C–AVZ–O–DINA

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र–I)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें)

दो खण्डों में कुल आठ प्रश्न दिए गए हैं जो हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं।

उम्मीदवार 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 **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 (क्यू० सी० ए०) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित 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।

उपयोगी स्थिरांक तथा समाकल पृष्ठ संख्या 15 में दिए गए हैं।

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 प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER–I)

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks : 250

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.

Question Nos. **1** and **5** are compulsory and out of the remaining, 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 medium other than the authorized one.

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

Useful constants and integrals are given in Page No. 15.

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 Booklet must be clearly struck off.

1. *(a)* लंबाई L के एक-विमीय बॉक्स में परिरुद्ध एक कण के तरंग फलन हैं

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

जहाँ n क्वांटम संख्या है और $0 \le x < L$ बॉक्स की लंबाई के साथ-साथ की दूरी है। बॉक्स में कण की $n = 1$ अवस्था के लिए संवेग $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ और संवेग के वर्ग $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ के प्रत्याशा परिमाणों का आकलन कीजिए। अपने उत्तर का विवेचन कीजिए।

The wave functions for a particle in a one-dimensional box (length L) are

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

where n is the quantum number and $0 \le x < L$ is the distance along the length of the box. Find expectation values of the momentum $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ and square of the momentum $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ for the $n = 1$ state of the particle in the box. Interpret your answer. 10

(b) वास्तविक गैसों के लिए वान्डर वाल्स समीकरण नीचे दर्शाया गया है :

$$P_{\text{obs}} = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

जहाँ P_{obs} प्रेक्षित दाब है, V आयतन है, n मोल-संख्या है, R गैस स्थिरांक है और T ताप है। a और b गैस के अभिलाक्षणिक स्थिरांक हैं।

(i) क्या एक आदर्श गैस के लिए प्रत्याशित दाब की तुलना में P_{obs} अधिक या कम है? उत्तर का कारण बताते हुए कुछ वाक्य लिखिए।

(ii) F_2 (g), Cl_2 (g) और Br_2 (g) हैलोजनों को ध्यान में रखिए।

(1) a के बढ़ते क्रमांक में इन्हें व्यवस्थित कीजिए और अपने क्रमांक को न्यायसंगत कीजिए।

(2) b के बढ़ते क्रमांक में इन्हें व्यवस्थित कीजिए और अपने क्रमांक को न्यायसंगत कीजिए।

The van der Waals equation for real gases is given by

$$P_{\text{obs}} = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

where P_{obs} is the observed pressure, V is the volume, n is the number of moles, R is the gas constant and T is the temperature. a and b are constants characteristic of a gas.

(i) Is P_{obs} greater or less than the pressure expected for an ideal gas? Write a few sentences outlining the reason(s) for your answer.

(ii) Consider the halogens F_2 (g), Cl_2 (g) and Br_2 (g).

(1) Rank these in order of increasing *a*. Justify your answer.

(2) Rank these in order of increasing *b*. Justify your ranking. 10

(c) 100 °C ताप पर जल के लिए वाष्पन की मानक एन्थैल्पी, $\Delta H°$, लगभग $30 \cdot 0$ kJ mol^{-1} है तथा 100 °C ताप और 1 atm दाब पर 1 मोल तरल जल वाष्पीकृत हो रहा है।

(i) w का परिकलन कीजिए।

(ii) Δu का परिकलन कीजिए।

(iii) इन परिस्थितियों में क्या परिवेश या तंत्र का एन्ट्रॉपी परिवर्तन प्रक्रिया को गति प्रदान करेगा? कारण सहित उत्तर दीजिए।

The standard enthalpy of vapourization, $\Delta H°$, for water at 100 °C is around $30 \cdot 0$ kJ mol^{-1} and 1 mol of liquid water is undergoing vapourization at 100 °C and 1 atm pressure.

(i) Calculate w.

(ii) Calculate Δu.

(iii) Under these conditions does the entropy change of the system or the surroundings drive the process? State reasons for your answer. 10

(d) बकमिन्स्टरफुलेरीन (C_{60}) के अणु, C_{60} अणुओं के एक मुख-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका के रूप में, क्रिस्टलित होते हैं।

(i) बकमिन्स्टरफुलेरीन की एकक कोष्ठिका में बकमिन्स्टरफुलेरीन के कितने अणु होते हैं?

(ii) एकक कोष्ठिका में कार्बन के कितने परमाणु होते हैं?

(iii) एकक कोष्ठिका में कार्बन परमाणुओं का द्रव्यमान क्या होता है?

(iv) बकमिन्स्टरफुलेरीन के एक अणु की त्रिज्या 502 pm दत्त है। बकमिन्स्टरफुलेरीन के घनत्व का kg m^{-3} में परिकलन कीजिए।

Buckminsterfullerene (C_{60}) molecules crystallize to form a face-centred cubic unit cell of C_{60} molecules.

(i) How many buckminsterfullerene molecules are there in the unit cell of buckminsterfullerene?

(ii) How many carbon atoms are there in the unit cell?

(iii) What is the mass of carbon atoms in the unit cell?

(iv) Given that the radius of a buckminsterfullerene molecule is 502 pm. Calculate the density of buckminsterfullerene in kg m^{-3}. 2+2+2+4

(e) CO अणु के लिए आण्विक कक्षा (MO) रेखाचित्र की रचना कीजिए। रेखाचित्र के आधार पर बताइए कि क्या धातु कार्बोनिलों में आबंधन M—C प्रकार का है या कि M—O प्रकार का। अपनी तर्कना को स्पष्ट कीजिए। आप 1s इलेक्ट्रॉनों को नजरअंदाज कर सकते हैं।

Construct the MO diagram for the CO molecule. On the basis of the diagram, state whether the bonding in metal carbonyls is of the type M—C or M—O. Explain your reasoning. You may ignore the 1s electrons. 10

2. (a) एक-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के लिए बोर मॉडल पूर्वानुमान लगाता है कि अनुमत कक्षाओं की ऊर्जाएँ निम्न समीकरण के द्वारा दी जा सकती है :

$$E_n = -2 \cdot 18 \times 10^{-18} \, Z^2 / n^2 \text{ joule}$$

जहाँ $n = 1, 2, 3, \cdots, \infty$ तथा Z नाभिकीय आवेश है।

(i) बामर सीरीज़, हाइड्रोजन परमाणु में किन ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमणों के बराबर है? क्या पाशन सीरीज़, बामर सीरीज़ की तुलना में उच्च या कम तरंगदैर्घ्य पर दिखेगी?

(ii) एक इलेक्ट्रॉन को हाइड्रोजन परमाणु की $n = 2$ अवस्था में आयनित करने के लिए आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा (J में) का परिकलन कीजिए।

(iii) एक-इलेक्ट्रॉन आयन, Li^{2+}, के $n = 3$ से $n = 1$ स्तर में पारगमन में एक इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्सर्जित फोटॉन के तरंगदैर्घ्य (nm में) का परिकलन कीजिए।

(iv) क्या फोटॉन की ऊर्जा Be^{3+} के $n = 3$ से $n = 1$ स्तर में पारगमन की अपेक्षा उच्चतर या निम्नतर होगी? अपने उत्तर को स्पष्ट कीजिए।

The Bohr model for single-electron atoms predicts that the energies of the allowed orbits are given by

$$E_n = -2 \cdot 18 \times 10^{-18} \, Z^2 / n^2 \text{ joule}$$

where $n = 1, 2, 3, \cdots, \infty$ and Z is the nuclear charge.

(i) The Balmer series corresponds to transitions between which energy levels in the hydrogen atom? Does the Paschen series appear at higher or lower wavelengths than the Balmer series?

(ii) Calculate the minimum energy (in J) required to ionize an electron in the $n = 2$ state of hydrogen atom.

(iii) Calculate the wavelength (in nm) of the photon emitted by an electron in making the transition from the $n = 3$ to $n = 1$ level of the single-electron ion, Li^{2+}.

(iv) Is the photon higher in energy or lower in energy than the transition from $n = 3$ to $n = 1$ in Be^{3+}? Explain your answer. 5+5+5+5

(b) द्रव्य के गत्यात्मक आण्विक मॉडल के संबंध में स्पष्ट कीजिए कि क्यों—

(i) एक खुले बर्तन में द्रव अंततः वाष्पीकृत हो ही जाएगा, चाहे ताप क्वथनांक से नीचे हो;

(ii) यदि बर्तन में लगातार ऊष्मा प्रदान की जाए, तो भी शुद्ध, क्वथन द्रव पदार्थ के ताप में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

In terms of the kinetic molecular model of matter, explain why—

(i) a liquid in an open container will eventually vapourize even if the temperature is below the boiling point;

(ii) the temperature of a pure, boiling liquid substance does not change even though heat is continually flowing into the container. 5+5

(c) $0 \cdot 1$ mm व्यास की एक केशिका नली में कोई द्रव कितना ऊपर चढ़ेगा, यदि द्रव का घनत्व $1 \cdot 3 \times 10^3$ kg m^{-3} तथा पृष्ठीय तनाव $0 \cdot 065$ N m^{-1} हो? मान लीजिए $\theta \approx 0$.

How high will a liquid rise in a capillary tube of $0 \cdot 1$ mm diameter, if its density is $1 \cdot 3 \times 10^3$ kg m^{-3} and surface tension $0 \cdot 065$ N m^{-1}? Assume $\theta \approx 0$. 10

(d) कॉपर धातु की एक मुख-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका है। कॉपर की स्वीकृत धात्विक त्रिज्या का मान $0 \cdot 128$ nm है। कॉपर के घनत्व का परिकलन कीजिए (कॉपर का परमाणु भार $= 63 \cdot 5$)।

Copper metal has an f.c.c. unit cell. The accepted value for the metallic radius of copper is $0 \cdot 128$ nm. Calculate the density of copper (at. wt. of Cu $= 63 \cdot 5$). 10

3. (a) एक बम कैलोरीमापी की मापित ऊष्मा धारिता $6 \cdot 27$ kJ/°C है। मैग्नीशियम (परमाणु भार $= 24 \cdot 3$ g mol^{-1}) के $1 \cdot 84$ g के ज्वलन में ताप $21 \cdot 30$ °C से $25 \cdot 56$ °C तक परिवर्तित हो जाता है। जल की विशिष्ट ऊष्मा $4 \cdot 18$ J/°C/g है।

(i) Mg के प्रति मोल के लिए आंतरिक ऊर्जा में परिवर्तन (Δu) का निम्न अभिक्रिया के लिए आकलन कीजिए :

$$\text{Mg (s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{ (g)} \rightarrow \text{MgO (s)}$$

(ii) यदि अभिक्रिया को 25 °C पर, वायुमंडल के खुले दाब पर, चलाया जाए, तो Mg के प्रति मोल पर अभिक्रिया का एन्थैल्पी परिवर्तन (ΔH) क्या होगा?

A bomb calorimeter has a measured heat capacity of $6 \cdot 27$ kJ/°C. The combustion of $1 \cdot 84$ g of magnesium (at. wt. $= 24 \cdot 3$ g mol^{-1}) leads to a temperature change from $21 \cdot 30$ °C to $25 \cdot 56$ °C. The specific heat of water is $4 \cdot 18$ J/°C/g.

(i) Calculate the change in internal energy (Δu) per mole of Mg for the reaction

$$\text{Mg (s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{ (g)} \rightarrow \text{MgO (s)}$$

(ii) If the reaction were carried out open to the atmosphere at 25 °C, what would be the enthalpy change (ΔH) of the reaction per mole of Mg? 10

(b) उपापचयी क्रिया में एक महत्त्वपूर्ण पग, फ्यूमरेट को मैलेट में बदलना है :

$$\text{फ्यूमरेट (aq)} \rightleftharpoons \text{मैलेट (aq)}$$

25 °C पर अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का मान $K = a_m / a_f = 4$ है, जहाँ a_f फ्यूमरेट की सक्रियता है तथा a_m मैलेट की सक्रियता है।

(i) उपर्युक्त अभिक्रिया के लिए मानक गिब्स ऊर्जा परिवर्तन, $\Delta G°$, का परिकलन कीजिए।

(ii) अभिक्रिया-अवधि में किसी समय पर जब अभिक्रिया गुणक, $Q = 0 \cdot 01$ हो, तब अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा, ΔG_r, का परिकलन कीजिए।

(iii) जब $Q = 0 \cdot 01$ हो, तब दो स्पीशीज़ों के बीच रासायनिक विभव में क्या अंतर होगा?

An important metabolic step is the conversion of fumarate to malate :

$$\text{Fumarate (aq)} \rightleftharpoons \text{Malate (aq)}$$

At 25 °C, the equilibrium constant for the reaction, $K = a_m / a_f = 4$, where a_f is the activity of fumarate and a_m is the activity of malate.

(i) Calculate the standard Gibbs energy change, $\Delta G°$, for the above reaction.

(ii) Calculate the reaction Gibbs energy, ΔG_r, when at some time during the course of the reaction, the reaction quotient, Q, is $0 \cdot 01$.

(iii) What is the difference in chemical potential between the two species when $Q = 0 \cdot 01$? 5+5+5

(c) बेन्जीन तथा टॉलूईन लगभग आदर्श विलयन बनाते हैं। 80 °C पर शुद्ध बेन्जीन (अणु भार = 78·1) का वाष्प-दाब 753 torr है तथा शुद्ध टॉलूईन (अणु भार = 92·1) का वाष्प-दाब 290 torr है। निम्नलिखित प्रश्न बेन्जीन तथा टॉलूईन के बराबर-बराबर द्रव्यमान के विलयन से संबंधित हैं :

(i) वाष्प में प्रत्येक पदार्थ के आंशिक दाब का परिकलन कीजिए, जो कि उपर्युक्त विलयन के साथ 80 °C पर साम्यावस्था में है।

(ii) यह विलयन 80 °C ताप पर किस वायुमण्डलीय दाब पर उबलेगा?

(iii) मान लीजिए कि इस विलयन से कुछ वाष्प संचित किया जाता है तथा संघनित किया जाता है। परिणामी द्रव का संघटन क्या होगा?

Benzene and toluene form a nearly ideal solution. At 80 °C, the vapour pressure of pure benzene (MW = 78·1) is 753 torr and that of pure toluene (MW = 92·1) is 290 torr. The following questions refer to a solution containing equal masses of benzene and toluene :

(i) Calculate the partial pressure of each substance in the vapour that would be in equilibrium with the above solution at 80 °C.

(ii) At what atmospheric pressure will the solution boil at 80 °C?

(iii) Suppose that some of the vapour from the solution is collected and condensed. What will be the composition of the resulting liquid? 5+5+5

(d) ताप के साथ गैसों की श्यानता बढ़ती है, परन्तु ताप के साथ द्रवों की श्यानता घटती है। स्पष्ट कीजिए।

The viscosity of gases increases with temperature, but the viscosity of liquids decreases with temperature. Explain. 10

4. (a) BF अणु CO के साथ समइलेक्ट्रॉनी है।

(i) BF अणु के लिए आण्विक कक्षा (MO) रेखाचित्र की रचना कीजिए। BF में क्या अनुमान किए जा सकते हैं, जो इस अणु के लिए MO निर्माण को CO की अपेक्षा कहीं ज्यादा सीधा बना देता है?

(ii) σ तथा π आबंधक तथा गैर-आबंधक कक्षकों के संबंध में, BF तथा CO की इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं की समानताओं तथा विभिन्नताओं पर चर्चा कीजिए। BF तथा CO के लिए क्या सम्भव लुइस संरचनाएँ बनाई जा सकती हैं तथा आपके द्वारा बनाए गए रेखाचित्र के आधार पर, प्रत्येक स्पीशीज़ के लिए इनमें से कौन-सी संरचना सर्वाधिक विवेकी है?

The BF molecule is isoelectronic with CO.

(i) Construct an MO diagram for the BF molecule. What assumptions can be made in BF which make the MO construction for this molecule much more straightforward than for CO?

(ii) Discuss the similarities and differences in the electronic structures of BF and CO in terms of σ and π bonding and non-bonding orbitals. What possible Lewis structures can be drawn for BF and CO, and which of these is most reasonable for each species based on your diagram? 10+10

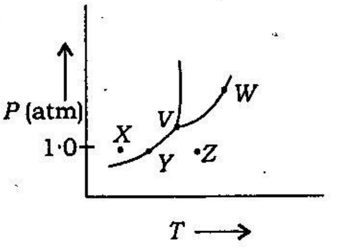
(b) (i) सोडियम लॉरिल सल्फेट जल का पृष्ठीय तनाव कम कर सकता है, परन्तु सोडियम् क्लोराइड पृष्ठीय तनाव में वृद्धि करता है। स्पष्ट कीजिए।

Sodium lauryl sulphate can decrease the surface tension of water, but sodium chloride increases the surface tension. Explain. 5

(ii) पृष्ठसक्रियक की शून्य सांद्रता से उच्चतर मान तक क्रमिक वृद्धि पर कुछ मान के बाद पृष्ठीय तनाव में तेज परिवर्तन होता है। इसका क्या कारण है?

On gradual increase of surfactant from zero concentration to a higher value, there is a sharp change in surface tension after some value. What is the reason for this? 5

(c) एक शुद्ध पदार्थ का फेज रेखाचित्र नीचे दर्शाया गया है। रेखाचित्र का उपयोग करते हुए निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए :



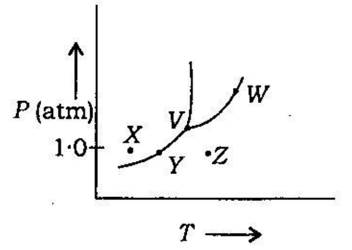
(i) बिन्दु V क्या निरूपित करता है? केवल बिन्दु V पर तंत्र के विशिष्ट अभिलक्षण क्या हैं?

(ii) वक्र पर, V तथा W के बीच में, प्रत्येक बिन्दु क्या निरूपित करता है?

(iii) 1·0 atm दाब पर, जब ताप X से Y तक फिर Y से Z तक धीरे-धीरे बढ़ता है तब तंत्र में क्या परिवर्तन होते हैं? समझाइए।

(iv) पदार्थ के ठोस-द्रव मिश्रण में क्या ठोस तैरेगा या कि डूब जाएगा? स्पष्ट कीजिए।

The phase diagram for a pure substance is shown below. Use the diagram to answer the following questions :



(i) What does the point V represent? What characteristics are specific to the system only at point V?

(ii) What does each point on the curve between V and W represent?

(iii) Describe the changes that the system undergoes as the temperature slowly increases from X to Y to Z at 1·0 atm.

(iv) In a solid-liquid mixture of the substance will the solid float or sink? Explain. 5+5+5+5

खण्ड—B / SECTION—B

5. (a) रेखाचित्रों की सहायता से चर्चा कीजिए—

(i) क्या कारण है कि मैग्नीशियम का एक खण्ड, संक्षारण (कोरोज़न) को कम करने के लिए, पाइपलाइन के साथ संलग्न किया जाता है;

(ii) गर्तन संक्षारण से आप क्या समझते हैं और यह किस प्रकार होता है।

Discuss, with the aid of diagrams—

(i) why a block of magnesium is attached to a pipeline to reduce corrosion;

(ii) what is meant by pitting corrosion and how it occurs. 10

(b) व्याख्या कीजिए कि क्यों—

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ आवश्यक रूप से रंगहीन है, जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ अत्यधिक रंगीन है;

(ii) कार्बोनिलेट ऋणायनों के उदाहरण, धातु कार्बोनिल धनायनों के उदाहरणों से कहीं ज्यादा हैं।

Explain why—

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ is essentially colourless, while $[Fe(CN)_6]^{3-}$ is highly coloured;

(ii) examples of carbonylate anions are more than those of metal carbonyl cations. 5+5

(c) क्या कारण है कि परमाणु क्रमांक में अंतर होते हुए भी लैन्थेनॉयड आयनों के रासायनिक गुणधर्म समान होते हैं और उत्तेजित अवस्था में उनका जीवनकाल संक्रमण धातु आयनों की अपेक्षा अधिक होता है?

Why do lanthanoid ions have similar chemical properties even with variation of atomic number and have higher lifetime in excited states than transition metal ions? 10

(d) (i) क्या कारण है कि कोशिकाओं में तीव्र संकेतन प्रक्रम के लिए Ca^{2+}, Mg^{2+} की अपेक्षा ज्यादा अनुकूल है?

Why is Ca^{2+} more suitable than Mg^{2+} for fast signalling process in cells? 5

(ii) पौधों द्वारा प्रकाश-संश्लेषण के दौरान कौन-से धातु आयन H_2O से O_2 अपघटन के लिए उत्तदायी हैं तथा इस आयनिक समूह और उसकी आयनिक अवस्था की क्या प्रकृति है?

Which metal ions are responsible for decomposition of H_2O to O_2 during photosynthesis by plants, and what is the nature of this ionic cluster and its ionic state? 5

(e) प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया की क्वांटम दक्षता को मापने के एक प्रयोग में, अवशोषी पदार्थ को एक 100 W के स्रोत से निर्गत 490 nm के प्रकाश में 45 मिनट के लिए अनावृत किया गया। संचारित प्रकाश की तीव्रता आपतित प्रकाश की तीव्रता की 40% थी। किरणन के परिणामस्वरूप, अवशोषित पदार्थ का 0·344 मोल अपघटित हो गया। क्वांटम दक्षता ज्ञात कीजिए।

In an experiment to measure the quantum efficiency of a photochemical reaction, the absorbing substance was exposed to 490 nm light from a 100 W source for 45 minutes. The intensity of the transmitted light was 40% of the intensity of the incident light. As a result of irradiation, 0·344 mol of the absorbing substance decomposed. Find the quantum efficiency. 10

6. (a) प्रकाश-प्रारंभकर्ता की उपस्थिति में एकलक M का प्रकाश-द्वितयीकरण, शृंखला बहुलीकरण प्रक्रम द्वारा तीन पगों में होता है :

प्रकाश-प्रारंभन	:	दर = I_{abs}
प्रसारण	:	दर = $k_p [M][M^*]$
समापन	:	दर = $k_t [M^*]$

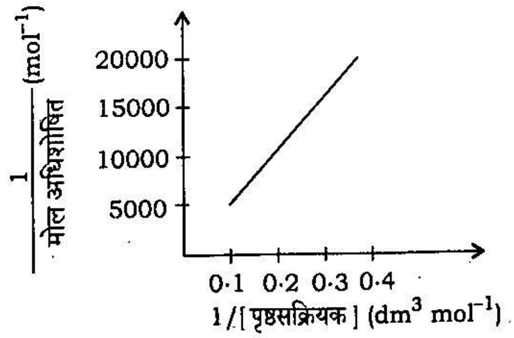
जहाँ k_p तथा k_t प्रसारण तथा समापन पग के दर स्थिरांक हैं, जिसमें शृंखला प्रसारण का रैडिकल M^* सम्मिलित है तथा I_{abs} अवशोषित प्रकाश की तीव्रता है। दर्शाइए कि प्रकाश-बहुलकन की दर (अर्थात् एकलक की हानि-दर) प्रकाश की तीव्रता के वर्गमूल के आनुपातिक है।

Photodimerization of a monomer M in the presence of a photoinitiator occurs by a chain polymerization process in three steps :

Photoinitiation	:	Rate = I_{abs}
Propagation	:	Rate = $k_p [M][M^*]$
Termination	:	Rate = $k_t [M^*]$

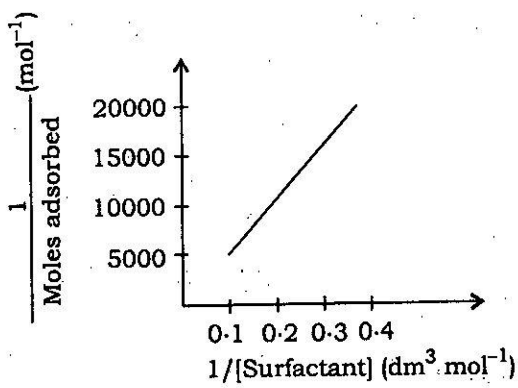
where k_p and k_t are the rate constants for the propagation and termination steps, involving the propagating chain radical M^* and I_{abs} is the intensity of absorbed light. Show that the rate of photopolymerization (i.e., the rate of loss of monomer) is proportional to the square root of the light intensity. 15

(b) एक पृष्ठसक्रियक का अधिशोषण, जो जल में कोलॉयडल ZrO_2 में निलंबित है, लैंगम्यूर समताप वक्र का अनुसरण करता है। परिणाम नीचे दर्शाए गए हैं :



दिया गया है कि प्रयोग में ZrO_2 कोलॉयड का 10 g उपयोग किया गया तथा पृष्ठसक्रियक के एक अणु का क्रॉस-सेक्शनल क्षेत्रफल $0 \cdot 25\ nm^2$ /अणु है। ZrO_2 के पृष्ठ क्षेत्रफल का परिकलन m^2g^{-1} इकाई में कीजिए।

The adsorption of a surfactant on colloidal ZrO_2 suspended in water followed a Langmuir isotherm with the results shown below :



Given that 10 g of ZrO_2 colloid was used in the experiment and that the cross-sectional area of a single surfactant molecule is $0 \cdot 25\ nm^2$ /molecule. Calculate the surface area of the ZrO_2 in units of m^2g^{-1}. 15

(c) क्लोरीन ट्राइफ्लुओराइड, ClF_3, ज्ञात सर्वाधिक क्रियाशील यौगिकों में से एक है। यह एक अवरुद्ध बर्तन में Cl_2 तथा F_2 को ताप प्रदान कर बनाया जा सकता है।

(i) ClF_3 की इलेक्ट्रॉन-बिन्दु संरचना बनाइए।

(ii) ClF_3 के लिए इलेक्ट्रॉन-जोड़े की ज्यामिति क्या है?

(iii) यह जानते हुए कि अणु ध्रुवीय है, आप आण्विक ज्यामिति के बारे में क्या निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

(iv) गैसीय ClF_3 की उत्पत्ति (विरचन) की मानक एन्थैल्पी का परिकलन कीजिए। निम्नलिखित आबंध ऊर्जाएँ दी गई हैं :

F—F : 159 kJ mol^{-1}

Cl—Cl : 243 kJ mol^{-1}

Cl—F : 255 kJ mol^{-1}

Chlorine trifluoride, ClF_3, is one of the most reactive compounds known. It can be made by heating Cl_2 and F_2 in a closed container.

(i) Draw the electron-dot structure of ClF_3.

(ii) What is the electron-pair geometry for ClF_3?

(iii) Knowing that the molecule is polar, what can you conclude about the molecular geometry?

(iv) Calculate the standard enthalpy of formation of gaseous ClF_3, given the following bond energies :

F—F : 159 kJ mol^{-1}

Cl—Cl : 243 kJ mol^{-1}

Cl—F : 255 kJ mol^{-1}

20

7. *(a)* गैल्वैनी सेल

$$Zn\,(s)\,|\,Zn\,(NO_3)_2\,(aq)\,(0\cdot5\,M)\,||\,Cu\,(NO_3)_2\,(aq)\,(1\cdot0\,M)\,|\,Cu\,(s)$$

के लिए 25 °C पर, मानक अपचयन विभव निम्नलिखित हैं :

$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0\cdot76\,V$ तथा $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0\cdot34\,V$

(i) इलेक्ट्रॉन प्रवाह की रीति के अनुसार लिखित सेल की दो स्वतः अर्ध-सेल अभिक्रियाएँ लिखिए।

(ii) दी गई सान्द्रताओं के आधार पर इस सेल की e.m.f. का परिकलन कीजिए। अपने परिकलनों में इस तथ्य का उपयोग कीजिए कि Zn^{2+} तथा Cu^{2+} आयनों के माध्य सक्रियता गुणांक ($r_{\pm}$) दी गई शर्तों के अन्तर्गत क्रमशः $0\cdot3$ तथा $0\cdot2$ हैं।

For the galvanic cell

$$Zn\,(s)\,|\,Zn\,(NO_3)_2\,(aq)\,(0\cdot5\,M)\,||\,Cu\,(NO_3)_2\,(aq)\,(1\cdot0\,M)\,|\,Cu\,(s)$$

the standard reduction potentials at 25 °C are the following :

$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0\cdot76\,V$ and $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0\cdot34\,V$

(i) Write down the two spontaneous half-cell reactions based on the convention for electron flow for the cell as written.

(ii) Calculate the e.m.f. of this cell based on the concentrations given. In your calculations, use the fact that the mean activity coefficients ($r_{\pm}$) for Zn^{2+} and Cu^{2+} ions under the conditions given are $0 \cdot 3$ and $0 \cdot 2$, respectively. 5+10

(b) उच्च pH पर जल में बाइकार्बोनेट आयनों का जल-अपघटन

$$HCO_3^- + \bar{O}H \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

निम्न दर नियम का अनुसरण करता है :

$$\text{दर} = k\,[HCO_3^-]$$

जहाँ $k = 0 \cdot 01\ s^{-1}$, 25 °C पर।

(i) अभिक्रिया का समस्त क्रम क्या है?

(ii) यदि HCO_3^- की प्रारम्भिक सान्द्रता, $[HCO_3^-]_0 = 0 \cdot 001\ M$ है, तो HCO_3^- की अर्ध-आयु क्या है?

(iii) क्या इस अभिक्रिया में हाइड्रॉक्साइड आयन एक उत्प्रेरक है? दो पंक्तियों में स्पष्ट कीजिए।

(iv) आर्रेनिअस समीकरण लिखिए तथा समीकरण में प्रत्येक पद की परिभाषा दीजिए। प्रत्येक पद का भौतिकी (प्राकृतिक) संबंध किससे है?

(v) यदि अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा $10 \cdot 0\ kJ\ mol^{-1}$ हो, तो 350 K पर उपर्युक्त समीकरण का दर स्थिरांक क्या होगा?

(vi) जल-अपघटन अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है। अभिकारक से उत्पाद की ओर जाते हुए एक वक्र यह दर्शाते हुए खींचिए कि तंत्र की ऊर्जा किस प्रकार परिवर्तित हो रही है। अग्र और पश्च सक्रियण पगों के लिए सक्रियण ऊर्जा को चिह्नित कीजिए तथा अभिक्रिया की ऊर्जा में समग्र परिवर्तन दर्शाइए।

The hydrolysis of bicarbonate ions in water at a high pH

$$HCO_3^- + \bar{O}H \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

follows the rate law

$$\text{Rate} = k\,[HCO_3^-]$$

where $k = 0 \cdot 01\ s^{-1}$ at 25 °C.

(i) What is the overall order of the reaction?

(ii) What is the half-life of HCO_3^-, if the initial concentration of HCO_3^-, $[HCO_3^-]_0 = 0 \cdot 001\ M$?

(iii) Is hydroxide ion a catalyst in this reaction? Explain in two lines.

(iv) Write down the Arrhenius equation and define each of the terms in this equation. What each term physically relates to?

(v) What is the rate constant of the above equation at 350 K, if the activation energy of the reaction is $10 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}$?

(vi) The hydrolysis reaction is exothermic. Draw a curve of the reaction showing how the energy of the system changes in going from reactants to products. Mark in the activation energy for the forward and back activation steps, and show the overall change in energy of the reaction.

2+5+5+3+5+5

(c) *(i)* निम्नलिखित लिगन्डों को Δ के बढ़ते क्रम के अनुसार लगाइए तथा अपने क्रम को स्पष्ट कीजिए :

NH_3, NF_3 तथा NCl_3

Arrange the following ligands in order of increasing Δ and justify your arrangement : 5

NH_3, NF_3 and NCl_3

(ii) संकुल $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ की अपेक्षा कम अनुचुम्बकीय है। स्पष्ट कीजिए।

The complex $[Mn(CN)_6]^{4-}$ is less paramagnetic than $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Explain. 5

8. *(a)* निम्नलिखित प्रेक्षणों के लिए कारण बताइए :

(i) यद्यपि $NH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NH_2$ के तीन क्षारीय स्थल हैं, यह एक द्विदंती लिगन्ड की तरह प्रकार्य करती है, जब लिगन्ड की मात्रा अधिक होती है।

(ii) कॉपर(I) आयोडाइड एक स्थायी स्पीशीज़ है, जबकि कॉपर(II) आयोडाइड का अस्तित्व ही नहीं है।

Account for the following observations : 5+5

(i) Although $NH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NH_2$ has three basic sites, it functions as a bidentate ligand when the ligand is in excess.

(ii) Copper(I) iodide is a stable species, while copper(II) iodide does not exist.

(b) निम्नलिखित संकुल अभिक्रिया

$$[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+} (aq) + tren (aq) \rightarrow \underset{(A)}{[Ni(tren)(H_2O)_2]^{2+}} (aq) + 2en (aq)$$

के लिए $\log \beta$ का मान $1 \cdot 88$ है। *A* की संरचना देते हुए मान को स्पष्ट कीजिए।
$[tren = N(CH_2CH_2NH_2)_3]$

For the complex reaction

$$[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+} (aq) + tren (aq) \rightarrow \underset{(A)}{[Ni(tren)(H_2O)_2]^{2+}} (aq) + 2en (aq)$$

the $\log \beta$ value is $1 \cdot 88$. Explain the value, giving the structure of *A*.
$[tren = N(CH_2CH_2NH_2)_3]$ 10

(c) (i) NMR स्पेक्ट्रमिकी में लैन्थनाइड β-द्विकीटोन संकुलों का/के क्या गुण इन्हें एक परिवर्तन-अभिकर्मक के रूप में उपयोगी बनाता है/बनाते हैं?

What property/properties of lanthanide β-diketone complexes make(s) them useful as shift reagents in NMR spectroscopy?

(ii) ऑक्सीजन से बंधने में आयरन की स्थिति में (हीमोग्लोबिन में) क्या परिवर्तन होता है और क्यों?

What change in the position of iron in haemoglobin occurs in binding to oxygen and why? 5+5

(d) सिलिकेट एक बड़ी संख्या में सिलिकेट ढाँचों का निर्माण करते हैं, जैसे

$Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (A)

$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ (B)

$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ (C)

$KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ (D)

$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ (E)

A, B, C, D तथा E यौगिकों के नाम बताइए।

Silicates produce a large number of silicate frameworks like

$Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (A)

$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ (B)

$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ (C)

$KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ (D)

$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ (E)

Name the compounds A, B, C, D and E. 10

(e) बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं या गलत हैं, तथा यदि गलत हैं तो इन्हें ठीक कीजिए :

(i) ताप में परिवर्तन के द्वारा एक अभिक्रिया के दर स्थिरांक में परिवर्तन करना सम्भव है।

(ii) स्थिर ताप पर जब प्रथम-कोटि अभिक्रिया आगे बढ़ती है, तो अभिक्रिया दर स्थिर बनी रहती है।

State whether the following statements are true or false, and if false, correct them : 10

(i) It is possible to change the rate constant for a reaction by changing the temperature.

(ii) The reaction rate remains constant as a first-order reaction proceeds at a constant temperature.

★★★

उपयोगी स्थिरांक तथा समाकल / Useful Constants and Integrals

$N_A = 6 \cdot 02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

$h = 6 \cdot 63 \times 10^{-34}\ \text{J s}$

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

$c = 3 \cdot 00 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}$

$R = 8 \cdot 31\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

$1\ \text{F} = 96500\ \text{C}$

$g = 9 \cdot 8\ \text{m s}^{-1}$

25 °C पर (At 25 °C), $\frac{2 \cdot 3\, RT}{F} = 59\ \text{mV}$, $\frac{RT}{F} = 25 \cdot 7\ \text{mV}$

$\int_0^L \sin \frac{\pi x}{L} \cos \frac{\pi x}{L}\, dx = 0$

$\int_0^L \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi x}{L}\, dx = \frac{L}{2}$