

N^o 000241

C-DTN-J-DIA

CHEMISTRY

Paper I

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks : 300

INSTRUCTIONS

Each question is printed both in Hindi and in English.

Answers must be written in the medium specified in the Admission Certificate issued to you, which must be stated clearly on the cover of the answer-book in the space provided for the purpose. No marks will be given for the answers written in a medium other than that specified in the Admission Certificate.

*Candidates should attempt Questions no. 1 and 5 which are compulsory, and any **three** of the remaining questions selecting at least **one** question from each Section.*

The number of marks carried by each question is indicated at the end of the question.

*Symbols and notations carry usual meaning, unless otherwise indicated. Coordinate diagrams, wherever required, are to be plotted on the answer book itself and **not** on separate graph sheet.*

Assume suitable data if considered necessary and indicate the same clearly.

ध्यान दें : अनुदेशों का हिन्दी रूपान्तर इस प्रश्न-पत्र के पिछले पृष्ठ पर छपा है ।

SECTION A

1. Answer any *three* of the following : 20×3=60

(a) Give the Schrödinger's wave equation for H-atoms in cartesian and polar co-ordinates. With the help of a diagram show the relation between the two co-ordinates.

(b) Explain on the basis of MO theory, why :

(i) Liquid oxygen sticks to the poles of a magnet while liquid nitrogen does not do so.

(ii) He₂ and Be₂ molecules do not exist.

(iii) The bond order in oxygen is 2, while that of nitrogen is 3.

(iv) Hydrogen molecule is more stable than H₂⁺ ion.

(c) Derive Bragg's equation. Using X-ray powder pattern of a compound describe how do you calculate the spacing between the planes.

(d) One mole of a perfect gas is ten-fold expanded isothermally and reversibly at 300 K. Calculate w, q, Δu, ΔH, ΔS, ΔA and ΔG.

2. (a) What do you mean by quantum numbers ? Discuss different types of quantum numbers and their significance.

20

खण्ड क

1. निम्नलिखित में से किन्हीं **तीन** के उत्तर दीजिए : $20 \times 3 = 60$

(क) कार्तीय और ध्रुवीय निर्देशांकों में H-परमाणुओं के लिए श्रोडिंगर के तरंग समीकरणों को प्रस्तुत कीजिए। एक आरेख की सहायता से, इन दोनों निर्देशांकों के बीच सम्बन्ध दर्शाइए।

(ख) अणु कक्षक सिद्धांत (MO थियोरी) के आधार पर स्पष्ट कीजिए, क्यों :

(i) द्रव ऑक्सीजन चुंबक के ध्रुवों से चिपकती है जबकि द्रव नाइट्रोजन ऐसा नहीं करती।

(ii) He_2 और Be_2 अणुओं का अस्तित्व ही नहीं है।

(iii) ऑक्सीजन में आबंध कोटि 2 है, जबकि नाइट्रोजन की आबंध कोटि 3 है।

(iv) हाइड्रोजन अणु H_2^+ आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी है।

(ग) ब्रैग के समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए। किसी यौगिक के X-किरण चूर्ण प्रतिरूप का इस्तेमाल करते हुए, वर्णन कीजिए कि समतलों के बीच अंतराल का आप किस प्रकार परिकलन करते हैं।

(घ) आदर्श गैस के एक मोल को समतापीयतः और उत्क्रमणीयतः 300 K पर दस-गुना विस्तारित किया जाता है। परिकलन कीजिए w , q , Δu , ΔH , ΔS , ΔA और ΔG .

2. (क) क्वांटम संख्याओं से आप क्या अर्थ निकालते हैं? विभिन्न प्रकारों की क्वांटम संख्याओं और उनके महत्त्व पर चर्चा कीजिए।

20

(b) Define dipole moment.

Explain the following :

(i) Why is dipole moment of BF_3 zero ?

(ii) Why is dipole moment of NH_3 greater than that of NF_3 ?

(iii) Why does SO_2 have dipole moment while CO_2 does not ? 20

(c) Derive an expression to estimate the frequency of collisions of gas molecules with a surface. Describe the relaxation method for studying fast reactions. 20

3. (a) What are stoichiometric and non-stoichiometric defects ? Explain Schottky defects and Frenkel defects and mention their consequences. 20

(b) Derive an equation for surface tension exerted by a liquid in a glass capillary tube placed in the liquid when there is a rise. 20

(c) (i) Which among the following are intensive properties : pressure, volume, temperature, internal energy, free energy and chemical potential ?

(ii) Define Gibbs free energy function. Explain its significance. 20

(ख) द्विध्रुव आघूर्ण की परिभाषा दीजिए ।

निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए :

- (i) BF_3 का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है, क्यों ?
- (ii) NH_3 का द्विध्रुव आघूर्ण NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण से बड़ा है, क्यों ?
- (iii) SO_2 का द्विध्रुव आघूर्ण होता है जबकि CO_2 का द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है, क्यों ?

20

(ग) पृष्ठ के भीतर गैस-अणुओं के संघट्टों की आवृत्ति का प्राक्कलन करने के लिए एक व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए । द्रुत अभिक्रियाओं के अध्ययन की विश्रांति विधि का वर्णन कीजिए ।

20

3. (क) रससमीकरणमितीय और अ-रससमीकरणमितीय दोष क्या होते हैं ? शॉट्की दोषों और फ्रेंकेल दोषों को स्पष्ट कीजिए और उनके परिणामों का उल्लेख कीजिए ।

20

(ख) द्रव में रखी हुई कांच केशिका नली में द्रव द्वारा आयासित पृष्ठ तनाव के लिए, जिस समय उत्थान हो, एक समीकरण व्युत्पन्न कीजिए ।

20

(ग) (i) निम्नलिखित में से कौन-से गहन गुणधर्म हैं : दाब, आयतन, ताप, आंतरिक ऊर्जा, मुक्त ऊर्जा और रासायनिक विभव ?

(ii) गिब्ज के मुक्त ऊर्जा फलन की परिभाषा दीजिए । उसके महत्त्व को स्पष्ट कीजिए ।

20

4. (a) Show that

$$(i) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

$$(ii) \quad C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad 20$$

(b) (i) The vapour pressures of water at 298 K and 308 K are 3167 Pa and 5599 Pa respectively. Calculate the enthalpy of vaporisation of water.

(ii) Define excess free energy. What is its significance? 20

(c) (i) Nitrogen gas gets cooled as it expands whereas hydrogen gas gets warmer as it expands. Justify the observation.

(ii) The standard free energy change for the following reaction is 8.7 kJ mol^{-1} :



Calculate the equilibrium constant of the reaction at 900 K. 20

4. (क) दर्शाइए कि :

$$(i) \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

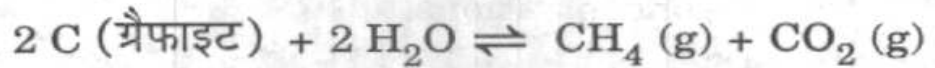
$$(ii) C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad 20$$

(ख) (i) 298 K और 308 K पर जल के वाष्प दाब क्रमशः 3167 Pa और 5599 Pa हैं। जल के वाष्पन की एन्थैल्पी का परिकलन कीजिए।

(ii) आधिक्य मुक्त ऊर्जा की परिभाषा दीजिए। इसका क्या महत्व है ? 20

(ग) (i) नाइट्रोजन गैस प्रसरण पर ठंडी हो जाती है जबकि हाइड्रोजन गैस प्रसरण पर पहले की अपेक्षा गरम हो जाती है। ऐसा क्यों होता है ?

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन 8.7 kJ mol^{-1} है :



900 K पर अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक का परिकलन कीजिए। 20

SECTION B

5. Answer any *three* of the following : 20×3=60

- (a) (i) Define transport number of anion and describe how it is measured.
- (ii) Explain the basis of polarography. How is it used in diffusion measurements ?
- (iii) What is the principle behind ion selective electrode and how is it used as a reference electrode ?
- (iv) Define overpotential and exchange current density.
- (b) Derive the rate constant of a second order reaction when
- (i) two different reactants have same initial concentrations.
- (ii) two different reactants have different initial concentrations.
- (c) (i) Explain the pattern of splitting of d orbitals in a square planar ligand field.
- (ii) Calculate the Crystal Field Stabilisation Energy and Spin-only Magnetic Moment of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$.

खण्ड ख

5. निम्नलिखित में से किन्हीं **तीन** के उत्तर दीजिए : 20×3=60

(क) (i) ऋणायन की अभिगमन संख्या की परिभाषा दीजिए और वर्णन कीजिए कि उसका मापन किस प्रकार किया जाता है ।

(ii) पोलेरोग्राफी के आधार को स्पष्ट कीजिए । विसरण मापनों में इसका किस प्रकार उपयोग किया जाता है ?

(iii) आयन वर्णात्मक इलेक्ट्रोड के पीछे क्या सिद्धांत है और उसका संदर्भ इलेक्ट्रोड के रूप में किस प्रकार उपयोग किया जाता है ?

(iv) अति-विभव और विनिमय धारा घनत्व की परिभाषा दीजिए ।

(ख) द्वितीय कोटि अभिक्रिया के दर स्थिरांक को व्युत्पन्न कीजिए, जब

(i) दो विभिन्न अभिकर्मकों की एक ही आरंभिक सांद्रताएँ हों ।

(ii) दो विभिन्न अभिकर्मकों की अलग-अलग आरंभिक सांद्रताएँ हों ।

(ग) (i) वर्ग समतली संलग्नी क्षेत्र में d कक्षकों के विपाटन के प्रतिरूप को स्पष्ट कीजिए ।

(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ की क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा और केवल-प्रचक्रण चुंबकीय आघूर्ण का परिकलन कीजिए ।

- (d) (i) Mention the most stable oxidation state of each of the metals Ce, Eu, Th, U and Pu.
- (ii) "Magnetic susceptibility measurements are of little use in the structural elucidation of lanthanide complexes." Justify the statement.

6. (a) Explain collision theory of reaction rates. What are the factors which cause failure of this theory in certain cases? How do you make allowance for the deviation from the ideal behaviour? 20

(b) (i) Describe the structure of electric double layer and define outer potential and inner potential.

(ii) Calculate the emf of the following cell and predict whether the given cell representation is correct or wrong. If wrong, write the correct reaction.



$$\text{Given } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}$$

20

- (घ) (i) Ce, Eu, Th, U और Pu धातुओं में से प्रत्येक की सर्वाधिक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था का उल्लेख कीजिए ।
- (ii) “लैंथेनाइड संकुलों की संरचनात्मक व्याख्या में चुम्बकीय प्रवृत्ति मापनों का उपयोग न के बराबर है ।” इस कथन के समर्थन में तर्क पेश कीजिए ।

6. (क) अभिक्रिया दरों की संघट्ट थियोरी को स्पष्ट कीजिए । कुछ विशेष मामलों में इस थियोरी की विफलता का कारण बनने वाले कारक क्या-क्या हैं ? आदर्श व्यवहार से विचलन के लिए आप किस प्रकार दलील देंगे ?

20

(ख) (i) वैद्युत दोहरी परत की संरचना का वर्णन कीजिए और बाह्य विभव और आंतरिक विभव की परिभाषा दीजिए ।

(ii) निम्नलिखित सेल के वि.वा. बल (emf) का परिकलन कीजिए और पूर्वानुमान लगाइए कि क्या दिए गए सेल के निरूपण सही हैं या कि गलत । यदि गलत हो, तो सही अभिक्रिया लिखिए ।



$$\text{दत्त } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}$$

20

- (c) (i) What are photochemical reactions ? Explain quantum efficiency.
- (ii) The quantum efficiency of the reactions between hydrogen and chlorine is 10^5 whereas that between hydrogen and bromine is 0.01. Explain the reason for this difference. 20
7. (a) Derive an equation for Langmuir's adsorption isotherm. Discuss the causes for deviations observed. 20
- (b) (i) What are prosthetic groups of cytochromes and haemoglobin ?
- (ii) Taking into consideration electron transfer and catalytic function, write in brief on ferredoxins. 20
- (c) (i) Explain why octahedral Co(II) complexes have rather higher magnetic moment than tetrahedral Co(II) complexes.
- (ii) Explain the origin of the colour of permanganate. 20
8. (a) (i) Write IUPAC nomenclatures of
 $K_3[Fe(CN)_5NO]$
 $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$
 $[Co(en)_2Cl_2] Cl$
 $[Pt(py)_4] [PtCl_4]$.
- (ii) Explain the terms 'chelate effect' and 'lability' in complexes with examples. 20

- (ग) (i) प्रकाश-रासायनिक अभिक्रियाएँ क्या होती हैं ?
क्वांटम दक्षता को स्पष्ट कीजिए ।
- (ii) हाइड्रोजन और क्लोरीन के बीच अभिक्रियाओं की
क्वांटम दक्षता 10^5 है, जबकि हाइड्रोजन और ब्रोमीन
के बीच वही 0.01 है । इस अंतर के लिए कारणों को
स्पष्ट कीजिए । 20
7. (क) लैंगम्यूर की अधिशोषण समताप रेखा के लिए समीकरण
व्युत्पन्न कीजिए । देखे जाने वाले विचलनों के कारणों पर
चर्चा कीजिए । 20
- (ख) (i) साइटोक्रोमों और हीमोग्लोबिन के प्रोस्थेटिक समूह
कौन-कौन से हैं ?
- (ii) इलेक्ट्रॉन अंतरण और उत्प्रेरकी प्रकार्य पर विचार
करते हुए, फेरोडॉक्सिनों पर संक्षेप में लिखिए । 20
- (ग) (i) समझाइए कि क्या कारण है कि अष्टफलकीय
 $Co(II)$ संकुलों का चतुष्फलकीय $Co(II)$ संकुलों की
अपेक्षा उच्चतर चुंबकीय आघूर्ण होता है ।
- (ii) परमैंगनेट के रंग के उद्गम को स्पष्ट कीजिए । 20
8. (क) (i) निम्नलिखित के IUPAC के नाम-तंत्र लिखिए :
- $K_3[Fe(CN)_5NO]$
 $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$
 $[Co(en)_2Cl_2] Cl$
 $[Pt(py)_4] [PtCl_4]$
- (ii) उदाहरण देते हुए, संकुलों में 'कीलेट प्रभाव' और
'चंचलता' शब्दों को स्पष्ट कीजिए । 20

- (b) Explain the structure and bonding in
- (i) Hexachlorocyclotriphosphazene
 - (ii) Xenon hexafluoride 20
- (c) Explain the salient features of the structure of $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ and $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$. 20

(ख) निम्नलिखित में संरचना और आबंधन समझाइए :

(i) हैक्साक्लोरोसाइक्लोट्राइफॉस्फाजीन

(ii) ज़ीनॉन हैक्साफ्लुओराइड

20

(ग) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ और $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ की संरचना के प्रमुख अभिलक्षणों को स्पष्ट कीजिए ।

20

रसायन विज्ञान

प्रश्न-पत्र I

समय : तीन घण्टे

पूर्णांक : 300

अनुदेश

प्रत्येक प्रश्न हिन्दी और अंग्रेजी दोनों में छपा है ।
प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख उत्तर-पुस्तक के मुख पृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए । प्रवेश-पत्र पर उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं दिये जाएंगे ।
प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं । बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनकर किन्हीं तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।
प्रत्येक प्रश्न के लिए नियत अंक प्रश्न के अन्त में दिये गए हैं ।
प्रतीक और संकेताक्षर के सामान्य अर्थ निर्देशित हैं । निर्देशांक आरेख, जहाँ आवश्यक हो, उत्तर-पुस्तिका पर आलेखित कीजिए, पृथक् ग्राफ पेपर पर नहीं । यदि आवश्यक हो तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए ।

Note : English version of the Instructions is printed on the front cover of this question paper.