

**रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-I)**

निर्धारित समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

**प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश**

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़िए)

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा हिन्दी और अंग्रेजी 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 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 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 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 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 have 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.

### कुछ उपयोगी मौलिक स्थिरांक और रूपांतरण कारक

#### Some useful fundamental constants and conversion factors

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Rydberg constant} = 2.178 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

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

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\pi = 3.142$$

$$1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

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

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.9869 \text{ atm}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ L atm} = 101.34 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV/atom} = 23060 \text{ cal mol}^{-1}$$

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

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$$

$$\text{Acceleration of free fall, } g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$$

$$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ N m}^{-2}$$

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

**खण्ड—A / SECTION—A**

1. (a) (i) जब  $1.0 \times 10^{-27}$  g का कण  $3 \text{ \AA}$  लम्बे एक-आयामी बॉक्स में  $n_x = 2$  से  $n_x = 1$  स्तर तक जाता है, तो उसके द्वारा उत्सर्जित प्रकाश का तरंगदैर्घ्य ज्ञात कीजिए।

(ii) हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत की व्याख्या कीजिए।

- (i) Find the wavelength of the emitted light when  $1.0 \times 10^{-27}$  g particle in a one-dimensional box of length  $3 \text{ \AA}$  goes from  $n_x = 2$  to  $n_x = 1$  level.

(ii) Explain the Heisenberg uncertainty principle.

10

- (b)  $[\text{Br}_3]^-$  और  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  (केन्द्रीय C परमाणु, दोनों N परमाणु और S परमाणु से आबंधित होता है) की लुइस बिन्दु संरचना बनाइए। क्या थायोयूरिया में ध्रुवीय बंधन होते हैं? यदि हाँ, तो कौन-सा सबसे अधिक ध्रुवीय बंधन है?

Draw Lewis dot structure of  $[\text{Br}_3]^-$  and  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  (central C atom is bonded to both the N atoms and to the S atom). Does thiourea contain polar bonds? If yes, which is the most polar bond?

10

- (c) (i) एक व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए जो X-किरणों के तरंगदैर्घ्य के साथ एक क्रिस्टल में परमाणु की परतों के बीच की दूरी से संबंधित हो।

(ii) X-किरणें, जिनका तरंगदैर्घ्य  $220 \text{ pm}$  है,  $23^\circ$  कोण पर एक आयनिक क्रिस्टल से विवर्तित होती हैं। परतों, जो इस विवर्तन के लिए जिम्मेवार हैं, के बीच की दूरी क्या है?

(i) Derive an expression that relates the wavelength of the X-rays with the distance between the layers of atoms in a crystal.

(ii) The X-rays of wavelength  $220 \text{ pm}$  are diffracted from an ionic crystal at an angle of  $23^\circ$ . What is the distance between the layers that are responsible for this diffraction?

10

- (d) (i) वह तापमान ज्ञात कीजिए जिस पर पानी के अणुओं की वर्ग-माध्य-मूल चाल  $719 \text{ m s}^{-1}$  हो।

(ii)  $473 \text{ K}$  पर पानी के अणुओं का वर्ग-माध्य-मूल वेग क्या होगा?

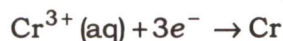
(i) Find the temperature at which the water molecules can have the root-mean-square speed of  $719 \text{ m s}^{-1}$ .

5

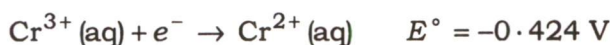
(ii) What is the root-mean-square velocity of water molecules at  $473 \text{ K}$ ?

5

- (e) (i) निम्न अर्ध-अभिक्रिया के लिए  $E^\circ$  मान की गणना कीजिए :

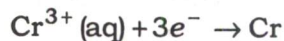


$25^\circ \text{C}$  पर दिया गया है कि

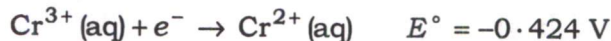




Calculate the  $E^\circ$  value for the half-reaction



Given that at 25 °C



5

(ii) द्रव B से द्रव A का पृष्ठीय तनाव सात गुना ज्यादा है।

(1) किस द्रव में काँच के साथ उच्च स्पर्श कोण होने की उम्मीद है?

(2) इनमें से प्रत्येक द्रव के 10 mL को 100 mL के अलग-अलग काँच के बीकर में रखा जाता है। गुरुत्वाकर्षण क्षेत्र बंद होने पर ये द्रव कैसे प्रतिक्रिया करते हैं?

The surface tension of liquid A is seven times higher than that of liquid B.

(1) Which liquid is expected to have higher contact angle with glass?

(2) 10 mL of each of these liquids are placed in separate 100 mL glass beakers. How do these liquids respond if the gravitational field is switched off?

5

2. (a) स्थिर संयोजन पर गैर-प्रसार कार्य की अनुपस्थिति में एक बंद निकाय के लिए गिब्स समीकरण का उपयोग करके निम्नलिखित के उत्तर दीजिए :

(i)  $G$  का  $T$  तथा  $P$  के साथ विचरण के लिए ऊष्मागतिकीय संबंध व्युत्पन्न कीजिए।

(ii) उपर्युक्त संबंधों के निहितार्थ क्या हैं?

(iii)  $G$  बनाम  $T$  का ग्राफ बनाइए और प्रावस्था संक्रमण तापमान की पहचान कीजिए, यदि कोई हो।

(iv) (1) आकर्षी और (2) प्रतिकर्षी आण्विक अन्योन्यक्रियाओं की उपस्थिति गैस की मोलर गिब्स मुक्त ऊर्जा को इसके सामान्य मान के सापेक्ष कैसे प्रभावित करती है, व्याख्या कीजिए।

Using the Gibbs equation for a closed system in the absence of non-expansion work at constant composition, answer the following :

(i) Deduce the thermodynamic relations for the variation of  $G$  with  $T$ , and with  $P$ .

(ii) What are the implications of the above relations?

(iii) Draw  $G$  versus  $T$  graph and identify the phase transition temperatures, if any.

(iv) Explain how the presence of (1) attractive and (2) repulsive molecular interactions affects the molar Gibbs free energy of a gas relative to its normal value.

20

(b) व्याख्या कीजिए कि क्यों एक मुक्त कण की ऊर्जा लगातार भिन्न होती है लेकिन एक बॉक्स में एक कण की ऊर्जा क्वान्टित होती है।

Explain why the energy of a free particle can vary continuously but the energy of a particle in a box is quantized.

10

(c) एक तत्व की एक आद्य घन जालक संरचना पर विचार कीजिए।

- इस एकक सेल में कितने जालक बिन्दु उपस्थित हैं?
- इस संरचना में उपस्थित परमाणु की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
- इस संरचना का प्रतिशत रिक्त आयतन क्या है?
- यदि इस जालक में उपस्थित परमाणु की त्रिज्या 178.1 pm है, तो उस गोले की त्रिज्या ज्ञात कीजिए जो इस घनीय एकक सेल के केन्द्र में समा सके।
- इस गोले की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?

Consider a primitive cubic lattice structure of an element.

- How many lattice points are present in this unit cell?
- What is the coordination number of the atom present in this structure?
- What is the percentage void volume of this structure?
- If the radius of the atom present in this lattice is 178.1 pm, then find the radius of the sphere that can fit in the centre of this cubic unit cell.
- What is the coordination number of this sphere?

10

(d) साम्य अभिक्रिया  $A_2(g) \rightarrow 2A(g)$  पर विचार कीजिए, जिसमें  $A_2$  गैस 25 °C और 1 bar पर 18.5% वियोजित हो जाती है।

- 25 °C पर  $K_{eq}$  का परिकलन कीजिए।
- 100 °C पर  $K_{eq}$  का परिकलन कीजिए।

दिया गया है कि  $\Delta H^\circ = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (उपर्युक्त ताप-सीमा पर)।

(iii) इस अभिक्रिया पर संपीडन का क्या प्रभाव पड़ता है?

Consider the equilibrium reaction  $A_2(g) \rightarrow 2A(g)$ , in which  $A_2$  gas is 18.5% dissociated at 25 °C and 1 bar.

- Calculate  $K_{eq}$  at 25 °C.
- Calculate  $K_{eq}$  at 100 °C.

Given that  $\Delta H^\circ = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (at the above temperature range).

(iii) What is the effect of compression on this reaction?

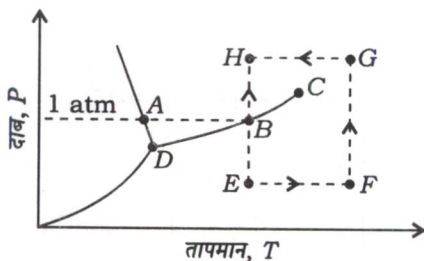
10

3. (a)  $[\text{BrF}_5]$  और  $[\text{ICl}_2]^-$  अंतरहैलोजन यौगिकों की इलेक्ट्रॉनिक और आण्विक ज्यामिति निर्धारित कीजिए।

Determine the electronic and molecular geometry of  $[\text{BrF}_5]$  and  $[\text{ICl}_2]^-$  interhalogen compounds.

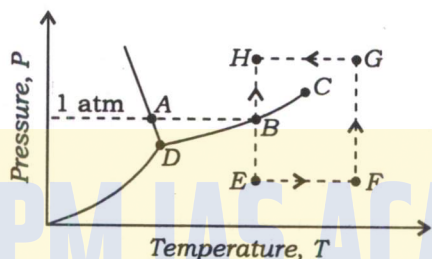
10

(b) निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए, जो कि नीचे दिए गए प्रावस्था आरेख पर आधारित हैं :



- यह प्रावस्था आरेख कितने घटकों को दर्शाता है?
- संगत स्वातंत्र्य कोटि के साथ A से D तक के बिन्दुओं की पहचान कीजिए।
- पथ  $E \rightarrow B \rightarrow H$  और  $E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H$  में अपेक्षित परिवर्तनों की व्याख्या कीजिए।

Answer the following questions based on the phase diagram given below :



- How many components does this phase diagram represent?
- Identify the points A to D with corresponding degrees of freedom.
- Explain the changes expected in the paths  $E \rightarrow B \rightarrow H$  and  $E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H$ .

20

(c) अभिक्रिया  $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$  पर विचार कीजिए, जो कि एक  $H_2-O_2$  ईंधन सेल में होती है।

- उन तत्वों को पहचानिए जिनमें ऑक्सीकरण और अपचयन होता है।
- $25^\circ C$  पर मानक अभिक्रिया गिब्स मुक्त ऊर्जा ( $\Delta_r G^\circ$ ) का परिकलन कीजिए।
- सेल की दो अपचयन अर्ध-अभिक्रियाएँ लिखिए।
- $E_{सेल}$  का परिकलन कीजिए।

दिया गया है कि

$$\Delta_f H^\circ (H_2O, l) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (H_2O, l) = 69.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (H_2, g) = 130.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (O_2, g) = 205.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Consider the reaction  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , which occurs in a  $\text{H}_2\text{-O}_2$  fuel cell.

- Identify the elements that undergo oxidation and reduction.
- Calculate the standard reaction Gibbs free energy ( $\Delta_r G^\circ$ ) at 25 °C.
- Write down the two reduction half-reactions for the cell.
- Calculate the  $E_{\text{cell}}$ .

Given that

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

20

4. (a) 273 K और  $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  पर एक निश्चित गैस का आयतन  $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  पाया जाता है। यह गैस वान्डरवाल्स समीकरण का पालन करती है, जब  $a = 0.50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$  है।

- अन्य वान्डरवाल्स स्थिरांक,  $b$  का परिकलन कीजिए।
- एक ही तापमान और दबाव पर इस गैस के लिए संपीडन गुणक क्या है?
- इस गैस की आण्विक अन्योन्यक्रियाओं के स्वरूप पर टिप्पणी कीजिए।

The volume of a certain gas is found to be  $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  at 273 K and  $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ . This gas obeys the van der Waals' equation with  $a = 0.50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ .

- Calculate the other van der Waals' constant,  $b$ .
- What is the compression factor for this gas at the same temperature and pressure?
- Comment on the nature of the molecular interactions of this gas.

20

- (b) एक पानी के गिलास में एक 15 cm की पीने की नली (स्ट्रॉ)  $45^\circ$  कोण पर डाली जाती है। पानी पीने के लिए पीने की नली (स्ट्रॉ) की लम्बाई में कितना दबाव अंतर (torr में) उत्पन्न होना चाहिए? पानी का घनत्व  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  है।

A 15 cm drinking straw is inserted in a glass of water at an angle  $45^\circ$ . What pressure difference (in torr) must be generated across the length of the straw to drink water? The density of water is  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ .

10

- (c) समान त्रिज्या  $r$  के बुलबुले को उठाने (blow) के लिए त्रिज्या  $r$  की एक केशिका नली को द्रव में निविष्ट किया जाता है। यदि बुलबुले को उठाने के लिए आवश्यक अतिरिक्त दाब 2.16 torr है, तो केशिका नली का व्यास cm में क्या है? द्रव का पृष्ठीय तनाव  $0.072 \text{ N m}^{-1}$  है।

A capillary tube of radius  $r$  is inserted into a liquid to blow a bubble of the same radius  $r$ . If the excess pressure required to blow the bubble is 2.16 torr, then what is the diameter of the capillary tube in cm? The surface tension of the liquid is  $0.072 \text{ N m}^{-1}$ .

10

- (d) पाइरॉक्सीन, ऐम्फिबोल और फाइलोसिलिकेट, सिलिकेट के सुप्रसिद्ध समूह हैं, जो भूपर्पटी में पाए जाते हैं। उपर्युक्त सिलिकेटों के मूलानुपाती सूत्र लिखिए और उनकी मूल संरचनात्मक इकाई को रेखांकित कीजिए।

Pyroxenes, amphiboles and phyllosilicates are well-known groups of silicates that occur in crust of the earth. Write the empirical formulae and draw the basic structural units of the above-mentioned silicates.

10

### खण्ड—B / SECTION—B

5. (a)  $AB_2$  का  $AB$  तथा  $B$  में अपघटन एक प्रथम-कोटि की अभिक्रिया है, जिसमें  $k = 2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  है  $T = 1000 \text{ K}$  पर।  $A$  तथा  $B$  के परमाणु भार क्रमशः 12 और 32 हैं।

(i)  $1000^\circ\text{C}$  पर इस अभिक्रिया की अर्धायु ज्ञात कीजिए।

(ii) कितने दिनों में 1 g  $AB_2$  अपघटित होकर 0.6 g  $AB_2$  रह जाएगा?

(iii) 1 g  $AB_2$  35 दिनों के बाद कितना रह जाएगा?

The decomposition of  $AB_2$  to  $AB$  and  $B$  is a first-order reaction with  $k = 2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  at  $T = 1000 \text{ K}$ . The atomic weights of  $A$  and  $B$  are 12 and 32, respectively.

(i) Find the half-life of this reaction at  $1000^\circ\text{C}$ .

(ii) In how many days will 1 g of  $AB_2$  decompose to the extent that 0.6 g of  $AB_2$  remains?

(iii) How much of 1 g of  $AB_2$  would remain after 35 days?

10

- (b) अणु की एकक और त्रिक इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं के द्वारा विकिरणी और अविकिरणी प्रक्रियाओं की व्याख्या कीजिए। इसकी जेबलॉन्स्की आरेख से भी व्याख्या कीजिए।

Explain radiative and non-radiative processes by singlet and triplet electronic states of molecule. Also explain it through Jablonski diagram.

10

- (c) साइटोसीन तथा थायमीन न्यूक्लिओटाइड क्षारकों में मौजूद प्रत्येक कार्बन परमाणु को एक ज्यामिति और संकरण निर्धारित कीजिए।

Assign a geometry and hybridization to each carbon atom present in cytosine and thymine nucleotide bases.

10



- (d) ऐक्टिनाइड आयनों के UV-दृश्यमान अवशोषण स्पेक्ट्रा में देखे गए तीन मुख्य प्रकार के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों की व्याख्या कीजिए।

Explain three main types of electronic transitions observed in UV-visible absorption spectra of actinide ions.

10

- (e) नीचे दी गई प्रतिस्थापन अभिक्रिया में A और B को पहचानिए :



ध्रुवण सिद्धांत के द्वारा गतिक ट्रांस-प्रभाव की व्याख्या करते हुए औचित्य सिद्ध कीजिए।

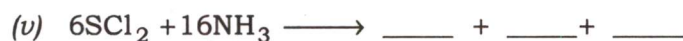
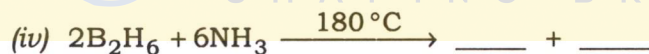
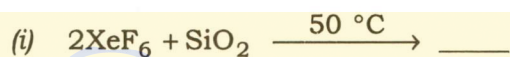
Identify A and B in the substitution reaction given below :



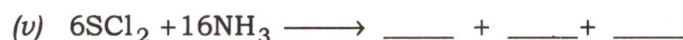
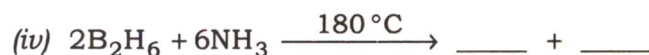
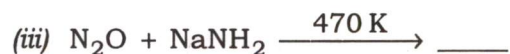
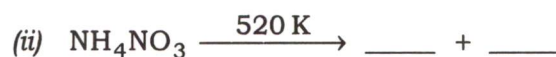
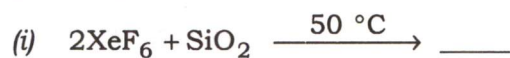
Justify by explaining the kinetic *trans*-effect using polarization theory.

10

6. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए और बनने वाले प्रमुख उत्पाद (उत्पादों) की संरचना बनाइए :



Complete the following reactions and draw the structure of the major product(s) formed :



10

- (b)  $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$  संकुल आयन के लिए सभी संभव त्रिविम समावयवों का रेखाचित्र बनाइए।

Draw all possible stereoisomers for  $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$  complex ion.

10

(c) निम्नलिखित संकुलों की IUPAC नामपद्धति लिखिए :

- (i)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (ii)  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- (iii)  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]$
- (iv)  $[\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$
- (v)  $\text{Na}_4[(\text{H}_2\text{O})_4\text{V}(\mu\text{-OH})_2\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4]$

Write the IUPAC nomenclature of the following complexes :

- (i)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (ii)  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- (iii)  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]$
- (iv)  $[\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$
- (v)  $\text{Na}_4[(\text{H}_2\text{O})_4\text{V}(\mu\text{-OH})_2\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4]$

10

(d) रूब्रेडॉक्सिन की संरचना तथा अन्य लक्षणों की व्याख्या कीजिए। यह फेरिडॉक्सिन से कैसे भिन्न है?

Explain the structural and other features of rubredoxin. How does it differ from ferredoxins?

10

(e) निम्नलिखित बोरन के प्राधार (framework) आबंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या और संरचना के बारे में प्रागुक्ति कीजिए :

- (i)  $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$
- (ii)  $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$
- (iii)  $\text{B}_2\text{H}_7^-$

Predict the number of framework bonding electrons and the structure of the following boranes :

- (i)  $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$
- (ii)  $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$
- (iii)  $\text{B}_2\text{H}_7^-$

10

7. (a) मानव शरीर में मौजूद दो प्रमुख आयरन-युक्त प्रोटीन—हीमोग्लोबिन और साइटोक्रोम c की समान संरचनात्मक विशेषताओं की व्याख्या कीजिए। ऑक्सीहीमोग्लोबिन और डी-ऑक्सीहीमोग्लोबिन में सम्मिलित केन्द्रीय धातु परमाणु के उपसहसंयोजन रसायन की व्याख्या कीजिए। इन दोनों में केन्द्रीय धातु आयन की प्रचक्रण अवस्था, चुंबकीय आघूर्ण और ऑक्सीकरण संख्या का विवरण दीजिए।

Explain the common structural features of two major iron-containing proteins—haemoglobin and cytochrome c present in the human body. Explain the coordination chemistry involved at the central metal atom in case of oxyhaemoglobin and deoxyhaemoglobin. Give the details of the spin states, magnetic moment and oxidation number of central metal ion in both the cases.

10

(b) नीचे उल्लिखित लैन्थेनाइडों का मूल-अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए :

(i)  $_{59}\text{Pr}$  (प्रेसियोडीमियम)

(ii)  $_{63}\text{Eu}$  (युरोपियम)

(iii)  $_{64}\text{Gd}$  (गैडोलीनियम)

बोर मैग्नेटॉन की इकाइयों में +3 ऑक्सीकरण अवस्था में धातु आयनों के लिए अनुमानित प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण ( $\mu_{S+L}$ ) की गणना कीजिए।

Write the ground-state electronic configuration of lanthanides mentioned below :

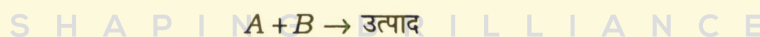
(i)  $_{59}\text{Pr}$  (Praseodymium)

(ii)  $_{63}\text{Eu}$  (Europium)

(iii)  $_{64}\text{Gd}$  (Gadolinium)

Calculate the predicted effective magnetic moment ( $\mu_{S+L}$ ) for the metal ions in +3 oxidation state in the units of Bohr magneton. 10

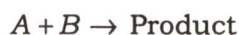
(c) द्वि-आण्विक पृष्ठीय अभिक्रिया के लिए दर व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए। इस प्रकार की अभिक्रिया की बलगतिकी पर विवेचना कीजिए, जब गैसीय अभिकारक A और B का निम्नलिखित तरीके से अधिशोषण होता है :



(i) A और B कम अधिशोषित होते हैं।

(ii) A, B की तुलना में अपेक्षाकृत अधिक प्रबल रूप से अधिशोषित होता है।

Derive a rate expression for a bimolecular surface reaction. Discuss the kinetics of such a reaction, when the gaseous reactants, say A and B, are adsorbed in the following way :



(i) A and B are sparsely adsorbed.

(ii) A is relatively more strongly adsorbed than B. 10

(d)  $[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$  संकुल आयन के UV-दृश्यमान स्पेक्ट्रम में निकेल को ऑक्सीजन के साथ उपसहसंयोजित पाया गया। सैद्धांतिक रूप से शिखरों की संख्या का अनुमान लगाइए और इनके संगत इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को निर्धारित कीजिए।

Nickel was found to be coordinated with oxygen in the UV-visible spectrum of  $[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$  complex ion. Predict theoretically the number of peaks and assign them to the corresponding electronic transitions. 10



- (e) एक आदर्श गैस ( $V_i = 0.05 \text{ L}$  और  $P_i = 8 \text{ atm}$ )  $25^\circ\text{C}$  पर उत्क्रमणीय समतापी प्रसार ( $V_f = 0.40 \text{ L}$  और  $P_f = 1 \text{ atm}$ ) के प्रभाव में डाली गई है। इस प्रक्रिया के लिए किए गए कार्य,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  और  $\Delta S$  का परिकलन कीजिए। क्या इस प्रक्रिया में ऊष्मा ( $q$ ),  $\Delta H$  के समान है? यदि नहीं, तो क्यों?

An ideal gas ( $V_i = 0.05 \text{ L}$  and  $P_i = 8 \text{ atm}$ ) is subjected to reversible isothermal expansion ( $V_f = 0.40 \text{ L}$  and  $P_f = 1 \text{ atm}$ ) at  $25^\circ\text{C}$ . Calculate the work done,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  for this process. Is the heat ( $q$ ) same as  $\Delta H$  in this process? If not, why?

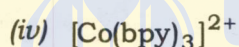
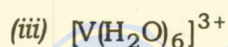
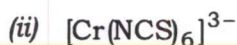
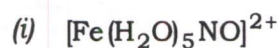
10

8. (a)  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  से शुरू करते हुए  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)]$  और  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})]$  संकुलों के संश्लेषण की रूपरेखा बनाइए।

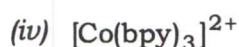
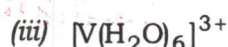
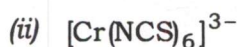
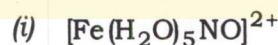
Sketch the synthesis of  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)]$  and  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})]$  complexes starting from  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ .

10

- (b) निम्नलिखित संकुलों में केन्द्रीय धातु परमाणु के केवल प्रचक्रण चुंबकीय आघूर्ण ( $\mu_{s.o.}$ ) का परिकलन कीजिए :



Calculate the spin only magnetic moment ( $\mu_{s.o.}$ ) of the central metal atom in the following complexes :



10

- (c) जब  $300 \text{ nm}$  तरंगदैर्घ्य का आपतित प्रकाश एक विलयन में से गुजारा जाता है, जो कि  $1 \text{ cm}$  सेल में है, तो यह आपतित प्रकाश का केवल 10% भाग ही संचारित करता है।  $0.5 \text{ cm}$  सेल में समान विलयन लेने पर प्रकाश का कितना प्रतिशत अवशोषित होगा?

When an incident light of wavelength  $300 \text{ nm}$  is passed through a solution in a  $1 \text{ cm}$  cell, it transmits only 10% of the incident light. What percentage of light would be absorbed by the same solution if taken in a  $0.5 \text{ cm}$  cell?

10

- (d) अभिक्रिया दर के लिए संक्रमण-अवस्था सिद्धांत की व्याख्या कीजिए। कैसे इस सिद्धांत को आर्रेनिअस समीकरण में पूर्व-चरघातांकी गुणक  $A$  की अधिक पूर्ण व्याख्या प्रदान करने में संघट्ट सिद्धांत से बेहतर माना जाता है?

Explain the transition-state theory for reaction rates. How is this theory considered superior to collision theory in providing a much more complete interpretation of the pre-exponential factor  $A$  in the Arrhenius equation?

20

★ ★ ★