

5556052-abcd

Seat No. \_\_\_\_\_

**M. Sc. (Part-II) Examination**

April / May – 2003

**Paper - I**

(1) *Inorganic Chemistry*

(2) *Organic Chemistry Natural Products & Biomolecules*

(3) *Physical Chemistry*

(4) *Industrial Analytical Chemistry*

Time : 3 Hours]

[Total Marks : 100

(1) *Inorganic Chemistry*

સૂચના : બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

- ૧ (અ) સિલિકેટ આયનનું બંધારણ ચર્ચો. અયસ્ક (ore) અને દ્વિ-પરિમાણી સિલિકેટનું ઉત્પાદન સમજાવો. એસ્બેસ્ટોસનું રેષાયુક્ત (Fibrous) બંધારણ સમજાવો.  
(બ) અકાર્બનિક વલયયુક્ત સંયોજનો એટલે શું ?  $(\text{PNCl}_2)_n$  વલયયુક્ત સંયોજનના બંધારણના સંદર્ભમાં સમજાવો.

અથવા

- ૧ (અ) હિટરોપોલી એસિડ એટલે શું ? કેજન નમૂનાના (Keggin's model)ના અનુસંધાનમાં ફોસ્ફો-મોલિબ્ડિક એસિડનું બંધારણ સમજાવો.  
(બ) અગ્રિમ વિરલ વાયુઓ (earlier members of rare gases) કરતાં જિનોન સરળતાથી સંયોજનો બનાવે છે. – સમજાવો. જિનોનના ઓક્સાઈડ અને ફ્લુરાઈડ વધુ સરળતાથી કેમ બને છે ?  
 $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ નાં બંધારણ ચર્ચો.

- ૨ (અ) ક્રિસ્ટ-ફિલ્ડ-સિદ્ધાંત સમજાવો. d-કક્ષકોનું ઓક્ટાહેડ્રલ, ટેટ્રાહેડ્રલ અને સ્કેવર-પ્લેનર ક્ષેત્રમાં વિભાજન (splitting) ચર્ચો. ક્રિસ્ટલ-ફિલ્ડ વિભાજન  $\Delta$  એટલે શું ?  
$$\Delta_{\text{Td}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{OL}}$$
 શા માટે ?  
(બ) ઓર્ગેલ આકૃતિ (Orgel diagram) શું છે ? ઓક્ટાહેડ્રલ Ni(II) સંકીર્ણનું ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રમ સમજાવો. કેટલા સ્પેક્ટ્રલ પટો (bands) જોવા મળશે અને શા માટે ?

અથવા

5556052-abcd]

1

[Contd....

૨ જહાન-ટેલર અસર શું છે ? ઓક્ટાહેદ્રલ સંકીર્ણોનાં દુર્બળ ક્ષેત્ર (weak field)  $d^4$  અને  $d^9$  ધાતુ આયનોમાં અપેક્ષિત (expected) વિકૃતિઓ (distortion)ના પ્રકાર સમજાવો.

૩ (અ) લેન્થેનાઈડ સંકોચન (contraction) સમજાવો. લેન્થેનાઈડ તીવ્ર (sharp) ઉત્સર્જન સ્પેક્ટ્રલ રેખાઓ (lines) શા માટે દર્શાવે છે ?

(બ) ઓર્ગેનોમેટેલિક સંયોજનો ઉદાહરણો સહિત સમજાવો.

હાઈડ્રોજનેશન અને ફોર્માઈલેશન પ્રક્રિયામાં ઓર્ગેનોમેટેલિક સંયોજનોનો ઉદ્દીપક તરીકેનો ઉપયોગ ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો.

અથવા

૩ (અ) લેન્થેનાઈડના અલગીકરણ માટેની રાસાયણિક (chemical) અને કોલમ-ક્રોમેટોગ્રાફી પદ્ધતિ સમજાવો, “લેન્થેનાઈડ તેનાં સંયોજનોમાં ત્રિ-સંયોજકતા ધરાવે છે”. – સમજાવો.

(બ) સમાંગ ઉદ્દીપકો એટલે શું ? અસમાંગ ઉદ્દીપકો કરતાં તેઓ શા માટે ઉત્તમ ઉદ્દીપકો ગણાય છે ? સમાંગ ઉદ્દીપકોના ઉપયોગ દ્વારા  $O_2$  અને  $H_2$ નું ઉત્તેજના (activation) ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો.

૪ (અ)  $SO_2$ અણુમાં શક્ય કંપન-સંખ્યા તારવો. તેમાંથી કેટલી કંપન-સંખ્યા માન્ય (allowed) ગણાય છે ? શા માટે ?

(બ) કોઈ પરમાણુને NMR સક્રિયા બનવા માટે જરૂરી શરતો સમજાવો. સ્પિન-સ્પિન કપલિંગ સિદ્ધાંત (phenomenon) સમજાવો.

$^{19}F$ ના સંદર્ભમાં NMR-અભ્યાસ વડે  $PF_5$ નું બંધારણ ચર્ચો.

અથવા

૪ (અ) એન્ટિકેરોમેગ્નેટીઝમ પરિઘટના (phenomenon) સમજાવો. અતિ વિનિમય (super exchange) એટલે શું ? ESR-સ્પેક્ટ્રમની મદદથી બાયન્યુક્લિઅર  $Cu(II)$  સંકીર્ણમાં એન્ટિકેરોમેગ્નેટીઝમ સ્પીન કલપિંગ પૂર્ણ નથી તેમ નક્કી કરો.

(બ) એમોનિયા અણુના IR-સ્પેક્ટ્રલ પટોની સંખ્યા તારવો.

ધાતુ-આયન સાથે જોડાયેલ એમોનિયામાં IR સ્પેક્ટ્રમમાં શું અસર ઉદ્ભવે છે ?

૫ (અ) ક્ષતિયુક્ત ઘન (defective solids) શું છે ? ફેન્કલ અને શોટકિ ક્ષતિ (defect)ની ઘટના (occurrence) ઉદાહરણ વડે સમજાવો.

(બ) n અને p પ્રકારના સેમિકન્ડક્ટરોનાં ઉદ્ભવન ચર્ચો. ટ્રાન્ઝિસ્ટરમાં તેમના ઉપયોગ સમજાવો.

અથવા

૫ (અ) નોન-સ્ટોકિયોમેટ્રિક સંયોજનો શું છે ? આવાં સંયોજનોના ઉદ્ભવન માટેની પરિસ્થિતિઓની ચર્ચા કરો. નોન-સ્ટોકિયોમેટ્રિક સંયોજનોની ઇલેક્ટ્રિકલ અને ફોટો-રાસાયણિક ગુણધર્મો ઉદાહરણ સહિત સમજાવો.

(બ) ઘન દ્રાવણો, ઇન્ટરિસ્ટલ (interstitial) સંયોજનો, અને ઇન્ટરમેટેલિક સંયોજનોની બનાવટ ચર્ચો.

**ENGLISH VERSION**  
*(1) Inorganic Chemistry*

**Instruction :** All questions carry **equal** marks.

- 1 (a) Discuss the structure of silicate ion. Explain the formation of ore and two dimensional silicates. Explain the fibrous structure of asbestos.
- (b) What are inorganic ring compounds. Explain with reference to the structure of  $(\text{PNCI}_2)_n$  ring compounds.

**OR**

- 1 (a) What are heteropolyacids. Explain the structure of phosphomolybdic acid in terms of Keggin's model.
- (b) Explain why Xenon forms compounds easily than earlier members of rare gases. Why are oxides and fluorides of Xe formed more easily. Discuss the structure of  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ .

- 2 (a) Explain crystal field theory. Discuss the splitting of d orbitals in octahedral, tetrahedral and square planar fields.

What is crystal field splitting  $\Delta$ . Why is  $\Delta_{\text{Td}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{OL}}$  ?

- (b) What is Orgel diagram ? Explain the electronic spectrum of octahedral Ni(II) complexes. How many spectral bands are observed and why ?

**OR**

- 2 What is John Teller effect. Explain the types of distortion expected in the octahedral complexes of weak field  $d^4$  and  $d^9$  metal ions.

- 3 (a) Explain lanthanide contraction. Why do the lanthanides show sharp emission spectral lines ?
- (b) Explain with examples what are organometallic compounds. Explain with example the use of organometallic compounds as catalysts for hydrogenation and formylation reaction.

**OR**

- 3 (a) Explain the methods for the separation of lanthanides by chemical and column chromatographic method. Explain why the lanthanides exhibit trivalency in their compounds.
- (b) What are homogeneous catalysts. How are they superior to heterogeneous catalysts ? Explain with example the activation of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  by using homogeneous catalysis.

- 4 (a) Work out the number of vibration possible in  $\text{SO}_2$  molecule. How many of them are allowed and why ?  
 (b) Explain the necessary conditions for an atom to be NMR active. Explain the phenomenon of spin-spin coupling. Discuss the structure of  $\text{PF}_5$  in terms of  $^{19}\text{F}$  NMR studies.

**OR**

- 4 (a) Explain the phenomenon of antiferromagnetism. What is super exchange ? How do you determined in a binuclear  $\text{Cu(II)}$  complex, that the antiferromagnetic spin coupling is not complex, using ESR spectrum.  
 (b) Work out the number of IR spectral bands in Ammonia molecule. How is the IR spectrum affected when  $\text{NH}_3$  gets bound to a metal ion.
- 5 (a) What is defective solids ? Explain the occurrence of Frenkel and Schotky defect with examples ?  
 (b) Discuss the formation of n and p type of semi-conductors. Explain their uses in transistors.

**OR**

- 5 (a) What are non-stoichiometric compounds ? Discuss the conditions under which such compounds are formed. Explain the electrical and photochemical properties of nonstoichiometric compounds with examples.  
 (b) Discuss the formation of solids solutions, interstitial compounds and intermetallic compounds.

## (2) Organic Chemistry Natural Products & Biomolecules

- સૂચના : (૧) નીચેના પ્રશ્નોના ઉત્તર લખો.  
 (૨) બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

- ૧ નીચેનાના ઉત્તર લખો :  
 (૧) લેપાકોલનું સંશ્લેષણ આપો.  
 (૨) હેમીનમાં પાયરોલ એકમની હાજરીના પુરાવા આપો.  
 (૩) એબિયેટિક એસિડમાંના દ્વિબંધની સંખ્યા તથા સ્થાન અંગેના પુરાવા જણાવો.

**અથવા**

- ૧ નીચેનાના ઉત્તર લખો :  
 (૧) ફલેવોન, ફલેવેનોલ તથા એન્થોસાયનીડીન વચ્ચેના રાસાયણિક સંબંધ ચર્ચો.  
 (૨) કલોરોફિલનું એસિડિક તથા બેઝિક જળવિભાજન ચર્ચો.  
 (૩) સ્ક્વેલિન (Squalene) નું સંશ્લેષણ આપો.

૨ નીચેનાના ઉત્તર લખો :

- (૧) ઉસ્ટ્રોનમાંના મિથાઈલ તથા કાર્બોનિલ સમૂહના સ્થાન અંગેના પુરાવા આપો.
- (૨) રેસર્પિક એસિડનું બંધારણ ચર્ચો.
- (૩) હોમોમેરોક્વિનીનનું સંશ્લેષણ આપો.

અથવા

૨ નીચેનાના ઉત્તર લખો :

- (૧) ક્વિનીનમાં ક્વિનિનીક એસિડ અને મેરોક્વિનીન વચ્ચેના જોડાણ અંગેના પુરાવા જણાવો.
- (૨) કોલેસ્ટેરોલમાંના હાઈડ્રોક્સિ સમૂહ તેમજ દ્વિબંધના સ્થાન અંગેના પુરાવા જણાવો.
- (૩) ડાયોસ્જેનીનની હોર્મોનના સંશ્લેષણમાં ઉપયોગિતા દર્શાવો.

૩ નીચેનાના ઉત્તર લખો :

- (૧) સેલ્યુલોઝ તથા એમાઈલોપેક્ટીન વચ્ચેના રાસાયણિક સંબંધ ચર્ચો.
- (૨) પિરિમિડીન ન્યુક્લિઓસાઈડમાં શર્કરા વલયની પ્રકૃતિ તથા તેના જોડાણ અંગેના પુરાવા જણાવો.

અથવા

૩ નીચેનાના ઉત્તર લખો :

- (૧) DNAનું બંધારણ સમજાવો તથા બે ગૂંચળા (Helix) વચ્ચેના હાઈડ્રોજન બંધ સમજાવો.
- (૨) એડેનિલિક (Adenylic) એસિડનું સંશ્લેષણ આપો.

૪ નીચેના પૈકી બેના ઉત્તર લખો :

- (૧) પરહાઈડ્રોએન્થ્રેસીનના વિવિધ સંરૂપીઓનું સાપેક્ષ સ્થાયીત્વ સમજાવો.
- (૨) સમમિતિ-અમાન્ય અને સમમિતિ-માન્ય (2+2) - ચક્રીય યોગશીલ પ્રક્રિયાઓ કો-રિલેશન આકૃતિઓ દોરી સમજાવો.
- (૩) સિગ્માટ્રોપિક પુનર્વિન્યાસ ચર્ચો.
- (૪) ડાઈમિથાઈલ સાઈકલોહેક્ઝેનના ત્રણે સમઘટકોના વિવિધ સંરૂપીઓનું સાપેક્ષ સ્થાયીત્વ સમજાવો.

૫ (અ) નીચેના પૈકી બેના ઉત્તર લખો :

- (૧) વિટામિન-Cમાં ચક્રીય રચનાના કદ અંગેના પુરાવા જણાવો.
- (૨) વિટામિન-B<sub>1</sub>માંના પિરિમિડીન વિભાગનું સંશ્લેષણ આપો.
- (૩) β-બાયોટિનમાં n-વેલેરિક એસિડ ઉપશાખાની હાજરી અંગેના પુરાવા જણાવો.
- (૪) E-સમૂહના વિટામિનોનું સંશ્લેષણ આપો.

- (બ) કારણો આપી નીચેનાનું બંધારણ શોધી કાઢો :  
A compound with spectral data :  
Proton NMR ( $\delta$ ) : 2.4 (3 H, S), 7.5 (2H, m), 7.9 (2H, m)  
 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ) : 21 (q), 120 (d), 123 (d), 129 (d), 135 (d),  
140 (s), 148 (s)  
Mass m/z : 137, 107, 91, 89, 65, 63, 39, 28.

અથવા

- A compound with spectral data :  
Proton NMR ( $\delta$ ): 1.3 (6H, d), 5.3 (1H), 7.4 (3H, m)  
8.1 (2H, m)  
 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ) : 22 (2c, q), 68 (d), 128 (2c, d), 129 (2c, d),  
131 (d), 132 (d), 166 (s)  
Mass m/z : 164, 106, 105, 123, 122, 77, 59, 51, 43,  
41.

### ENGLISH VERSION

#### (2) Organic Chemistry Natural Products & Biomolecules

- Instructions :** (1) Answer the following questions.  
(2) All questions carry **equal** marks.

- 1** Answer the following :  
(1) Write synthesis of Lapachol.  
(2) Write evidences to prove presence of pyrrole units in Haemin.  
(3) Write evidences for the number and position of double bonds in Abietic acid.

**OR**

- 1** Answer the following :  
(1) Discuss chemical relationship between Flavone, Flavanol and Anthocyanidin.  
(2) Discuss acidic and alkaline hydrolysis of Chlorophyll.  
(3) Write the synthesis of Squalene.
- 2** Answer the following :  
(1) Write evidences for the position of methyl and carbonyl group in Oestrone.  
(2) Discuss structure of reserpine acid.  
(3) Write synthesis of Homomeroquinine.

**OR**

- 2** Answer the following :
- (1) Write evidence for linkage between Quinine acid and Meroquinine in Quinine.
  - (2) Write evidences for the position of hydroxy group and double bonds in cholesterol.
  - (3) Discuss importance of Diosgenin in hormone synthesis.

- 3** Answer the following :
- (1) Discuss chemical relationship between cellulose and Amylopectin.
  - (2) Write the evidences for the nature of sugar ring and its linkage in pyrimidine nucleoside.

**OR**

- 3** Answer the following :
- (1) Explain the structure of DNA and hydrogen bonds between two helix.
  - (2) Write the synthesis of Adenylic acid.

- 4** Answer any **two** of the following :
- (1) Explain relative stabilities in various conformers of perhydroanthracene.
  - (2) Draw and explain correlation diagrams of symmetry forbidden and symmetry allowed (2+2) – cycloaddition reactions.
  - (3) Discuss sigmatropic rearrangement.
  - (4) Explain relative stabilities in various conformers of all the three isomers of Dimethyl cyclohexane.

- 5** (a) Answer any **two** of the following :
- (1) Write the evidences for the size of ring in vitamin-C.
  - (2) Write synthesis of pyrimidine part of vitamin B<sub>1</sub>.
  - (3) Write evidences for the presence of n-valeric acid side chain in β-biotin.
  - (4) Write synthesis of vitamin E group.

- (b) Elucidate structure from the given data giving reasons :  
A compound with spectral data :

Proton NMR ( $\delta$ ) : 2.4 (3 H, S), 7.5 (2H, m), 7.9 (2H, m)

<sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ ) : 21 (q), 120 (d), 123 (d), 129 (d), 135 (d),  
140 (s), 148 (s)

Mass m/z : 137, 107, 91, 89, 65, 63, 39, 28.

**OR**

A compound with spectral data :

Proton NMR ( $\delta$ ): 1.3 (6H, d), 5.3 (1H), 7.4 (3H, m)  
8.1 (2H, m)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ ) : 22 (2c, q), 68 (d), 128 (2c, d), 129 (2c, d),  
131 (d), 132 (d), 166 (s)

Mass m/z : 164, 106, 105, 123, 122, 77, 59, 51, 43,  
41.

### (3) Physical Chemistry

- સૂચના : (૧) બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.  
(૨) જરૂરી અચળાંકો :

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

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg. K}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

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

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

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

$$e = 4.8 \times 10^{10} \text{ e.s.u.}$$

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

$$R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

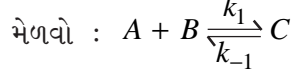
- ૧ (અ) મેક્સવેલ-બોલ્ટ્ઝમેન વિતરણ નિયમ માટેનું સમીકરણ મેળવો.  $\Delta \epsilon_i$ ના મૂલ્ય સાથે ગુણોત્તર  $N_i/N_o$  કેવી રીતે બદલાય છે તે દર્શાવો.  
(બ) પરિવહન (transport) ગુણધર્મો શું છે ? વાયુની ઉષ્મીય વાહકતા ઉપર નોંધ લખો.  
(ક)  $25^\circ$  સે. તાપમાને મિથેનનો સ્નિગ્ધતા ગુણાંક  $11.1 \times 10^{-6}$  કિગ્રા. મી. $^{-1}$  સેકન્ડ $^{-1}$  છે. મિથેન માટે કઠિન-ગોળાકાર (hard sphere) આણ્વિક વ્યાસ નક્કી કરો. ( $C = 12$  ;  $H = 1.08$ )

અથવા

- ૧ (અ) સરેરાશ મુક્તપથ, સંઘાત-વ્યાસ, સંઘાત-સમય અને સંઘાત આવૃત્તિ પદોની સમજૂતી આપો. બે વાયુના મિશ્રણમાં પ્રતિ ઘ.સેમી. પ્રતિ સેકન્ડે થતા સંઘાતની સંખ્યા માટેનું સમીકરણ ઉપજાવો.  
(બ) મેક્સવેલ-બોલ્ટ્ઝમેન સમીકરણમાંના અચળાંક  $\beta$ નું મૂલ્ય મેળવો.  
(ક) એક અણુ સરખી જગા (space) ધરાવતા ત્રણ સ્તર ધરાવે છે. સમતોલન સમયે દરેક સ્તરમાં (5550 પૈકી) રહેલા અણુઓની સંખ્યા 5000, 500 અને 50 છે. આ બોલ્ટ્ઝમેન વિતરણ છે તે સાબિત કરો.



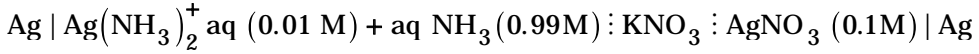
- ૨ (અ) વિક્ષોભ (perturbation) અને વિશ્રાંતિ (relaxation) સમય પદોની સમજૂતી આપો. નીચે દર્શાવેલ પ્રકારની એક સોપાની પ્રક્રિયાના વિશ્રાંતિ સમય માટેનું સમીકરણ



- (બ) ઓક્સિડેશન-રિડક્શન સમતોલનો પર નોંધ લખો.  
 (ક) 25°C સે.એ સમતોલન  $A \rightleftharpoons B + C$  ને તાપમાન-ઉછાળો આપવામાં આવે છે. આપેલો વિશ્રાંતિ સમય 3.0  $\mu s$  છે. પ્રણાલીનો સમતોલન અચળાંક 25°Cએ  $2.0 \times 10^{-16}$  છે, જ્યારે B અને C એ દરેકની સમતોલન સાંદ્રતા  $2.0 \times 10^{-4}$  મોલ લિ.<sup>-1</sup> છે. પુરોગામી (forward) અને પ્રતિગામી (backward) પ્રક્રિયાના પ્રક્રિયાદર ગણો.

અથવા

- ૨ (અ) રેડોક્સ પોટેન્શિયલ શું છે ? વિવિધ પ્રકારના ઓક્સિડેશન-રિડક્શન પોટેન્શિયલની ટૂંકમાં ચર્ચા કરો અને ચોક્કસ (accurate) માનક ઓક્સિડેશન-રિડક્શન પોટેન્શિયલ નક્કી કરવાની એક રીત વર્ણવો.  
 (બ) ઝડપી પ્રક્રિયાઓના અભ્યાસ માટેની 'સ્ટોપ ફ્લો' (stopped flow) તકનીક ઉપર નોંધ લખો.  
 (ક) 25°C તાપમાને નીચેના કોષનો ઇ.એમ.એફ. 0.250 V છે.



પ્રક્રિયા  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  માટે સમતોલન અચળાંકની ગણતરી કરો.

- ૩ (અ) ઇ.એસ.આર. (e.s.r.) સ્પેક્ટ્રોસ્કોપીના સિદ્ધાંતો અને ઉપકરણીયતાની ચર્ચા કરો.  
 (બ) ન્યૂટ્રોન પ્રકીર્ણન (diffraction) વર્ણપટ પર નોંધ લખો.  
 (ક)  $\text{CCl}_4$ ને 435.8 ને.મી. Hg- રેખા વડે વિકિરણિત કરવામાં આવ્યો ત્યારે 439.9, 444.6 અને 450.7 ને.મી.એ રામન રેખાઓ જોવા મળી હતી.  $\text{CCl}_4$ ની રામન આવૃત્તિઓ (તરંગ સંખ્યામાં દર્શાવેલી) ગણો. વળી પારરક્ત વિભાગમાં જ્યાં અવશોષણ થવાનું માનવામાં આવતું હોય ત્યાંની તરંગલંબાઈઓ ( $\mu\text{m}$  માં દર્શાવેલી) ગણો.

અથવા

- ૩ (અ) પારરક્ત સ્પેક્ટ્રોમિતિની પદ્ધતિમાં સમાયેલા સિદ્ધાંતો ચર્ચો અને સાદા આણુઓની બંધ-લંબાઈ તથા બળ-અચળાંક નક્કી કરવા માટેનું સમીકરણ ઉપજાવો.  
 (બ) FT-NMR વર્ણપટ પર નોંધ લખો.  
 (ક) એક NMR ઉપકરણ 30.256 MHz ની સ્થાયી આવૃત્તિએ કામ આવે છે. આ આવૃત્તિએ (i) પ્રોટોન ( $g = 5.585$ ) અને (ii)  $^{13}\text{C}$  નાભિક ( $g = 1.405$ )ને અનુનાદ (resonance)માં લાવવા માટે જરૂરી ચુંબકીય બળની ગણતરી કરો.  
 ( $\mu_N = 5.5 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ )

- ૪ (અ) વધુ નીચાં તાપમાનો ઉત્પન્ન કરવા માટેની વિવિધ રીતો દર્શાવો. જેમાં જૂલ-થોમ્સન અસરનો ઉપયોગ થતો હોય તે પદ્ધતિનો અહેવાલ આપો.
- (બ) ઘન પદાર્થોની વિશિષ્ટ ઉષ્મા માટેના ડિબાયના સિદ્ધાંત પર નોંધ લખો.
- (ક) પ્રવાહી સ્ફટિકો શું છે ? કોલેસ્ટેરિક પ્રવાહી સ્ફટિકો પર નોંધ લખો.

અથવા

- ૪ (અ) વિતરણ (partition) ફલનો શું છે ? સમતોલન અચળાંક અને વિતરણ ફલનોને સાંકળી લેતું સમીકરણ ઉપજાવો.
- (બ) બોઝ-આઈન્સ્ટાઈન સાંખ્યિકી પર નોંધ લખો.
- (ક) 25°C તાપમાને પારમાણ્વિક ક્લોરિનની પ્રમાણભૂત (standard) એન્ટ્રોપી ગણો.  $Q_e = 4.03$  લો. ( $CI = 35.46$ ).

- ૫ (અ) ઉત્સર્જિત કણોની ઊર્જા અને કોણીય વિતરણ (angular distribution) (કણ-વર્ણપટો)ની ચર્ચા કરો.
- (બ) થ્રેશોલ્ડ (threshold) ઊર્જા અને રિકોઈલ (recoil) ઊર્જા ઉપર નોંધ લખો.
- (ક) નાભિકીય દૃષ્ટિએ શુદ્ધ એવા  $^{127}I$ ના 7.00 ગ્રા. નમૂનાને 25 મિનિટ માટે  $1.1 \times 10^5 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ના ન્યૂટ્રોન અભિવાહ (flux) વડે પ્રતીક્રિયા કરવામાં આવ્યો. નીપજેલા  $^{128}I$ નો (અર્ધઆયુષ્ય સમય)  $t_{1/2}$  25 મિનિટ છે. પ્રતાડન બંધન થયાની 50 મિનિટ બાદ નમૂનાની સક્રિયતા 9000 dps જોવા મળી. પ્રક્રિયા  $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$  માટે આડછેદ (cross-section) બાર્નમાં કેટલો હશે ? ( $I = 127.00$ ).

અથવા

- ૫ (અ) પારમાણ્વિક નાભિકના ફર્મિ ગેસ પ્રતિરૂપ (model)ની ચર્ચા કરો.
- (બ) ધીમાં ન્યૂટ્રોનની પ્રક્રિયાઓ ઉપર નોંધ લખો.
- (ક) જ્યારે તે  $5.76 \times 10^{18} \text{ Hz}$ ની આવૃત્તિવાળાં  $\gamma$ -કિરણનું ઉત્સર્જન કરતું હોય ત્યારે  $^{119}Sn$  નાભિક રિકોઈલ વેગ (recoil velocity) અને ઊર્જાની ગણતરી કરો. ( $Sn = 119.00$ ).

## ENGLISH VERSION

### (3) Physical Chemistry

**Instructions :** (1) All questions carry **equal** marks.

(2) Necessary constants :

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ erg. K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg. K}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

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

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

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

$$e = 4.8 \times 10^{10} \text{ e.s.u.}$$

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

$$R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 1 (a) Derive an expression for the Maxwell-Boltzmann distribution law. Explain how the ratio  $N_i/N_o$  varies with the value of  $\Delta \epsilon_i$ .
- (b) What are transport properties? Write a note on the thermal conductivity of a gas.
- (c) The viscosity coefficient of methane at 25°C is  $11.1 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estimate the hard sphere molecular diameter of methane ( $C = 12$ ;  $H = 1.08$ )

**OR**

- 1 (a) Explain the terms mean free path, collision diameter, collision time and collision frequency. Derive an expression for the number of collisions per  $\text{cm}^3$  per second in a mixture of two gases.
- (b) Evaluate the constant  $\beta$  of the Maxwell-Boltzmann equation.
- (c) A molecule has three equally spaced energy levels. At equilibrium, the number of molecules (out of 5550) in each level is 5000, 500 and 50. Confirm that this is the Boltzmann distribution.
- 2 (a) Explain the terms perturbation and relaxation time. Derive an expression for the relation time of a one-step reaction of the type,  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$

- (b) Write a note on oxidation–reduction equilibria.
- (c) The equilibrium  $A \rightleftharpoons B + C$  is subjected to a temperature jump at 25°C. The measured relaxation time is  $3.0 \mu s$ . The equilibrium constant for the system is  $2.0 \times 10^{-16}$  at 25°C, and the equilibrium concentrations of B and C are both  $2.0 \times 10^{-4}$  mole L<sup>-1</sup>. Calculate the rate constants for the forward and reverse reactions.

**OR**

- 2** (a) What is redox potential ? Discuss in brief various types of oxidation–reduction potentials and describe one method of determining the accurate standard oxidation–reduction potential.
- (b) Write a note on the stopped flow technique of studying fast reactions.
- (c) The e.m.f. of the cell at 25°C
- $$\text{Ag} | \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{aq} (0.01 \text{ M}) + \text{aq NH}_3(0.99\text{M}) : \text{KNO}_3 : \text{AgNO}_3 (0.1\text{M}) | \text{Ag}$$
- is 0.250 V. Calculate the equilibrium constant of the reaction,  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  .

- 3** (a) Discuss the principles and instrumentation of e.s.r. spectroscopy.
- (b) Write a note on neutron diffraction spectra.
- (c) When  $\text{CCl}_4$  was irradiated with the 435.8 nm Hg– line, Raman lines were obtained at 439.9, 444.6 and 450.7 nm. Calculate the Raman frequencies of  $\text{CCl}_4$  (expressed in wave numbers). Also calculate the wavelengths (expressed in  $\mu\text{m}$ ) in the infra-red at which absorption might be expected.

**OR**

- 3** (a) Discuss the principles underlying the method of infra-red spectroscopy and derive the equation for evaluating the bond length and force constant of simple molecules.
- (b) Write a note on FT–NMR spectra.
- (c) An NMR instrument operates at a fixed frequency of 30.256 MHz. Calculate the magnetic field required to bring (i) a proton ( $g = 5.585$ ) and (ii) a <sup>13</sup>C nucleus ( $g = 1.405$ ) into resonance at this frequency. ( $\mu_N = 5.5 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ ).

- 4 (a) State the different methods available for production of very low temperatures. Give an account of the method in which Joule–Thomson effect is employed.  
 (b) Write a note on the Debye theory of specific heats of solids.  
 (c) What are liquid crystals ? Write a note on cholesteric liquid crystals.

OR

- 4 (a) What are partition functions ? Derive an expression correlating the equilibrium constant and partition function.  
 (b) Write a note on Bose–Einstein statistics.  
 (c) Calculate the standard entropy of atomic chlorine at 25°C. Take  $Q_e = 4.03$ . ( $Cl = 35.46$ ).
- 5 (a) Discuss the energy and angular distribution of the emitted particles (particle spectra)  
 (b) Write a note on Threshold energy and recoil energy.  
 (c) A 7.00 g sample of nuclidically pure  $^{127}I$  is bombarded for 25 minutes in a neutron flux of  $1.1 \times 10^5 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . The  $t_{1/2}$  of the product  $^{128}I$  is 25 min. 50 min after the bombardment has stopped, the activity of the sample is 9000 dps. What is the cross-section for the reaction  $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$  ? ( $I = 127.00$ )

OR

- 5 (a) Discuss the fermi gas model of the atomic nucleus.  
 (b) Write a note on slow neutron reactions.  
 (c) Calculate the recoil velocity and energy of the  $^{119}Sn$  nucleus when emitting a  $\gamma$ -ray of frequency  $5.76 \times 10^{18} \text{ Hz}$ . ( $Sn = 119.00$ ).

#### (4) Industrial Analytical Chemistry

સૂચના : બધા પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

- ૧ (અ) ડિસ્પર્જન કોએફિસિયન્ટ સમજાવો. એક સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટરના ફ્લોસેલ દ્વારા સતત પ્રવાહિત એક રંજક દ્રાવણનું અવશોષણાંક (absorbance) 0.846 છે. તેજ રંજક દ્રાવણને કેરિઅર સ્ટીમમાં  $15.0 \mu l$  અંતઃક્ષેપિત લૂપ (injection loop) દ્વારા અંતઃક્ષેપણ કરવામાં આવે અને ઉત્પન્ન એફ.આઈ.એ.પીક (FIA peak)નું મહત્તમ અવશોષણાંક 0.315 આવે છે. ડિસ્પર્જન કોએફિસિયન્ટ શું છે ?

(બ) રંજકના નમૂનામાં રંજકનું કુલ પ્રમાણ કેવી રીતે નક્કી કરાય છે ?

અથવા

- ૧ (અ) એફ.આઈ.એ. (FIA) અને પારંપરિક અવિરત પ્રવાહ અભિગમ (continuous flow approach)ની વચ્ચે લાક્ષણિક તફાવત શું છે ?  
(બ) રંગ (રંજક)માં અતિઅલ્પ ઋણાયનોનું પ્રમાણ કેવી રીતે નક્કી કરાય છે ?  
(ક) પ્રાથમિક એમાઈનનાં પૃથક્કરણની પદ્ધતિ આપો.
- ૨ (અ) તેલમાંની એસિડ વેલ્યુ અને મુક્ત એસિડ વેલ્યુ કેવી રીતે નક્કી કરાય છે ?  
(બ) અનાજ (ધાન્ય)માં કુડ-રેસા કેવી રીતે નક્કી કરાય છે ?  
(ક) દૂધમાં કુલ પ્રોટિનનું પ્રમાણ કેવી રીતે આકલન કરાય છે ?

અથવા

- ૨ નીચેનાની પૃથક્કરણના સિદ્ધાંત અને પદ્ધતિની ચર્ચા કરો :  
(અ) ખોરાકમાં ભેજનું (moisture) પ્રમાણ  
(બ) દૂધમાં ચરબી (fat)  
(ક) નાઈટ્રિક્સટ (Nitext)નું પૃથક્કરણ.
- ૩ (અ) ઔષધમાં (pharmaceutical)માં HPLC એક સર્વતોમુખી સાધન કેમ છે ?  
(બ) રીબોફ્લેવીન (Riboflavin)નું માપન યુ.એસ.પી. (USP) દ્વારા કેવી રીતે કરાય છે ?  
(ક) ફેમોટિડિનનું આકલન (estimation)ની પદ્ધતિ સમજાવો.

અથવા

- ૩ (અ) ડ્રગ એનિલિસિસમાં UVની અગત્ય સમજાવો.  
(બ) પેરાસીટામોલ (Paracetamol)નું માપન (I.P. પદ્ધતિ) કેવી રીતે કરાય છે ?  
(ક) એન્ટીબાયોટિક્સનું પૃથક્કરણ કેવી રીતે કરાય છે, સમજાવો.
- ૪ (અ) પોયરોલ્યુસાઈટના મુખ્ય ઘટકો કયા છે ?  
(બ) તેનું પૃથક્કરણ કેવી રીતે કરી શકાય છે ?  
(ક) ગેલિના (Galena)માં લેડનું પ્રમાણ નક્કી કરવાની પદ્ધતિ આપો.

અથવા

- ૪ (અ) ક્રોમ-આર્ચન ઓર (Chrome iron-ore)નું બંધારણ આપો. મુખ્ય ઘટકોનાં પૃથક્કરણની ચર્ચા કરો.  
(બ) મોનાઝાઈટ રેતી (Monazite sand)માં સિરીયમ (cerium)નું પ્રમાણ નક્કી કેવી રીતે કરાય છે ?

૫ નીચેનામાંથી ગમે તે ત્રણની ટૂંક નોંધ લખો :

- (અ) ઔદ્યોગિકનું નકામું પાણીનો ઉપચાર
- (બ) માટીમાં ધાતુઓનું માપન
- (ક)  $H_2S$ નું વિશ્લેષણ
- (ડ) પ્રદૂષકોનું વર્ગીકરણ
- (ઈ) કાર્બન મોનોઑક્સાઇડ
- (ફ) દ્રાવ્ય ઓક્સિજન.

### ENGLISH VERSION

#### (4) Industrial Analytical Chemistry

**Instruction :** All questions carry **equal** marks.

- 1 (a) Explain dispersion coefficient. A dye solution continuously flowed through the flow cell of a spectrophotometric detector and the readed absorbance is 0.846. The same dye solution was injected into carrier steam using 15.0  $\mu$ l injection loop and maximum absorbance of resulting FIA peak is 0.315. What is dispersion coefficient ?
- (b) How is the total dye content determined in a dye sample.

**OR**

- 1 (a) What are the characteristic difference between FIA and conventional continous flow approach ?
- (b) How are the trace anions determined in the dyes ?
- (c) Give the method for the analysis of primary amine.
- 2 (a) How are acid value and free acid value determined in oil ?
- (b) How can crude fiber be determined in cereals ?
- (c) How is total protein estimated in milk ?

**OR**

- 2 Discuss the principle and methods of analysis of the following :
- (a) Moisture content in food
- (b) Fat in milk
- (c) Analysis of Nitext.

- 3 (a) Why is HPLC a versatile tool for pharmaceuticals ?  
(b) How is Riboflavine assayed by USP ?  
(c) Explain the method for the estimation of Fanotidine.

**OR**

- 3 (a) Explain the importance of UV in drug analysis.  
(b) How is paracetamol assayed (I.P. method) ?  
(c) Explain, how are antibiotics analysed ?
- 4 (a) What are the main constituents of pyrolusite ?  
(b) How is its analysis carried out ?  
(c) Give the method of estimation of lead in galena.

**OR**

- 4 (a) Give the composition of chrome iron-ore. Discuss the analysis of major constituents.  
(b) How is cerium determined in monazite sand.
- 5 Write short notes on any **three** :  
(a) Treatment of Industrial waste water  
(b) Determination of metals in soil  
(c) Analysis of H<sub>2</sub>S  
(d) Classification of pollutants  
(e) Carbon monoxide  
(f) Dissolved oxygen.