वियोज्य DETACHABLE

रसायन विज्ञान (प्रश्न-पत्र I)

CHEMISTRY (Paper I)

0000109

समय : तीन घण्टे *Time Allowed : Three Hours*	अधिकतम अंक : 250 *Maximum Marks : 250*

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

कृपया प्रश्नों का उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें ।

इसमें **आठ** प्रश्न हैं जो दो **खंडों** में विभाजित हैं तथा **हिन्दी** और **अंग्रेजी** दोनों में छपे हैं ।

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

प्रश्न संख्या **1** एवं **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 उत्तर निर्दिष्ट किये गये शब्द संख्या के अनुसार होना चाहिए ।

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 into **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** 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.

Word limit in questions, wherever specified, should be adhered to.

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.

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a) (i) CH_4, NH_3 और H_2O अणुओं के आबंधक कोण क्रमशः 109·5°, 107° व 104·5° होते हैं। व्याख्या कीजिए।

The bond angles in CH_4, NH_3 and H_2O molecules are 109·5°, 107° and 104·5° respectively. Explain. 5

1.(a) (ii) BF_3 और PF_3 अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण पर अपने टिप्पण प्रस्तुत करें।

Comment on the dipole moments of BF_3 and PF_3 molecules. 5

1.(b) अवशिष्ट एन्ट्रॉपी से आप क्या समझते हैं ? यहां तक कि कुछ पदार्थ जैसे CO व N_2O, 0K पर भी अवशिष्ट एन्ट्रापी से संबद्ध क्यों रहते हैं ?

What is residual entropy ? Why certain substances like CO and N_2O are associated with residual entropy even at 0K ? 10

1.(c) (i) क्रिस्टल विज्ञान में $n\lambda = 2d \sin\theta$ संबंध का परिणाम प्रस्तुत कीजिए।

Derive the relation $n\lambda = 2d \sin\theta$ in crystallography. 5

(ii) घन एकक सेल के स्तर (110) के बीच में अभिलंब दूरी क्या होगी ?

What is the perpendicular distance between (110) planes of a cubic unit cell ? 5

1.(d) CO_2 के आइसोथर्मो की सहायता से अवस्था की अविच्छिन्नता को स्पष्ट कीजिए। वान्डर वाल्स समीकरण से इसकी कैसे संपुष्टि होगी ?

Explain "continuity of state" with the help of isotherms of CO_2. How is it affirmed by van der Waals' equation ? 10

1.(e) $BaSO_4$ की विलेयता गुणनफल 1×10^{-10} $md^2\,dm^{-6}$ है यदि Ba^{+2} की आयन चालकता अनंत तनुता तथा 25°C ताप पर $127{\cdot}28\times10^{-4}$ m^2 mho mol^{-1} और SO_4^{-2} की $160{\cdot}0\times10^{-4}$ m^2 mho mol^{-1} हो तो $BaSO_4$ की विशिष्ट चालकत्व का परिकलन कीजिए।

The solubility product of $BaSO_4$ is 1×10^{-10} $md^2\,dm^{-6}$. If the ionic conductance at infinite dilution at 25°C of $Ba^{+2} = 127{\cdot}28\times10^{-4}$ m^2 mho mol^{-1} and $SO_4^{-2} = 160{\cdot}0\times10^{-4}$ m^2 mho mol^{-1}, calculate the specific conductance of $BaSO_4$. 10

2.(a) (i) NO अणु का आण्विक कक्षीय आरेख बनाइए। सिद्ध कीजिए कि NO^+, CN^- व CO समइलेक्ट्रोनी हैं और NO का आबन्ध क्रम NO^+ से कम है।

Draw the molecular orbital diagram of NO molecule. Show that NO^+, CN^- and CO are isoelectronic, and the bond order of NO is lower than that of NO^+. 15

2.(a) (ii) निरपेक्ष अभिक्रिया दर सिद्धान्त की विवेचना कीजिए। उत्प्रेरक अभिक्रिया को किस प्रकार तेज कर देता है ?

Discuss the theory of absolute reaction rate. How does a catalyst make reaction faster ? 10

2.(b) इस अभिव्यक्तता से आरम्भ करते हुए $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 \quad V_1)}$ की रासायनिक साम्यावस्था में एकल पदार्थ की दो प्रावस्थाओं वाले तंत्र के लिए क्लैयूसिअस क्लैपीयीरोन समीकरण का समाकालीत रूप विकसित करें ।

Starting with the expression $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$ for the system consisting of two phases of a single substance in chemical equilibrium, derive the integrated form of the Clausius-Clapeyron equation. 15

2.(c) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ की अभिक्रिया-ऊष्मा 27°C पर –21·97 Kcal है । 50°C पर अभिक्रिया-ऊष्मा कितनी होगी ? N_2, H_2 व NH_3 की मोलर ऊष्मा-धारिता 27°C और स्थिर दाब पर क्रमशः 6·8, 6·77 व 8·86 cal mol^{-1} deg^{-1} है ।

The heat of reaction $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ at 27°C was found to be –21·97 Kcal. What will be the heat of reaction at 50°C ? The molar heat capacities at constant pressure and at 27°C for N_2, H_2 and NH_3 are 6·8, 6·77 and 8·86 cal mol^{-1} deg^{-1}. 10

3.(a) (i) उत्प्रेरण के अधिशोषण सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए । एक उदाहरण दीजिए और बतायें कि इसमें किस प्रकार का अधिशोषण भाग लेता है । साम्यावस्था तंत्र पर उत्प्रेरक का क्या प्रभाव पड़ता है ?

Explain the adsorption theory of catalysis. Give one example and indicate the type of adsorption involved. What effect does a catalyst have on an equilibrium system ? 15

3.(a) (ii) अर्द्धचालकों को परिभाषित कीजिए । *n*-टाइप व *p*-टाइप अर्द्धचालक की व्याख्या दीजिए । अर्द्धचालकों पर ताप के प्रभाव का वर्णन कीजिए ।

What are semiconductors ? Explain *n*-type and *p*-type semiconductors. Discuss the effect of temperature on semiconductors. 10

3.(b) "आंशिक मोलल गुण" की परिभाषा दें । इसकी भौतिक सार्थकता क्या है ?

Define "Partial molal property". What is its physical significance ? 15

3.(c) *d*-कक्षकों के कोणीय तरंग कार्य क्या हैं ? स्वच्छ तथा अंकित आरेखों की सहायता से ज्यामितीय चिह्न को शामिल करते हुए इसकी व्याख्या कीजिए ।

What are the angular wave functions of *d*-orbitals ? Explain them, including their geometric signs, with the help of neat and labelled diagrams. 10

4.(a) (i) आइन्सटाइन प्रकाश रासायनिक तुल्यता नियम क्या है, स्पष्ट करें । क्वान्टम लब्धि क्या है ? कम क्वान्टम लब्धि के कारण स्पष्ट करें ।

State and explain Einstein law of photochemical equivalence. What is quantum yield ? Explain the causes of low quantum yield. 15

4.(a) (ii) पोलेरोग्राफीय विश्लेषण के सिद्धान्त का वर्णन करें । अर्धतरंग विभव का महत्व एवं अभिप्राय स्पष्ट करें ।

Discuss the principle of polarographic analysis. Explain the meaning and significance of half wave potential. 10

4.(b) श्रोडिन्गर के तरंग समीकरण को 3-परिमापों में प्रस्तुत करें । समीकरण की प्रकृति तथा प्रयोग में लाये गये पारिभाषिक शब्दों पर अपने टिप्पण प्रस्तुत करें । ψ व ψ^2 की सार्थकता की व्याख्या करें ।

Set up the Schrödinger's wave equation in 3-dimension. Comment on the nature of the equation and various terms involved. Explain the significance of ψ and ψ^2. 15

4.(c) अभिक्रिया $A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C$ का साम्यस्थिरांक निकालें ।

मानें, विश्रांत काल $(\tau) = 2{\cdot}0\ \mu s$ व $3{\cdot}0\ \mu s$ है

$[A] = [B] = 1{\cdot}0$ M और

$[A] = [B] = 0{\cdot}5$ M क्रमशः

Find out the equilibrium constant for the reaction $A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C$

assuming the relaxation time $(\tau) = 2{\cdot}0\ \mu s$ and $3{\cdot}0\ \mu s$ for

$[A] = [B] = 1{\cdot}0$ M and

$[A] = [B] = 0{\cdot}5$ M respectively. 10

खण्ड 'B' SECTION 'B'

5.(a) (i) वर्ग समतली लिगन्ड क्षेत्र में *d*-ऑर्बिटलों के विपाटन के पैटर्न की व्याख्या करें । प्रत्येक ऊर्जा स्तर को स्पष्ट अंकित करें ।

Explain the pattern of splitting of *d*-orbitals in a square-planar ligand field. Label each energy level properly. 5

5.(a) (ii) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ के क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा और प्रचक्रण-मात्र चुंबकीय आघूर्ण का परिकलन करें ।

Calculate the crystal-field-stabilization energy and spin-only magnetic moment of $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. 5

5.(b) डाईक्लोरो बिस (एथिलीनडाइऐमीन) कोबाल्ट (III) आयन के सभी सम्भावित समावदवीयों की अंकित संरचना खींचें । क्या मिसोफार्म विद्यमान है कारणों सहित उत्तर दें ।

Draw labelled structures of all the possible isomers of dichloro bis (ethylene-diamine) cobalt (III) ion. Does a meso form exist ? Give reason to support your answer. 10

5.(c) $Fe_2(CO)_9$ की संरचना लिखें । सिद्ध करें कि प्रत्येक Fe परमाणु 18 इलेक्ट्रॉन नियम के अनुरूप है ।

Write the structure of $Fe_2(CO)_9$. Show that each Fe atom conform to the 18 electron rule. 10

5.(d) उपचयी संकलन अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं ? यह निवेशन अभिक्रिया से कैसे भिन्न है ? प्रत्येक का एक एक उदाहरण दें ।

What do you understand by an "oxidative addition" reaction ? How does it differ from an "insertion-reaction" ? Give one example in each case. 10

5.(e) सामान्य लैंथेनाइड तत्त्वों की प्रमुख उपचयन अवस्था +3 होती है । लेकिन कुछ तत्त्व और भी उपचयन अवस्था दिखाते हैं । स्पष्ट किजिए ।

In general, the principal oxidation state of lanthanide elements is +3, but some elements also exhibit other oxidation states. Explain. 10

6.(a) (i) अन्तरा-हैलोजेन यौगिक बनने के प्रमुख कारण क्या हैं ? प्रत्येक प्रकार का एक उदाहरण दें । IF_7 बनाने की विधि लिखें और इसकी संरचना खींचें ।

What are the main reasons for the formation of interhalogen compounds ? Give one example of each type. Give the method of formation of IF_7 and draw its structure. 15

6.(a) (ii) परिवर्ती संकुल क्या होते हैं ? संकुल की इलेक्ट्रॉनिक संरचना व परिवर्तीता में क्या संबंध हैं, बतायें । इस प्रकार के संकुलों के अध्ययन के लिये जिस विधि का प्रयोग किया जाता है उसका नाम बताएं ।

What are "labile" complexes ? Outline the relationship between lability and electronic structure of a complex. Name the type of method used in the study of such complexes. 10

6.(b) क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा की व्याख्या करें । इसके परिमाण को प्रभावित करने वाले कारक कौन कौन से हैं ।

Explain crystal-field stabilization-energy. What are the factors that affect its magnitude ? 15

6.(c) निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नामावली के अनुसार नाम लिखें :

(i) $K_3[Fe(CN)_5NO]$

(ii) $[CO(NO_2)_3(NH_3)_3]$

Write IUPAC nomenclature of the following :

(i) $K_3[Fe(CN)_5NO]$

(ii) $[CO(NO_2)_3(NH_3)_3]$ 10

7.(a) (i) धातु कार्बोनिल क्या हैं ? $Ni(CO)_4$ को मॉन्ड की विधि द्वारा कैसे प्राप्त किया जाता है ? सिद्ध करें कि $Ni(CO)_4$ के अणु में चतुष्फलीय संरचना होती है ।

What are metal carbonyls ? How $Ni(CO)_4$ is obtained by Mond's process ? Show that the molecule $Ni(CO)_4$, has a tetrahedral structure. 15

7.(a) (ii) लैन्थेनाइड संकुचन से आप क्या समझते हैं ? यह $4d$ और $5d$ ब्लॉक के तत्त्वों के रसायन को कैसे प्रभावित करता है ?

What do you understand by "Lanthanide contraction" ? How does it affect the chemistry of $4d$ and $5d$ block elements. 10

7.(b) फिरीडॉसिन अणु के महत्वपूर्ण संरचनात्मक लक्षणों का वर्णन कीजिए । प्रकाश संश्लेषण में इसकी भूमिका का विवरण प्रस्तुत करें ।

Describe the important structural features of "Ferredoxin molecule". What is its role in photosynthesis ? 15

7.(c) डाईऐमीन डाईक्लोरो प्लैटिनम (II), $[PtCl_4]^{2-}$ से कैसे बनायेंगे ? जो समावयवी बनेंगे उनके नामों का उल्लेख करें । प्रासंगिक आरम्भिक पदार्थ का चयन करें तथा उपर्युक्त उत्पाद के अन्य ज्यामितीय समावयवीयों को प्राप्त करने के उपायों का वर्णन कीजिए ।

Starting with $[PtCl_4]^{2-}$, prepare diammine dichloro platinum (II). Name the isomer formed. Choose the relevant starting material and write all the steps to get the other geometrical isomer of the above product. 10

8.(a) (i) निम्न प्रचक्रण व उच्च प्रचक्रण संकुलों से आप क्या समझते हैं ? CoF_6^{3-} और $Co(NH_3)_6^{3+}$ संकुलों की प्रचक्रण अवस्था क्या है ? इनके चुंबकीय लक्षणों की व्याख्या कीजिए ।

What are low-spin and high-spin complexes ? Indicate spin states of CoF_6^{3-} and $Co(NH_3)_6^{3+}$ complexes. Explain their magnetic character. 15

(ii) पर-ऑक्सोमोनो सल्फ्यूरिक ऐसिड क्या है ? इसके बनाने की विधि, गुणों व संरचना का वर्णन करें ।

What is peroxomonosulphuric acid ? Give its method of preparation, properties and structure. 10

8.(b) "फ्लक्सीयोनॉल" अणु क्या है ? *nmr* स्पेक्ट्रमिकी की सहायता से फ्लक्सीयोनॉल लक्षणों का कैसे पता लगायेंगे ?

What are "Fluxional" molecules ? How does *nmr* spectroscopy help the detection of fluxional character ? 15

8.(c) 1 g सिलिका जेल को ढकने के लिये 1 atm और 273 K पर $0{\cdot}129\ dm^3$ नाइट्रोजन गैस का आयतन चाहिये । यदि प्रत्येक नाइट्रोजन अणु $16{\cdot}2\times10^{-10}\ m^2$ क्षेत्रफल घेरता है तब जेल के पृष्ठीय क्षेत्रफल का परिकलन करें ।

Volume of nitrogen gas at 1 atm and 273 K required to cover 1 g of silica gel is $0{\cdot}129\ dm^3$. Calculate the surface area of the gel if each nitrogen molecule occupies an area of $16{\cdot}2\times10^{-10}\ m^2$. 10