স্নাতক পাঠক্রম (**B.D.P.**)

শিক্ষাবর্ষান্ত পরীক্ষা (**Term End Examination**)

ডিসেম্বর, ২০১৫ ও জুন, ২০১৬

রসায়ন (Chemistry)

ঐচ্ছিক পাঠক্রম (**Elective**)

সপ্তম পত্র (7th Paper : Physical Chemistry-II)

সময় ঃ দুই ঘন্টা **পূর্ণমান ঃ ৫০**

Time : 2 hours Full Marks : 50

(মানের গুরুত্ব ঃ ৭০%)

Weightage of Marks : 70%

পরিমিত ও যথাযথ উত্তরের জন্য বিশেষ মূল্য দেওয়া হবে।

অশুদ্ধ বানান, অপরিচ্ছন্নতা এবং অপরিষ্কার হস্তাক্ষরের ক্ষেত্রে নম্বর কেটে নেওয়া হবে। উপান্তে প্রশ্নের মূল্যমান সূচিত আছে।

বিভাগ - ক

যে-কোনো **দু'টি** প্রশ্নের উত্তর দিন ঃ ১০ × ২ = ২০

১। (ক) রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী কোন তরলজোড়ের দ্রবণ থেকে কিভাবে ও কতদূর তাদের বিশুদ্ধ অবস্থায় পৃথক করা যায় তা উপযুক্ত চিত্র সহকারে ব্যাখ্যা করুন। চিত্রে অ্যাজিওট্রোপ (Azeotrope)-এর সংযুক্তি নির্দিষ্ট করুন। অ্যাজিওট্রোপের সংজ্ঞা দিন।

(খ) 298 K উষ্ণতায় দুটি বিশুদ্ধ তরল A ও B-এর বাষ্পচাপ যথাক্রমে $2\cdot5\times10^4$ Pa এবং $6\cdot5\times10^4$ Pa । যদি এই তাপমাত্রায় দুটি তরলের মিলিত সাম্য বাষ্পচাপ $4\cdot6\times10^4$ Pa হয়, তবে তরল ও বাষ্পদশায় A ও B-এর মোল ভগ্নাংশ নির্ণয় করুন। তরল ও বাষ্পকে আদর্শ ধরুন। (৪ + ২) + ৪

২। (ক) অনুমিতি (assumptions) ও আসন্নতা (approximations) উল্লেখপূর্বক তাপগতীয় পদ্ধতি অনুসারে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলাল গাঢ়ত্বের সাথে হিমাঙ্ক অবনমনের $\left(\Delta T_f\right)$ সম্পর্কটি উপপাদন করুন।

(খ) $5\cdot28\times10^{-3}$ kg অ্যাসেটিক অ্যাসিডকে 0·16 kg বেঞ্জিনে দ্রবীভূত করলে দেখা যায় যে দ্রাবকের হিমাঙ্ক 0·72 K কমে গেছে। অ্যাসেটিক অ্যাসিড দ্রবণে দ্বিগুণিতক অনু (Dimer) তৈরী করে ধরে নিয়ে ভ্যান্ট হফ গুণাঙ্ক ও সংগুণন গুণাঙ্ক নির্ণয় করুন। বেঞ্জিনের K_f দেওয়া আছে 2·53 K kg/mole। ভ্যান্ট হফ গুণাঙ্ক-এর সংজ্ঞা লিখুন। (৪ + ২) + (৩ + ১)

৩। (ক) 2300 K তাপমাত্রা ও 1·0 atm চাপে, নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির সাম্য ধ্রুবক হল $2\cdot08\times10^{-3}$ । জলের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করুন।

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

(খ) ধরা যাক $A_2 \rightleftharpoons 2A$ এবং $AB \rightleftharpoons A + B$, এই দুই বিক্রিয়ার ΔG°-এর মান সমান। তাহলে প্রমাণ করুন যে,

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = \left(1 + \frac{3}{1+k_x}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ξ হল বিক্রিয়ার মাত্রা ও k_x হল অণু ভগ্নাংশ সাম্য ধ্রুবক।

(গ) নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে লা শ্যাটেলিয়ার নীতি অনুসারে, নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করার সাথে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় অগ্রগতির পরিবর্তনের মান অলোচনা করুন যেখানে ঃ

(i) আয়তন স্থির

(ii) চাপ স্থির

$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma C(g) + \delta D(g)$.

৩ + ৩ + (২ + ২)

৪। (ক) সালফারের দশাচিত্র অঙ্কন করুন ও চিত্রে ত্রৈবিন্দুগুলির অস্তিত্ব ইঙ্গিত করুন ও ব্যাখ্যা দিন। দশা নিয়মের সাহায্যে দেখান যে ত্রৈবিন্দুগুলিতে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা শূন্য।

(খ) $NaHCO_3$ লবণের জলীয় দ্রবণের pH-এর সমীকরণ স্থাপনা করুন।

(গ) যে কোনো একটি অ্যাসিড-ক্ষারক প্রশমন নির্দেশকের গঠন লিখুন ও ক্ষারকীয় ও অ্যাসিডীয় দ্রবণে এর গঠনের পার্থক্য দেখান, যার কারণে এই দুই দ্রবণে এর রঙ ভিন্ন হয়। (২ + ১ + ১) + ৪ + ২

বিভাগ - খ

যে-কোনো **তিনটি** প্রশ্নের উত্তর দিন ঃ ৬ × ৩ = ১৮

৫। (ক) একটি সাধারণ জারণ-বিজারণ প্রক্রিয়ায় গিব্‌স (Gibbs)-এর মুক্ত শক্তি থেকে তড়িৎদ্বারের বিভব পরিবর্তনের রাশিটি উপপাদন করুন। Fe^{2+} আয়নের দ্রবণকে $K_2Cr_2O_7$ দ্বারা জারিত করা হলে উপযুক্ত রেখাচিত্রে $K_2Cr_2O_7$-এর পরিমাণের সাথে তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তন অঙ্কিত করুন।

(খ) নিম্নলিখিত অণু/আয়নগুলির অনুবন্ধী অ্যাসিড/ক্ষারক উল্লেখ করুন ঃ।

H_2O, NH_4^+, SO_4^{2-}, HCl (২ + ২) + ২

৬। (ক) M_xA_y ধর্মী একটি স্বল্পদ্রাব্য লবণের ক্ষেত্রে প্রমাণ করুন যে

$$pk_s = pk'_s - (x + y)\log f \pm$$

k_s এবং k'_s হল লবণের তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল ও গাঢ়ত্ব দ্রব্যতা গুণফল ও $f \pm$ গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক।

(খ) CH_3COONH_4-এর গাঢ় দ্রবণ নেওয়া হল। এটি কি একটি বাফার (buffer) দ্রবণ রূপে কাজ করবে ও কিভাবে ? এই দ্রবণে সমপরিমাণ জল যোগ করলে দ্রবণের pH-এর পরিবর্তন কতটা হবে? ৩ + ৩

৭। (ক) কোন এক বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবককে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় ঃ

$$ln\ K = -6\cdot375 + 0\cdot6415\ lnT - \frac{11790}{T}$$

25°C তাপমাত্রায় $\Delta_r H^\circ$ নির্ণয় করুন।

(খ) সর্বোচ্চ হিমাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ সিস্টেমের একটি উদাহরণ দিন। এর দশাচিত্র অঙ্কন করুন ও মূল প্রতিপাদ্যগুলি বিবৃত করুন। ৩ + ৩

৮। (ক) একটি আবদ্ধ পাত্রে বিশুদ্ধ $PCl_5(g)$-এর বিয়োজন ঘটালে, সাম্যাবস্থায় দশা ও অবয়ব সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মান নির্ণয় করুন।

(খ) ক্রমাগত নাইট্রোজেন (N_2) গ্যাসের বুদবুদ পাঠালে NH_3-এর জলীয় দ্রবণ থেকে অ্যামোনিয়া (NH_3) গ্যাস নির্গত হয়ে আসে — ব্যাখ্যা করুন।

(গ) 100 ml 0·1 (N) CH_3COOH-এ, 25 ml 0·2 (N) NaOH যোগ করলে, দ্রবণের pH-এর পরিবর্তন কত হবে ? ($k_a = 1 \cdot 752 \times 10^{-5}$).

২ + ২ + ২

৯। (ক) কোন একটি বিক্রিয়ায় ΔG°-র মান যদি 4·2 J/mole হয়, তাহলে কি বিক্রিয়াটির স্বতস্ফুর্তভাবে ঘটা সম্ভব ? যুক্তিসহ উত্তর দিন।

(খ) বাফার ক্ষমতা বলতে কি বোঝেন ? হেন্ডারসন সমীকরণ থেকে বাফার ক্ষমতার সমীকরণটি প্রতিপাদন করুন। বাফার ক্ষমতার মান সর্বাধিক কখন হবে তা গাণিতিক রূপে দেখান। ২ + (১ + ২ + ১)

১০। (ক) সাধারণ চাপে উষ্ণতা বাড়ালে কর্পূর ঊর্ধ্বপাতিত হয় কিন্তু প্যারাফিন গলে যায়। ব্যাখ্যা দিন।

(খ) একটি জৈব পদার্থের 2×10^{-4} kg, 0·01kg ক্লোরোফর্মে দ্রবীভূত হলে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক হয় 334·6 K । ক্লোরোফর্মের স্বাভাবিক স্ফুটনাঙ্ক হল 334·2 K এবং তার বাষ্পীভবনের লীনতাপ হল 246·9 k J/kg । জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব কত ? ৩ + ৩

বিভাগ - গ

যে-কোনো **চারটি** প্রশ্নের উত্তর দিন ঃ ৩ × ৪ = ১২

১১। $2 \cdot 5 \times 10^{-3}$ kg দ্রাবযুক্ত 2·0 dm^3 আয়তনের একটি জলীয় দ্রবণের সঙ্গে 0·05 dm^3 ইথার যুক্ত করে ঝাঁকালে দেখা যায় যে 2×10^{-4} kg দ্রাব ইথারে চলে গেছে । 0·05 dm^3 পরিমাণ ইথার যুক্ত করে দ্বিতীয়বার দ্রাবটির নিষ্কাশন ঘটালে জলীয় দ্রবণে কতটা দ্রাব অনিষ্কাশিত থাকবে ? ধরে নিন দ্রাবটি জল ও ইথারে একই আণবিক প্রকৃতিতে থাকে। ৩

১২। ডুহেম-মার্গুলাস সমীকরণটি বিবৃত করুন ও অতঃপর কোনোওয়ালফের নীতিটি স্থাপনা করুন ও তার ব্যাখ্যা করুন। ৩

১৩। অস্‌মোটিক (Osmotic) চাপের সূত্রাবলীগুলি বিবৃত করুন ও অতঃপর অস্‌মোটিক (Osmotic) চাপের সমীকরণটি উপপাদন করুন। ৩

১৪। 400 K তাপমাত্রায় *cis*–2–butene থেকে *trans*–2–butene-এর পরিবর্তনের সাম্য ধ্রুবকের মান 2·07 । প্রমাণ বিক্রিয়ায় গিব্‌স মুক্ত শক্তি গণনা করুন। একই অবস্থায় *trans*–2–butene -এর অণুভগ্নাংশ 0·3 এবং মোট চাপ 1·0 atm হলে বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা দেখান।

১ + ২

১৫। স্থির চাপে উষ্ণতার সাথে বিক্রিয়ার সাম্যবস্থার পরিবর্তন লা-শ্যাটেলিয়ার নীতির সাহায্যে গাণিতিকভাবে স্থাপনা করুন। ৩

১৬। একটি দ্রবণে 0·1 (M) HNO_3 ও x (N) $Ba(NO_3)_2$ মিশ্রিত আছে। দ্রবণটির আয়নীয় মাত্রা (μ)-এর মান $0 \cdot 7$ হলে, x -এর মান নির্ণয় করুন। ৩

১৭। অনেক সময় দেখা যায় যে সমআয়নের (common ion) উপস্থিতির পরিমাণ অনেক বেশী হলে, স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা কমার বদলে বেড়ে যায়। উপযুক্ত উদাহরণ সহকারে এর ব্যাখ্যা দিন। ৩

১৮। টীকা লিখুন ঃ

লাউরী-ব্রনস্টেডের অ্যাসিড-ক্ষারক নীতি। ৩

(English Version)

Special credit will be given for precise and correct answer. Marks will be deducted for spelling mistakes, untidiness and illegible handwriting. The figures in the margin indicate full marks.

Group-A

Answer any *two* questions. $10 \times 2 = 20$

1. (a) For a liquid mixture exhibiting positive deviation from Raoult's Law, explain using suitable diagram how and to what extent you can separate the pure components. Indicate the composition of the azeotrope in the diagram. Define the term azeotrope.

   (b) The vapour pressure of two pure liquids A and B are $2 \cdot 5 \times 10^4$ Pa and $6 \cdot 5 \times 10^4$ Pa respectively, at 298 K. If at the same temperature the equilibrium vapour pressure for a mixture of the two liquids be $4 \cdot 6 \times 10^4$ Pa, then determine the mole fraction of components A and B in the liquid and in the vapour phase. Assume that both liquid mixture and vapour are ideal.

   (4 + 2) + 4

2. (a) Thermodynamically establish the relation between the depression of freezing point $\left(\Delta T_f\right)$ and the molality of a non-volatile solute. Mention the approximations and assumptions used.

   (b) $5 \cdot 28 \times 10^{-3}$ kg Acetic acid when dissolved in 0·16 kg of benzene depresses the freezing point of the solvent by 0·72 K. Assuming that acetic acid dimerizes in benzene, calculate the vant Hoff factor and degree of dissociation for the acid. Given K_f for benzene is 2·53 K kg/mole. Define vant Hoff factor. (4 + 2) + (3 + 1)

3. (a) At 2300 K temperature and 1·0 atm. pressure, for the following reaction the equilibrium constant value is $2 \cdot 08 \times 10^{-3}$. Calculate the degree of dissociation of water.

   $$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g).$$

(b) For the two reactions, $A_2 \rightleftharpoons 2A$ and $AB \rightleftharpoons A + B$, the values for ΔG° are identical. Show that $\frac{\xi_2}{\xi_1} = \left(1 + \frac{3}{1 + k_x}\right)^{\frac{1}{2}}$ where ξ represents the degree of advancement for the reaction and k_x is equilibrium constant in terms of mole fraction.

(c) For the following reaction, discuss from the viewpoint of Le Chatelier's principle the effect of adding an inert gas on the progress of the reaction at equilibrium when (i) volume is constant (ii) pressure is constant :

$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma C(g) + \delta D(g)$.

3 + 3 + (2 + 2)

4. (a) Draw the phase diagram of sulphur. Indicate and explain the existence of triple points in the phase diagram. Using phase rule establish that triple points have zero degree of freedom.

(b) Deduce the expression for pH of a solution of $NaHCO_3$.

(c) Give the structure of an acid-base indicator and show the structural changes that lead to difference in its colour in acidic and in basic medium.

(2 + 1 + 1) + 4 + 2

Group-B

Answer any *three* questions. 6 × 3 = 18

5. (a) For a simple oxidation- reduction reaction, starting from Gibbs free energy change establish the expression for electrode potential. If Fe^{2+} ions are oxidised by $K_2Cr_2O_7$ then with suitable diagram show the change in electrode potential as a function of added $K_2Cr_2O_7$.

(b) For the following molecules/ions, mention the conjugate acid/base :

H_2O, NH_4^+, SO_4^{2-}, HCl. (2 + 2) + 2

6. (a) For a sparingly soluble salt of the type M_xA_y show that

$$pk_s = pk'_s - (x+y)\log f \pm$$

where k_s and k'_s are thermodynamic and concentration solubility product respectively and $f \pm$ is mean ionic activity coefficient.

(b) A concentrated solution of CH_3COONH_4 is taken. Will it act like a buffer solution and how ? If equal proportion of water is added to this solution, what will be the change in pH of the solution ? 3 + 3

7. (a) For a particular reaction, equilibrium constant may be expressed in the following manner :

$$\ln K = -6\cdot375 + 0\cdot6415\ \ln T - \frac{11790}{T}$$

At 25°C temperature, determine $\Delta_r H^\circ$.

(b) Give one example for a system of solid solutions with a maximum freezing point. Draw the phase diagram and explain its salient features. 3 + 3

8. (a) In a closed vessel if pure $PCl_5(g)$ is made to undergo dissociation, then at equilibrium determine the number of phase, components and degrees of freedom for the system.

(b) Continuous bubbling of nitrogen gas through a solution of ammonia leads to the ammonia gas escaping out of solution. Explain.

(c) If 25 ml of 0·2 (N) NaOH is added to 100 ml 0·1 (N) CH_3COOH, estimate the change in pH of the solution.

(Given $k_a = 1\cdot752\times10^{-5}$) 2 + 2 + 2

9. (a) A certain reaction shows a ΔG° value of 4·2 J/mole. Can the reaction proceed spontaneously ? Justify your answer.

(b) What is buffer capacity ? Starting from Henderson's equation derive expression for buffer capacity. Show mathematically the conditions when buffer capacity value is maximum.

2 + (1 + 2 + 1)

10. (a) At ordinary pressure with increase in temperature camphor volatilizes while paraffin melts. Explain.

(b) An organic compound 2×10^{-4} kg is dissolved in 0·01 kg chloroform. The boiling point of the solution is 334·6 K whereas the pure solvent has a boiling point of 334·2 K. Latent heat of vaporisation for chloroform is 246·9 k J/kg. Calculate molecular weight of organic compound. 3 + 3

Group-C

Answer any *four* questions. 3 × 4 = 12

11. To 2·0 dm^3 aqueous solution containing $2 \cdot 5 \times 10^{-3}$ kg of solute, 0·05 dm^3 of ether is added and the two liquids are shaken. This solubilizes 2×10^{-4} kg of the solute in the ether medium. If another 0·05 dm^3 portion of ether is added to extract the solute, what is the unextracted amount of solute retained in the aqueous medium ? Assume that the molecular form of the solute is identical in the aqueous medium and in ether. 3

12. State Duhem-Margules equation and hence derive Konowaloff's rule and explain. 3

13. State the laws of Osmotic pressure and hence derive the expression for Osmotic pressure. 3

14. At 400 K temperature the equilibrium constant for the transition of *cis*–2–butene to *trans*–2–butene is 2·07. Calculate Gibbs free energy change under standard state. At same point *trans*–2–butene has a mole fraction of 0·3 and the total pressure is 1·0 atm. Show if the reaction would be spontaneous under these conditions. 1 + 2

15. Illustrate mathematically the change in reaction equilibrium with temperature at constant pressure according to Le Chatelier's principle. 3

16. A solution which is 0·1 (M) with respect to HNO_3 and x (N) with respect to $Ba(NO_3)_2$ has ionic strength $\mu = 0 \cdot 7$. Calculate the value of x. 3

17. It is observed in certain cases that presence of excess amount of a common ion often increases the solubility of a sparingly soluble salt rather than decrease it. Explain the phenomenon with suitable example. 3

18. Write short note on Acid-Base theory of Lowry-Bronsted. 3