

CHEMISTRY

रसायन-विज्ञान

PAPER—I

प्रश्न-पत्र—I

Full Marks : 200

Time : 3 hours

पूर्णांक : 200

समय : 3 घण्टे

The figures in the margin indicate full marks

हाशिये में पूर्णांक दिए गए हैं

Candidates are required to answer **five** questions in which Question No. **1** is compulsory

परीक्षार्थियों को **पाँच** प्रश्नों का उत्तर देना है, जिनमें

प्रश्न संख्या **1** अनिवार्य है

1. Answer any **four** of the following : $10 \times 4 = 40$

निम्नांकित में से किन्हीं चार के उत्तर दें :

(a) At 25 °C, the second-order rate constant for the reaction



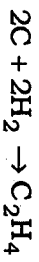
has a value of $6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. If initially the concentrations of each of A and B be equal at $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, what shall be the concentration of each of A and B after 300 s?

25 °C पर अभिक्रिया

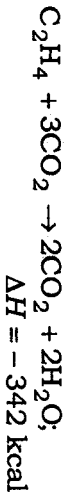
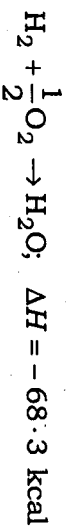


के द्वितीय कोटि के वेग नियतांक का मान $6 \times 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ है। यदि प्रारंभ में A और B की सांद्रतायें समान और $3.5 \times 10^{-3} M$ प्रत्येक हों, तो 300 s पश्चात् A और B की सांद्रतायें क्या होंगी?

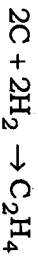
(b) State Hess's law. Calculate ΔH for the reaction



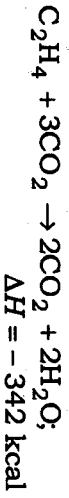
from the following thermochemical equations :



हेस का नियम बताइये। रासायनिक अभिक्रिया



हेतु ΔH के मान की गणना अधोलिखित ऊष्मारासायनिक समीकरणों का उपयोग करते हुए कीजिये :



9. (a) What are the important advantages and limitations of valence bond theory as applied to the coordination compounds? 20

उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए प्रयुक्त संयोजकता बंध सिद्धान्त की मुख्य उपलब्धियाँ एवं इसकी कमियाँ क्या हैं?

(b) Explain magnetic properties of complexes with the help of CFT. 20

CFT की सहायता से संकर यौगिकों के चुम्बकीय गुण स्पष्ट कीजिये।

10. Write short notes on the following : 10×4=40

निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिये :

(a) Applications of Born-Haber cycle

बॉर्न-हेबर चक्र के अनुप्रयोग

(b) Fajans' law

फाजान्स का नियम

(c) Radius ratio and coordination number

त्रिज्या-अनुपात एवं समन्वयन संख्या

(d) Non-stoichiometric compounds

नॉन-स्टॉइकियोमितीय यौगिक

★★★

- (c) What are different types of hydrogen bonds? Give one example for each type. 10
हाइड्रोजन बंध के विभिन्न प्रकार कौन-से हैं? प्रत्येक प्रकार का एक-एक उदाहरण दीजिये।
- (d) On the basis of molecular orbital energy diagram, show that N_2 is less reactive than O_2 . 10
आण्विक कक्षा ऊर्जा स्तर आरेख की सहायता से सिद्ध कीजिये कि O_2 की तुलना में N_2 कम क्रियाशील है।
8. (a) Write a note on the classification of non-aqueous solvents. Explain the following reactions in liquid sulphur dioxide as solvent : 20
(i) Acid-base reactions
(ii) Organic reactions in SO_2
(iii) Complex formation reactions
निर्जलीय विलायकों के वर्गीकरण पर एक टिप्पणी लिखिये।
विलायक के रूप में द्रव सल्फर डाइऑक्साइड में निम्न क्रियाएँ समझाइये :
(i) अम्ल-क्षार अभिक्रिया
(ii) SO_2 में कार्बनिक क्रिया
(iii) संकुल निर्माण क्रिया
- (b) Write a note on the carbonyls of chromium and nickel. 20
क्रोमियम एवं निकेल के कार्बोनिलों पर एक नोट लिखिये।

- (c) What do you understand by a buffer solution? How is an acid buffer made? Derive Henderson-Hasselbalch equation for the pH of an acid buffer. 10
बफर विलयन से आप क्या समझते हैं? एक अम्ल बफर कैसे बनाते हैं? किसी अम्ल बफर की pH हेतु हेन्डर्सन-हेसेलबाच समीकरण व्युत्पन्न कीजिये।
- (d) Explain how and why the ideal and real gases differ. 10
समझाइये कि आदर्श एवं वास्तविक गैसों कैसे और क्यों एक-दूसरे से भिन्न हैं।
- (e) What is the difference between sp^3d^2 and d^2sp^3 hybridisation? 10
 sp^3d^2 व d^2sp^3 संकरण में क्या अन्तर है?
- (f) Discuss the structure of ethyl lithium and ferrocene. 10
एथिल लीथियम और फेरोसीन की संरचना की विवेचना कीजिये।
- (g) Describe the band theory of metals. 10
धातुओं के लिए बैंड सिद्धान्त का वर्णन कीजिये।
- (h) Compare the spectral characteristics and complex formation behaviour of lanthanides and actinides. 10
लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड के स्पेक्ट्रमीय गुण तथा संकुल बनाने के व्यवहार की तुलना कीजिये।

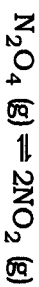
2. (a) Derive Gibbs-Helmholtz equation. 15
गिब्स-हैल्महोल्त्ज़ समीकरण व्युत्पन्न कीजिये।

(b) Standard free energy change, ΔG° , for the reaction



is $+4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Explain which of N_2O_4 and NO_2 shall be in excess at equilibrium. 15

अभिक्रिया



की मानक मुक्त ऊर्जा ΔG° का मान $+4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। समझाइये कि साम्य पर N_2O_4 एवं NO_2 में से कौन अधिक्य में होगा।

(c) What do you understand by thermodynamic state functions? Write and explain their main property. 10

ऊष्मागतिकीय अवस्था फलन से आप क्या समझते हैं? इनका एक प्रमुख गुण लिखिये एवं समझाइये।

3. (a) Derive the rate equation for a reaction based on collision theory. Write weaknesses of this theory. 25

संघट्टवाद के आधार पर एक अभिक्रिया के लिए वेग समीकरण व्युत्पन्न कीजिये। इस सिद्धान्त की कमियाँ लिखिये।

6. (a) Write the expressions for average velocity, root-mean-square velocity and most probable velocity. The average velocity of methane (molecular weight = 16) will be how many times the average velocity of sulphur dioxide (molecular weight = 64) at certain temperature? 20

गैसों के लिए वर्ग-माध्य-मूल वेग, औसत वेग एवं प्रायिकता वेग के व्यंजक लिखिये। बताइये कि किसी ताप पर मथेन (अणु भार = 16) का औसत वेग सल्फर डाइऑक्साइड (अणु भार = 64) के औसत वेग का कितना गुना होगा।

(b) Discuss the theoretical basis of HSAB principle. 10

HSAB सिद्धान्त का सैद्धांतिक आधार समझाइये।

(c) Explain in detail the superconductors and superconductivity. 10

अतिचालक एवं अतिचालकता की विस्तृत व्याख्या कीजिये।

7. (a) How do the atomic radii vary in a period of periodic table? 10

आवर्त सारणी में किसी आवर्त में परमाण्विक त्रिज्या किस प्रकार परिवर्तित होती है?

(b) With increase in temperature, conductivity of conductors decreases while that of semiconductors increases. Explain why. 10

ताप बढ़ाने पर चालकों की चालकता घटती है, जबकि अर्द्ध-चालकों की बढ़ती है। समझाइये, क्यों।

(b) What do you understand by pseudo-order reaction? A reaction obeys the rate law

$$\text{Rate} = k[A][B]$$

State the condition under which the reaction will show first-order kinetics. 15

छद्म कोटि अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं? एक अभिक्रिया का नियम

$$\text{Rate} = k[A][B]$$

का पालन करती है। वह दशा बताइये, जिसमें यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की बलगतिकी दिखायेगी।

4. (a) Sketch the calomel electrode. Write the electrode reaction and equation for electrode potential. On the concentration of which species, does the electrode potential depend? 15

कैलोमेल इलेक्ट्रोड का आरेख खींचिये। इलेक्ट्रोड विभव के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रिया एवं समीकरण लिखिये। किस स्पीशीज की सान्द्रता पर इलेक्ट्रोड विभव का मान निर्भर करता है?

(b) Write Debye-Hückel-Onsager equation stating the meaning of each term. 5

प्रत्येक पद का अर्थ बताते हुए डेबाई-हुकेल-ऑन्सेगर समीकरण लिखिये।

- (c) Describe how a Daniell cell is made. Give its diagram. Write the cell reaction and the equation for its e.m.f. If the E_{cell}° for a Daniell cell be +1.1 V, calculate the E_{cell} when $[\text{Zn}^{2+}] = 2.0 \text{ mol L}^{-1}$ and $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$.

20

बताइये कि डेन्यल सेल कैसे बनाते हैं। इसका आरेख बनाइये। सेल-अभिक्रिया एवं इसके विद्युत-वाहक बल का समीकरण लिखिये। यदि एक डेन्यल सेल के E_{cell}° का मान +1.1 V हो, तो E_{cell} की गणना कीजिये, जब $[\text{Zn}^{2+}] = 2.0 \text{ mol L}^{-1}$ एवं $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$

5. (a) Describe the principle, construction and working of a photoelectric cell. 15

एक प्रकाश-विद्युत् सेल के सिद्धान्त, रचना एवं कार्यविधि का वर्णन कीजिये।

- (b) Explain fluorescence and phosphorescence phenomena. How do these two differ in respect of spin-multiplicity? Which one of these has a longer life? 15

प्रतिदीप्ति एवं स्फुरदीप्ति घटनाओं को समझाइये। ये दोनों स्पिन-बहुकता के सापेक्ष किस प्रकार भिन्न हैं? इनमें किसका जीवन-काल अधिक होता है?

- (c) State and explain Stark-Einstein law. 10
स्टार्क-आइन्स्टीन नियम बताइये एवं समझाइये।