Civil Services (Main) Examination, 2024

PHKM-U-CHM

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 पढ़ें :

*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 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 and otherwise indicated, 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 $= 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$

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 $= 1 \times 10^{5}$ 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

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

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

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

खण्ड A

SECTION A

Q1. (a) (i) मूल (निम्नतम) अवस्था में हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की नाभिक से वह दूरी निर्धारित कीजिए जो सबसे अधिक अपेक्षित होती है। [दिया गया है : हाइड्रोजन जैसे निकायों का प्रसामान्यीकृत त्रिज्य फलन $R_{10}(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} . \; e^{-\rho/2}$ जहाँ $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ है और a_0 = प्रथम बोर (Bohr) कक्षा त्रिज्या है। अन्य सभी अंकनों का सामान्य अर्थ है।]

Determine the distance from the nucleus at which the electron is most expected in the hydrogen atom in its ground state.

[Given : The normalized radial function for hydrogen-like systems is $R_{10}(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} . \; e^{-\rho/2}$ where $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ and a_0 is the first Bohr orbit radius. Other notations have their usual meanings.] 5

(ii) सोडियम ब्रोमाइड और सोडियम आयोडाइड की जालक ऊर्जाओं के मान सैद्धान्तिक परिकलनों के द्वारा निकाले गए मानों की अपेक्षा उच्चतर हैं। उचित सिद्ध कीजिए।

Sodium bromide and sodium iodide have higher lattice energies than expected from theoretical calculations. Justify. 5

(b) (i) न्यूट्रॉनों के साथ बमबारी करने पर ^{235}U समस्थानिक विखंडित हो जाता है। परन्तु इसका प्राकृतिक बाहुल्य केवल 0·72 प्रतिशत है। इसको अपने से ज़्यादा बाहुल्य वाले समस्थानिक ^{238}U से अलग करने के लिए U को पहले UF_6 में बदलना पड़ता है जो कि कक्ष ताप के ऊपर आसानी से वाष्पित हो जाता है। फिर $^{235}UF_6$ और $^{238}UF_6$ गैसों के मिश्रण को निस्सरण करने के लिए कई चरणों के अधीन डाला जाता है। एक निस्सरण चरण के बाद, ^{235}U की ^{238}U से आपेक्षिक समृद्धि के पृथकन गुणक का परिकलन कीजिए।

The ^{235}U isotope undergoes fission when bombarded with neutrons. However, its natural abundance is only 0·72 percent. To separate it from more abundant ^{238}U isotope, U is first converted to UF_6, which is easily vaporized above room temperature. The mixture of $^{235}UF_6$ and $^{238}UF_6$ gases is then subjected to many stages of effusion. Calculate the separation factor, that is enrichment of ^{235}U relative to ^{238}U after one stage of effusion. 5

(ii) 'एकक सेल (कोष्ठिका)' को परिभाषित कीजिए । एक घनीय निकाय के लिए समस्त ब्रेवे जालक खींचिए ।

Define 'unit cell'. Draw all the Bravais lattices for a cubic system. 5

(c) निम्नलिखित आँकड़ों का प्रयोग करके, पारे (mercury) का सामान्य क्वथनांक निर्धारित कीजिए । परिकलन करने के लिए आपको कौन-कौन-सी कल्पनाएँ करनी पड़ेंगी ?

$Hg\ (l)\ \Delta H_f^\circ = 0$

$S^\circ = 77{\cdot}4$ J/K mol

$Hg\ (g)\ \Delta H_f^\circ = 60{\cdot}78$ kJ/mol

$S^\circ = 174{\cdot}7$ J/K mol

Use the following data to determine the normal boiling point of mercury. What assumptions must you make in order to do the calculations ? 10

$Hg\ (l)\ \Delta H_f^\circ = 0$

$S^\circ = 77{\cdot}4$ J/K mol

$Hg\ (g)\ \Delta H_f^\circ = 60{\cdot}78$ kJ/mol

$S^\circ = 174{\cdot}7$ J/K mol

(d) (i) डाइक्लोरोडाइफ्लुओरोमीथेन (CCl_2F_2) यौगिक का सामान्य क्वथनांक – 30°C है, क्रांतिक ताप 112°C है, और उसके अनुरूप क्रांतिक दाब 40 atm है। यदि गैस को 20°C ताप पर 18 atm दाब तक संपीडित किया जाए, तो क्या गैस संघनित होगी ? आलेखीय निरूपण के आधार पर अपना उत्तर दीजिए।

The compound dichlorodifluoromethane (CCl_2F_2) has a normal boiling point of – 30°C, a critical temperature of 112°C, and a corresponding critical pressure of 40 atm. If the gas is compressed to 18 atm at 20°C, will the gas condense ? Give your answer on the basis of graphical presentation. 5

(ii) अधिवोल्टता को परिभाषित कीजिए। अधिवोल्टता के अनुप्रयोगों का उल्लेख कीजिए।

Define overvoltage. Mention the applications of overvoltage. 5

(e) हाइड्रोजन परॉक्साइड के अपघटन

$2H_2O_2\ (aq) \rightarrow 2H_2O\ (l) + O_2\ (g)$, की सक्रियण ऊर्जा 42 kJ/mol है लेकिन जब अभिक्रिया को एंज़ाइम केटालेज से उत्प्रेरित किया जाता है तो इसकी सक्रियण ऊर्जा 7·0 kJ/mol है । उस ताप का परिकलन कीजिए जिस पर अउत्प्रेरित अभिक्रिया उसी शीघ्रता पर चले, जिस पर एंज़ाइम उत्प्रेरित अपघटन 20°C ताप पर चलता है । मान लीजिए आवृत्ति गुणक A, दोनों मामलों में अभिन्न/एक ही है ।

The activation energy for the decomposition of hydrogen peroxide $2H_2O_2\ (aq) \rightarrow 2H_2O\ (l) + O_2\ (g)$ is 42 kJ/mol, whereas when the reaction is catalyzed by enzyme catalase, it is 7·0 kJ/mol. Calculate the temperature that would cause the uncatalyzed reaction to proceed as rapidly as the enzyme catalyzed decomposition at 20°C. Assume the frequency factor A to be the same in both cases. 10

Q2. (a) हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का उल्लेख कीजिए । प्रदर्शित कीजिए कि एक-विमीय बॉक्स, जिसकी लंबाई 0 से L तक है, उसमें एक कण के लिए दो प्रसामान्यीकृत आइगेन फलन जो कि आइगेनमान E_1 और E_2 (क्रमश: क्वांटम संख्या 1 और 2 द्वारा विशेषीकृत) के तदनुरूप हैं, एक दूसरे के लंबकोणीय हैं।

State Heisenberg's uncertainty principle. Show that for a particle in a one-dimensional box having length from 0 to L, the two normalised eigen functions corresponding to the eigenvalues E_1 and E_2 (characterised by quantum numbers 1 and 2 respectively) are orthogonal to each other. *10*

(b) (i) निम्नलिखित के लिए आबंध क्रम का परिकलन कीजिए :

(I) ऑक्सीजन

(II) सुपरऑक्साइड

(III) परॉक्साइड

(IV) डाइऑक्सिजेनिल आयन

इनमें से किसका स्थायित्व उच्चतम होगा ?

Calculate the bond order for the following :

(I) Oxygen

(II) Superoxide

(III) Peroxide

(IV) Dioxygenyl ion

Which will have the highest stability ? *10*

(ii) CO के आण्विक कक्षक आरेख को खींचिए।

Draw the molecular orbital diagram for CO. *10*

(c) (i) समन्वय संख्या 3 और 6 वाले क्रिस्टलों के सीमांत त्रिज्या अनुपात का परिकलन कीजिए।

Calculate the limiting radius ratio for the crystals with coordination number 3 and 6. *10*

(ii) एक उदाहरण सहित स्टॉइकियोमीट्री दोषों की व्याख्या कीजिए।

Explain stoichiometric defects with an example. *10*

Q3. (a) (i) वायु के श्यानता गुणांक का परिकलन तापमान (I) 298 K और (II) 0 K पर कीजिए। मान लीजिए कि वायु का संघट्टन परिक्षेत्र (क्रॉस-सेक्शन) ($\pi\sigma^2$) 0·28 $(nm)^2$ और वायु का औसत ग्राम अणुक (मोलर) द्रव्यमान 29 g mol^{-1} है।

Calculate the coefficient of viscosity of air at temperatures : (I) 298 K and (II) 0 K.

Assume that the collision cross-section ($\pi\sigma^2$) of air is 0·28 $(nm)^2$ and average molar mass of air is 29 g mol^{-1}. *10*

(ii) Ar, CH_4 और C_6H_6 गैसों को उनके बॉयल ताप के आधार पर बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए। उत्तर का/के कारण दीजिए।

Arrange Boyle's temperature of the gases Ar, CH_4 and C_6H_6 in increasing order. Give reason(s) for the answer. *5*

(b) (i) निम्नलिखित द्रवों में किसका पृष्ठीय तनाव अधिक है :
एथेनॉल या डाइमेथिल ईथर
कारणों सहित उत्तर की व्याख्या कीजिए।

Which of the following liquids has greater surface tension :
Ethanol or Dimethyl ether
Explain the answer with reasons. *5*

(ii) एक पानी की बूँद जिसकी त्रिज्या 150 nm है, के द्रव-वायु अंतरापृष्ठ के आर-पार दाब में अंतर का परिकलन कीजिए।

Calculate the difference in pressure across the liquid-air interface for a water droplet of radius 150 nm. *5*

(c) (i) एक ग्राम अणु (मोल) आदर्श गैस के उत्क्रमणीय समतापी संपीडन में आयतन 100·0 L से घटकर 22·4 L हो जाता है। ऐसी प्रक्रिया के लिए हेल्महोल्ट्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन का परिकलन कीजिए। मान लीजिए तापमान 298 K है।

Calculate the change in Helmholtz energy for a reversible isothermal compression of 1 mole of an ideal gas whose volume decreases from 100·0 L to 22·4 L. Assume that temperature is 298 K. *10*

(ii) हवा भरने के समय एक टायर गर्म क्यों हो जाता है ? क्या बिना ताप बढ़ाए, एक टायर को फुलाया जा सकता है ?

Why does a tyre get hot when air is pumped into it ? Can a tyre be inflated without a rise in temperature ? *5*

(iii) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए 25°C पर NiO के नमूने के ऊपर O_2 के दाब (atm में) का परिकलन कीजिए, यदि $\Delta G° = 212$ kJ/mole है :

$$NiO\,(s) \rightleftharpoons Ni\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

Calculate the pressure of O_2 (in atm) over a sample of NiO at 25°C if $\Delta G° = 212$ kJ/mole for the following reaction : 5

$$NiO\,(s) \rightleftharpoons Ni\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g)$$

(iv) एक ग्राम अणु (मोल) गैस 200·00 atm और 19·0°C पर, के बलपूर्वक सरंध्र डाट (पोरस प्लग) से घुसाए जाने पर इसका अंतिम दाब 0·95 atm रह जाता है। गैस के अंतिम तापमान का आकलन कीजिए। दिया गया है : गैस का जूल-थॉमसन गुणांक (μ_{JT}) 0·150 K/atm है।

Estimate the final temperature of one mole of gas at 200·00 atm and 19·0°C as it is forced through a porous plug to a final pressure of 0·95 atm. Given : The Joule-Thomson coefficient (μ_{JT}) of the gas is 0·150 K/atm. 5

Q4. (a) एक नया ड्रग (दवाई) संश्लेषित किया गया और उसके प्रावस्था आरेख की गवेषणा की गई। यह पाया गया कि इसके त्रिक बिंदु के पास तरल (P_l) और ठोस (P_s) के ऊपर वाष्प दाब दिया गया है :

$$ln\,P_l = -\frac{3010}{T} + 13{\cdot}2$$

$$ln\,P_s = -\frac{3820}{T} + 16{\cdot}1$$

त्रिक बिंदु तापमान और त्रिक बिंदु दाब का परिकलन कीजिए।

क्या नया ड्रग 1 bar, 298 K पर ठोस, गैस या द्रव होगा ?

$\Delta H_{\text{ऊर्ध्वपातन}}$ क्या है ? समझाइए।

A new drug has been synthesized and its phase diagram is explored. It is found that near its triple point, vapour pressure over the liquid (P_l) and over the solid (P_s) are given by :

$$ln\,P_l = -\frac{3010}{T} + 13{\cdot}2$$

$$ln\,P_s = -\frac{3820}{T} + 16{\cdot}1$$

Calculate the triple point temperature and pressure.

Is the new drug solid, gas or liquid at 1 bar, 298 K ?

What is $\Delta H_{sublimation}$? Explain. 15

(b) (i) ध्रुवणलेखिकी (पोलेरोग्राफी) क्या है ? इलेक्ट्रोड पर सांद्रता ध्रुवण की व्याख्या कीजिए । ध्रुवणलेखीय सेल समुच्चय का नामांकित आरेख दीजिए।

What is polarography ? Explain the concentration polarization at the electrode. Give the labelled diagram of polarographic cell assembly. *15*

(ii) सांद्रता सेल को परिभाषित कीजिए और इसकी किस्मों का उल्लेख कीजिए । "ईंधन सेल ऊर्जा परिवर्तन करने वाले यंत्र हैं न कि ऊर्जा को संग्रहित करने वाले यंत्र ।" इस कथन को उचित सिद्ध कीजिए।

Define concentration cell and mention its types. Justify the statement "Fuel cells are energy conversion devices and not energy storage devices." *5*

(c) (i) एक अनुक्रमिक अभिक्रिया $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$ के लिए, वेग स्थिरांक $k_A = 5 \times 10^6 \ s^{-1}$ और $k_B = 3 \times 10^6 \ s^{-1}$ हैं। उस समय को निर्धारित कीजिए जब B का सांद्रण अधिकतम हो।

For the sequential reaction $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$, the rate constants are $k_A = 5 \times 10^6 \ s^{-1}$ and $k_B = 3 \times 10^6 \ s^{-1}$. Determine the time when the concentration of B is at a maximum. *10*

(ii) अम्लीय अवस्था में, बेन्ज़िल पेनिसिलिन (BP) निम्नलिखित अभिक्रिया देता है :

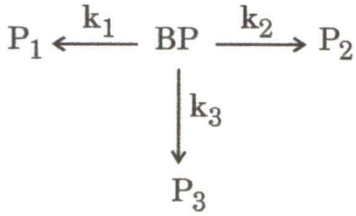
$$\begin{array}{ccccc} P_1 & \xleftarrow{k_1} & BP & \xrightarrow{k_2} & P_2 \\ & & \big\downarrow k_3 & & \\ & & P_3 & & \end{array}$$

मान लीजिए पेनिसिलिन को निगलते समय, पेट का pH ~ 3 है । इस pH पर और ताप 22°C पर इन प्रक्रमों के वेग स्थिरांक हैं :

$k_1 = 7{\cdot}0 \times 10^{-4} \ s^{-1}, \ \ k_2 = 4{\cdot}1 \times 10^{-3} \ s^{-1}, \ \ k_3 = 5{\cdot}7 \times 10^{-3} \ s^{-1}$

P_1 की उत्पत्ति की लब्धि/उपज क्या है ?

In acidic condition, benzyl penicillin (BP) undergoes the following reaction :



Imagine while swallowing penicillin, pH of the stomach is ~ 3. At this pH, and temperature 22°C, the rate constants for the processes are :

$k_1 = 7{\cdot}0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, $k_2 = 4{\cdot}1 \times 10^{-3}\ s^{-1}$, $k_3 = 5{\cdot}7 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

What is the yield of P_1 formation ? 5

खण्ड B
SECTION B

Q5. (a) 'प्रतिदीप्ति' और 'स्फुरदीप्ति' प्रक्रमों को जाब्लोन्स्की आरेख में सूचित करते हुए दोनों प्रक्रमों में भेद कीजिए।

Indicating 'Fluorescence' and 'Phosphorescence' processes in Jablonski diagram, distinguish between both processes. *10*

(b) (i) जल काँच पर संघनित कैसे होता है ?
How does water condense onto glass ? *5*

(ii) यदि एक पृष्ठ को $2{\cdot}0 \times 10^{-11}$ torr के दाब से उद्भासित किया जाए, तो उस पृष्ठ पर एकल परत (मोनोलेयर) की लगभग आधी परत बनाने के लिए कितना समय लगेगा ? मान लीजिए एकल परत बनाने के लिए 1 लैंगम्यूर उद्भासन की आवश्यकता है। उस पृष्ठ को साफ़ करने के लिए इतने कम दाब का प्रयोग क्यों किया जाता है, कारण भी दीजिए।

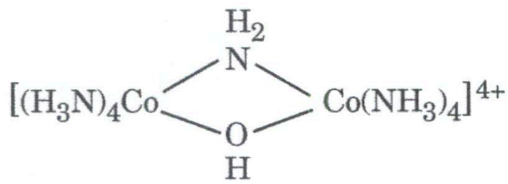
How long will it take for about one-half of a monolayer to form on the surface if the surface is exposed to a pressure of $2{\cdot}0 \times 10^{-11}$ torr ? Assume that a monolayer formation needs an exposure of 1 Langmuir. Also give reason for using such low pressure in cleaning the surface. *5*

(c) निम्नलिखित संकुलों का IUPAC नामपद्धति के अनुसार नाम लिखिए :

(i) $Na_2[ZnCl_4]$

(ii) $[PtCl_6]^{2-}$

(iii) $[Pt(py)_4]\ [PtCl_4]$

(iv) 

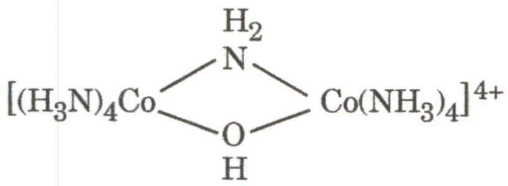
(v) $Ni(CO)_4$

Write the IUPAC nomenclature of the following complexes : *10*

(i) $Na_2[ZnCl_4]$

(ii) $[PtCl_6]^{2-}$

(iii) $[Pt(py)_4]\ [PtCl_4]$

(iv) 

(v) $Ni(CO)_4$

(d) ज़ाइसे लवण क्या है ? इसकी संश्लेषण विधि को प्रस्तुत कीजिए। इसकी संरचना का वर्णन कीजिए।

What is Zeise's salt ? Outline its synthesis method. Describe its structure. *10*

(e) (i) लैन्थेनाइड आकुंचन की व्याख्या कीजिए।

(ii) आवर्त सारणी में Hf को Zr के नीचे रखा गया है। इस कथन को उचित सिद्ध कीजिए।

(i) Explain lanthanide contraction. *5*

(ii) Hf is placed below Zr in the periodic table. Justify the statement. *5*

Q6. (a) (i) यदि प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम लब्धि $1{\cdot}0 \times 10^6$ है, तो अभिक्रिया $H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2HCl\ (g)$ में एक जूल की विकिरणी ऊर्जा जिसका तरंगदैर्ध्य 480 nm है, का अवशोषण होने पर उत्पन्न हुए HCl (g) के ग्राम अणुओं (मोलों) की संख्या का परिकलन कीजिए।

[दिया गया है : $N_A = 6{\cdot}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

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

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

Calculate the number of moles of HCl (g) produced by the absorption of one Joule of radiant energy of wavelength 480 nm in the reaction $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ if the quantum yield of the photochemical reaction is $1{\cdot}0 \times 10^6$. *10*

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

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

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

(ii) एकवर्णी प्रकाश को 0·04 ग्राम अणुक (मोलर) विलयन, जो कि एक 2 cm मोटाई के सेल में रखा हुआ है, से पार करवाया गया तो संचरित प्रकाश की तीव्रता 50% कम हो गई। ग्राम अणुक (मोलर) विलोपन गुणांक का परिकलन कीजिए।

On passing monochromatic light through a 0·04 molar solution kept in a cell of thickness 2 cm, the intensity of the transmitted light was reduced to 50%. Calculate the molar extinction coefficient. *5*

(b) विषमांगी उत्प्रेरित अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं ? पृष्ठ पर होने वाली अभिक्रिया के क्रमागत चरणों का उल्लेख कीजिए।

लैंगम्यूर अधिशोषण सिद्धांत का प्रयोग करते हुए, इस प्रायोगिक प्रेक्षण के लिए विवरण दीजिए कि PH_3 का टंग्स्टन पर निम्न दाब पर अपघटित होना प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण करता है और उच्च दाब पर अपघटित होना शून्य कोटि बलगतिकी का अनुसरण करता है।

What is meant by heterogeneously catalyzed reactions ? Mention the consecutive steps for a reaction to occur on a surface.

Using Langmuir adsorption theory, account for the experimental observation that the decomposition of PH_3 on tungsten follows first order kinetics at low pressure and zeroth order kinetics at high pressure. *15*

(c) (i) 'सोडियम पंप' क्या है ? जैविक प्रणाली में सोडियम पंप की भूमिका की व्याख्या कीजिए।

What is 'sodium pump' ? Explain the role of sodium pump in biological system. *10*

(ii) बोर प्रभाव क्या है ? साइटोक्रोम P450 की भूमिका की व्याख्या कीजिए।

What is Bohr effect ? Explain the role of Cytochrome P450. *10*

Q7. (a) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) के अनुसार वर्ग समतली क्षेत्र में 'd' कक्षकों के विपाटन को प्रदर्शित कीजिए।

निम्नलिखित कथन पर टिप्पणी कीजिए :

'वर्ग समतली क्षेत्र में $d_{x^2-y^2}$ और d_{xy} कक्षकों के मध्य ऊर्जा का अंतर, अष्टफलकीय क्षेत्र में समान कक्षकों के मध्य अंतर के समरूप है।'

Show the splitting of 'd' orbitals in square planar field according to Crystal Field Theory (CFT).

Comment on the following statement :

'The difference in energy between the $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} orbitals in square planar field is identical to the difference between the same orbitals in the octahedral field.' *10*

(b) (i) कुछ धातु कार्बोनिलों के आबंध क्रम हैं :

	M – C आबंध क्रम	C – O आबंध क्रम
$Ni(CO)_4$	1·33	2·64
$[Co(CO)_4]^-$	1·89	2·14
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	2·16	1·85

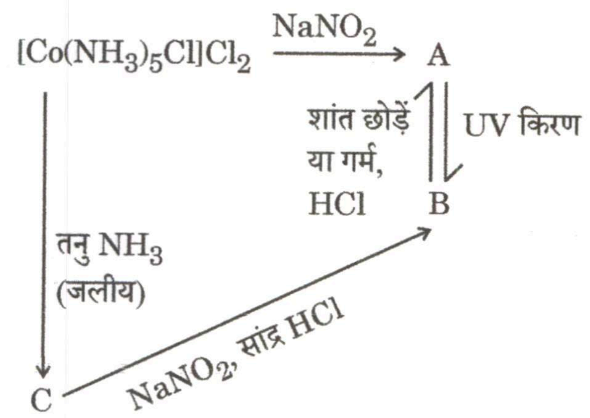
उपर्युक्त तथ्यों की व्याख्या कीजिए।

The bond orders of some metal carbonyls are :

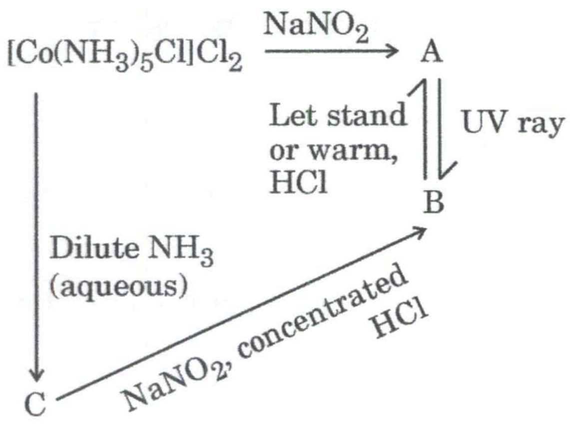
	M – C bond order	C – O bond order
$Ni(CO)_4$	1·33	2·64
$[Co(CO)_4]^-$	1·89	2·14
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	2·16	1·85

Explain the above facts. *10*

(ii) A, B और C को पहचानिए। A और B के बीच में क्या संबंध है ?



Identify A, B and C. What is the relationship between A and B ? *5*



(c) (i) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर, निम्नलिखित कथन का विवरण दीजिए :
जबकि $[CoF_6]^{3-}$ अनुचुंबकीय है, $[Co(CN)_6]^{3-}$ प्रतिचुंबकीय है।

On the basis of Crystal Field Theory, account for the following statement :

While $[CoF_6]^{3-}$ is paramagnetic, $[Co(CN)_6]^{3-}$ is diamagnetic. *10*

(ii) $Co_2(CO)_8$ की संरचना/संरचनाओं को स्पष्ट कीजिए। इसके चुंबकीय आचरण पर टिप्पणी कीजिए।

Elucidate the structure(s) of $Co_2(CO)_8$. Comment on its magnetic behaviour. *15*

Q8. (a) 'sp^{3}d संकरित PF_5 अणु के ^{19}F NMR स्पेक्ट्रम में सभी F परमाणु अविभेद्य दिखाई पड़ते हैं।' व्याख्या कीजिए कि ऐसा क्यों है।

'All the F atoms appear indistinguishable in the ^{19}F NMR spectrum of sp^{3}d hybridized PF_5 molecule.' Explain how. *10*

(b) (i) ClF_3 अणु की सभी संभव संरचनात्मक स्थितियों को बनाइए। तर्कसंगत प्रमाणित कीजिए कि इनमें से कौन-सी सबसे अनुकूल/स्वीकारात्मक स्थिति होगी। ClF_3 अणु के आकार पर टिप्पणी कीजिए।

Draw all the possible structural dispositions of ClF_3 molecule. Establish logically which will be the most favoured disposition. Comment on the shape of ClF_3 molecule. *10*

(ii) B_2H_6 की संरचना को बनाइए। संकरण दृष्टिकोण के आधार पर B_2H_6 में आबंधन की व्याख्या कीजिए।

Draw the structure of B_2H_6. Explain the bonding in B_2H_6 on the basis of hybridization approach. *10*

(c) निम्नलिखित दी गई लैन्थेनाइडों के पृथकन की विधियों में लगने वाले नियमों की संक्षिप्त व्याख्या कीजिए :

(i) बारंबार प्रभाजी क्रिस्टलन

(ii) विलायक निष्कर्षण

(iii) प्रभाजी अवक्षेपण

(iv) ऑक्सीकरण अवस्था का बदलना

Briefly explain the principles involved in the following methods of separation of the lanthanides : *20*

(i) Repeated fractional crystallisation

(ii) Solvent extraction

(iii) Fractional precipitation

(iv) Change of oxidation state