CS (Main) Exam : ,2014 वियोज्य DETACHABLE

188

रसायन विज्ञान (प्रश्नपत्र I)

CHEMISTRY (Paper I)

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

प्रश्नपत्र के लिए निर्देश

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 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 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 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.

कुछ उपयोगी नियतांक Some Useful Constants

($R = 8{\cdot}3\ J\ k^{-1}\ mol^{-1}$; $g = 9{\cdot}8\ m\ s^{-2}$; $IF = 96{,}500\ C$; $N_A = 6{\cdot}0 \times 10^{23}\ mol^{-1}$; $h = 6{\cdot}6 \times 10^{-34}\ J\ s^{-1}$; $c = 3{\cdot}0 \times 10^{8}\ m\ s^{-1}$)

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a) अष्टफलकीय जालक में त्रिज्या अनुपात (r_c / r_a) का परिकलन कीजिए। स्पष्ट कीजिए कि क्या कारण है कि लीथियम लवणों में यद्यपि त्रिज्या अनुपात मान प्रत्याशित अनुपात से बहुत नीचे होते हैं, तथापि वे अष्टफलकीय जालक में क्रिस्टलीकरण करते हैं।

Calculate the radius ratio (r_c / r_a) in an octahedral lattice. Explain why lithium salts crystallize in octahedral lattice, although radius-ratio values are much below the expected ratio. 10

1.(b) संयोजकता आबंध और आण्विक कक्षक थियोरियों के प्रमुख लक्षण बताइए। H_2 अणु के लिए, निम्नलिखित का इस्तेमाल करते हुए, तरंग फलन लिखिए :

(i) संयोजकता आबंध थियोरी

(ii) आण्विक कक्षक थियोरी

तरंग फलन के लिए सुधार सुझाइए।

Point out the main features of the Valence Bond and Molecular Orbital theories. For the H_2 molecule, write down the wave function using

(i) Valence Bond theory

(ii) Molecular Orbital theory

Suggest improvements to the wave functions. 10

1.(c) आदर्श गैस के 5 मोल के 20 L आयतन से 200 L आयतन तक 300 K पर समतापी उत्क्रमणीय प्रसरण में होने वाले ऐंट्रापी परिवर्तन का परिकलन कीजिए।

Calculate the entropy change involved in the isothermal reversible expansion of 5 moles of an ideal gas from a volume of 20 L to a volume of 200 L at 300 K. 10

1.(d) 30°C पर ऐसिटोन का घनत्व $0{\cdot}8310\ gmL^{-1}$ है। दत्त है कि C, H, O और द्वि-आबंध के पैराचोर मान क्रमशः 8·2, 16·3, 19·5 और 21·5 हैं। ऐसिटोन के पृष्ठ तनाव का परिकलन कीजिए।

The density of acetone at 30°C is $0{\cdot}8310\ gmL^{-1}$. Calculate the surface tension of acetone, given that the parachor values of C, H, O and the double bond are 8·2, 16·3, 19·5 and 21·5 respectively. 10

1.(e) लंबाई $L (0 \le x \le L)$ के एक एक-विमीय बक्से में परिबद्ध कण के लिए, औसत स्थिति $(< x >)$ और संवेग $(< p >)$ के मानों का परिकलन कीजिए।

For a particle confined in a one-dimensional box of length $L (0 \le x \le L)$, calculate the values of the average position $(< x >)$ and momentum $(< p >)$. 10

2.(a) 'जालक ऊर्जा' के लिए, बौर्न-लैंडे समीकरण का निगमन कीजिए । बेहतर परिणामों के लिए, इस पर क्या-क्या रूपांतरण आरोपित किए जाते हैं ?

Deduce the Born-Landé equation for 'lattice energy'. What modifications are imposed on this for better results ? 10

2.(b) N_2 और NO के लिए, आण्विक कक्षक आरेख बनाइए । आरेखों को आधार बनाकर, आबंध कोटियां मालूम कीजिएं और इन दोनों के चुंबकीय गुणधर्मों पर टिप्पणी कीजिए ।

Draw the molecular orbital diagrams for N_2 and NO. Based on the diagrams, find the bond orders and comment on the magnetic properties of the two. 20

2.(c) 0·4 mm व्यास की एक कैपिलेरी ट्यूब में एक द्रव कितना ऊँचा उठ जाएगा, यदि उसका घनत्व $1{\cdot}3 \times 10^3$ kgm^{-3} और पृष्ठ तनाव $8{\cdot}5 \times 10^{-2}$ Nm^{-1} ($g = 9{\cdot}8$ ms^{-2}) हो तो ?

How high will a liquid rise in a capillary tube of 0·4 mm diameter, if its density is $1{\cdot}3 \times 10^3$ kgm^{-3} and surface tension $8{\cdot}5 \times 10^{-2}$ Nm^{-1} ? ($g = 9{\cdot}8$ ms^{-2}) 10

2.(d) प्लैटिनम इलक्ट्रोडों के बीच पोटाशियम क्लोराइड के विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान, ऐनोड़ी कक्ष से 0·0145 g क्लोराइड कम हो गया, और सैल के साथ सीरीज़ में जुड़े हुए चांदी कूलोमीटर में 0·0875 g चांदी का निक्षेप हो गया । K^+ और Cl^- आयनों के अभिगमनांक का निर्धारण कीजिए ।

During the electrolysis of a solution of potassium chloride between platinum electrodes, 0·0145 g of the chloride were lost from the anodic compartment and 0·0875 g of silver was deposited in a silver coulometer connected in series with the cell. Determine the transport number of K^+ and Cl^- ions. 10

3.(a) हाइड्रोजन परमाणु के लिए 1*s*, 2*s* और 2*p* कक्षकों के लिए तरंग फलन के त्रिज्यीय भाग और त्रिज्यीय प्रायिकता वितरण बनाइए ।

Draw the radial part of the wave function and radial probability distribution for hydrogen atom for 1*s*, 2*s* and 2*p* orbitals. 10

3.(b) आयनी क्रिस्टलों में शौटकी और फैंकल त्रुटियों के बीच बुनियादी अंतर क्या है ? ऐसी त्रुटियों वाले ठोस गैर-स्टाइकियोमीट्री यौगिकों से किस प्रकार भिन्न होते हैं ?

What is the basic difference between Schottky and Frenkel defects in ionic crystals ? How do solids with such defects differ from non-stoichiometric compounds ? 10

3.(c) H से Ne तक के तत्वों के लिए, प्रथम और द्वितीय आयनन ऊर्जाओं के विचरण को दर्शाने वाले वक्र बनाइए और उनको स्पष्ट भी कीजिए ।

Draw and explain curves showing the variation of first and second ionization energies for the elements from H to Ne. 20

3.(d) 20°C और 1 atm दाब पर, गैसीय जल की प्रति मोल विघटन की ऐंथल्पी 243·05 kJ है । नीचे दिए गए आंकड़ों के दत्त पर 80°C पर इसके मान का परिकलन कीजिए :

$C_p\ (H_2O) = 44{\cdot}26,\ C_p\ (H_2) = 29{\cdot}56,\ C_p\ (O_2) = 32{\cdot}15\ JK^{-1}\ mol^{-1}$

The enthalpy of decomposition of gaseous water per mole at 20°C and 1 atm pressure is 243·05 kJ. Calculate its value at 80°C, given the following data :

$C_p\ (H_2O) = 44{\cdot}26,\ C_p\ (H_2) = 29{\cdot}56,\ C_p\ (O_2) = 32{\cdot}15\ JK^{-1}\ mol^{-1}$ 10

4.(a) पारिभाषिक शब्दों 'आइगन फलन और आइगन मान' से आप क्या अर्थ निकालते हैं ? नीचे दिए गए फलनों में से कौन-कौन या कौन d/dx संकारक के आइगन फलन हैं ?

(i) exp (ax), (ii) exp (ax^2), (iii) sin (x), (iv) 25 x^2

आइगन मान क्या हैं ?

What do you mean by the terms 'eigen functions and eigen values' ? Which of these functions is/are eigen functions of the d/dx operator ?

(i) exp (ax), (ii) exp (ax^2), (iii) sin (x), (iv) 25 x^2

What is/are the eigen value/s ? 20

4.(b) निम्नलिखित साम्यावस्थाओं के लिए घटकों की संख्या और फेज़ों की संख्या का परिकलन कीजिए और स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या का मूल्यांकन कीजिए :

(i) झील में तैरता हुआ हिमशैल, मानते हुए कि झील, हिमशैल और वायुमंडल एक ही तंत्र हैं

(ii) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

(iii) शुद्ध आंशिक रूप से हिमशीतित एसिटिक अम्ल

(iv) $NaCl(s) - KCl(s) - H_2O(l) - H_2O(g)$ तंत्र

(v) $NaBr(s) - KCl(s) - H_2O(l) - H_2O(g)$ तंत्र

Calculate the number of components, and number of phases, and evaluate the number of degrees of freedom for the following equilibria :

(i) An iceberg floating in a lake, considering the lake, iceberg and atmosphere as one system.

(ii) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

(iii) Pure partly frozen acetic acid

(iv) $NaCl(s) - KCl(s) - H_2O(l) - H_2O(g)$ system

(v) $NaBr(s) - KCl(s) - H_2O(l) - H_2O(g)$ system 20

4.(c) दर्शाइए कि वांडर वाल समीकरण का अनुपालन करने वाली गैस के लिए :

$$C_p - C_v = R\left(1+\frac{2a}{RTV}\right)$$

Show that for a gas obeying the van der Waals equation :

$$C_p - C_v = R\left(1+\frac{2a}{RTV}\right)$$

10

खण्ड 'B' SECTION 'B'

5.(a)(i) इर्विंग-विलियम्स सीरीज़ का आधार बताइए, और Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} और Ni^{2+} आयनों को इस सीरीज़ के अनुसार व्यवस्थित कीजिए ।

Specify the basis of the Irving-Williams series and arrange the Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+} ions according to this series.

5.(a)(ii) विपक्ष प्रभाव का आधार बताइए और Cl^-, NH_3, CN^- और H_2O को इस अनुक्रम में व्यवस्थित कीजिए ।

Specify the basis of the trans effect and arrange Cl^-, NH_3, CN^- and H_2O in this sequence. 10

5.(b) क्रिस्टल क्षेत्र थियोरी के प्रमुख अभिलक्षण और परिसीमाएं क्या हैं ? एक अष्टफलकीय परिवेश में, दुर्बल और प्रबल क्षेत्रों में, d^6 आयन का विपाटन दर्शाइए ।

What are the salient features and limitations of the Crystal Field Theory ? Show the splitting of the d^6 ion in weak and strong fields in an octahedral environment. 10

5.(c) $4f$ के अतिरिक्त अवधियों में, संबद्धता पर विशेष बल देते हुए, 'लैंथेनाइड संकुचन' को स्पष्ट कीजिए ।

Explain 'lanthanide contraction' underlying its relevance in periods other than $4f$. 10

5.(d) 400 K पर द्वितीय कोटि अभिक्रिया $2\ NO_2(g) \rightarrow 3\ NO(g) + O_2(g)$ के लिए ΔH^*, ΔG^* और ΔS^* का परिकलन कीजिए ।

प्रदत्त : आरहेनियस फैक्टर $A = 2{\cdot}5 \times 10^9\ S^{-1}$ और सक्रियण ऊर्जा 121 kJ mol^{-1} है ।

Calculate ΔH^*, ΔG^* and ΔS^* for the second order reaction, $2\ NO_2(g) \rightarrow 3\ NO(g) + O_2(g)$ at 400 K. Given : Arrhenius factor $A = 2{\cdot}5 \times 10^9\ S^{-1}$ and the energy of activation is 121 kJ mol^{-1}. 10

5.(e) निम्नलिखित के बीच विभेदन कीजिए :

(i) प्रकाश-रासायनिक और अप्रकाशिक अभिक्रियाएं

(ii) प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति

Distinguish between the following :

(i) Photochemical and dark reactions

(ii) Fluorescence and phosphorescence 10

6.(a) अभिक्रियाओं के निम्नलिखित अनुक्रम में, उत्पाद (A – H) पहचानिए

(i) $SiCl_4 + CH_3MgCl \longrightarrow A \xrightarrow[\text{ताप-अपघटन}]{\text{नियंत्रित}} B$

(ii) $PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[\text{में गर्म करना (120°–150°C)}]{\text{विलयन}} C \xrightarrow[\text{300°C में}]{\text{गर्म करना}} D$

(iii) $SCl_2 + NH_3 \xrightarrow{90°C} E \xrightarrow[\text{सां क्षार}]{\text{जल अपघटन}} F$

(iv) $KI + F_2 \xrightarrow{25°C} G \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} H$

In the following sequence of reactions, identify the products (A – H).

(i) $SiCl_4 + CH_3MgCl \longrightarrow A \xrightarrow[\text{pyrolysis}]{\text{controlled}} B$

(ii) $PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[\text{solvent (120°–150°C)}]{\text{heating in}} C \xrightarrow[\text{in 300°C}]{\text{heating}} D$

(iii) $SCl_2 + NH_3 \xrightarrow{90°C} E \xrightarrow[\text{conc. alkali}]{\text{hydrolysis}} F$

(iv) $KI + F_2 \xrightarrow{25°C} G \xrightarrow{\text{hydrolysis}} H$ 20

6.(b) लौह-प्रोटीनों का किस प्रकार वर्गीकरण किया जाता है ? जैविक तंत्रों में लौह द्वारा निष्पादित विभिन्न प्रकार्य क्या-क्या होते हैं ?

How are iron-proteins classified ? What are the various functions performed by iron in biological systems ? 10

6.(c) प्रकाशिक-रासायनिक अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए, 360 nm पर 6·2 J के अवशोषण पर B के $1{\cdot}5 \times 10^{-5}$ मोल बन गए थे । क्वांटम दक्षता का परिकलन कीजिए ।

For the photochemical reaction $A \rightarrow B$, $1{\cdot}5 \times 10^{-5}$ moles of B were formed on absorption of 6·2 J at 360 nm. Calculate the quantum efficiency. 10

6.(d) $M(A-A)_3$ और $M(A-B)_3$ प्रकार के अष्टफलकीय सम्मिश्रों में ज्यामितीय और प्रकाशिक समावयवता पर चर्चा कीजिए, जहाँ $A-A$ और $A-B$ द्विदंती निर्देशिकाएं हैं ।

Discuss the geometrical and optical isomerism in octahedral complexes of the type $M(A-A)_3$ and $M(A-B)_3$, where $A-A$ and $A-B$ are bidentate ligands. 10

7.(a) निम्नलिखित यौगिकों के विशेष संरचनात्मक अभिलक्षण बताइए :

(i) $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$

(ii) $K_2[Re_2Cl_8]$

(iii) $(\eta^5-C_5H_5)Fe$

(iv) $[IrCl(Co)(PPh_3)_3]$

Point out the special structural features of the following compounds :

(i) $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$

(ii) $K_2[Re_2Cl_8]$

(iii) $(\eta^5-C_5H_5)Fe$

(iv) $[IrCl(Co)(PPh_3)_3]$ 10

7.(b) एक गैस का विघटन द्वितीय कोटि का है । गैस के 60% के विघटन में 60 मिनट लगते हैं, जब प्रारंभिक सांद्रता $4{\cdot}5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} है । विशिष्ट अभिक्रिया दर का परिकलन कीजिए ।

Decomposition of a gas is of second order. It takes 60 min. for 60% of the gas to be decomposed, when its initial concentration is $4{\cdot}5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. Calculate the specific reaction rate. 10

7.(c) $4f$ तत्वों के स्पैक्ट्रमीय और चुंबकीय गुणधर्मों पर टिप्पणी कीजिए ।

Comment on the spectroscopic and magnetic properties of $4f$ elements. 10

7.(d) जैबलोनस्की आरेख पर विभिन्न प्रकाशिक-रासायनिक प्रक्रमों और उनके सन्निकट दर नियतों को दर्शाइए ।

Show the various photochemical processes and their approximate rate constants on a Jablonski diagram. 10

7.(e) पांच d कक्षकों के कंटूरों के रेखाचित्र बनाइए । दर्शाइए कि धातु d-कक्षक भागीदारी से σ, π और δ आबंध किस प्रकार बनते हैं ?

Draw the contours of the five d orbitals. Show how σ, π and δ bonds are formed with metal d-orbital participation. 10

8.(a) “SiO_4 चतुष्फलक सिलिका (SiO_2) सहित, सभी सिलिकेटों का ढांचा बनाते हैं ।” आर्थो, पाइरो, चक्रीय, अनंत शृंखला, शीट और सिलिका की समुचित ढांचा संरचनाओं के साथ, इस कथन के पक्ष में दलील दीजिए ।

“SiO_4 tetrahedra form the framework of all silicates, including silica (SiO_2).” Justify this statement with appropriate framework structures of ortho, pyro, cyclic, infinite chain, sheet and silica. 20

8.(b) ऐसी दो अभिक्रियाओं के लिए, जिनके मान बराबर वही A मान हो, परंतु जिनके E_a मान निम्नलिखित द्वारा भिन्न हो,

(i) 5 kJ mol^{-1} (ii) 50 kJ mol^{-1} के लिए दर नियतों के रूम- ताप (300 K) अनुपात का परिकलन कीजिए ।

Calculate the room temperature (300 K) ratio of the rate constants for two reactions that have the same A value but have E_a values that differ by

(i) 5 kJ mol^{-1} (ii) 50 kJ mol^{-1}. 20

8.(c) लैंगम्यूर के अधिशोषण समतापी वक्र को व्युत्पन्न कीजिए और समझाइए कि इसका किसी अधिशोषक के पृष्ठ क्षेत्रफल के निर्धारण के लिए किस प्रकार उपयोग किया जा सकता है ।

Derive Langmuir's Adsorption Isotherm and explain how it could be used for determination of the surface area of an adsorbent. 10