Sl. No. 264

CS (MAIN) EXAM, 2010

C–DTN–K–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 Question Nos. **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 meanings, unless otherwise indicated.

Coordinate diagrams, wherever required, may be plotted on the answer-book itself.

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।

[illegible]

Section—A

1. *(a)* Deduce the following equation for a particle in a one-dimensional box giving the Hamiltonian explicitly :

$$\psi_n = A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Also deduce the energy for the system. 15

(b) Using VSEPR theory, predict the shapes of PCl_2F_3 and SF_4. Indicate the state of hybridisation in each case. 15

(c) How do you account for the fact that the rate of reaction is more than double for a ten degree rise of temperature, whereas the number of collisions increases by only 3–4% for the same rise of temperature? 15

(d) What are meant by phase, component and degree of freedom? Define Gibbs phase rule.

A saturated solution of sodium sulphate with excess salt is at equilibrium with its vapour in a close vessel. How many phases, components and degrees of freedom are there in the system? 10+5

2. *(a)* Draw the MO energy-level diagram for N_2 and O_2 molecules. Predict their magnetic behaviours and also calculate the bond orders. 20

खण्ड—क

1. (क) एकल-विमीय कोष्ठ में किसी कण के लिए निम्नलिखित समीकरण को प्राप्त कीजिए तथा हैमिल्टोनियन का स्पष्ट उल्लेख कीजिए :

$$\psi_n = A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

इस तंत्र के लिए ऊर्जा भी प्राप्त कीजिए। 15

(ख) वी० एस० ई० पी० आर० सिद्धान्त का प्रयोग करते हुए PCl_2F_3 तथा SF_4 की आकृति का आकलन कीजिए। प्रत्येक के लिए संकरण अवस्था का भी उल्लेख कीजिए। 15

(ग) इस तथ्य को आप कैसे स्पष्ट करेंगे कि 10° ताप में वृद्धि होने पर अभिक्रिया-दर दुगनी से अधिक हो जाती है, जबकि संघट्टों की संख्या में उसी ताप-वृद्धि के लिए केवल 3–4% वृद्धि होती है? 15

(घ) प्रावस्था, घटक तथा स्वतंत्रता-कोटि से क्या तात्पर्य है? गिब्ज़ प्रावस्था नियम को परिभाषित कीजिए।

एक संवृत भांड में सोडियम सल्फेट का संतृप्त विलयन, जिसमें लवण मात्रा अधिक है, अपने वाष्प से साम्यावस्था में है। इस तंत्र में कितनी प्रावस्थाएँ, घटक एवं स्वतंत्रता-कोटियाँ विद्यमान हैं? 10+5

2. (क) N_2 तथा O_2 अंणुओं के लिए एम० ओ० ऊर्जा-स्तर आरेख बनाइए। उनके चुम्बकीय व्यवहार का आकलन कीजिए तथा आबंध कोटि की भी गणना कीजिए। 20

(b) (i) State the essential conditions for hybridisation. Show diagrammatically the possible geometries from hybridisation of s, p and d orbitals. Give examples. 10

(ii) Half-change time and initial concentrations of a reaction are as follows :

$t_{1/2}$ (sec)	a (mm of mercury)
425	354
275	540
941	158

What is the order of the reaction? Calculate the rate constant. 10

(c) Lindemann's mechanism for the first-order reaction is given as follows :

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A \quad \text{(rapid equilibrium)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{product (slow)}$$

Show that

$$\frac{d}{dt}(\text{product}) = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Under what condition will the reaction show *(i)* first order and *(ii)* second order? 20

(ख) *(i)* संकरण के लिए आवश्यक परिस्थितियों का वर्णन कीजिए। रेखाचित्र बनाकर s, p तथा d कक्षकों की संकरण द्वारा संभावित ज्यामितियों को दिखाइए तथा उदाहरण दीजिए। 10

(ii) एक अभिक्रिया के लिए अर्ध-परिवर्तन काल तथा आरंभिक सांद्रताएँ निम्नलिखित के अनुसार हैं :

$t_{1/2}$ (सेकण्ड)	a (mm पारद का)
425	354
275	540
941	158

अभिक्रिया की कोटि क्या है? दर स्थिरांक की गणना कीजिए। 10

(ग) प्रथम-कोटि अभिक्रिया के लिए लिंडेमान क्रियाविधि इस प्रकार है :

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A \text{ (तीव्र संतुलन)}$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{उत्पाद (धीमा)}$$

दर्शाइए कि

$$\frac{d}{dt}\text{ (उत्पाद)} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

अभिक्रिया किस परिस्थिति में दिखाएगी *(i)* प्रथम कोटि तथा *(ii)* द्वितीय कोटि ? 20

3. *(a)* *(i)* A photochemical reaction with quantum efficiency of one shows no temperature dependence. Explain. 10

(ii) Calculate the number of moles of HCl(g) produced by the absorption of one joule of radiant energy of wavelength 480 nm in the reaction

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

if the quantum yield of the photochemical reaction is $1 \cdot 0 \times 10^6$. 10

(b) Give the postulates on which Langmuir's adsorption isotherm is based. Derive the expression for Langmuir's adsorption isotherm. How does this equation account for the adsorption at *(i)* high pressure and *(ii)* low pressure?

Show that when a diatomic gas adsorbs an atom on the surface of a solid, the Langmuir adsorption isotherm is modified to

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{[1 + (Kp)^{1/2}]}$$

where,

θ = fraction of surface covered

$$K = \frac{k_{\text{adsorption}}}{k_{\text{desorption}}}$$

p = pressure of gas 20

(c) With proper diagram, calculate and explain briefly the limiting radius ratio values for tetrahedral and octahedral sites. 20

3\. (क) *(i)* एकांक क्वान्टम दक्षता की प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया ताप-निर्भर नहीं होती है। स्पष्ट कीजिए। 10

(ii) अभिक्रिया, $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ में 480 nm तरंगदैर्घ्य वाली एक जूल विकिरण ऊर्जा के अवशोषण से प्राप्त HCl(g) के मोलों की संख्या की गणना कीजिए, यदि प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम प्राप्ति $1 \cdot 0 \times 10^6$ है। 10

(ख) वह अभिग्रहण स्पष्ट कीजिए, जिस पर लैंगम्यूर अधिशोषण समताप रेखा आधारित है। लैंगम्यूर अधिशोषण समताप रेखा के लिए व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए। यह समीकरण *(i)* उच्च दाब पर अधिशोषण तथा *(ii)* निम्न दाब पर अधिशोषण को किस प्रकार स्पष्ट करता है?

यह दर्शाइए कि जब किसी ठोस के पृष्ठ पर द्विपरमाणुक गैस एक परमाणु अधिशोषण करता है, तब लैंगम्यूर अधिशोषण समताप रेखा में संशोधन से हो जाता है

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{[1 + (Kp)^{1/2}]}$$

जहाँ,

θ = पृष्ठ आच्छादन अंश

$K = \dfrac{k_{\text{अधिशोषण}}}{k_{\text{विशोषण}}}$

p = गैस का दाब 20

(ग) चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय स्थलों (sites) के लिए सीमांत त्रिज्या अनुपात की गणना तथा उनका संक्षिप्त वर्णन, समुचित चित्र बनाकर कीजिए। 20

4. *(a)* Draw the phase diagram of a simple eutectic system. Give an example of such a system. 20

(b) Using the principle of LCAO, obtain the normalised wave functions for the bonding and the antibonding molecular orbitals for H_2^+ system. 20

(c) *(i)* For the reaction

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

rate $= k[NO]^2[O_2]^2$

Explain that the rate of this reaction decreases with increase of temperature. 10

(ii) How much will the rate of reaction change if volume of the vessel is reduced to $\frac{1}{3}$ of its original volume? 10

Section—B

5. *(a)* What are interhalogen compounds? How are they classified? Give structures of IF_5 and IF_7. 15

(b) How do you explain the magnetic properties of transition metal ions, Ln^{3+} by the Crystal Field Theory? 15

(c) Explain what are meant by extensive and intensive properties of a system. Which of the following properties are extensive and which are intensive? 15

(i) Entropy

(ii) Gibbs free energy

4\. (क) एक सरल यूटेक्टिक तंत्र का प्रावस्था आरेख बनाइए। ऐसे तंत्र का एक उदाहरण दीजिए। 20

(ख) H_2^+ तंत्र के आबंधन एवं प्रति-आबंधन आण्विक कक्षकों के लिए, एल० सी० ए० ओ० सिद्धान्त का प्रयोग करते हुए, प्रसामान्यीकृत तरंग फलन प्राप्त कीजिए। 20

(ग) *(i)* अभिक्रिया

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

के लिए दर = $k[NO]^2[O_2]^2$

स्पष्ट कीजिए कि इस अभिक्रिया की दर, ताप में वृद्धि होने से घट जाती है। 10

(ii) यदि भांड का आयतन उसके मूल आयतन का $\frac{1}{3}$ कर दिया जाय, तब अभिक्रिया-दर में कितना परिवर्तन होता है? 10

खण्ड—ख

5\. (क) अंतरा-हैलोजन यौगिक क्या होते हैं? इनका वर्गीकरण कैसे किया जाता है? IF_5 तथा IF_7 के संरचनाओं को दिखाइए। 15

(ख) संक्रमण धातु आयनों, Ln^{3+} के चुम्बकीय गुणधर्म को क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त द्वारा आप कैसे स्पष्ट करेंगे? 15

(ग) किसी तंत्र के मात्राश्रित एवं मात्रा-स्वतंत्र गुणधर्मों को आप कैसे स्पष्ट करेंगे? निम्नलिखित गुणधर्मों में से कौन-से मात्राश्रित हैं और कौन-से मात्रा-स्वतंत्र? 15

(i) एन्ट्रॉपी

(ii) गिब्ज़ की मुक्त ऊर्जा

(iii) Viscosity

(iv) Chemical potential

(v) Heat capacity

(d) What is meant by liquid-junction potential? Why is KCl salt bridge used to eliminate it?
Give one example of a concentration cell with transference. 15

6. (a) What is meant by heat capacity? Establish a relationship between heat capacity at constant pressure and constant volume, i.e.

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Deduce the relationship for an ideal gas. 20

(b) (i) Derive Bragg's equation and show that $n\lambda = 2d\sin\theta$ for the reflection of X-rays from the faces of a crystal.

(ii) Calculate the interplanar spacing (d-spacing) in a cubic crystal if the second-order reflections from such planes are obtained.

$\sin\theta = 0 \cdot 38$, when X-rays of λ 154 pm are used. 20

(c) Discuss the different types of isomerism exhibited by coordination compound. Give suitable examples. 20

(iii) श्यानता

(iv) रासायनिक विभव

(v) ऊष्मा धारिता

(घ) द्रव-संधि विभव से क्या तात्पर्य है? इसके विलोपन हेतु KCl लवण सेतु का प्रयोग क्यों किया जाता है?
अभिगमन-युक्त सांद्रण सेल का एक उदाहरण दीजिए। 15

6. (क) ऊष्मा धारिता का क्या तात्पर्य है? नियत आयतन तथा दाब पर ऊष्मा धारिता के निम्नलिखित सम्बन्ध को प्राप्त कीजिए :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

एक आदर्श गैस के लिए सम्बन्ध व्युत्पन्न कीजिए। 20

(ख) (i) ब्रैग समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए तथा दर्शाइए कि किसी क्रिस्टल के फलकों से एक्स-किरण के परावर्तन हेतु $n\lambda = 2d\sin\theta$ है।

(ii) एक घनीय क्रिस्टल में अंतरातल अंतराल (d-अंतराल) की गणना कीजिए, यदि ऐसे तलों से द्वितीय कोटि के परावर्तन प्राप्त होते हैं।
$\sin\theta = 0\cdot38$, जब 154 pm λ की एक्स-किरणों का प्रयोग हुआ हो। 20

(ग) समन्वयन यौगिक द्वारा व्यक्त होने वाले समावयवता के विभिन्न प्ररूपों की व्याख्या कीजिए। समुचित उदाहरण दीजिए। 20

7. *(a)* *(i)* What is Nernst equation? Explain the various terms involved. 5

(ii) Calculate the potential of the following cell. Write down the cell reaction and indicate the polarities of the electrodes : 10

$$\mathrm{Fe} \left| \underset{(0\cdot004\ M)}{\mathrm{Fe^{2+}(aq)}} \right|\left| \underset{(0\cdot001\ M)}{\mathrm{Cd^{2+}(aq)}} \right| \mathrm{Cd}$$

$$[\ E^{\circ}_{\mathrm{Fe/Fe^{2+}}} = 0\cdot441\ \mathrm{V}$$

$$E^{\circ}_{\mathrm{Cd/Cd^{2+}}} = 0\cdot403\ \mathrm{V}\ ]$$

(b) Find the expression for CFSE of d^5, d^6 and d^7 systems in weak and strong octahedral fields in terms of Dq and P (pairing energy). 20

(c) What is the effect of temperature on the vapour pressure of a liquid? Derive Clapeyron-Clausius equation for the equilibrium between

$$\text{liquid} \rightleftharpoons \text{vapour}$$

Give the integrated form of this equation. 15

(d) Write IUPAC names of the following : 10

(i) $[CoCl(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$

(ii) $[PtCl(NH_2CH_3)_2(NH_3)Cl]$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$

(iv) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(v) $[Pt(py)_4][PtCl_4]$

7. (क) *(i)* नेर्न्स्ट समीकरण क्या है? इसमें प्रयुक्त विभिन्न पदों को स्पष्ट कीजिए। 5

(ii) निम्नलिखित सेल के विभव की गणना कीजिए। सेल अभिक्रिया को लिखिए तथा इलेक्ट्रोडों के ध्रुवणों का उल्लेख कीजिए : 10

$$Fe \left| \underset{(0\cdot004\ M)}{Fe^{2+}(aq)} \right|\left| \underset{(0\cdot001\ M)}{Cd^{2+}(aq)} \right| Cd$$

$$[\, E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} = 0\cdot441\,V$$

$$E^{\circ}_{Cd/Cd^{2+}} = 0\cdot403\,V\,]$$

(ख) निबल तथा सबल अष्टफलकीय क्षेत्रों में, Dq तथा P (युगलन ऊर्जा) के पदों में, d^5, d^6 तथा d^7 तंत्रों के सी० एफ० एस० ई० के लिए व्यंजक प्राप्त कीजिए। 20

(ग) किसी द्रव के वाष्प-दाब पर ताप का क्या प्रभाव होता है? निम्नलिखित के मध्य संतुलन के लिए क्लेपेरॉन-क्लाउसियस समीकरण व्युत्पन्न कीजिए :

द्रव $\rightleftharpoons$ वाष्प

इस समीकरण का समाकलित रूप भी बताइए। 15

(घ) निम्नलिखित के आई० यू० पी० ए० सी० नाम लिखिए : 10

(i) $[CoCl(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$

(ii) $[PtCl(NH_2CH_3)_2(NH_3)Cl]$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$

(iv) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(v) $[Pt(py)_4][PtCl_4]$

8. *(a)* *(i)* Give a short account of S-N compounds. 10

(ii) Why are 5*f* elements important? 5

(b) *(i)* Distinguish between chemical cell and concentration cell giving examples. 5

(ii) Derive an expression for the e.m.f. of electrode concentration cell without transference. 12

(c) For the equilibrium

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

at 298 K, $K_c = 1 \cdot 8 \times 10^{-7}$. What is ΔG° for the reaction?

$[R = 8 \cdot 314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ 20

(d) Give reasons for the following : 8

(i) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ is a square planar, while $Ni(CO)_4$ is tetrahedral.

(ii) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ is diamagnetic, while $[Fe(CN)_6]^{3-}$ is paramagnetic.

(iii) Low-spin tetrahedral complexes are not known.

(iv) $[FeF_6]^{3-}$ is colourless, while $[CoF_6]^{3-}$ is coloured.

8. (क) (i) S-N यौगिकों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए। 10

(ii) 5f तत्त्व क्यों महत्त्वपूर्ण होते हैं? 5

(ख) (i) रासायनिक सेल एवं सांद्रण सेल के मध्य भेद को उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए। 5

(ii) अभिगमन-रहित इलेक्ट्रोड सांद्रण सेल के ई० एम० एफ० के लिए एक व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए। 12

(ग) निम्नलिखित के संतुलन के लिए 298 K पर $K_c = 1 \cdot 8 \times 10^{-7}$:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

इस अभिक्रिया हेतु ΔG° कितना है?

$[R = 8 \cdot 314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ 20

(घ) निम्नलिखित के कारण बताइए : 8

(i) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ एक वर्ग समतलीय है, जबकि $Ni(CO)_4$ चतुष्फलकीय है।

(ii) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ प्रतिचुम्बकीय है, जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय है।

(iii) निम्न-प्रचक्रण चतुष्फलकीय संकुल अज्ञात हैं।

(iv) $[FeF_6]^{3-}$ वर्णहीन है, जबकि $[CoF_6]^{3-}$ वर्णयुक्त है।

★ ★ ★

C–DTN–K–DIA

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 मिलेंगे।

*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 दिए गए हैं।

प्रतीक और संकेताक्षर के सामान्य अर्थ हैं, अन्यथा निर्दिष्ट हैं।

निर्देशांक आरेख, जहाँ आवश्यक हो, उत्तर-पुस्तिका पर आलेखित कीजिए।

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.