

## रसायन विज्ञान (प्रश्न-पत्र I)

## CHEMISTRY (Paper I)

निर्धारित समय : तीन घण्टे  
Time Allowed : Three Hours

अधिकतम अंक : 250  
Maximum Marks : 250

## प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें :  
इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों 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 प्रश्नों 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 मुखपृष्ठ 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 in 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 question 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.

Constants :  $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$   
 $R = 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$   
 $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

खण्ड 'A' SECTION 'A'

- 1.(a) वियोजन ऊर्जा  $N_2$  से  $N_2^+$  तक जाने पर घटती है जबकि  $O_2$  से  $O_2^+$  तक जाने पर बढ़ती है। व्याख्या करें।

The dissociation energy decreases on going from  $N_2$  to  $N_2^+$  whereas it increases on going from  $O_2$  to  $O_2^+$ . Explain. 10

- 1.(b) एक विषमलम्बाक्ष एकक सेल में निम्नलिखित प्राचल हैं :  $a = 0.5\text{Å}$ ,  $b = 1.0\text{Å}$ ,  $c = 1.5\text{Å}$ । दो उत्तरोत्तर 123-तलों के बीच लघुतम अंतराल क्या होगा ?

An orthorhombic unit cell has the following parameters :  $a = 0.5\text{Å}$ ,  $b = 1.0\text{Å}$ ,  $c = 1.5\text{Å}$ . What will be the smallest spacing between two successive 123-planes? 10

- 1.(c) किसी पदार्थ की आंतरिक ऊर्जा (U) के संदर्भों में नियत आयत ( $C_V$ ) पर उष्मा क्षमता को अभिव्यक्त करें और दिखाएं कि  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$ ; आदर्श गैस के लिए।

Express heat capacity at constant volume ( $C_V$ ) of a substance in terms of its internal energy (U) and show that  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$ ; for ideal gas. 10

- 1.(d) फीनॉल और जल आंशिक तौर पर मिश्रणीय द्रव हैं। इन दो द्रवों के मिश्रण पर हमें साम्यावस्था में दो प्रावस्थाएं मिलती हैं। तंत्र में स्वातंत्र्य कोटि की संख्या का पता लगाएं और उनका उल्लेख इसके प्रावस्था आरेख की सहायता से करें।

Phenol and water are partially miscible liquids. By mixing these two liquids, we get two phases in equilibrium. Find the number of degrees of freedom of the system and mention them with the help of its phase diagram. 10

- 1.(e) अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था नियत :

$Fe^{3+}(aq) + Ag(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq)$ ; 298 K पर 0.531 है।  $E_{Ag^+(aq)/Ag(s)}^\circ$  का परिकलन करें, जब 298 K पर  $E_{Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)}^\circ = 0.770\text{ V}$  है।

The equilibrium constant for the reaction :

$Fe^{3+}(aq) + Ag(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq)$ ; is 0.531 at 298 K. Calculate  $E_{Ag^+(aq)/Ag(s)}^\circ$  when  $E_{Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)}^\circ = 0.770\text{ V}$  at 298 K. 10

- 2.(a) 300 K की समतापी दशा के अंतर्गत एक नियत दाब के विरुद्ध एकपरमाण्विक आदर्श गैस का 1.0 मोल अपने आरम्भिक आयतन से विस्तारित हो दोगुना हो जाता है। इसमें संलिप्त उष्मा का परिकलन करें।

1.0 mol of a monoatomic ideal gas expands to double of its initial volume against a constant pressure under isothermal condition of 300 K. Calculate the heat involved. 10

- 2.(b) एक व्यक्ति दावा करता है कि एक उष्मा इंजन जो 300 और 500 K पर हौजों (रिजर्वायरज़) के साथ उष्मा का विनिमय करता है तथा तप्त हौज से प्रति 1000 J की उष्मा निष्कर्षण करके 450 J का कार्य उत्पन्न करता है। क्या उसका दावा संगत है? अपने उत्तर के समर्थन में कारण/कारणों को लिखें।

A person claims that a heat engine exchanges heat with reservoirs at 300 and 500 K, produces 450 J of work per 1000 J of heat extracted from the hot reservoir. Is his/her claim feasible? Give reason(s) to support your answer. 10

- 2.(c) निम्नलिखित विरोधी अभिक्रिया पर विचार करें :



समय के प्रकार्य के रूप में A और B के सांद्रण के प्लॉटों (प्लॉट्स) को दर्शाएं और व्याख्या करें। दिया है :  $\frac{k_1}{k_2} = 2$ ।

Consider the following opposing reaction :



Depict the plots of concentration of A and B as a function of time and explain.

Given :  $\frac{k_1}{k_2} = 2$  15

- 2.(d) दिखाएं कि एक पृष्ठीय उत्प्रेरित अपघटन अभिक्रिया अभिकारक के संदर्भ में जब इसका दाब पर्याप्त उच्च होता है जीरो ऑर्डर काइनेटिक्स का अनुसरण करती है।

Show that a surface catalysed decomposition reaction follows zero order kinetics with respect to reactant when its pressure is high enough. 15

- 3.(a) हाइड्रोजन परमाणु का तरंग फलन  $R_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$  (परमाण्विक एककों में) से दिखाया गया है। मूल अवस्था में एक इलेक्ट्रॉन की नाभिक से सबसे संभावित दूरी ( $a_0$ , बोर त्रिज्या, की इकाई में और Å इकाई में) क्या होगी ?

The wave function of the hydrogen atom is given by  $R_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$  (in atomic units).

What will be the most probable distance of an electron from the nucleus in its ground state (in unit of  $a_0$ , the Bohr radius and in Å unit)? 10

3. (b) सीरियम (III) आयन  $4f^1$  इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ रंगहीन है जबकि  $4f^0$  इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाला सीरियम (IV) आयन लाल है। व्याख्या कीजिए।  
Cerium (III) ion with  $4f^1$  electronic configuration is colorless while cerium (IV) ion having  $4f^0$  electronic configuration is red. Explain. 10
3. (c)  $\text{SiH}_3 - \text{NCS}$  रैखिक क्यों है जबकि  $\text{CH}_3 - \text{NCS}$  बंकित है ?  
Why  $\text{SiH}_3 - \text{NCS}$  is linear, whereas  $\text{CH}_3 - \text{NCS}$  is bent ? 10
3. (d)  $\text{SO}_3^-$  और  $\text{PF}_5$  के लिए किस प्रकार का संकरण अपेक्षित है ? इन अणुओं की आकृति की व्याख्या कीजिए।  
What type of hybridization is expected for  $\text{SO}_3^-$  and  $\text{PF}_5$  ? Explain the shapes of these molecules. 10
3. (e) प्रतीकात्मक महत्त्वों और एककों के साथ लवणीय जल में  $i^{\text{th}}$  प्रकार की आयनिक जाति (स्पीशीज) के लिए डेबाई-हुकेल सीमांत समीकरण लिखिए।  
Write down Debye-Huckel limiting equation for  $i^{\text{th}}$  type of ionic species in a salt solution with symbolic significances and units. 10
4. (a) LCAO क्या है ? आबंधन, अनाबंधी और प्रति-आबंधन कक्षक क्या होते हैं ? आण्विक कक्षक (MO) सिद्धांत के ढांचे के अंतर्गत,  $\text{H}_2$  अणु का उदाहरण देते हुए उपयुक्त आरेख के साथ स्पष्ट करें।  
What is LCAO ? What are bonding, non-bonding and anti-bonding orbitals ? Illustrate with a suitable diagram with an example of  $\text{H}_2$  molecule within the framework of molecular orbital (MO) theory. 10
4. (b) स्पर्श-कोण और द्रव के स्वरूप के बीच संबंध दिखाते हुए केशिका क्रिया की परिघटना की व्याख्या करें और अभिव्यक्ति व्युत्पन्न करें,  $\gamma = \frac{1}{2} h\rho g r$  (प्रतीकों के सामान्य अर्थ हैं)।  
Explain the phenomenon of capillary action with showing relation between the angle of contact and the nature of liquid and derive the expression,  $\gamma = \frac{1}{2} h\rho g r$  (Symbols have usual meanings). 10
4. (c) द्रव-संधि विभव का निराकरण करने के लिए, KCl-लवण सेतु का प्रायः उपयोग किया जाता है। क्या यह द्रव-संधि का निराकरण करता है ? यदि नहीं, तो कैसे लवण-सेतु द्रव-संधि विभव का निराकरण करता है ?  
To eliminate liquid-junction potential, KCl-salt bridge is used, generally. Does it eliminate liquid-junction ? If not, how salt-bridge eliminates liquid junction potential ? 10

- 4.(d)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  संकर (सम्मिश्रण) प्रतिचुंबकीय है, लेकिन  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  अनुचुंबकीय है और दो अयुगलित इलेक्ट्रॉन रखता है। इन प्रेक्षणों की व्याख्या कीजिए और दोनों संकरो (सम्मिश्रणों) की संरचना का निगमन करें।

The complex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  is diamagnetic, but  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  is paramagnetic and has two unpaired electrons. Explain these observations and deduce the structure of two complexes. 10

- 4.(e) d-d इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण निषिद्ध क्यों हैं ? वे क्यों दुर्बल अवशोषी हैं और वे प्राप्त ही क्यों होते हैं ? Why are d-d electronic transition forbidden ? Why are they weakly absorbing and why do they occur at all ? 10

### खण्ड 'B' SECTION 'B'

- 5.(a) ऊर्जा स्तर के अपभ्रष्टता से आप क्या समझते हैं ? हाइड्रोजनीय कक्षक, जिसमें ऊर्जा  $-R_H/36$  है, की अपभ्रष्टता संख्या का पता लगाएं।  $R_H = \text{Rydberg स्थिरांक}$ ।

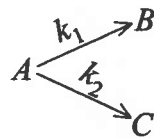
What do you mean by degeneracy of energy level ? Find the number of degeneracy of hydrogenic orbital having energy  $-R_H/36$ .  $R_H = \text{Rydberg constant}$ . 10

- 5.(b) एथिलीन के वान्डरवाल्स स्थिरों का परिकलन कीजिए। दिया गया है : क्रांतिक तापमान ( $T_c$ ) = 282 K और क्रांतिक दाब ( $P_c$ ) = 50 atm।

Calculate van der Waals constants for ethylene.

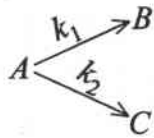
Given : critical temperature ( $T_c$ ) = 282 K and critical pressure ( $P_c$ ) = 50 atm. 10

- 5.(c) दिखाएँ कि निम्नलिखित समांतर अभिक्रिया का अर्धायु (अर्ध आयु) काल ( $t_{1/2}$ )  $\frac{\ln(2)}{k_1 + k_2}$  है :



(दोनों अभिक्रियाएँ तात्त्विक हैं)।

Show that half-life period ( $t_{1/2}$ ) of the following parallel reaction is  $\frac{\ln(2)}{k_1 + k_2}$ .



(Both reactions are elementary).

10

- 5.(d) स्थिर तापमान में ठोस तल पर गैस के स्वतः अधिशोषण प्रक्रम के लिए  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  और  $\Delta G$  का चिह्न क्या नेगेटिव, पोजिटिव अथवा जीरो होगा ? कारण बताएं।

What would be the sign; negative, positive or zero; for  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  for the process of spontaneous adsorption of gas on solid surface at constant temperature. Give reasons. 10

5. (e) एक इलेक्ट्रॉनिकतः उत्तेजित अणु के लिए, स्वच्छ जेबलाँस्की आरेख की सहायता से सभी संभावित क्षय पथों की विवेचना कीजिए ।

Discuss all the possible decay routes of an electronically excited molecule with the help of a neat Jablonski diagram. 10

6. (a) सबसे प्रसंभाव्य गति ( $C_{mp}$ ), औसत गति ( $C_{av}$ ), और वर्ग माध्य मूल गति ( $C_{rms}$ ) का क्या अर्थ है ? इन गतियों को मैक्सवेल वितरण वक्र पर इंगित करें । मैक्सवेल वितरण वक्र के अंतर्गत क्षेत्र क्या प्रदर्शित करता है ?

What does most probable speed ( $C_{mp}$ ), average speed ( $C_{av}$ ) and root mean square speed ( $C_{rms}$ ) mean ? Indicate these speeds on a Maxwell distribution curve. What does the area under the Maxwell distribution curve represent ? 10

6. (b)  $Na^+$ ,  $K^+$  और  $Br^-$  की आयनिक त्रिज्या क्रमशः 137, 148 और 195 pm हैं ।  $NaBr$  और  $KBr$  में समन्वय संख्या और धनायनों की ज्यामिति को निर्धारित करें ।

The ionic radii of  $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Br^-$  are 137, 148 and 195 pm, respectively. Determine the coordination number and geometry of cations in  $NaBr$  and  $KBr$ . 10

6. (c) साबुन का गोलीय बुलबुला जिसका आयतन  $\frac{\pi}{6} \text{ cm}^3$  है, वायु में निलंबित है । यदि साबुन घोल-वायु अंतराफलक के लिए अंतराफलकीय तनाव  $27 \text{ dyn cm}^{-1}$  है तो बुलबुले के अंदर अतिरिक्त दाब का परिकलन कीजिए ।

A spherical soap bubble of volume  $\frac{\pi}{6} \text{ cm}^3$  stands suspended in air. If the interfacial tension for soap solution-air interface is  $27 \text{ dyn cm}^{-1}$ , calculate the excess pressure inside the bubble. 10

6. (d) निम्नलिखित मैक्सवेल संबंध को उष्मागतिकी उपयुक्त मूल समीकरण का उपयोग करते हुए व्युत्पन्न करें :  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}$

Using appropriate fundamental equation of thermodynamics, derive the following

Maxwell relation :  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}$  10

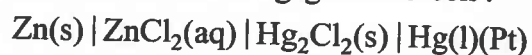
6. (e) ठोस सल्फर को एक खुले पात्र में तापन करने पर पिघलती है, लेकिन ठोस आयोडीन का ऊर्ध्वपातन होता है । ऐसा क्यों होता है व्याख्या करें ।

Solid sulphur on heating in an open container melts, but solid iodine sublimes. Explain why. 10

7. (a) (i) एक अभिक्रिया अपने अर्धायु (अर्ध आयु) काल के दोगुना समय में पूर्ण होती है। अभिक्रिया की कोटि क्या है ? कारण बताएं।
- (ii) दिखाएं कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया को 99.9% पूर्ण होने में लगने वाला समय उसके 50% पूर्ण होने में लगने वाले समय से लगभग 10-गुना अधिक होता है।
- (i) A reaction completes in twice the time of its half-life period. What is the order of the reaction? Give reason(s). 7
- (ii) Show that for a first order reaction, the time required for 99.9% completion is almost 10 times the time for 50% completion. 8
7. (b) (i) अकार्बनिक बेन्ज़ीन क्या है ? इसका संरचनात्मक सूत्र लिखें।
- (ii) निम्नलिखित अंतराहैलोजनों की अपक्रांतिकता की कोटि क्या है ?  
 $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}$
- (i) What is inorganic benzene? Write down its structural formula. 5
- (ii) What is the order of reactivity of the following interhalogens?  
 $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}$  10
7. (c) (i) जिंक, गेलियम और कैल्शियम के स्थान पर मैंगनीज, आयरन अथवा कोबाल्ट को रेडॉक्स एन्जाइमों में उपयोग की वरीयता क्यों दी जाती है ?
- (ii)  $\text{Al}^{3+}$  अथवा  $\text{Cr}^{3+}$  के स्थान पर प्रोटीन बलन के नियंत्रण में  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  और  $\text{Cu}^{2+}$  के निर्गमन की व्याख्या करें।
- (iii)  $\text{Zn}^{2+}$  के अभिलक्षणों का वर्णन करें जो इसे धातु-आयन के रूप में अनेक जल-अपघटनीय एन्जाइमों के लिए उपयुक्त बनाते हैं।
- (iv) कॉपर अथवा निकैल जैसी धातुओं के विपरीत मैंगनीज के क्या अभिलक्षण PS-II में रेडॉक्स केन्द्र की भांति प्रकार्य करने के लिए इसे उपयुक्त बनाते हैं ?
- (i) Why are manganese, iron or cobalt used in redox enzymes in preference to zinc, gallium and calcium?
- (ii) Explain the emergence of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in the control of protein folding rather than  $\text{Al}^{3+}$  or  $\text{Cr}^{3+}$ .
- (iii) State the characteristics of  $\text{Zn}^{2+}$  that make it suitable as the metal ion in many hydrolytic enzymes.
- (iv) What features of manganese suit it to function as a redox centre in PS-II as opposed to metals such as copper or nickel? 20
8. (a) निम्नलिखित गैल्वैनी सेल के सेल EMF के लिए संबंधित इलेक्ट्रोड अभिक्रिया, सेल अभिक्रिया और नेर्स्ट समीकरण लिखिए :



Write down the respective electrode reactions, cell reaction and Nernst equation for cell EMF of the following galvanic cell :



10

8. (b) HI(g) के 254 nm तरंगदैर्घ्य पर प्रकाश विघटन के लिए क्वान्टमी लब्धि 1.99 है। यदि कुल 3070 J ऊर्जा अवशोषित होती है तब कितने HI(g) मोल विघटित हुए ?

The quantum yield for photo decomposition of HI(g) at wavelength 254 nm is 1.99. If a total of 3070 J of energy is absorbed then how many moles of HI(g) decomposed ? 10

8. (c) IUPAC नामपद्धति का उपयोग करते हुए निम्नलिखित जटिलों का नाम लिखें :

- (i)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ , (ii)  $\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$ , (iii)  $[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$ ,  
(iv)  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$ , (v)  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2\cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Write the name of the following complexes using the IUPAC nomenclature :

- (i)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ , (ii)  $\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$ , (iii)  $[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$ ,  
(iv)  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$ , (v)  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2\cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  10

8. (d)  $\text{CuF}_2$  की क्रिस्टली संरचना में  $\text{Cu}^{2+}$  चार  $\text{F}^-$  1.93Å की दूरी पर और दो  $\text{F}^-$  2.27Å की दूरी के साथ छः-निर्देशी होता है। इसके कारण/कारणों की व्याख्या कीजिए।

In the crystal structure of  $\text{CuF}_2$ , the  $\text{Cu}^{2+}$  is six-coordinated with four  $\text{F}^-$  at a distance of 1.93Å and two  $\text{F}^-$  at 2.27Å. Explain the reason(s) for this. 10

8. (e) गैडोलिनियम (III) आयन की चुंबकीय आघूर्ण का परिकलन (BM एककों में) कीजिए।

Calculate the magnetic moment of gadolinium (III) ion (in BM units). 10