

JEE ADVANCED - LIQUID SOLUTION

ENTHUSE



1. The freezing point (in °C) of a solution containing 0.1 g of $K_3[Fe(CN)_6]$ (Mol. Wt. 329) in 100 g of water ($K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$) is - [JEE 2011]
 (A) -2.3×10^{-2} (B) -5.7×10^{-2} (C) -5.7×10^{-3} (D) -1.2×10^{-2}
1. 100 g जल ($K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$) में 0.1 g $K_3[Fe(CN)_6]$ (अणु भार = 329) रखने वाले एक विलयन का हिमांक (°C में) है - [JEE 2011]
 (A) -2.3×10^{-2} (B) -5.7×10^{-2} (C) -5.7×10^{-3} (D) -1.2×10^{-2}

Ans. (A)

Ans. to depression in freezing point

$$\text{depression in freezing point} = \Delta T_f$$

$$= T_f^1 - T_f'$$

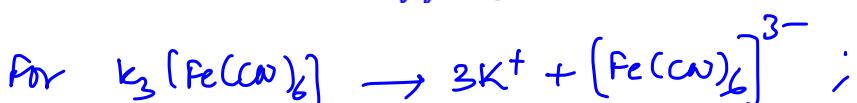
T_f = freezing point of pure solvent

$$T_f^1 = \text{ " " " solution}$$

k_f = cryoscopic constant or
molal depression constant

m = molality of solute

i = van't Hoff factor



$$i = 1 + (4-1)(1) = 4$$

$$\Delta T_f = T_f^1 - T_f' = 0 - T_f' = \left(1.86 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{0.1 \text{ g}}{\frac{329 \text{ g}}{\text{mol}}}\right) \times 4$$

2. For a dilute solution containing 2.5 g of a non-volatile non-electrolyte solute in 100 g of water, the elevation in boiling point at 1 atm pressure is 2°C. Assuming concentration of solute is much lower than the concentration of solvent, the vapour pressure (mm of Hg) of the solution is
 (take $K_b = 0.76 \text{ K kg mol}^{-1}$) [JEE 2012]
 (A) 724 (B) 740 (C) 736 (D) 718

2. एक अवाप्तशील विद्युत अनअपघट्य (non-volatile non-electrolyte) विलेय के 2.5 g को 100 g पानी में घोलने से बने तरु विलयन के लिए, पानी के क्वथनांक (boiling point) का उन्नयन, 1 atm पर, 2°C से होता है। विलेय की सान्द्रता को विलायक की सान्द्रता से बहुत कम मानते हुए, विलयन का वाष्प दाब (vapour pressure, mm of Hg) निम्न है
 ($K_b = 0.76 \text{ K kg mol}^{-1}$ ले) [JEE 2012]
 (A) 724 (B) 740 (C) 736 (D) 718

Ans. (A)

Acc. to relative lowering of vapour pressure,

$$\frac{P^o - P_s}{P^o} : \frac{\Delta P}{P^o} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{solvent}}} ; \text{ where}$$

P^0 = vapour pressure of pure solvent;

$p_s =$ " " " " " solution ;

$\frac{\Delta p}{p^o}$ = relative lowering of vapour pressure

now; for very low amount of solute as compared to solvent;

$$\frac{\Delta p}{p^0} \approx \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solvent}}}$$

$$\Rightarrow \frac{760 - p_s}{760} = \frac{n_{\text{solute}}}{\text{wt. (solvent)} (\text{gm})} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mole}}$$

$$= \frac{n_{\text{solute}}}{\text{wt. - } h_2o \text{ (kg)}} \times 1000 \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(1 - \frac{p_s}{760}\right) = (\text{molality}) \times \frac{18 \text{ g/mol}}{1000}$$

According to elevation in boiling point;

$$\Delta T_b = K_b \times \text{molality} \times i$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = (0.76 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}) \times \text{molality}$$

$$\Rightarrow \text{molality} = \left(\frac{2}{0.76}\right) \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

\Rightarrow substituting the value of molality in the expression of relative lowering in vapour pressure;

$$1 - \frac{p_s}{760 \text{ mm}} = \left(\frac{2}{0.76} \times \frac{18}{1000}\right)$$

$$\Rightarrow p_s = 724 \text{ mm}$$

3. Benzene and naphthalene form an ideal solution at room temperature. For this process, the true statement(s) is(are) [J-Adv. 2013]
- (A) ΔG is positive (B) ΔS_{system} is positive (C) $\Delta S_{\text{surroundings}} = 0$. (D) $\Delta H = 0$
3. बेन्जीन और नेपथलीन साधारण तापमान पर एक आदर्श विलयन बनाते हैं। इस प्रक्रम के लिये सही कथन है (8) [J-Adv. 2013]
- (A) ΔG धनात्मक है (B) $\Delta S_{(\text{निकाय})}$ धनात्मक है (C) $\Delta S_{(\text{परिवेश})} = 0$ (D) $\Delta H = 0$

Ans. (B,C,D)

4. If the freezing point of a 0.01 molal aqueous solution of a cobalt (III) chloride ammonia complex

- $\Delta S^{\text{mixing}} > 0$; as two solutions are getting mixed. & hence overall randomness increases
- $\Delta S^{\text{surrounding}} = 0$; ∵ no heat gets released or absorbed in the process
- $\Delta H^{\text{mixing}} = 0$ for the same reason as above

4. If the freezing point of a 0.01 molal aqueous solution of a cobalt (III) chloride-ammonia complex (which behaves as a strong electrolyte) is -0.0558°C , the number of chloride (s) in the coordination sphere of the complex is- [K_f of water = $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$] [JEE-Adv. 2015]
4. यदि एक कोबॉल्ट (III) क्लोराइड-अमोनिया संकुल (जो प्रबल वैधुत अपघट्य (strong electrolyte) की तरह व्यवहार करता है) के 0.01 मोलल जलीय विलयन का हिमांक -0.0558°C है, तब इस संकुल के समन्वय मण्डल में क्लोराइड/क्लोराइडों की संख्या है [K_f (जल) = $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$] [JEE-Adv. 2015]

4. Ans.(1)

Ans. to depression in freezing point

$$\text{depression in freezing point} = \Delta T_f \\ = T_f - T_f'$$

T_f = freezing point of pure solvent

T_f' = " " " a solution

k_f = cryoscopic constant or
molal depression constant

m = molality of solute

i = Van't Hoff factor

$$\Delta T_f = 0.0558 \text{ K} = \frac{1.86 \text{ K kg}}{\text{mol}} \times 0.01 \text{ mol} \times i$$

$$\therefore i = 3$$

\Rightarrow Assuming complete dissociation; a total of three ions are getting furnished in the solution. \therefore other than the co-ordination sphere; two ions are getting released. \therefore two Cl^- ions are outside the co-ordination sphere & the remaining 1 Cu^{\oplus} is inside the co-ordination sphere.

5. Mixture(s) showing positive deviation from Raoult's law at 35°C is (are) [JEE-Adv. 2016]

(A) carbon tetrachloride + methanol (B) carbon disulphide + acetone

(C) benzene + toluene (D) phenol + aniline

5. Ans.(A, B)

theory based .

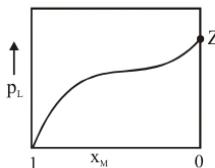


argon : polar molecule

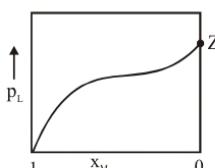
(B) CS_2 : $s=c=s$: non-polar molecule



6. For a solution formed by mixing liquids L and M, the vapour pressure of L plotted against the mole fraction of M in solution is shown in the following figure. Here x_L and x_M represent mole fractions of L and M, respectively, in the solution. the correct statement(s) applicable to this system is(are)



- (A) Attractive intramolecular interactions between L-L in pure liquid L and M-M in pure liquid M are stronger than those between L-M when mixed in solution [JEE-Adv. 2017]
 (B) The point Z represents vapour pressure of pure liquid M and Raoult's law is obeyed when $x_L \rightarrow 0$
 (C) The point Z represents vapour pressure of pure liquid L and Raoult's law is obeyed when $x_L \rightarrow 1$
 (D) The point Z represents vapour pressure of pure liquid M and Raoult's law is obeyed from $x_L = 0$ to $x_L = 1$
6. L तथा M द्रवों के मिश्रण द्वारा बनाये गये एक विलयन में द्रव M के मोल प्रभाज के विरुद्ध द्रव L के वाष्प दाब को चित्र में दिखाया गया है। यहाँ x_L और x_M , L तथा M के क्रमशः मोल प्रभाज को निरूपित करते हैं। इस तंत्र का (के) उपयुक्त सही कथन है(हैं)



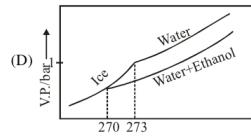
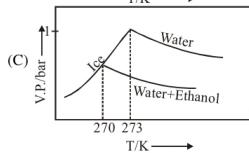
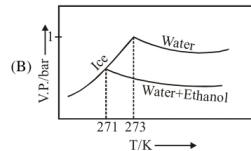
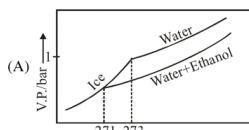
- (A) शुद्ध द्रव L में L-L के बीच में तथा शुद्ध द्रव M में M-M के बीच आकर्षी अन्तरा-अणुक क्रियाएं L-M के बीच में आकर्षी अन्तरा-अणुक क्रियाओं से प्रबल हैं जब उन्हें विलयन में मिश्रित किया जाता है। [JEE-Adv. 2017]
 (B) बिन्दु Z शुद्ध द्रव M के वाष्प दाब को निरूपित करता है और जब $x_L \rightarrow 0$ तो राउल्ट के नियम का पालन करता है।
 (C) बिन्दु Z शुद्ध द्रव L के वाष्प दाब को निरूपित करता है और जब $x_L \rightarrow 1$ तो राउल्ट के नियम का पालन होता है।
 (D) बिन्दु Z शुद्ध M के वाष्पदाब को निरूपित करता है और $x_L = 0$ से $x_L = 1$ तक राउल्ट के नियम का पालन होता है।

6. Ans.(A,C)

→ solution showing positive deviation from Raoult's law : L-M interactions are weaker than L-L & M-M interactions.

7. Pure water freezes at 273 K and 1 bar. The addition of 34.5 g of ethanol to 500 g of water changes the freezing point of the solution. Use the freezing point depression constant of water as 2 K kg mol^{-1} . The figures shown below represents plots of vapour pressure (V.P.) versus temperature (T). [Molecular weight of ethanol is 46 g mol $^{-1}$]

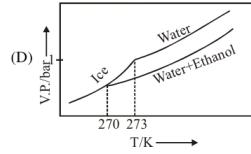
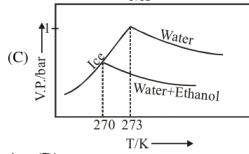
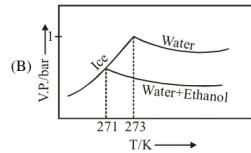
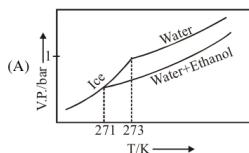
Among the following, the option representing change in the freezing point is -[JEE-Adv. 2017]



7. शुद्ध जल 273 K तथा 1 bar पर जम (freeze) जाता है। 34.5 g ऐथेनोल को 500 g जल में मिलाने पर विलयन का हिमांक बदल जाता है। जल का हिमांक अवनमन स्थिरांक (freezing point depression constant) 2 K kg mol^{-1} है। नीचे दिखाये गये चित्र वापर दाव (V.P.) का तापमान (T) के विरुद्ध असरेंहो को निरूपित करते हैं, चित्र में से विकल्प जो हिमांक में परिवर्तन को निरूपित करता है,

[ऐथेनोल का आण्विक भार 46 g mol^{-1} है]

[JEE-Adv. 2017]



7. Ans.(D)

molality of solution =
$$\left(\frac{\frac{34.5 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}}}{0.5 \text{ kg}} \right) = 1.5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Ans. to depression in freezing point

$$\text{depression in freezing point} = \Delta T_f \\ = T_f - T_f'$$

T_f = freezing point of pure solvent

T_f' = " " " solution

k_f = cryoscopic constant or
molal depression constant

m = molality of solute

i = van't Hoff factor

$$\Rightarrow \Delta T_f = 273K - T_f' = \left(\frac{2K \cdot kg}{mol} \right) \times 1.5 \frac{mol}{kg}$$

$$\Rightarrow T_f' = 270\text{ K}$$

8. Liquids A and B form ideal solution over the entire range of composition. At temperature T, equimolar binary solution of liquids A and B has vapour pressure 45 Torr. At the same temperature, a new solution of A and B having mole fractions x_A and x_B , respectively, has vapour pressure of 22.5 Torr. The value of x_A/x_B in the new solution is _____. [JEE-Adv. 2018]
 (given that the vapour pressure of pure liquid A is 20 Torr at temperature T)
8. द्रव A तथा B संयोजन के संपूर्ण परास में आदर्श विलयन बनाते हैं। T तापमान पर, द्रव A तथा B के सममोलर द्विअंगी विलयन का वाष्प दाब 45 Torr है। इसी ताप पर, द्रव A तथा B के क्रमशः x_A तथा x_B मोलअंश वाले नए विलयन का वाष्प दाब 22.5 Torr है। नए विलयन में x_A/x_B का मान ____ है। [JEE-Adv. 2018]
 (दिया गया है कि शुद्ध द्रव A का तापमान T पर वाष्प दाब 20 Torr है)

8. Ans.(19)

Acc-to Raoult's law;

$$P_s = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B; \text{ where}$$

x_A ; x_B = mole fractions of A & B in the liquid phase, respectively

p_A° ; p_B° = vapour pressures of pure A & pure B, respectively

P_s = vapour pressure of the binary solution of A & B

Given:- $P_s = 45 \text{ torr}$; when $x_A = x_B = \frac{1}{2}$

$$p_s = 22.5 \text{ torr} \Rightarrow x_A \neq x_B$$

$$p_A^\circ = 20 \text{ torr}$$

$$\Rightarrow 45 \text{ torr} = (20 \text{ torr}) \left(\frac{1}{2}\right) + p_B^o \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Rightarrow p_B^o = 70 \text{ torr}$$

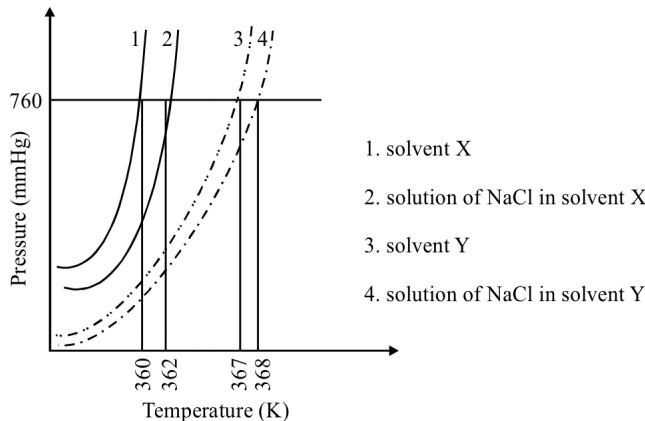
$$22.5 \text{ torr} = (20 \text{ torr}) (\chi_A) + 70 \text{ torr} (1 - \chi_A)$$

$$\Rightarrow \chi_A = \frac{(70 - 22.5) \text{ torr}}{50 \text{ torr}} = 0.95 \text{ torr}$$

$$\Rightarrow \chi_B = 1 - \chi_A = 0.05 \text{ torr}$$

$$\Rightarrow \frac{\chi_A}{\chi_B} = \frac{0.95}{0.05} = 19$$

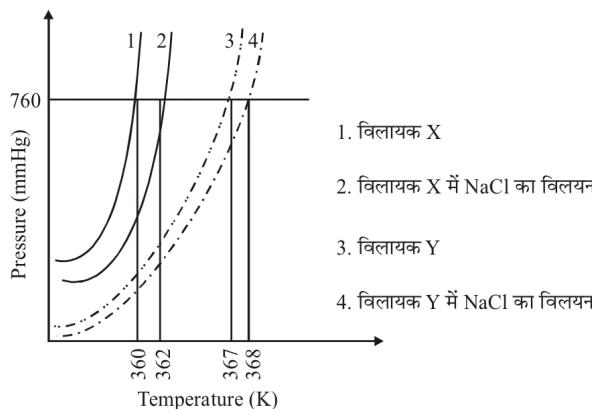
9. The plot given below shows P-T curves (where P is the pressure and T is the temperature) for two solvents X and Y and isomolal solutions of NaCl in these solvents. NaCl completely dissociates in both the solvents.



On addition of equal number of moles a non-volatile solute S in equal amount (in kg) of these solvents, the elevation of boiling point of solvent X is three times that of solvent Y. Solute S is known to undergo dimerization in these solvents. If the degree of dimerization is 0.7 in solvent Y, the degree of dimerization in solvent X is ____.

[JEE-Adv. 2018]

9. नीचे दिया गया आलेख दो विलायकों X और Y तथा इन विलायकों में NaCl सममोलल विलयन का P-T वक्र रेखाएं (जहाँ P दाब है तथा T तापमान है) दिखाता है। NaCl इन दोनों विलायकों में पूर्णतया वियोजित होता है।



एक अवाष्पशील विलेय S के समान मोलों की संख्या को इन विलायकों की समान मात्रा (kg में) में डालने पर विलायक X का क्वथनांक उन्नयन (elevation of boiling point) विलायक Y से तीन गुणा है। विलेय S इन विलायकों में द्वितीयकरण (dimerization) के लिए जाना जाता है। यदि विलायक Y में द्वितीयकरण की मात्रा (degree of dimerization) 0.7 है, तो विलायक X में द्वितीयकरण की मात्रा ____ है।

[JEE-Adv. 2018]

9. Ans.(0.05)

Acc. to Elevation in Boiling Point; ΔT_b

$$\Delta T_b = k_b \times m \times i; \text{ where}$$

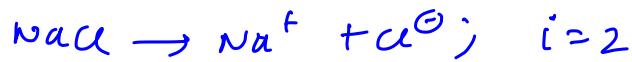
k_b = Ebullioscopic constant

m = molality of the solution

i = van't Hoff factor of solute

for NaCl in solvent X;

$$(\Delta T_b)_X = 2k = (k_b)_X \cdot m \times i_{\text{NaCl}} \quad \text{--- (1)}$$



for NaCl in solvent Y;

$$(\Delta T_b)_Y = 1k = (k_b)_Y \times m \times i_{\text{NaCl}} \quad \text{--- (2)}$$

$$\Rightarrow \text{Divide (1) \& (2); } \boxed{\frac{(k_b)_X}{(k_b)_Y} = 2} \quad \text{--- (3)}$$

for solute s in solvent X ;

$$2s \rightleftharpoons s_2; \quad y = \frac{1}{2}; \quad \alpha_x$$

$$\Rightarrow i = 1 + \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \alpha_x = 1 - \frac{\alpha_x}{2}$$

$$(\Delta T_b)_X = (k_b)_X \cdot m \cdot i_X = (k_b)_X \cdot m \cdot \left(1 - \frac{\alpha_x}{2} \right)$$

↳ (4)

for solute s in solvent X ;

$$2s \rightleftharpoons s_2; \quad y = \frac{1}{2}; \quad \alpha = 0.7 \Rightarrow i_y = 1 - \frac{0.7}{2} \\ = 0.65$$

$$\Rightarrow (\Delta T_b)_Y = (k_b)_Y \cdot m \times i_Y = (k_b)_Y \cdot m \cdot (0.65)$$

↳ (5)

$$\therefore \frac{(\Delta T_b)_X}{(\Delta T_b)_Y} = \frac{(k_b)_X}{(k_b)_Y} \cdot \frac{1 - \frac{\alpha_x}{2}}{0.65} = \frac{(2) \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)}{0.65} \\ \text{(using (2))};$$

Given that $(\Delta T_b)_x : (\Delta T_b)_y :: 3 : 1$

$$\Rightarrow \left(\frac{3}{1}\right) = \left(\frac{2}{0.65}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$$

$$\Rightarrow \alpha = 0.05$$

10. On dissolving 0.5 g of a non-volatile non-ionic solute to 39 g of benzene, its vapor pressure decreases from 650 mm Hg to 640 mm Hg. The depression of freezing point of benzene (in K) upon addition of the solute is _____

(Given data : Molar mass and the molal freezing point depression constant of benzene are 78 g mol⁻¹ and 5.12 K kg mol⁻¹, respectively) [JEE-Adv. 2019]

10. 0.5 g अवाप्तशील अनायनिक विलेय (non-volatile non - ionic solute) को 39 g बेन्जीन (benzene) में घोलने पर, उसका वाष्प दाब 650 mm Hg से 640 mm Hg हो गया। इस विलेय को बेन्जीन में मिलाने के उपरांत, बेन्जीन के हिमांक का अवनमन (depression of freezing point) (K में) है _____

(दिया गया : बेन्जीन का मोलर द्रव्यमान 78 g mol⁻¹ और बेन्जीन का मोलल अवनमन स्थिरांक (molal freezing point depression constant) 5.12 K kg mol⁻¹ है।) [JEE-Adv. 2019]

Ans. (1.02 or 1.03)

Acc. to Relative lowering in vapour pressure;

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{solvent}}} ; \text{ where}$$

$\Delta p = p^0 - p_s$ = lowering of vapour pressure

p^0 ; p_s : vapour pressure of the pure solvent
of the solution - resp.

for very dilute solutions; $\frac{\Delta p}{p^0} \approx \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solvent}}}$

$$\Rightarrow \text{Given: } \frac{650 \text{ mm} - 640 \text{ mm}}{650 \text{ mm}} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{10}{650} \right) = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{10}{650} \right) = \frac{n_{\text{solute}}}{\text{wt}_{C_6H_6} \text{ (in gm)}} \times M_{C_6H_6} \text{ (gm/mol)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{10}{650} \right) = \frac{n_{\text{solute}} \times 78 \text{ g/mol}}{\text{wt}_{C_6H_6} \text{ (in kg)} \times 1000}$$

$$\left(\frac{10}{650} \right) = (\text{molality}) \times \frac{78}{1000} \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \text{molality} = \left(\frac{10}{650} \times \frac{1000}{78} \right) = 0.197$$

Acc. to depression in freezing point;

$$\Delta T_f = T_f - T_b' = k_f \times \text{molality} \times i$$

T_f, T_b' = freezing points of solvent & solution, resp.

i = van't Hoff factor

molality = molality of solution.

k_f = cryoscopic constant

$$\Rightarrow \Delta T_b = \left(5.12 \frac{\text{k-kg}}{\text{mol}} \right) \left(0.197 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = 1.008 \text{ K}$$

