रसायन विज्ञान / CHEMISTRY

प्रश्न-पत्र I / Paper I

निर्धारित समय : तीन घंटे
Time allowed : Three Hours

अधिकतम अंक : 250
Maximum Marks : 250

प्रश्न-पत्र के लिए विशिष्ट अनुदेश

कृपया प्रश्नों का 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 हैं ।

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

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी 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 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 अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए । उल्लिखित 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 । उत्तर-पुस्तिका 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, **THREE** are to be attempted choosing at least **ONE** 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 chronological 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 answer book must be clearly struck off.

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

खण्ड A

SECTION A

Q1. (a) द्रव्यमान m का एक कण, लंबाई L के एक-विमीय बॉक्स में परिरुद्ध है । कण के तरंगफलन $\psi_n(x)$ निम्नलिखित हैं :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}; \quad n = 1, 2, 3, ...$$

n क्वांटम संख्या है, और $0 \le x \le L$ बॉक्स की लंबाई के साथ-साथ की दूरी है ।

(i) n = 1, n = 2 और n = 3 के साथ अवस्थाओं के लिए तरंगफलनों के रेखाचित्र बनाइए ।

(ii) वर्णन कीजिए कि 'बॉर्न निर्वचन',

$$P_n(x) = \psi_n^*(x)\, \psi_n(x)$$ का क्या तात्पर्य है ।

(iii) n = 1, n = 2 और n = 3 के साथ अवस्थाओं के लिए, कण के बॉक्स के अंदर पाए जाने की प्रायिकता का रेखाचित्र बनाइए ।

www.mpscmaterial.com

(iv) बॉक्स में कण का औसत संवेग क्या है ?

(b) (i) एन्ट्रॉपी की ऊष्मागतिकत: परिभाषा किस प्रकार की जाती है ?

(ii) स्वत: परिवर्तन की दिशा का निर्धारण करने में ΔS क्या भूमिका निभाता है ?

(iii) 25°C पर, ग्रैफाइट ⟶ हीरा फेज़ संक्रमण का एन्थैल्पी परिवर्तन $1{\cdot}8961 \text{ kJ mol}^{-1}$ है और एन्ट्रॉपी परिवर्तन $3{\cdot}2552 \text{ J mol}^{-1}$ है । 25°C पर स्वत: दिशा कौन-सी है ? ताप में वृद्धि के द्वारा किस दिशा को वरीयता मिलती है ?

(c) व्यंजक

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

के द्वारा परिभाषित, वान्डर वाल्स गैस के क्रांतिक स्थिरांकों (P_c, V_c, T_c) के लिए व्यंजकों का निर्धारण कीजिए, जहाँ प्रतीकों के अपने सामान्य अर्थ हैं ।

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(d) निम्नलिखित तंत्रों में फेज़ों, घटकों की संख्या और स्वातंत्र्य कोटियों का परिकलन कीजिए :

(i) $H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(ii) $CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons CaO\,(s) + CO_2\,(g)$

(iii) $2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(iv) $H_2O\,(s) \rightleftharpoons H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(v) $NH_4Cl\,(s) \rightleftharpoons NH_3\,(g) + HCl\,(g)$

(e) ऑक्सीजन परमाणुओं के विरचन की मोलर एन्थैल्पी 246·5 kJ mol^{-1} है । सबसे लम्बी तरंगदैर्घ्य वाला फ़ोटॉन, जो O_2 को वियोजित कर सके, क्या होगा ?

(a) A particle of mass m is confined in a one-dimensional box of length L. The wavefunctions $\psi_n\,(x)$ of the particle are given by

$$\psi_n\,(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\,\sin\frac{n\pi x}{L};\quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

n is the quantum number, and $0 \le x \le L$ is the distance along the length of the box.

(i) Sketch the wavefunctions for the states with n = 1, n = 2 and n = 3.

(ii) Describe what is meant by the Born interpretation,

$$P_n\,(x) = \psi_n^*\,(x)\,\psi_n\,(x)$$

(iii) Sketch the probability of finding the particle within the box for the states with n = 1, n = 2 and n = 3.

(iv) What is the average momentum of a particle in a box ? *10*

(b) (i) How is entropy defined thermodynamically ?

(ii) What role does ΔS play in determining the direction of spontaneous change ?

(iii) At 25°C, the enthalpy change of the graphite → diamond phase transition is 1·8961 kJ mol^{-1} and the entropy change is 3·2552 J mol^{-1}. Which is the spontaneous direction at 25°C ? Which direction is favoured by a rise in temperature ? *10*

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(c) Determine expressions for the critical constants (P_c, V_c, T_c) of a Van der Waals gas, defined by the expression

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

where the symbols have their usual meanings. *10*

(d) Calculate the number of phases, components and degrees of freedom in the following systems : *10*

(i) $H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(ii) $CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons CaO\,(s) + CO_2\,(g)$

(iii) $2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(iv) $H_2O\,(s) \rightleftharpoons H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O\,(g)$

(v) $NH_4Cl\,(s) \rightleftharpoons NH_3\,(g) + HCl\,(g)$

(e) The molar enthalpy of formation of oxygen atoms is 246·5 kJ mol^{-1}. What is the longest wavelength photon which could dissociate O_2 ? *10*

www.mpscmaterial.com

Q2. (a) (i) अणुओं OF, OF^- और OF^+ की तुलना कीजिए और ऐसा करते समय आण्विक कक्षकों, आबंध क्रमों, आबंध लंबाइयों, आबंध ऊर्जाओं और अनुचुंबकत्व पर चर्चा कीजिए ।

(ii) निम्नलिखित में से किन जोड़ों के अपेक्षाकृत बड़े आबंध कोण होने की आशा है और क्यों ?

(1) H_2O और NH_3

(2) SF_2 और BeF_2

(3) BF_3 और BF_4^-

(4) PH_3 और NH_3

(5) NH_3 और NF_3

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(b) आण्विक गतियाँ 'मैक्सवेल वितरण' के अनुसार वितरित हैं,

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

(i) He के लिए और N_2 के लिए, f(v) का रेखाचित्र बनाइए ।

(ii) दर्शाइए कि f(v) प्रसामान्यीकृत है, अर्थात्

$$\int_0^\infty f(v)\, dv = 1$$

(iii) दर्शाइए कि सर्वाधिक संभाव्य आण्विक गति v_{mp}, निम्नलिखित द्वारा प्रदत्त है :

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

(c) 20°C पर जल का पृष्ठीय तनाव $72{\cdot}75 \times 10^{-3}\ Nm^{-1}$ है । उसी ताप पर एथानॉल के 33·24 आयतन-प्रतिशत वाले विलयन का $\gamma = 33{\cdot}24 \times 10^{-3}\ Nm^{-1}$ है । दत्त $\rho = 0{\cdot}9614 \times 10^3\ kg\ m^{-3}$ विलयन के लिए और $0{\cdot}9982 \times 10^3\ kg\ m^{-3}$ जल के लिए । उसी केशिका नली में ऐल्कोहॉल विलयन कितना कम ऊपर उठेगा ?

(a) (i) Compare the molecules OF, OF^- and OF^+, discussing molecular orbitals, bond orders, bond lengths, bond energies, and paramagnetism. *15*

(ii) Which of the following pairs is expected to have the larger bond angle and why ? *10*

(1) H_2O and NH_3

(2) SF_2 and BeF_2

(3) BF_3 and BF_4^-

(4) PH_3 and NH_3

(5) NH_3 and NF_3

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(b) The molecular speeds are distributed according to the Maxwell distribution,

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

(i) Sketch f(v) for He and for N_2.

(ii) Show that f(v) is normalized, i.e.

$$\int_0^{\infty} f(v)\,dv = 1$$

(iii) Show that the most probable molecular speed v_{mp}, is given by

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$ *15*

(c) The surface tension of water at 20°C is $72{\cdot}75 \times 10^{-3}$ Nm^{-1}. A 33·24 vol% solution of ethanol has $\gamma = 33{\cdot}24 \times 10^{-3}$ Nm^{-1} at the same temperature. Given $\rho = 0{\cdot}9614 \times 10^3$ kg m^{-3} for the solution and $0{\cdot}9982 \times 10^3$ kg m^{-3} for water. How much less will alcohol solution rise in the same capillary tube ? *10*

www.mpscmaterial.com

Q3. (a) हाइड्रोजनीय (1–इलेक्ट्रॉन) परमाणु के लिए आधारिक श्रोडिन्गर समीकरण निम्नलिखित है :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

(i) स्पष्ट कीजिए कि इस समीकरण में पारिभाषिक शब्दों का क्या अर्थ है ।

(ii) μ इलेक्ट्रॉन-नाभिक जोड़े का समानीत द्रव्यमान है । हाइड्रोजन के लिए, यह m_e, इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान, के साथ किस प्रकार तुलना करता है ?

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(iii) हाइड्रोजनीय परमाणु की मूल अवस्था के लिए औसत इलेक्ट्रॉन-नाभिक पृथक्करण का मूल्यांकन कीजिए :

$$< r > = \int_0^\infty \psi^* \, r \, \psi \, 4\pi \, r^2 \, dr$$

दत्त है कि $\int_0^\infty r^n \, e^{-\alpha r} \, dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

और तरंगफलन निम्नलिखित द्वारा दत्त है

$$\psi(r) = \left(\frac{Z^3}{a_0^3 \, \pi} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

जहाँ Z नाभिकीय आवेश है और $a_0 = 4\pi \, \varepsilon_0 \, \hbar^2 / m_e \, e^2 = 52{\cdot}9$ pm बोह्र त्रिज्या है ।

(iv) किस कारण से यह सर्वाधिक प्रायिक त्रिज्या (a_0/Z) से भिन्न है ?

(b) पोटैशियम एकक कोष्ठिका लम्बाई a = 520 pm वाले एक अंत: केंद्रित घनीय जालक के रूप में क्रिस्टलित होता है ।

(i) सबसे पास के निकटवर्तियों के बीच कितनी दूरी है ?

(ii) क्रिस्टलीय K धातु की प्रत्याशित सघनता कितनी है ?

(दत्त : K का परमाणु भार = 39·1)

(iii) K^+ की आयनी त्रिज्या कितनी है ?

(c) Cd – Ni क्षारीय बैटरी के चार्जिंग और डिस्चार्जिंग के लिए इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएँ क्या होती हैं ?

सेल के लिए Cd और Ni को चुनने के क्या लाभ होते हैं ?

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(a) The basic Schrödinger equation for a hydrogenic (1–electron) atom is

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}\right)\psi = E\psi$$

(i) Explain what the terms in this equation mean. *5*

(ii) μ is the reduced mass of the electron-nucleus pair. For hydrogen, how does it compare with m_e, the mass of the electron ? *5*

(iii) Evaluate the average electron-nucleus separation for the ground state of a hydrogenic atom :

$$< r > = \int_0^\infty \psi^* r \psi 4\pi r^2 dr$$

given that $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

and the wavefunction is given by

$$\psi(r) = \left(\frac{Z^3}{a_o^3 \pi}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_o}$$

where Z is the nuclear charge and $a_o = 4\pi\varepsilon_o \hbar^2 / m_e e^2 = 52{\cdot}9$ pm is the Bohr radius. *10*

(iv) Why is this different from the most probable radius (a_o/Z) ? *5*

(b) Potassium crystallizes as a body centred cubic lattice having unit cell length a = 520 pm. *5×3=15*

(i) What is the distance between nearest neighbours ? *5*

(ii) What is the expected density of crystalline K metal ?

(Given : At. wt. of K = 39·1) *5*

(iii) What is the ionic radius of K^+ ? *5*

(c) What are the electrode reactions for charging and discharging of the Cd – Ni alkaline battery ?

What are the advantages of choosing Cd and Ni for the cell ? *10*

www.mpscmaterial.com

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

Q4. (a) NO_2 गैस कक्ष ताप पर एक अनुचुंबकीय भूरी गैस है । जब उस गैस के एक नमूने को 0°C से नीचे ठंडा किया जाता है, तब उसका आण्विक भार बढ़ जाता है, और उसका अनुचुंबकत्व और रंग उड़ जाता है ।

(i) इलेक्ट्रॉन बिंदु संरचना का इस्तेमाल करते हुए, एक ऐसा समीकरण लिखिए, जो इन प्रेक्षणों का स्पष्टीकरण कर दे ।

(ii) इन प्रेक्षणों पर आधारित, पूर्वानुमान लगाइए कि क्या घटने वाली अभिक्रिया ऊष्माशोषी है या कि ऊष्माक्षेपी है ।

(iii) 298 K पर अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का परिकलन करने के लिए, साम्यावस्था पर NO_2 और उसके उत्पाद के दाबों के लिए निम्नलिखित आँकड़ों का इस्तेमाल कीजिए :

$$p_{NO_2} = 46 \text{ mm Hg}, \; p\,(\text{उत्पाद}) = 23 \text{ mm Hg}$$

(b) (i) आदर्श विलयन क्या होता है ?

(ii) ग्रामअणु अंशों x_A और x_B के आदर्श विलयन बनाने के लिए, दर्शाइए कि दो द्रवों के मिश्रण बनाने की एन्ट्रॉपी निम्नलिखित होती है :

$$\Delta_{mix} S = -\, nR\,(x_A \, ln \, x_A + x_B \, ln \, x_B)$$

जहाँ $n = n_A + n_B$ अर्थात् द्रव A के n_A ग्रामअणुओं और द्रव B के n_B ग्रामअणुओं के परिणामस्वरूप बने विलयन की कुल मात्रा है ।

(iii) कौन-से ग्रामअणु अंश अधिकतम मिश्रण एन्ट्रॉपी प्रदान करते हैं ?

(c) (i) H_2 अणु के लिए आज़माइशी LCAO – MO तरंगफलन का निर्माण कीजिए ।

(ii) हाइड्रोजन-सदृश तरंगफलनों के रूप में H_2 अणु का वर्णन करने के लिए, हाइटलर और लंडन के द्वारा प्रयुक्त आज़माइशी VB तरंगफलन निम्नलिखित है :

$$\phi = c_1 \, \psi_a (1) \, \psi_b (2) + c_2 \, \psi_a (2) \, \psi_b (1)$$

आपने (i) में जो तरंगफलन लिखा है उसके साथ इसकी तुलना कीजिए और, यदि कोई अंतर हो, तो उस पर टिप्पणी कीजिए ।

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(a) NO_2 gas is a paramagnetic brown gas at room temperature. When a sample of the gas is cooled below 0°C, its molecular weight increases, and it loses its paramagnetism and colour. *5×3=15*

(i) Using electron dot structure, write an equation which accounts for these observations. *5*

(ii) Based on these observations, predict whether the reaction taking place is endothermic or exothermic. *5*

(iii) Use the following data for the pressures of NO_2 and its product at equilibrium to calculate the equilibrium constant for the reaction at 298 K :

$$p_{NO_2} = 46 \text{ mm Hg}, \ p\,(\text{product}) = 23 \text{ mm Hg}$$ *5*

(b) (i) What is an ideal solution ? *5*

(ii) Show that the entropy of mixing of two liquids to form an ideal solution of mole fractions x_A and x_B is

$$\Delta_{mix} S = -nR\,(x_A\, ln\, x_A + x_B\, ln\, x_B)$$

www.mpscmaterial.com

where $n = n_A + n_B$ is the total amount of solution resulting from n_A moles of liquid A and n_B moles of liquid B. *10*

(iii) What mole fractions give the maximum entropy of mixing ? *5*

(c) (i) Construct a trial LCAO – MO wavefunction for the H_2 molecule.

(ii) The trial VB wavefunction used by Heitler and London to describe the H_2 molecule in terms of hydrogen-like wavefunctions is

$$\phi = c_1\, \psi_a\,(1)\, \psi_b\,(2) + c_2\, \psi_a\,(2)\, \psi_b\,(1)$$

Compare with the wavefunction you wrote in (i) and comment on the differences, if any. *15*

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

खण्ड B

SECTION B

Q5. (a) दर्शाइए कि किसी गैस के रुद्धोष्म उत्क्रमणीय प्रसार में

$$\mu \, . \, C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

जहाँ

μ = जूल – थॉमसन गुणांक

C_p = अपरिवर्ती दाब पर ग्रामअणुक विशिष्ट ऊष्मा ।

(b) 18·5°C से नीचे ट्राई-एथिलऐमीन जल के साथ किसी भी अनुपात में मिश्रणीय है । इस ताप को क्या कहा जाता है ?

ऐसे ताप के अस्तित्व के लिए कौन-सी आण्विक क्रियाविधि है ?

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

के लिए ΔG°_{298} को – 77·8 kJ पाया जाता है ।

निम्नलिखित अर्ध-अभिक्रिया

$$\frac{1}{2}\,O_2\,(g) + H_2O\,(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

के लिए E°_{298} का परिकलन कीजिए ।

(दत्त : 1 फैराडे = 96,500 C)

(d) रासायनिक अभिक्रिया A $\rightarrow$ B की क्रियाविधि को निम्नलिखित के अनुसार लिखा जा सकता है :

$$A + A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{K_2} B$$

(i) $\frac{-d[A]}{dt}$ और $\frac{d[A^*]}{dt}$ के लिए [A], [A*] और वेग स्थिरांकों के रूप में व्यंजक लिखिए ।

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(ii) A^* के लिए स्थायी अवस्था सन्निकटन को मान कर चलते हुए, [A] और वेग स्थिरांकों के रूप में, उत्पाद B के विरचन के लिए वेग स्थिरांक अभिव्यक्त कीजिए ।

(iii) किन दशाओं के अधीन, अभिक्रिया (1) प्रथम कोटि और (2) द्वितीय कोटि की बन जाती है ?

(e) ठोस अधिशोषकों पर कितने प्रकार के अवशोषण होते हैं ?

सिद्ध कीजिए कि रसोशोषण के लिए, अवशोषित फेज़ m की मात्रा $\frac{AP}{1+KP}$ के बराबर होती है, जहाँ P अधिशोषक के दाब के बराबर है, A और K तंत्र के कुछ स्थिरांक हैं ।

(a) Show that in the adiabatic reversible expansion of a gas

$$\mu \cdot C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

where

μ = Joule – Thomson Coefficient

C_p = Molar specific heat at constant pressure. *10*

www.mpscmaterial.com

(b) Below 18·5°C triethylamine is miscible with water in any proportion. What is the temperature known as ?

What is the molecular mechanism for the existence of such a temperature ? *10*

(c) ΔG°_{298} is found to be – 77·8 kJ, for the following reaction

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

Calculate E°_{298} for the following half-reaction

$$\frac{1}{2} O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

(Given : 1 Faraday = 96,500 C) *10*

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(d) The mechanism of a chemical reaction A → B can be written as follows :

$$A + A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{K_2} B$$

(i) Write expressions for $\frac{-d[A]}{dt}$ and $\frac{d[A^*]}{dt}$ in terms of [A], [A*] and the rate constants.

(ii) Assuming a steady state approximation for A*, express the rate constant for the formation of the product B in terms of [A] and the rate constants.

(iii) Under what conditions does the reaction become (1) first order and (2) second order ? *10*

(e) How many types of absorption are there on solid adsorbents ?

Prove that, for chemisorption, the amount of the adsorbed phase *m* is equal to $\frac{AP}{1 + KP}$ where P is equal to the pressure of the adsorbent, A and K are some constants of the system. *10*

Q6. (a) R_3SiCl, R_2SiCl_2, $RSiCl_3$, (R = मेथिल) को सिलिकन बहुलकों को बनाने में इस्तेमाल किया जाता है । संश्लेषण में इन यौगिकों की भूमिकाओं को स्पष्ट कीजिए ।

(b) समझाइए क्यों :

(i) संकुल $[CuCl_4]^{2-}$ का अस्तित्व है, परंतु $[CuI_4]^{2-}$ का नहीं ।

(ii) $[Co(CN)_6]^{4-}$ के मुकाबले $[Co(CN)_6]^{3-}$ ज़्यादा स्थायी है, जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ के मुकाबले $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ज़्यादा स्थायी है ।

(iii) ताँबा धातु HCN में हाइड्रोजन गैस के निर्गमन के साथ विलयित हो जाती है, परंतु वह सल्फ्यूरिक अम्ल में विलयित नहीं होती ।

(iv) $[Cu(en)_2]^{2+}$ का स्थायित्व स्थिरांक $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ के स्थायित्व स्थिरांक से ऊँचा होता है ।

$$(en = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2)$$

(c) (i) ऑक्सीजन परिवहन के दौरान, हीमोग्लोबिन का सहकारी प्रभाव क्या होता है ?

(ii) साइटोक्रोम C के धातु स्थल और उसके प्रकार्य का वर्णन कीजिए ।

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(a) R_3SiCl, R_2SiCl_2, $RSiCl_3$, (R = methyl) are used for making silicon polymers. Explain the roles of these compounds in the synthesis. *10*

(b) Explain why

(i) The complex $[CuCl_4]^{2-}$ exists, but $[CuI_4]^{2-}$ does not.

(ii) $[Co(CN)_6]^{3-}$ is more stable than $[Co(CN)_6]^{4-}$, whereas $[Fe(CN)_6]^{4-}$ is more stable than $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

(iii) Copper metal dissolves in HCN with evolution of hydrogen gas, but it does not dissolve in sulphuric acid.

(iv) The stability constant of $[Cu(en)_2]^{2+}$ is higher than that of $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$(en = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2).$$

20

(c) (i) What is the co-operative effect of haemoglobin during oxygen transport ?

(ii) Describe the metal site of Cytochrome C and its function. *20*

Q7. (a) एक रंजक के विलयन उसके अधिकतम तरंगदैर्घ्य प्रकाश अवशोषण 453 nm पर और अधिकतम प्रतिदीप्ति उत्सर्जन 508 nm पर हैं । प्रतिदीप्ति की क्वांटम दक्षता 40% है । अवशोषित प्रकाश की कितनी प्रतिशतता का प्रतिदीप्ति के रूप में उत्सर्जन होता है ?

www.mpscmaterial.com

(b) प्रथम संक्रमण श्रेणी के आयनों के मुकाबले लैंथेनाइड आयनों के अवशोषण स्पेक्ट्रम अधिक तीक्ष्ण होते हैं । स्पष्ट कीजिए ।

(c) त्रिक बिंदु और क्वथनांक के बीच क्या-क्या अंतर होते हैं ? जल के फेज़ आरेख की सहायता से, उदाहरण देते हुए सुस्पष्ट कीजिए ।

(d) 25°C पर N_2O_5 की अर्ध-आयु और 10^4 s के बाद अपघटित अंश का परिकलन कीजिए, दत्त है कि उसके अपघटन का वेग स्थिरांक, $k = 6{\cdot}93 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ है ।

(a) A solution of a dye has its maximum wavelength light absorption at 453 nm and maximum fluorescence emission at 508 nm. The quantum efficiency of fluorescence is 40%. What percentage of absorbed light is emitted as fluorescence ? *15*

(b) The absorption spectra of lanthanide ions are sharper than those of ions of the first transition series. Explain. *10*

(c) What are the differences between the triple point and boiling point ? Illustrate with the help of the phase diagram of water. *10*

(d) Calculate the half-life of N_2O_5 at 25°C and the fraction decomposed after 10^4 s, given that the rate constant of its decomposition is $k = 6{\cdot}93 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. *15*

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

Q8. (a) (i) क्या संकुल $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ के समावयवी रूप हैं ? यदि हाँ, तो उनकी संरचनाओं के रेखाचित्र बनाइए और समावयवता के प्रकार (के प्रकारों) की पहचान कीजिए ।

(ii) संकुलों के रासायनिक (IUPAC) नाम लिखिए ।

(iii) क्या समावयवों के सर्वसम भौतिक गुणधर्म और रासायनिक अभिक्रियाशीलताएँ होती हैं ?

(b) 0°C पर जल के 36 g का, 0°C पर बर्फ में उत्क्रमणीय संघनन के लिए ΔG, ΔS और ΔH के मानों का परिकलन कीजिए । 0°C पर बर्फ के गलन की गुप्त ऊष्मा $335 \ Jg^{-1}$ के बराबर है ।

(c) स्पष्ट कीजिए कि क्या कारण है कि ठोस A और ठोस B के बीच विलयन का गलनक्रांतिक बिंदु निश्चर होता है ।

(d) अभिक्रिया

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2Hg^{2+} + 4Cl^-$$

के मानक विभव E° का परिकलन कीजिए ।

दत्त : निम्नलिखित अपचयन विभव :

$$E^\circ (Hg_2Cl_2 / Hg) = 0{\cdot}27 \ V$$

$$E^\circ (Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = 0{\cdot}92 \ V$$

$$E^\circ (Hg / Hg^{2+}) = 0{\cdot}79 \ V$$

$$E^\circ (Cl_2 / Cl^-) = 1{\cdot}36 \ V$$

दत्त : इस्तेमाल के लिए स्थिरांक

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

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

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

$$c = 3{\cdot}0 \times 10^8 \ ms^{-1}$$

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

$$F = 96{,}500 \ C$$

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial

(a) (i) Does the complex $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ have isomeric forms ? If so, draw their structures and identify the type(s) of isomerization.

(ii) Write the chemical (IUPAC) name of the complexes.

(iii) Do the isomers have identical physical properties and chemical reactivities ? *15*

(b) Calculate the values of ΔG, ΔS and ΔH for the reversible condensation of 36 g of water at 0°C to ice at 0°C. The latent heat of melting of ice at 0°C is equal to 335 Jg^{-1}. *15*

(c) Explain why the eutectic point of a solution between solid A and solid B is invariant. *10*

(d) Calculate the standard potential E° of the reaction

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2Hg^{2+} + 4Cl^-$$

Given the following reduction potentials :

$$E^\circ (Hg_2Cl_2 / Hg) = 0{\cdot}27 \text{ V}$$

www.mpscmaterial.com

$$E^\circ (Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = 0{\cdot}92 \text{ V}$$

$$E^\circ (Hg / Hg^{2+}) = 0{\cdot}79 \text{ V}$$

$$E^\circ (Cl_2 / Cl^-) = 1{\cdot}36 \text{ V}$$ *10*

Given : Constants for use

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

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

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

$c = 3{\cdot}0 \times 10^{8}$ ms^{-1}

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

$F = 96{,}500$ C

www.mpscmaterial.com follow us @mpscmaterial on FB, INSTA and t.me/mpscmaterial