discuss the nature of reacting species in the phenomenon of hydrogen overvoltage. Explain exchange current density and energy transfer coefficient. Explain why upto 50 mV over-voltage, the linear relation between overvoltage and current density is valid.

5 (a) Discuss the liquid drop model of the atomic nucleus. Show how discontinuities in nuclear binding energy are explained by the model.

(b) What is the limiting step in free radical chain polymerisation.

(c) The activation energies for the fission of ^{235}U and ^{238}U with thermal neutrons are 5.3 MeV and 5.5 MeV respectively. Show from considerations of mass changes involved that ^{235}U is fissile where as ^{238}U is not fissile. The reactions for the compound nucleus are :

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n = {}^{236}U; \quad {}^{238}U + {}^{1}_{0}n = {}^{239}U$$

$$\left({}^{235}U = 235 \cdot 1170; \quad {}^{236}U = 236 \cdot 1191; \quad {}^{238}U = 238 \cdot 1249; \right.$$

$$\left. {}^{239}U = 239 \cdot 1287; \quad n = 1.00898; \quad 1 \text{ a.m.u.} = 931 \text{ MeV} \right)$$

OR

5 (a) Explain the number average, the weight average and z average molecular weight. What is the heterogeneity or polydispersity index ?

(b) Write a note on isotope dilution analysis.

(c) There are 50 polymer molecules of molecular weight (MW) 10^2, 2000 molecules of MW 10^3 and 100 of MW 10^4. Calculate the number average and weight average molecular weight.