रसायन विज्ञान/ CHEMISTRY

प्रश्न-पत्र I / Paper I

निर्धारित समय : **तीन घंटे**
Time Allowed : ***Three Hours***

अधिकतम अंक : **250**
Maximum Marks : ***250***

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़िए :

इसमें **आठ** प्रश्न हैं जो **दो खण्डों** में विभाजित हैं तथा **हिन्दी** और **अंग्रेज़ी** दोनों में छपे हुए हैं।

परीक्षार्थी को कुल **पाँच** प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर किन्हीं **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश पत्र में किया गया है और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुख पृष्ठ पर निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए, तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। यदि काटा नहीं हो, तो प्रश्न के उत्तर की गणना की जाएगी चाहे वह उत्तर अंशतः दिया गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका (क्यू.सी.ए.) में खाली छोड़ा हुआ पृष्ठ या उसके अंश को स्पष्ट रूप से काटा जाना चाहिए।

Question Paper Specific Instructions

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions :

There are ***EIGHT*** *questions divided in* ***TWO SECTIONS*** *and printed both in* ***HINDI*** *and in* ***ENGLISH.***

Candidate has to attempt ***FIVE*** *questions in all.*

Questions no. ***1*** *and* ***5*** *are compulsory and out of the remaining, any* ***THREE*** *are to be attempted choosing at least* ***ONE*** *question from each section.*

The number of marks carried by a question / part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations carry their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer (QCA) Booklet must be clearly struck off.

कुछ उपयोगी मौलिक स्थिरांक और रूपांतरण कारक

Some useful fundamental constants and conversion factors

$N_A = 6{\cdot}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

Rydberg constant = $2{\cdot}178 \times 10^{-18}$ J

$c = 2{\cdot}998 \times 10^{8}\ \text{ms}^{-1}$

$k_B = 1{\cdot}38 \times 10^{-23}\ \text{JK}^{-1}$

$e = 1{\cdot}602 \times 10^{-19}\ C$

$m_e = 9{\cdot}109 \times 10^{-31}$ kg

$F = 96485\ \text{C mol}^{-1}$

$R = 8{\cdot}314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

$h = 6{\cdot}626 \times 10^{-34}$ Js

$\pi = 3{\cdot}142$

1 amu = $1{\cdot}66 \times 10^{-27}$ kg

1 cal = $4{\cdot}184$ J

1 J = 1 kg $m^2\ s^{-2}$

1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-10} m = $0{\cdot}1$ nm = 100 pm

1 atm = 760 torr = $1{\cdot}01325 \times 10^{5}$ Pa

1 bar = 1×10^{5} Pa = $0{\cdot}9869$ atm

1 eV = $1{\cdot}602 \times 10^{-19}$ J

1 L atm = $101{\cdot}34$ J

1 eV = 23060 cal/mol

$4\,\pi^2 c^2 = 3{\cdot}55 \times 10^{22}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-2}$

$$\frac{h^2}{8m_e} = 6{\cdot}025 \times 10^{-38}\ \text{Jm}^{-2}$$

$h_c = 1{\cdot}986 \times 10^{-26}$ Jm

खण्ड A
SECTION A

Q1. (a) हाइड्रोजन परमाणु के 1s इलेक्ट्रॉन की $r = a_0$ और $r = 10a_0$ पर पाए जाने की प्रायिकता के अनुपात का परिकलन कीजिए, जहाँ 'r' नाभिक से दूरी और a_0 = पहली बोर कक्षा की त्रिज्या है।

Calculate the ratio of probability of finding the 1s electron of hydrogen atom at $r = a_0$ and at $r = 10a_0$, where 'r' is the distance from the nucleus and a_0 = radius of the first Bohr orbit. 5

(b) सामान्य अवस्था में पाए जाने वाले तत्त्वों से सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल को 298 K पर बनाने के लिए बॉर्न-हाबर चक्र का निर्माण कीजिए। सम्मिलित प्रक्रमों के नामों का उल्लेख कीजिए। सूचित कीजिए कि इनमें से कौन-से प्रक्रम ऊर्जा की अपेक्षा रखते हैं और कौन-से प्रक्रम ऊर्जा का उत्सर्जन करते हैं।

Construct the Born-Haber cycle for the formation of sodium chloride crystal at 298 K from the elements in their normal states of existence. Mention the names of the involving processes. Indicate which of them are energy demanding and which are energy evolving. 5

(c) जर्मेनियम और सिलिकॉन तत्त्वों की विद्युत चालकता बहुत कम है। दूसरे तत्त्वों की लेश मात्रा डालकर विद्युत चालकता में वृद्धि कैसे कर सकते हैं ? उदाहरणों सहित व्याख्या कीजिए।

Germanium and Silicon elements have very low electrical conductivity. How can the electrical conductivity be enhanced by adding other elements in trace amount ? Explain by examples. 5

(d) दो ताम्र की शीट जिनका क्षेत्रफल 1·50 m^2 है, के बीच की दूरी 10 cm रखी गई है। उष्ण शीट (50°C) से शीत शीट (– 10°C) तक चालन के द्वारा ऊष्मा के अंतरण की दर क्या है ? ऊष्मा के ह्रास की दर क्या है ? (मान लीजिए दो शीटों के बीच की जगह वायु से भरी गई है)

$R = \rho \frac{l}{A}$

$G = \Lambda \frac{A}{l}$

दिया गया है : वायु का ऊष्मीय चालकता गुणांक = $2{\cdot}4 \times 10^{-2}\ Js^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}$

Two sheets of copper of area 1·50 m^2 are separated by 10 cm. What is the rate of transfer of heat by conduction from the warm sheet (50°C) to the cold sheet (–10°C) ? What is the rate of loss of heat ? (Assume the space between the two sheets is filled with air) 5

Given : Coefficient of thermal conductivity of air = $2{\cdot}4 \times 10^{-2}\ Js^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}$

(e) द्रव उबलने से पहले अतितप्त क्यों हो जाते हैं ? केल्विन (Kelvin) समीकरण का उपयोग करके समझाइए।

Why do liquids become superheated before boiling ? Explain using Kelvin equation. 5

(f) निम्नलिखित अणुओं को उनके द्विध्रुव आघूर्ण मूल्यों के आधार पर आरोही क्रम में व्यवस्थित कीजिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

NH_3, NF_3 और H_2O

Arrange the following molecules in the ascending order of their dipole moment values. Justify your answer.

NH_3, NF_3 and H_2O 5

(g) 0·500 g बेंज़ोइक अम्ल (Benzoic acid) को ऑक्सीजन के अधीन जलाया गया। इस दहन से ताप में 1·236 K की बढ़त हुई। उसी कैलोरीमितीय व्यवस्था को 0·300 g नैफ़्थैलीन को जलाने के लिए स्थापित किया गया और इस कारण ताप में 1·128 K की बढ़त हुई। बेंज़ोइक अम्ल के दहन की ऊष्मा, $\Delta_c U^{298} = -3227$ kJ mol^{-1} है। नैफ़्थैलीन की दहन ऊष्मा क्या है ?

0·500 g of benzoic acid was burnt under oxygen. The combustion produced a temperature rise of 1·236 K. The same calorimetric set-up was used to burn 0·300 g of naphthalene and the resulting temperature rise was 1·128 K. The heat of combustion of benzoic acid, $\Delta_c U^{298} = -3227$ kJ mol^{-1}. What is the heat of combustion of naphthalene ? 5

(h) 300 K पर एक बंद डिब्बे में एक गैसीय नूमना है जिसमें शुद्ध एथेन या शुद्ध नियोन (दोनों में से एक) या दोनों का मिश्रण है। इस ताप पर डिब्बे के अंदर का दाब 1·00 atm है। जब डिब्बे को 150 K तक ठंडा किया जाता है, तो दाब 0·37 atm है। नमूने का संयोजन क्या है; शुद्ध एथेन, शुद्ध नियोन या दोनों का मिश्रण ? अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए।

दिया गया है : 150 K पर एथेन (C_2H_6) का वाष्प दाब = 0·10 atm

नियोन का क्रांतिक ताप = 44 K

A sealed container contains a gaseous sample at 300 K consisting of either pure ethane, or pure neon, or a mixture of the two. The pressure inside the container at this temperature is 1·00 atm. When the container is cooled to 150 K, the pressure is 0·37 atm. What is the composition of the sample; pure ethane, pure neon or a mixture of both ? Explain your answer. 5

Given : Vapour pressure of C_2H_6 at 150 K is 0·10 atm

Critical temperature of neon = 44 K

insightsonindia.com

(i) एक वस्तु जिसका पृष्ठीय क्षेत्रफल 49·8 cm^2 है, उसके ऊपर स्वर्ण लेपित किया जाना है और स्वर्ण का घनत्व 19·3 g/cm^3 है। एक विलयन, जिसमें स्वर्ण की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है, उसमें 3·25 A की एक धारा को प्रयुक्त किया गया। दी गई वस्तु पर स्वर्ण की एक समतल परत, जिसकी मोटाई 1×10^{-3} cm है, निक्षेप करने के लिए आवश्यक समय की गणना कीजिए।

(दिया गया है : स्वर्ण का आण्विक द्रव्यमान = 196·97 g/mol)

The surface area of an object to be gold plated is 49·8 cm^2, and the density of gold is 19·3 g/cm^3. A current of 3·25 A is applied to a solution that contains gold in the +3 oxidation state. Calculate the time required to deposit an even layer of gold, 1×10^{-3} cm thick, on the object. *5*

(Given : Molecular mass of gold = 196·97 g/mol)

(j) एक भाप टरबाइन को अंतर्ग्रहण ताप (intake temperature) 400°C और निकास ताप (exhaust temperature) 150°C पर प्रचालित किया जाता है। दिए गए 'Q' ऊष्मा के निवेश से, टरबाइन अधिकतम कितनी मात्रा में कार्य कर सकता है ? किन स्थितियों में अधिकतम कार्य प्राप्त कर सकते हैं ?

A steam turbine is operated with an intake temperature of 400°C, and an exhaust temperature of 150°C. What is the maximum amount of work the turbine can do for a given heat input 'Q' ? Under what conditions is the maximum work achieved ? *5*

Q2. (a) एक-विमीय डिब्बा, जिसकी लंबाई 'a' है, में एक कण के अस्तित्व की प्रायिकता को n = 1, 2 और 3 अवस्थाओं के लिए, $0 \le x \le \frac{a}{4}$ क्षेत्र में ज्ञात कीजिए।

Find the probability of existence of a particle in a one-dimensional box of length 'a' in the region $0 \le x \le \frac{a}{4}$ for the states n = 1, 2 and 3. *15*

(b) अम्लीय स्थितियों में 298 K पर ऑक्सीजन का मानक अपचयन विभव +1·23 V है। क्षारकीय स्थितियों में O_2 (g) के चार-इलेक्ट्रॉन के साथ अपचयन के लिए मानक अपचयन विभव क्या है ?

The standard reduction potential of oxygen under acidic conditions at 298 K is +1·23 V. What is the standard reduction potential for the four-electron reduction of O_2 (g) under basic conditions ?. *15*

(c) Zn^{2+} और S^{2-} आयनों की त्रिज्याएँ क्रमानुसार 0·74 Å और 1·84 Å हैं। ZnS के क्रिस्टल जालक (crystal lattice) में आयनों के सबसे स्थिर ढाँचे की व्यवस्था को निर्धारित कीजिए। ZnS की CCP (घनीय निविड संकुलन) संरचना बनाइए।

The radii of Zn^{2+} and S^{2-} ions are 0·74 Å and 1·84 Å respectively. Determine the most stable form of arrangement of ions in ZnS crystal lattice. Draw the CCP (Cubic Close Packing) structure of ZnS. *15*

(d) NaCl के एक नमूने में, प्रत्येक 10,000 स्थलों में से एक स्थल, जो सामान्यत: Na^{+} से अध्यासित होता है, उसके स्थान पर Ca^{2+} अध्यासित है। मान लीजिए कि Cl^{-} अपने सभी स्थलों पर पूर्णत: अध्यासित है, तो नमूने की स्टॉइकियोमीट्री क्या होगी ?

In a sample of NaCl, one of every 10,000 sites, normally occupied by Na^{+}, is occupied instead by Ca^{2+}. Assuming that all of the Cl^{-} sites are fully occupied, what is the stoichiometry of the sample ? *5*

Q3. (a) यदि ताप 25°C और दाब $1{\cdot}00 \times 10^{-6}$ atm है, तो 1·00 cm^2 की सतह वाले बर्तन पर ऑक्सीजन के प्रति सेकंड संघट्टन की संख्या का परिकलन कीजिए।

Calculate the number of collisions that oxygen makes per second on 1·00 cm^2 of the surface of the vessel containing them if the pressure is $1{\cdot}00 \times 10^{-6}$ atm and the temperature is 25°C. *10*

(b) मान लीजिए कि 25°C और 1 atm दाब पर पानी के आयतन (bulk) में से एक मोल पानी से एकसमान आकार के बिन्दुक उत्पन्न करने के लिए 10·0 J कार्य अपेक्षित है।

(i) यह मानते हुए कि पृष्ठीय तनाव क्षेत्रफल से स्वतंत्र है, बिन्दुकों की त्रिज्या का परिकलन कीजिए।

(ii) एक बिन्दुक में पानी के अणुओं की संख्या का परिकलन कीजिए।

दिया गया है : पानी का पृष्ठीय तनाव = 0·072 J/m^2

Suppose that 10·0 J of work is required to create droplets of uniform size from a mole of water in bulk at 25°C and 1 atm pressure.

(i) Assuming that surface tension is independent of area, calculate the radius of the droplets.

(ii) Calculate the number of water molecules in a droplet.

Given : Surface tension of water = 0·072 J/m^2 *15*

(c) आपको ब्यूटेन के लिए निम्नलिखित आँकड़े दिए गए हैं :

सामान्य गलनांक = – 138°C

सामान्य क्वथनांक = 0°C

क्रांतिक ताप = 152°C

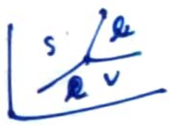
क्रांतिक दाब = 38 atm

मान लीजिए कि त्रिक बिंदु तापमान में सामान्य गलनांक से थोड़ा नीचे है और त्रिक बिंदु पर वाष्प दाब 3×10^{-5} torr है।

(i) ब्यूटेन का प्रावस्था आरेख बनाइए।

(ii) 1 atm और 140°C पर ब्यूटेन को 40 atm तक संपीडित किया जाता है। क्या इस क्रिया के दौरान किसी भी समय दो अवस्थाएँ उपस्थित होती हैं ?

(iii) 1 atm और 200°C पर ब्यूटेन को 40 atm तक संपीडित किया जाता है। क्या इस क्रिया के दौरान किसी भी समय दो अवस्थाएँ उपस्थित होती हैं ?



You are given the following data for butane :

Normal melting point = – 138°C

Normal boiling point = 0°C

Critical temperature = 152°C

Critical pressure = 38 atm

Assume that the triple point is slightly lower in temperature than the melting point and that the vapour pressure at the triple point is 3×10^{-5} torr.

(i) Sketch a phase diagram for butane.

(ii) Butane at 1 atm and 140°C is compressed to 40 atm. Are two phases present at any time during this process ?

(iii) Butane at 1 atm and 200°C is compressed to 40 atm. Are two phases present at any time during this process ? *10*

(d) एक आर्द्र कमरा जिसका तापमान 40°C है, उसमें एक डिब्बे में 0°C पर 100 g बर्फ रखी गई है। जल वाष्प डिब्बे के अंदर संघनित होने से बर्फ पिघलती है। यह मानते हुए कि डिब्बे के अंदर सारी ऊष्मा का स्थानांतरण संघनन से होता है, डिब्बे में कितना जल संघनित होगा जब सारी बर्फ पिघल जाए और उसका तापमान 40°C तक पहुँच जाए ?

दिया गया है : बर्फ की संगलन ऊष्मा = 334 Jg^{-1}

जल की वाष्पन ऊष्मा = 2260 Jg^{-1}

जल की ऊष्मा धारिता = 4184 J kg^{-1} K^{-1}

A container with 100 g of ice at 0°C is placed in a humid room whose temperature is 40°C. The ice melts as water vapour condenses into the container. Assuming that all the heat transferred to the container comes from the condensation, how much water will have condensed in the container once all the ice is melted and has reached 40°C ? 10

Given : Heat of fusion of ice = 334 Jg^{-1}

Heat of vaporization of water = 2260 Jg^{-1}

Heat capacity of water = 4184 J kg^{-1} K^{-1}

(e) व्याख्या कीजिए कि बढ़ते तापमान के परिणामस्वरूप क्रिस्टलीय ठोस सामान्यत: अधिक दोषपूर्ण क्यों होते हैं।

Explain why crystalline solids are generally more defective as a result of increasing temperature. 5

Q4. (a) NO अणु का आण्विक कक्षक (MO) आरेख बनाइए। NO की प्रयोगात्मक आबंध वियोजन ऊर्जा 626 kJ mol^{-1} है जबकि NO^+ की 1047 kJ mol^{-1} है — वैज्ञानिक व्याख्या प्रस्तुत कीजिए। NO एक अभिक्रियाशील मूलक की तरह भी प्रदर्शन कर सकता है — बताइए कैसे।

Draw the molecular orbital (MO) diagram of NO molecule. The experimental bond dissociation energy of NO is 626 kJ mol^{-1} while that of NO^+ is 1047 kJ mol^{-1} — rationalize it.

NO can also act as a reactive radical — how ? 20

(b) एक शांत विलयन में, एक इलेक्ट्रोड पर कार्बनिक यौगिक के ऑक्सीकरण के लिए विसरण सीमांत धारा का परिकलन कीजिए।

मान लीजिए इस अभिक्रिया में छ: इलेक्ट्रॉन सम्मिलित हैं और अचल विलयन में विसरण परत (diffusion layer) की मोटाई 0·05 cm ली गई है।

दिया गया है :

(i) कार्बनिक यौगिक की सांद्रता, $C_{\text{कार्बनिक}} = 10^{-2}$ mole $litre^{-1}$

(ii) कार्बनिक यौगिक का विसरण गुणांक $D_{\text{कार्बनिक}} = 2 \times 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}

Calculate the diffusion limiting current for the oxidation of an organic compound at an electrode in a quiescent solution.

Assume six electrons are involved in the reaction and the thickness of diffusion layer is taken as 0·05 cm in an unstirred solution.

Given :

(i) Concentration of organic compound, $C_{organic} = 10^{-2}$ mole $litre^{-1}$

(ii) Diffusion coefficient of organic compound,
$D_{organic} = 2 \times 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} 10

(c) कैल्शियम नाइट्रेट, जो एक प्रबल विद्युत-अपघट्य है, उसके डेसीमोलर जलीय विलयन में चालकता का स्तर, 25°C पर $\sigma = 26{\cdot}2$ mS cm^{-1} मापा गया है। नीचे दिए गए आँकड़ों से विद्युत-अपघट्य, जो कि Ca^{2+} आयन है, उसकी ग्राम-अणुक चालकता तथा विलयन में उपस्थित दो प्रकार के आयनों के अभिगमनांकों का परिकलन कीजिए।

25°C पर जलीय विलयन की अनंत तनुता पर ग्राम-अणुक चालकता निम्नलिखित है :

(i)	λ_+^o (mS m^2 mol^{-1})
Ca^{2+}	11·9
(ii)	λ_-^o (mS m^2 mol^{-1})
NO_3^-	7·14

The level of conductivity in a decimolar aqueous solution of calcium nitrate, which is a strong electrolyte, is measured as $\sigma = 26{\cdot}2$ mS cm^{-1} at 25°C. Calculate the molar conductivity of the electrolyte, that of calcium ions and the transport numbers of the two types of ions present in the solution, with the data given below.

Molar conductivity at infinite dilution in an aqueous solution at 25°C : *10*

(i)	λ_+^o (mS m^2 mol^{-1})
Ca^{2+}	11·9
(ii)	λ_-^o (mS m^2 mol^{-1})
NO_3^-	7·14

(d) मान लीजिए हम दाब, P = 2 atm पर मानक अवस्था को पुनः परिभाषित करते हैं। प्रत्येक पदार्थ के लिए ΔG_f^o का नया मानक मूल्य ज्ञात कीजिए :

(i) HCl (g)

(ii) N_2O (g)

प्रत्येक अभिक्रिया में अभिकारकों और उत्पादों की आपेक्षिक एन्ट्रॉपियों के आधार पर परिणामों की व्याख्या कीजिए।

दिया गया है : संभवन की मानक मुक्त ऊर्जा, 25°C पर :

(i) $\Delta G^{o}_{HCl} = -95{\cdot}3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) $\Delta G^{o}_{N_2O} = +103{\cdot}7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Suppose we redefine the standard state as Pressure, P = 2 atm. Find the new standard ΔG^{o}_{f} values of each substance :

(i) *HCl (g)*

(ii) N_2O (g)

Explain the results in terms of the relative entropies of reactants and products of each reaction. *10*

Given : Standard free energy of formation at 25°C :

(i) $\Delta G^{o}_{HCl} = -95{\cdot}3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) $\Delta G^{o}_{N_2O} = +103{\cdot}7 \text{ kJ mol}^{-1}$

खण्ड B

SECTION B

Q5. (a) मीथेन (CH_4) और द्विपरमाणुक सल्फर (S_2) के बीच गैस-प्रावस्था अभिक्रिया निम्नलिखित है :

$$CH_4 \text{ (g)} + 2S_2 \text{ (g)} \longrightarrow CS_2 \text{ (g)} + 2H_2S \text{ (g)}$$

इस अभिक्रिया का 823 K पर वेग स्थिरांक $1{\cdot}1 \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1} S है और 898 K पर वेग स्थिरांक $6{\cdot}4 \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1} S है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा का परिकलन कीजिए।
[दिया गया है : R = 8·3145 J K^{-1} mol^{-1}]

The gas-phase reaction between methane (CH_4) and diatomic sulphur (S_2) is given by the following reaction :

$$CH_4 \text{ (g)} + 2S_2 \text{ (g)} \longrightarrow CS_2 \text{ (g)} + 2H_2S \text{ (g)}$$

At 823 K, the rate constant for this reaction is $1{\cdot}1 \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1} S and at 898 K, the rate constant is $6{\cdot}4 \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1} S. Calculate the activation energy for this reaction.

[Given : R = 8·3145 J K^{-1} mol^{-1}] 5

(b) 1 g प्रति 100 cc युक्त रंजक विलयन ने 1 cm मोटाई के सेल में 60% नीला प्रकाश संचरित किया।

(i) उसी सेल में यदि 2 g प्रति 100 cc का विलयन हो तो प्रकाश का कितना प्रतिशत अवशोषित होगा ?

(ii) प्रारंभिक विलयन से 90% प्रकाश का अवशोषण करवाने के लिए सेल की मोटाई कितनी होनी चाहिए ?

A dye solution containing 1 g per 100 cc transmitted 60% of the blue light in a cell 1 cm thick.

(i) What percentage of light would be absorbed by a solution containing 2 g per 100 cc in the same cell ?

(ii) What should be the cell thickness so that 90% of the light is absorbed by the original solution ? 5

(c) 0°C ताप और 1 atm दाब पर चारकोल के एक नमूने पर एक परत बनाने के लिए नाइट्रोजन (N_2) गैस की "155·5 cm^3 gm^{-1} चारकोल" के आयतन की आवश्यकता है। चारकोल के पृष्ठीय क्षेत्रफल प्रति ग्राम का परिकलन कीजिए। N_2 अणु के अनुप्रस्थ-काट (cross-section) का क्षेत्रफल 0·160 $(nm)^2$ है।

[दिया गया है :

$N_A = 6{\cdot}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

गैस का ग्राम-अणुक आयतन (0°C और 1 atm दाब पर), $V_m = 22{\cdot}414\ dm^3\ mol^{-1}$]

At 0°C and 1 atm pressure, the volume of nitrogen (N_2) gas required to form a monolayer on a sample of charcoal is 155·5 cm^3 gm^{-1} of charcoal. Calculate the surface area per gram of charcoal. Area of cross-section of a N_2 molecule is 0·160 $(nm)^2$. 5

[Given :

$N_A = 6{\cdot}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Molar volume of gas (at 0°C and 1 atm pressure), $V_m = 22{\cdot}414\ dm^3\ mol^{-1}$]

(d) जलीय विलयन में अमोनियम नाइट्राइट के अपघटन के निम्नलिखित आँकड़ों से प्रदर्शित कीजिए कि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है।

समय (मिनट)	10	15	20	25	∞
N_2 का आयतन (cc)	6·25	9·00	11·40	13·65	35·05

From the following data for the decomposition of ammonium nitrite in aqueous solution, show that the reaction is of the first order. 5

Time (minutes)	10	15	20	25	∞
Volume of N_2 (cc)	6·25	9·00	11·40	13·65	35·05

(e) फेरेडॉक्सिन प्रोटीन की उस संरचना को बनाइए जिसमें [4Fe – 4S] है और लोहे (आयरन) की औसत ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए।

Draw the structure of Ferredoxin protein containing [4Fe – 4S] and find the average oxidation number of iron. 5

(f) कौन-से संकुल आयन में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (Δ_0) का मान उच्चतर है ? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

(i) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ या $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

(ii) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ या $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$

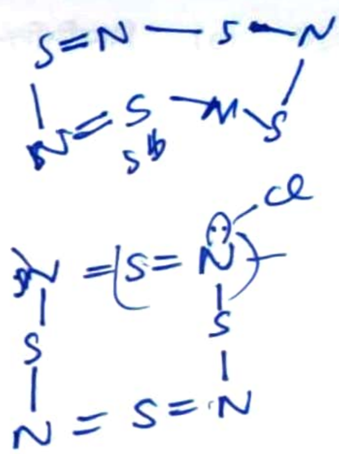
(iii) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ या $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Which complex ion has higher value of crystal field splitting energy (Δ_0) ? Justify your answer. 10

(i) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ or $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

(ii) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ or $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$

(iii) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ or $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



(g) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए :

(i) $S_4N_4 \xrightarrow{SbCl_5}$

(ii) $XeF_6 \xrightarrow{PtF_5}$

(iii) $B_2H_6 \xrightarrow[-120^\circ C]{NH_3}$

(iv) $8KrF_2 + 2Au \longrightarrow$

(v) $XeOF_4 + XeO_3 \longrightarrow$

Complete the following reactions : 10

(i) $S_4N_4 \xrightarrow{SbCl_5}$

(ii) $XeF_6 \xrightarrow{PtF_5}$

(iii) $B_2H_6 \xrightarrow[-120^\circ C]{NH_3}$

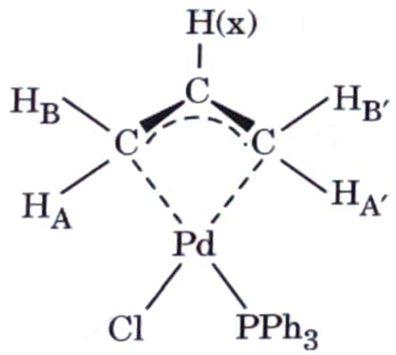
(iv) $8KrF_2 + 2Au \longrightarrow$

(v) $XeOF_4 + XeO_3 \longrightarrow$

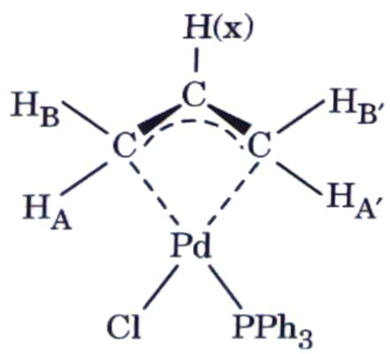
(h) d-ब्लॉक के तत्त्वों में चुंबकीय आघूर्ण उत्पन्न होने के लिए मुख्यत: इलेक्ट्रॉनों की प्रचक्रण गति योगदान देती है लेकिन f-ब्लॉक के तत्त्वों में यह मान्य नहीं है। कथन की पुष्टि कीजिए।

The magnetic moment of d-block elements arises mainly from the contribution of spin motion of the electrons but in case of f-block elements, it is not valid. Justify the statement. *5*

Q6. (a) निम्नलिखित अणु उच्च ताप या क्षारक की उपस्थिति में दृढ़ या फ्लक्सीयोनल (फ्लक्सनल) व्यवहार दर्शाता है। उत्तर की पुष्टि ^{1}H NMR स्पेक्ट्रम की सहायता से कीजिए।



The following molecule shows the rigid or fluxional behaviour at higher temperature or in the presence of a base. Justify the answer with the help of ^{1}H NMR spectrum. *10*



(b) निम्नलिखित प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया पर विचार कीजिए :

$$H_2(g) + Br_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HBr(g)$$

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए । स्थिर-अवस्था सन्निकटन को [Br] और [H] पर लागू करके, प्रदर्शित कीजिए कि HBr (g) के बनने की दर अवशोषित विकिरण की तीव्रता (I_a) के वर्गमूल के साथ परिवर्तित होती है। इस अभिक्रिया की क्वान्टम लब्धि क्या है ? यह मान इतना कम क्यों है ?

Consider the following photochemical reaction :

$$H_2(g) + Br_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HBr(g)$$

Give the mechanism of this reaction. Applying steady-state approximations to [Br] and [H], show that the rate of formation of HBr (g) varies with the square root of the intensity (I_a) of the absorbed radiation. What is the quantum yield for this reaction ? Why is the value so low ? *20*

(c) आवश्यक मान्यताओं का उल्लेख करते हुए, लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र का समीकरण व्युत्पन्न कीजिए। प्रदर्शित कीजिए कि लैंगम्यूर समतापी वक्र कम दाब पर मान्य है लेकिन उच्च दाब पर असफल होता है।

Mentioning the requisite assumptions, derive the equation of the Langmuir adsorption isotherm. Show that the Langmuir isotherm holds at low pressure but fails at high pressure. *20*

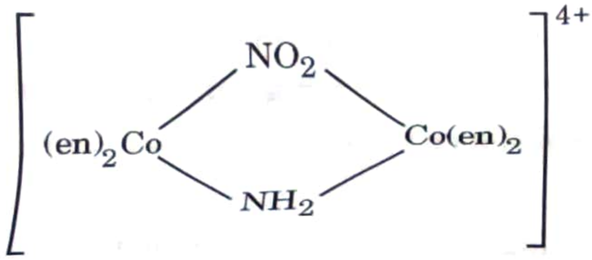
Q7. (a) ऑक्सीजन (O_2) के हीमोग्लोबिन के साथ उत्क्रमणीय बंधन पर 'T' (टैंस) और 'R' (रीलेक्स) संरूपणों में अंतर स्पष्ट कीजिए।

Distinguish the 'T' (tense) and 'R' (relax) conformations of Hemoglobin on reversible binding of oxygen (O_2). *15*

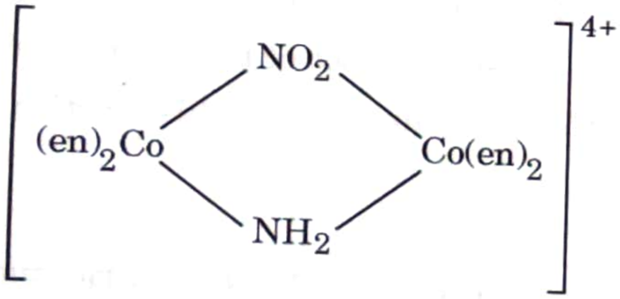
(b) साइटोक्रोम 'बी' और साइटोक्रोम 'सी' में मूल अंतर क्या है ? साइटोक्रोम 'सी' ऑक्सीडेज की भूमिका की व्याख्या कीजिए।

What is the basic difference between Cytochrome 'b' and Cytochrome 'c' ? Explain the role of Cytochrome 'c' oxidase. *5*

(c) निम्नलिखित संकुल के संभव त्रिविम समावयवों को बनाइए और उनकी ध्रुवण घूर्णकता की व्याख्या कीजिए।



Draw the possible stereoisomers of the following complex and explain their optical activity. *10*



(d) (i) द्वितीय कोटि अभिक्रिया पर विचार कीजिए :

$$A + B \longrightarrow P$$

जहाँ A का आरंभिक सांद्रण 'a' mol dm^{-3} है और B का 'b' mol dm^{-3} है। 't' समय के बाद, A के x mol dm^{-3} और B के x mol dm^{-3} आपस में अभिक्रिया करते हैं और x mol dm^{-3} का उत्पाद, P बनाते हैं।

$a > b$ मानते हुए, प्रदर्शित कीजिए कि इस अभिक्रिया की द्वितीय कोटि का वेग स्थिरांक $k_2 = \frac{1}{(a-b)t} ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]$ होगा। k_2 की इकाई क्या होगी ?

(समय सेकण्ड में मान लीजिए)

(ii) शून्य कोटि और $\frac{5}{2}$ कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक की इकाई ज्ञात कीजिए। मान लीजिए कि सांद्रण को mol dm^{-3} और समय को सेकण्ड में व्यक्त किया जाता है।

(i) Consider a second-order reaction :

$$A + B \longrightarrow P$$

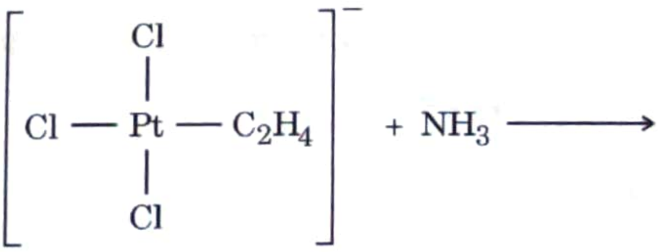
where the initial concentration of A is 'a' mol dm^{-3} and that of B is 'b' mol dm^{-3}. After time 't', x mol dm^{-3} of A and x mol dm^{-3} of B react to form x mol dm^{-3} of the product, P.

Show that the second-order rate constant for this reaction will be given by $k_2 = \frac{1}{(a-b)t} \, ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]$

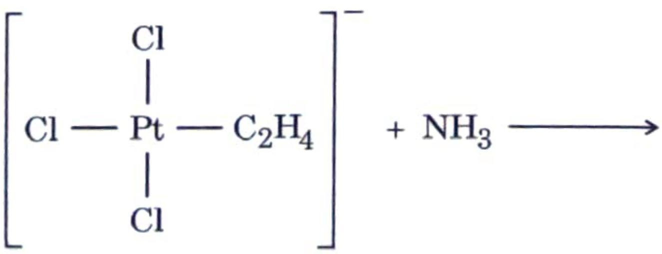
with the assumption that a > b. What will be the unit of k_2 ? (Consider time in seconds)

(ii) Determine the units of the rate constants for zeroth-order and $\frac{5}{2}$ order reactions. Assume that concentrations are expressed in mol dm^{-3} and time in seconds. *10*

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूरा कीजिए और इसकी क्रियाविधि का pi-आबंधन सिद्धांत की सहायता से व्याख्या कीजिए।



Complete the following reaction and explain the mechanism with the help of pi-bonding theory. *10*



Q8. (a) S_2N_2, S_4N_2, $S_{11}N_2$, S_5N_6 और I_2Cl_6 की संरचनाओं को बनाइए।

Draw the structures of S_2N_2, S_4N_2, $S_{11}N_2$, S_5N_6 and I_2Cl_6. *10*

(b) सिलिकोन्स क्या हैं ? उनके कुछ उपयोगों का उल्लेख कीजिए। हेक्सामेथिलडाइसिलोक्सेन को आप कैसे निर्मित करेंगे ? इसकी संरचना बनाइए। यदि कुछ $(CH_3)_3$ SiCl को $(CH_3)_2$ $SiCl_2$ के साथ मिलाकर जल-अपघटन किया जाए तो क्या होता है ?

What are silicones ? Mention some of their uses. How will you prepare hexamethyldisiloxane ? Draw its structure. What happens if some $(CH_3)_3$ SiCl is mixed with $(CH_3)_2$ $SiCl_2$ and hydrolysed ? *10*

(c) संयोजकता परिवर्तन की विधि से लैन्थेनाइड मिश्रण में से कितने लैन्थेनाइड आसानी से अलग किए जा सकते हैं ? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

How many lanthanides can be easily separated from the lanthanide mixture by using valency change method ? Justify your answer. *10*

(d) निम्नलिखित लैन्थेनाइड आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (बाहरी) लिखिए और L-S युग्मक/युग्मन से चुंबकीय आघूर्ण का BM में परिकलन कीजिए।

(i) Pr^{3+} (g = 4/5)

(ii) Tb^{3+} (g = 3/2)

Write electronic configuration (outer) of the following lanthanide ions and calculate the magnetic moment in BM from L-S coupling. *10*

(i) Pr^{3+} (g = 4/5)

(ii) Tb^{3+} (g = 3/2)

(e) निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए और इन अभिक्रियाओं के संवर्ग को निदर्शित कीजिए। अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

(i) $2[Co(CN)_5]^{3-} + MeI \longrightarrow$

(ii) $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2] + MeI \longrightarrow$

Complete the following chemical reactions and indicate the category of these reactions. Justify your answer. *10*

(i) $2[Co(CN)_5]^{3-} + MeI \longrightarrow$

(ii) $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2] + MeI \longrightarrow$