2025

CHEMISTRY — MDC

Paper : CC-5

(Physical Chemistry - I)

Full Marks : 75

Candidates are required to give their answers in their own words as far as practicable.

প্রান্তলিখিত সংখ্যাগুলি পূর্ণমান নির্দেশক।

১, ২, ৩ ও ৪ ***প্রশ্নগুলি*** বাধ্যতামূলক এবং অবশিষ্ট থেকে ***যে-কোনো চারটির*** (প্রশ্ন নং ৫ থেকে ১০-এর মধ্যে) উত্তর লেখো।

১। ***যে-কোনো দশটি*** প্রশ্নের উত্তর দাও ঃ ২×১০

(ক) 1 atm চাপ এবং 100°C উষ্ণতায় 1 মোল জল বাষ্পীভূত হলে এনট্রপি কি বৃদ্ধি পাবে, হ্রাস পাবে না কি একই থাকবে? ব্যাখ্যা করো।

(খ) রাসায়নিক বিভবের (Chemical potential) সংজ্ঞা দাও। এটি একটি গুণগত বৈশিষ্ট্য। সপক্ষে অথবা বিপক্ষে যুক্তি দাও।

(গ) একটি বিক্রিয়ার ΔG^o-র মান যদি হয় -1440 cal mol^{-1}, তাহলে 27°C উষ্ণতায় K_p-র মান কত হবে?

(ঘ) নিম্নলিখিত দ্রবণগুলিকে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার ঊর্ধ্বক্রম অনুসারে সাজাও এবং ব্যাখ্যা করো ঃ

1.0 (N), 0.1 (N), 0.01 (N) Na_2SO_4 দ্রবণ।

(ঙ) বাফার দ্রবণ বলতে কী বোঝো? বাফার ক্ষমতার সংজ্ঞা দাও।

(চ) ১৮ গ্রাম বরফ 0°C, 1 atm চাপে গললে সিস্টেমের এনট্রপি পরিবর্তন, (ΔS) গণনা করো। বরফের গলনের লীনতাপ $\Delta H_{fus} = 334$ Jg^{-1}।

(ছ) Fugacity এবং fugacity coefficient-এর সংজ্ঞা দাও।

(জ) K_p এবং K_c-র পারস্পরিক সম্পর্ক উপপাদন করো।

(ঝ) অক্সালিক অ্যাসিড বনাম সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড-এর পরিবাহিতামাপি অনুমাপন রেখাচিত্র সঠিক অক্ষ সমেত অঙ্কন করো।

(ঞ) নিম্নলিখিতের মধ্যে কোনটি বাফার দ্রবণ?

(অ) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 5 ml 0.4 N NaOH

(আ) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 10 ml 0.4 N NaOH

(ই) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 2 ml 0.4 N NaOH

(ঈ) 5 ml 0.2 N CH_3COOH + 5 ml 0.4 N NaOH

(ট) $dH = TdS + VdP$ শুরু করে এবং সঠিক ম্যাক্সওয়েল সম্পর্ক ব্যবহার করে, দেখাও যে $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ।

(ঠ) তড়িৎ পরিবাহী কোষের 'কোষ ধ্রুবক' বলতে কী বোঝো? এর C.G.S. এককটি লেখো।

Please Turn Over

২। (ক) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে কার্নো চক্রের ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

(অ) PV লেখচিত্র

(আ) কার্নো ইঞ্জিনের দক্ষতার সমীকরণটির উপপাদন। ২+৩

অথবা

(খ) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে জুল-থম্বসনের পরীক্ষা এবং ফলাফলের ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

(অ) সমএনথ্যালপি পদ্ধতি

(আ) জুল-থম্বসন ধ্রুবকের (μ_{JT}) সংজ্ঞা

(ই) আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে μ_{JT}-র মান এবং ব্যাখ্যা। ২+১+২

৩। (ক) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে প্রদত্ত বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সাম্যের ওপর নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব সম্পর্কে সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

(অ) স্থির চাপে

(আ) স্থির তাপমাত্রায়। ২১/২+২১/২

অথবা

(খ) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে গিব্‌স্‌-ডুহেম সমীকরণটির ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

(অ) উপপাদন

(আ) তাৎপর্য। ৩+২

৪। (ক) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে তীব্র অম্ল এবং মৃদু ক্ষারের লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণের ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

(অ) আর্দ্র বিশ্লেষণ ধ্রুবক (K_h)-এর সমীকরণ ও তার উপপাদন

(আ) pH-এর সমীকরণ ও উপপাদন। ২+৩

অথবা

(খ) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি অনুসরণ করে ওসওয়ালের লঘুতা সূত্রের ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা লেখো ঃ

(অ) উপপাদন

(আ) পরীক্ষামূলক যথার্থতা। ৩+২

৫। (ক) একটি কার্নো ইঞ্জিন 0°C ও 100°C-এর মধ্যে কাজ করে এবং উচ্চ তাপমাত্রার উৎস থেকে 840 J শক্তি গ্রহণ করে। ইঞ্জিনের দক্ষতা, সম্পাদিত কাজ ও ত্যাগ করা তাপের পরিমাণ গণনা করো।

(খ) নীচের বিক্রিয়াটি 2.50 dm^3 আয়তনের একটি বদ্ধ বিক্রিয়া পাত্রে সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

সাম্যাবস্থায়, 2.83 মোল NO(g), 3.00 মোল $O_2(g)$, এবং 18.0 মোল $NO_2(g)$ থাকলে সাম্য ধ্রুবক K_c-র মান নির্ণয় করো।

(গ) তীব্র ও মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের গাঢ়ত্বের সাথে তাদের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার পরিবর্তনের লেখচিত্র অঙ্কন করো। দুটি ক্ষেত্রেই পরিবর্তনগুলি যুক্তিসহকারে আলোচনা করো। (২+১+১)+৩+(১+২)

৬। (ক) একটি যৌগকে অম্ল-ক্ষার নির্দেশক হিসেবে ব্যবহারের জন্য কী প্রয়োজনীয় শর্ত পূরণ করতে হবে? এই নির্দেশকের পরিসীমা নির্ধারণ করো।

(খ) 'আংশিক মোলাল ধর্মে'-র জন্য নিম্নলিখিত সম্পর্কগুলি নির্ণয় করো ঃ

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j\neq i}}$$

(গ) দেখাও যে, $\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P$ (২+২)+৩+৩

৭। (ক) 25°C-এ নিম্নের তথ্যের উপর ভিত্তি করে CH_3COOH-এর ঃ

(অ) পরিবাহী কোষের কোষ ধ্রুবক, (আ) আপেক্ষিক পরিবাহিতা এবং (ই) তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করো ঃ

নির্ণায়ক	**KCl**	**CH_3COOH**
গাঢ়ত্ব (C)	0.02 (N)	0.02 (N)
রোধ (R)	380 ohm	6434 ohm
আপেক্ষিক পরিবাহিতা (k)	0.00276 $ohm^{-1}cm^{-1}$	

(খ) রাসায়নিক সাম্য ও তাপমাত্রা সম্পর্কিত ভ্যান্ট হফের সমীকরণটি উপপাদন করো।

(গ) তাপগতীয়ভাবে এই সম্পর্কটি উপপাদন করো ঃ $C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ । (১+১+২)+৩+৩

৮। (ক) কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবক কি বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সমীকরণের সংযুতিগত প্রকাশনের (stoichiometric representation) উপর নির্ভরশীল? $A + 2B \rightleftharpoons C$ বিক্রিয়াটির সাম্য ধ্রুবক যদি K_P হয়, তাহলে $\frac{1}{2}A + B \rightleftharpoons \frac{1}{2}C$ বিক্রিয়াটির সাম্য ধ্রুবকের মান নির্ণয় করো।

(খ) একটি নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায়, দুটি আদর্শ এবং non-interacting গ্যাসের ΔS_{mix}/mol নির্ণয় করো।

(গ) আম্লিক বাফারের জন্য প্রযোজ্য হেন্ডার্সনের সমীকরণটি উপপাদন করো। (২+২)+৩+৩

৯। (ক) একটি বদ্ধ সিস্টেমে 'n' মোল আদর্শ গ্যাসের T ও V পরিবর্তনের জন্য $dU = TdS - PdV$ সমীকরণ থেকে শুরু করে ΔS-এর একটি রাশি উপপাদন করো। 1 মোল আদর্শ গ্যাস 300 K তাপমাত্রার 1 L থেকে 5 L পর্যন্ত পরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় সম্প্রসারিত হলে ΔS-এর মান কত হবে?

(খ) সাম্যাবস্থায় এবং স্বতঃস্ফূর্ততায় চারটি তাপগতিবিদ্যার শর্ত লেখো।

(গ) আয়নগুলির স্বাধীন বিচরণ সংক্রান্ত কলরাউশ সূত্র বিবৃত করো ও ব্যাখ্যা করো। 25°C-এ অসীম লঘুতায় $AgNO_3$, KNO_3 এবং KCl-এর তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা যথাক্রমে 133.36, 144.96 এবং 149.86 $S.cm^2\ (g\text{–}equiv)^{-1}$। 25°C-এ Λ^o (AgCl) গণনা করো। (২+২)+৩+(১+১+১)

১০। (ক) দেখাও যে Gibbs মুক্ত শক্তির হ্রাস প্রাপ্তব্য কাজের পরিমাপের সমান।

(খ) 0.1 mol L^{-1} KCl দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ একটি পরিবাহিতা কোশের (conductivity cell) রোধ (resistance) 100 ohm। ওই একই কোশে 0.02 mol L^{-1} KCl দ্রবণ থাকলে তার রোধ 520 ohm হলে, 0.02 mol L^{-1} KCl দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (specific conductance) এবং মোলার পরিবাহিতা (molar conductivity) গণনা করো। 0.1 mol L^{-1} KCl দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (specific conductance) 1.29 S m^{-1}।

(গ) কোনো লবণের 'আর্দ্র বিশ্লেষণ ধ্রুবক'টি পরিবাহিতার সাহায্যে কীভাবে নির্ণয় করবে? ৪+(১+২)+৩

[English Version]

The figures in the margin indicate full marks.

Answer ***question nos.*** **1, 2, 3** and **4** (compulsory) and ***any four*** from the rest (***question nos.*** **5** to **10**).

1. Answer ***any ten*** questions : 2×10

(a) Will entropy increase, decrease or remain same if 1 mole of water is vaporised at 1 atm pressure and 100°C?

(b) Define Chemical potential. It is an intensive property. Give reason for or against the answer.

(c) If ΔG^o for a reaction is –1440 cal mol^{-1}, what will be the value of K_p at 27°C?

(d) Write down the increasing order of equivalent conductance of 1.0 (N), 0.1 (N), 0.01 (N) Na_2SO_4 solution with explanation.

(e) What is a buffer solution? Define buffer capacity.

(f) Calculate entropy change, (ΔS) of the system for the melting of 18 gm of ice at 0°C at 1 atm pressure. Latent heat of fusion of ice, ΔH_{fus} = 334 Jg^{-1}.

(g) Define fugacity and fugacity coefficient.

(h) Deduce the relation between K_p and K_c.

(i) Draw the conductometric titration curve with proper axes, when oxalic acid is being titrated with sodium hydroxide solution.

(j) Which of the following is a buffer solution?

(i) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 5 ml 0.4 N NaOH

(ii) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 10 ml 0.4 N NaOH

(iii) 5 ml 0.4 N CH_3COOH + 2 ml 0.4 N NaOH

(iv) 5 ml 0.2 N CH_3COOH + 5 ml 0.4 N NaOH

(k) Starting from $dH = TdS + VdP$ and using the proper Maxwell relation, show that $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

(l) What is cell constant of a conductivity cell? Write down its C.G.S. unit.

2. (a) Write short notes on Carnot cycle using the following points :

(i) PV diagram

(ii) Expression for the efficiency of the Carnot engine (with derivation). 2+3

Or

(b) Write short notes on Joule-Thomson experiment and its consequences using the following points :

(i) Isenthalpic process

(ii) Definition of Joule-Thomson Coefficient (μ_{JT})

(iii) μ_{JT} for ideal gas with physical interpretation. 2+1+2

3. (a) Write short notes on the effect of addition of an inert gas on the following chemical equilibrium :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

(i) at constant pressure

(ii) at constant temperature. 2½+2½

Or

(b) Write short notes on Gibbs-Duhem Equation, using the following points :

(i) Derivation

(ii) Significance. 3+2

4. (a) Write short notes on hydrolysis of salt of strong acid and weak base using the following points :

(i) Expression for hydrolysis constant (K_h) with derivation

(ii) Expression for pH with derivation. 2+3

Or

(b) With short notes on Ostwald Dilution Law using the following points :

(i) Derivation

(ii) Experimental verification. 3+2

5. (a) A Carnot engine working between 0°C and 100°C takes up 840 J from the high-temperature reservoir. Calculate efficiency of the engine, amount of work done and heat rejected.

(b) The reaction below reaches equilibrium in a closed reaction vessel of volume 2.50 dm^3.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

At equilibrium, there are 2.83 moles of NO(g), 3.00 moles of O_2(g), and 18.0 moles of NO_2(g). What is the equilibrium constant K_c for the reaction?

(c) Draw the equivalent conductance versus concentration plot for a strong and weak electrolyte. Explain qualitatively the nature of variation for both cases. (2+1+1)+3+(1+2)

6. (a) What should be the essential condition for a compound to be able to serve as an acid-base indicator? Find out the range of such an indicator.

(b) For partial molal properties, find the relation :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j\neq i}}$$

(c) Show that, $\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P$. (2+2)+3+3

7. (a) At 25°C, calculate the (i) cell constant of the conductivity cell (ii) specific conductance of CH_3COOH and (iii) equivalent conductance of CH_3COOH using the following data recorded at 25°C.

Parameters	**KCl**	**CH_3COOH**
Concentration (C)	0.02 (N)	0.02 (N)
Resistance (R)	380 ohm	6434 ohm
Specific conductance (k)	0.00276 $ohm^{-1}cm^{-1}$	

(b) Derive Van't Hoff's equation related to chemical equilibrium and temperature explaining the terms involved.

(c) Derive thermodynamically the relation : $C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. (1+1+2)+3+3

8. (a) Does the equilibrium constant of a chemical reaction depend on stoichiometric representation of the reaction? If the equilibrium constant for the reaction, $A + 2B \rightleftharpoons C$ is K_p, then find out what will be the equilibrium constant for the reaction, $\frac{1}{2}A + B \rightleftharpoons \frac{1}{2}C$.

(b) Calculate $\Delta S_{mix}/mol$ for mixing of two ideal and non-interacting gases at a constant pressure and temperature.

(c) Derive Henderson Equation for acidic buffer solution. (2+2)+3+3

9. (a) Derive an expression of ΔS starting from the relation, $dU = TdS - PdV$ for the change in T and V of '*n*' mole ideal gas enclosed in a closed system. What will be the value of ΔS if one mole of the ideal gas at 300 K is expanded adiabatically and reversibly from 1L to 5L volume?

(b) State four different thermodynamic criteria for equilibrium and spontaneity.

(c) State and explain Kohlrausch's law of independent migration of ions. The equivalent conductance at infinite dilution of $AgNO_3$, KNO_3 and KCl solutions are 133.36, 144.96 and 149.86 $S.cm^2(g\text{-}equiv)^{-1}$ at 25°C. Calculate Λ^o for AgCl at 25°C. (2+2)+3+(1+1+1)

10. (a) Show that the decrease in Gibbs free energy is a measure of available work.

(b) Resistance of a conductivity cell filled with 0.1 mol L^{-1} KCl solution is 100 ohm. If the resistance of the same cell when filled with 0.02 mol L^{-1} KCl solution is 520 ohm, calculate the specific conductance and molar conductivity of 0.02 mol L^{-1} KCl solution. The specific conductance of 0.1 mol L^{-1} KCl solution is 1.29 S m^{-1}.

(c) How hydrolysis constant of a salt can be determined conductometrically? 4+(1+2)+3

———————