

N-4000

Seat No. _____

M. Sc. (Part-II) Examination

April / May – 2003

Physical Chemistry : Paper – III

(A) Electrochemistry

(B) Polymers (Elective)

Time : 3 Hours]

[Total Marks : 100

(A) Electrochemistry

સૂચના : બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

૧ જીવાશ્મી બળતણોના વપરાશ સાથે સંકળાયેલા પ્રશ્નોની ચર્ચા કરો. વીજરાસાયણ વિજ્ઞાનનો નીચેનામાં વિનિયોગ સમજાવો :

- (અ) ધાતુઓનું પુનઃચક્રણ
- (બ) કારખાનાઓનાં અપશિષ્ટ પ્રવાહીનું શુદ્ધિકરણ
- (ક) સ્વચ્છ ધાતુકર્મીય પ્રવિધિઓ
- (ડ) વૈદ્યુત શક્તિનો વિપુલ પુરવઠો.

અથવા

- ૧ (અ) યોગ્ય દૃષ્ટાંતો આપી વૈદ્યુત સંશ્લેષણની ચર્ચા કરો.
(બ) ગુજરાતમાં વીજરાસાયણિક ઉદ્યોગોનો અહેવાલ આપો.

૨ નીચેનાની સમજૂતી આપો : (કોઈ પણ ચાર)

- (૧) વીજધારિતા
- (૨) લગિનકેશિકા
- (૩) હાઈડ્રોજન શક્તિ

- (૪) આલ્કોહોલ મીટર
- (૫) ક્ષાર સેતુ
- (૬) પોટેન્શિયોસ્ટેટ
- (૭) pH મીટરનું અંકશોધન
- (૮) નર્નસ્ટ સમીકરણ
- (૯) લેડ એસિડ બેટરી.

૩ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ લખો :

- (૧) pHની આધુનિક વ્યાખ્યા સમજાવો. ક્વિનહાઈડ્રોન ઇલેક્ટ્રોડનું કાર્યરહસ્ય સમજાવો. તેની સીમિતતા જણાવો.
- (૨) ફ્લોરાઈડ આયન-વૃત્તિક ઇલેક્ટ્રોડનું કાર્યરહસ્ય સમજાવો. આયન-વૃત્તિક ઇલેક્ટ્રોડના વૃત્તિક ગુણાંક મેળવવાની એક પદ્ધતિ જણાવો.
- (૩) એમ્ફોલાઈટના વિયોજન અચળાંકો ચોકસાઈપૂર્વક પ્રાપ્ત કરવાની પદ્ધતિ જણાવો.
- (૪) વૈદ્યુતઊર્જાપનનાં વિશિષ્ટ પાસાંઓ ટૂંકમાં જણાવો.
- (૫) દ્વિસ્તરના સિદ્ધાંતોની ચર્ચા કરો.
- (૬) ડીબાય-હુકેલ સિમાંતક નિયમ નિપજાવો.

૪ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ આપો :

- (૧) વીજરસાયણશાસ્ત્રમાં પોલરાઈઝેશન અવરોધ અને સમય અચળાંકની અગત્ય અંગે ચર્ચા કરો.
- (૨) હાઈડ્રોજન ઓવરવોલ્ટેજની લાક્ષણિકતાની ચર્ચા કરો. હાઈડ્રોજન ઓવરવોલ્ટેજનો પ્રોટોન નિર્ગમન સિદ્ધાંત સમજાવો.
- (૩) ગેલ્વેનિક કોષ અને વિદ્યુતવિભાજનકીય કોષ વચ્ચેનો તફાવત દર્શાવો.
- (૪) વૈદ્યુતચાંત્રિકીકરણ અથવા ઇલેક્ટ્રોફોર્મિંગ પર ટૂંક નોંધ લખો.
- (૫) વૈદ્યુત ગતિકમ ૨ ટૂંકનોંધ લખો.
- (૬) કોલ્બે પ્રક્રિયાની ચર્ચા કરો.

પ નીચે પૈકી બેની ગણતરી કરો :

- (અ) પ્લેટીનમ પર હાઈડ્રોજન ઉદ્ભવન માટે વિનિમય વીજપ્રવાહ ઘનતાનું મૂલ્ય 8 A/cm^2 છે. 25°C તાપમાને 5 mV ઓવરપોટેન્શિયલ મૂલ્યે વીજપ્રવાહ ઘનતાની ગણતરી કરો.
- (બ) દ્રાવણમાં જ્યારે H^+ આયન સાંદ્રતા 10^{-4} હોય ત્યારે pH મીટર 200 mV દર્શાવે છે. એક અજ્ઞાત દ્રાવણમાં pH મીટર 400 mV દર્શાવે તો અજ્ઞાત દ્રાવણના pH મૂલ્યની ગણતરી કરો.
- (ક) 25°C તાપમાને પ્લેટીનમ સપાટી પર ઓક્સિજન ઇલેક્ટ્રોડ માટે એસિડ દ્રાવણમાં i_0 નું મૂલ્ય 10^{-10} A/cm^2 છે. દ્વિસ્તરની વીજધારિતા $100 \mu\text{F/cm}^2$ છે. ઓક્સિજન ઇલેક્ટ્રોડના પોટેન્શિયલનું મૂલ્ય 1 mV જેટલું ચોકસાઈપૂર્વક માપી શકાય ?
- (ડ) દરિયાઈ પાણીમાં Ca^{++} નું પ્રમાણ 300 ppm અને Mg^{++} નું પ્રમાણ 1000 ppm છે. મેગ્નેશિયમના સંદર્ભમાં કેલ્શિયમ ઇલેક્ટ્રોડનો વૃત્તિક ગુણાંક 0.015 હોય તો ઉપરોક્ત દરિયાઈ પાણીમાં Mg^{++} ની હાજરીને કારણે Ca^{++} ના માપનમાં કેટલી ક્ષતિ આવશે ?

ENGLISH VERSION

(A) Electrochemistry

Instruction : All questions carry equal marks.

- 1** Discuss the problems associated with fossil fuels. Explain the application of electrochemical science in :
- (a) Recycling of metals
(b) Purification of liquid factory waste
(c) Clean metallurgical processes
(d) Supply of abundant electrical energy.

OR

- 1** (a) Discuss electrochemical synthesis giving suitable examples.
(b) Give an account of electrochemical industries in Gujarat.
- 2** Explain the following : (any **four**)
- (a) Capacitance
 - (b) Luggin capillary
 - (c) Hydrogen energy
 - (d) Alcohol meter
 - (e) Salt bridge
 - (f) Potentiostat
 - (g) Calibration of pH meter
 - (h) Nernst equation
 - (i) Lead acid battery
- 3** Answer any **three** of the following :
- (a) Explain the modern definition of pH. Explain the working mechanism of a quinhydrone electrode and what are its limitations ?
 - (b) Explain the working mechanisms of a fluoride ion-selective electrode. Give one method of determining the selectivity coefficient of an ion-selective electrode.
 - (c) Give an accurate method of determining the dissociation constants of an ampholyte.
 - (d) Give in brief the salient features of electrocatalysis.
 - (e) Discuss theories of double-layer.
 - (f) Derive Debye-Huckel limiting law.

4 Answer any **three** of the following :

- (a) Discuss the importance of polarization resistance and time constant in electrochemistry.
- (b) Discuss the characteristics of hydrogen overvoltage. Explain the proton transfer theory of hydrogen overvoltage.
- (c) Distinguish between a galvanic cell and an electrolytic cell.
- (d) Write a note on electromachining or electroforming.
- (e) Write a note on electrokinesis.
- (f) Discuss Kolbe reaction.

5 Solve any **two** examples :

- (a) The exchange c.d. for evolution of hydrogen at platinum is 8.0 A/m^2 . What is the current density at 25°C for an overpotential of 5 mV ?
- (b) When the H^+ ion concentration of a solution is 10^{-4} , the pH meter shows a reading of 200 mV at 25°C . If an unknown solution shows a reading of 400 mV , what is the pH of the solution ?
- (c) The i_0 for oxygen electrode in acid solution is 10^{-10} A/cm^2 on a platinum surface at 25°C . The double layer capacity is $100 \mu\text{F/cm}^2$. Is it possible to measure the potential of oxygen electrode accurate to 1 mV ?
- (d) Calcium is present in sea water at 300 ppm and magnesium at 1000 ppm . What error does the magnesium introduce in the determining of Ca^{++} by a calcium electrode if the selectivity of the calcium electrode to magnesium is 0.015 ?

(B) Polymer (Elective)

Note : All questions carry equal marks

- Q.1 (a) Discuss the various methods of molecular weight determination. Explain osmometry method in detail.
- (b) The limiting reduced osmotic pressure for a polymer sample at 25°C is 2.52×10^5 erg/gm. Calculate the number average molecular weight of polymer.

OR

- Q.1 (a) Explain why light scattering phenomenon can be used for the molecular weight determination of polymers? Explain in detail the method based on this phenomenon.
- (b) Equal weights of polymer molecules with $M_1=10,000$ gm/mole and $M_2=1,00,000$ gm/mole are mixed. Calculate number average and weight average molecular weights.

- Q.2 (a) Explain chain transfer during polymerisation. What is chain transfer constant and it is related to degree of polymerisation and kinetic chain length?
- (b) In an experiment, kinetic chain lengths in presence (\bar{v}_t) and in absence (\bar{v}_r) of chain transfer are evaluated at 60°C for vinyl acetate undergoing chain transfer with dimethyl ketone solvent. (\bar{v}_t) is 93 and (\bar{v}_r) is 6670. The ratio $[S]/[M]$ is 0.583 (S-solvent, M-monomer). Calculate the chain transfer constant for this reaction.

OR

- Q.2 (a) What is chain reaction polymerisation? Discuss the mechanism and kinetics of free radical polymerization.
- (b) Calculate the initiator if concentration of initiator taken is 2.5 gm/lit, K_d is 0.0388 hr^{-1} and R_p/\bar{v} is 17.1×10^{-6} moles. lit⁻¹sec⁻¹ (R_p -rate of propagation, \bar{v} -kinetic chain length).

Q.3 How ΔS_{mix} , ΔG_{mix} and ΔH_{mix} of polymer solutions can be evaluated with the help of Flory-Huggins theory.

OR

Q.3 (a) Explain Flory-Fox equation relating to intrinsic viscosity and molecular weight. How are the intrinsic viscosity corresponding to theta temperature and theta solvent determined experimentally?

(b) Under theta conditions for polystyrene-cyclohexane system, intrinsic viscosity is found to be 0.107 dl/gm and the corresponding molecular weight is 16,000 gm/mole. Calculate $(\bar{r}^2)^{1/2}$ - (mean sq. end to end distance between two ends of polymer coil in solvent) and $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ - (mean sq. end to end distance between two ends of coil out side the solvent). Expansion factor α is 1 and universal constant $\phi = 2.84 \times 10^{21}$.

Q.4 What are the different microscopic techniques used for polymer characterization. Discuss scanning electron microscopy.

OR

Q.4 Explain the principles of TG, DTA and DSC techniques. How are the polymers characterised from the thermograms obtained by these methods.

Q.5 (a) Why polymers are non-Newtonian or viscoelastic? Discuss this behaviour for different types of polymers in terms of stress-strain relationship.

(b) Give the biomedical applications of polymers.

OR

Q.5 (a) Discuss various types of polymer modification reaction.

(b) Discuss bloc and graft copolymers.