CS(M) EXAM2012

F-DTN-M-DIFA

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 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.

IMPORTANT : Whenever a question is being attempted, all its parts/sub-parts must be attempted contiguously. This means that before moving on to the next question to be attempted, candidates must finish attempting all parts/sub-parts of the previous question attempted. This is to be strictly followed.

Pages left blank in the answer-book are to be clearly struck out in ink. Any answers that follow pages left blank may not be given credit.

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

SECTION A

1. (a) Define and differentiate between the following : *4×3=12*

   (i) Normalized and Orthogonal wave functions

   (ii) Eigen value and Eigen function

   (iii) Eigen value and Most probable value

   (b) The heat of vaporization of ether is 25·98 kJ mol^{-1} at its boiling point 34·5°C. Calculate the rate of change of vapour pressure of ether with temperature at the boiling point. *12*

   (c) Electromagnetic radiation of wavelength 242 nm is just sufficient to ionize the sodium atom. Calculate the ionization energy of sodium in kJ mol^{-1}. *12*

   (d) Determine the values of ΔH and ΔE for the reversible isothermal evaporation of 90·0 g of water at 100°C. Assume that water vapour behaves as an ideal gas and heat of vaporization of water is 2·244 kJ g^{-1}. *12*

   (e) Set up Born – Haber cycle for determining the enthalpy of solvation of Mg^{2+} ions from $MgCl_2$ by water. *12*

खण्ड क

1. (क) निम्नलिखित को परिभाषित और उनके बीच विभेदन कीजिए : *4×3=12*

   (i) प्रसामान्यीकृत और लांबिक तरंग फलन

   (ii) आइगेन मान और आइगेन फलन

   (iii) आइगेन मान और प्रायिकतम मान

   (ख) ईथर की वाष्पन-ऊष्मा, उसके क्वथनांक 34·5°C पर 25·98 kJ mol^{-1} है । ईथर के क्वथनांक पर ताप के साथ वाष्प दाब के परिवर्तन की दर का परिकलन कीजिए । *12*

   (ग) 242 nm तरंगदैर्ध्य का विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण, सोडियम परमाणु को आयनित करने के लिए ठीक-ठीक पर्याप्त है । सोडियम की आयनीकरण ऊर्जा kJ mol^{-1} में ज्ञात कीजिए । *12*

   (घ) 90·0 g जल के 100°C पर उत्क्रमणीय समतापी वाष्पन के ΔH और ΔE के मानों का निर्धारण कीजिए । मान लीजिए कि जल-वाष्प आदर्श गैस की तरह व्यवहार करता है और कि जल की वाष्पन-ऊष्मा 2·244 kJ g^{-1} है । *12*

   (ङ) जल के द्वारा $MgCl_2$ से Mg^{2+} आयनों के विलायकीयन की ऐन्थैल्पी का निर्धारण करने के लिए बौर्न – हेबर चक्र स्थापित कीजिए । *12*

2. (a) The wave function for 1s electron of Li is given by

$$\frac{Z^{3/2}}{(\pi\, a_0^3)^{1/2}}\ e^{-Zr/a_0}, \text{ where } a_0 \text{ is equal to } 52{\cdot}9 \text{ pm.}$$

Calculate the value of radius at which the probability of finding 1s electron is a maximum. *20*

(b) Metallic sodium crystallises in a body centred cubic lattice and has a density of $1{\cdot}306 \times 10^3$ kg m^{-3}. Calculate the length of the side of the unit cell (a) and the distance between 200 plane (d200).

Atomic weight of sodium is 29·99 g mol^{-1}. *20*

(c) Draw molecular orbital diagram for the following molecules and compare bond order, bond length and magnetic properties :

CN and CN^-

Explain why the bonding in metal cyanides is between metal and carbon. *20*

3. (a) (i) Derive the Langmuir adsorption isotherm for adsorption of a gas on a solid. Also, mention assumptions involved. *10*

(ii) Explain the steps involved in the reaction A + B $\rightarrow$ C occurring under heterogeneous catalysis. *10*

2. (क) Li के 1s इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन $\frac{Z^{3/2}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-Zr/a_0}$ के द्वारा दत्त है, जहाँ $a_0 = 52{\cdot}9$ pm है । त्रिज्या के मान का परिकलन कीजिए, जिस पर 1s इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता अधिकतम हो । 20

(ख) धात्विक सोडियम काय केन्द्रित घनीय जालक (बौडी सैंटर्ड क्यूबिक लैटिस) में क्रिस्टलीकृत होता है और उसका घनत्व $1{\cdot}306 \times 10^3$ kg m^{-3} है । एकक कोशिका (यूनिट सेल) के पार्श्व की लम्बाई (a) को ज्ञात कीजिए और 200 तल (d200) के बीच की दूरी को ज्ञात कीजिए ।

सोडियम का परमाणु भार $29{\cdot}99$ g mol^{-1} है । 20

(ग) निम्नलिखित अणुओं के लिए आण्विक-कक्षीय आरेख बनाइए और आबंध कोटि, आबंध लंबाई और चुम्बकीय गुणधर्मों की तुलना कीजिए :

CN और CN^-

स्पष्ट कीजिए कि क्या कारण है कि धातु सायनाइडों में आबंधन धातु और कार्बन के बीच होता है । 20

3. (क) (i) किसी ठोस पर गैस के अधिशोषण के लिए लैंगम्यूर अधिशोषण समताप-रेखा व्युत्पन्न कीजिए । साथ ही सम्मिलित अभिधारणाओं का उल्लेख कीजिए । 10

(ii) विषमांगी उत्प्रेरण के अधीन घटित होने वाली अभिक्रिया $A + B \rightarrow C$ में शामिल पदों को स्पष्ट कीजिए । 10

(b) If germanium shows photoconductivity at a wavelength of 1824 nm, calculate the energy gap between the valence band and conduction band in germanium. *20*

(c) (i) Discuss the structure and bonding in diborane. *10*

(ii) Using hybridization, explain what is the shape of XeO_3. Explain how VSEPR theory accounts for the distortion. *10*

4. (a) Evaluate most probable speed and average speed from Maxwell's relation for distribution of speed in a gas. *15*

Given :

$$\frac{dNc}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} c^2\, e^{-\frac{mc^2}{2KT}}\, dc \quad \text{and}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} \cdot x^2\, dx = \frac{1}{2a^2}$$

(b) Calculate ΔS and ΔS_{surr} for reversibly heating 2 moles of liquid water from 0°C to 100°C at a constant pressure of 1 atm. Treat heat capacity of water independent of T and equal to $4{\cdot}184\ J\ K^{-1}\ g^{-1}$. *15*

(ख) यदि जर्मेनियम 1824 nm तरंगदैर्घ्य पर प्रकाशीयचालकता प्रदर्शित करता है, तो जर्मेनियम में संयोजकता बैंड और चालकता बैंड के मध्य का ऊर्जा-अंतराल ज्ञात कीजिए । *20*

(ग) (i) डाइबोरेन की संरचना और आबंधन पर चर्चा कीजिए । *10*

(ii) संकरण का इस्तेमाल करते हुए स्पष्ट कीजिए कि XeO_3 की आकृति क्या है । स्पष्ट कीजिए कि वी.एस.ई.पी.आर. थियोरी विरूपण का किस प्रकार कारण बतलाती है । *10*

4. (क) किसी गैस में वेग के वितरण के लिए मैक्सवेल के सम्बन्ध से प्रायिकतम वेग और औसत वेग का मूल्यांकन कीजिए ।
दिया गया है : *15*

$$\frac{dNc}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2KT}} dc \quad \text{तथा}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} \cdot x^2 \, dx = \frac{1}{2a^2}$$

(ख) द्रव-जल के 2 मोल के नियत दाब 1 atm पर 0°C से 100°C तक उत्क्रमणीय रूप से गरम करने के लिए ΔS और ΔS_{surr} का परिकलन कीजिए । मान लीजिए कि जल की ऊष्मा-धारिता ताप T से स्वतंत्र है तथा $4{\cdot}184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ के बराबर है । *15*

(c) (i) For a pure substance, what is the maximum number of phases that may exist at constant pressure ? Explain and illustrate. *10*

(ii) What are partial molar properties ? Show that the partial molar free energy is equal to $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_j(j \neq i)}$. *10*

(d) Show that for a second order reaction $2A \rightarrow$ products, the half-life is inversely proportional to the initial concentration of A. *10*

(ग) (i) किसी शुद्ध पदार्थ के लिए नियत दाब पर प्रावस्थाओं की कितनी अधिकतम संख्याओं का अस्तित्व हो सकता है ? स्पष्ट कीजिए और उदाहरण पेश कीजिए । *10*

(ii) आंशिक मोलर गुणधर्म क्या हैं ? दर्शाइए कि आंशिक मोलर मुक्त ऊर्जा, $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_{j(j \neq i)}}$ के बराबर है । *10*

(घ) दर्शाइए कि द्वितीय कोटि अभिक्रिया $2A \rightarrow$ उत्पाद, के लिए, अर्ध-आयु A की आरंभिक सांद्रता पर अनुत्क्रमणीयतः समानुपातिक है । *10*

SECTION B

5. (a) When Cl_2 is dissolved in water, it disproportionates, producing Cl^- ion and HClO. Find at what H_3O^+ concentration the potential for the disproportionation changes from a negative value to a positive value, assuming 1·0 atm of pressure and concentration of 1·0 M for all species except hydronium ions. Given :

$$E^0_{Cl_2, Cl^-} = 1{\cdot}36 \text{ and } E^0_{HClO, Cl_2} = 1{\cdot}63 \text{ at } 25^\circ C.$$ *12*

(b) The value of temperature coefficient, $\left(\frac{k_{T+10}}{k_T}\right)$ at 300 K for a reaction is 2·8. Calculate the energy of activation (E_a) of the reaction. *12*

(c) Volume of nitrogen required to cover through monolayer 1 g of silica gel is 0·129 dm^3 at 1 atm and 273 K. Calculate the surface area of the gel if each nitrogen molecule occupies an area of $16{\cdot}2 \times 10^{-10}$ m^2. *12*

(d) With the help of P – V diagram of NH_3 explain the critical temperature. *12*

(e) Explain the term 'overpotential'. *12*

खण्ड ख

5\. (क) जब Cl_2 को जल में विलयित किया जाता है, तब वह असमानुपाती होकर Cl^- आयन और HClO उत्पन्न करती है । ज्ञात कीजिए कि किस H_3O^+ सांद्रता पर असमानुपातन के लिए विभव ऋणात्मक मान से बदल कर धनात्मक मान का हो जाता है, मान कर चलते हुए कि हाइड्रोनियम आयनों को छोड़ कर सभी स्पीशीज़ के लिए 1·0 atm का दाब और 1·0 M की सांद्रता है । दत्त :

$$E^0_{Cl_2, Cl^-} = 1{\cdot}36 \text{ और } E^0_{HClO, Cl_2} = 1{\cdot}63 \text{ (25°C पर)}$$ *12*

(ख) एक अभिक्रिया के लिए 300 K पर तापमान-गुणांक $\left(\frac{k_{T+10}}{k_T}\right)$ का मान 2·8 है । अभिक्रिया की सक्रियण-ऊर्जा (E_a) का परिकलन कीजिए । *12*

(ग) 1 ग्राम सिलिका-जैल को एकस्तरीय रूप से ढकने के लिए नाइट्रोजन के 1 atm और 273 K पर 0·129 dm^3 आयतन की आवश्यकता है । यदि प्रत्येक नाइट्रोजन अणु $16{\cdot}2 \times 10^{-10}\ m^2$ क्षेत्रफल को घेरता है, तो जैल का पृष्ठीय-क्षेत्रफल ज्ञात कीजिए । *12*

(घ) NH_3 के पी – वी आरेख की सहायता से, क्रांतिक-तापमान को स्पष्ट कीजिए । *12*

(ङ) शब्द 'अधिविभव' को स्पष्ट कीजिए । *12*

6. (a) Calculate overall voltage output of a hydrogen – oxygen fuel cell which shows free energy change (ΔG°) at 25°C equal to – 273·3 kJ mol^{-1}. Also, write anodic, cathodic and overall reaction taking place in presence of KOH. *12*

(b) Discuss the working of a polarograph. Define $E_{1/2}$ and i_d and mention their application in chemical analysis. *12*

(c) Write a short note on ion selective electrodes and their uses. *12*

(d) Describe the relaxation method for studying kinetics of fast reactions. *12*

(e) Which compound is called 'inorganic benzene' and why ? *12*

7. (a) What are sacrificial anodes ? How do they inhibit corrosion ? *10*

(b) A certain system absorbs $3{\cdot}0 \times 10^{18}$ quanta of light per second. On irradiation for 10 minutes, $2{\cdot}0 \times 10^{-3}$ moles of the reactants was found to have reacted. Calculate the quantum efficiency of the process. *15*

(c) What are the functions of carbonic anhydrase and carboxypeptides ? Explain. *20*

(d) What molecule is responsible for oxygen transport in molluscs ? Give its structure. *15*

6. (क) हाइड्रोजन-ऑक्सीजन ईंधन सेल की संपूर्ण वोल्टता आउटपुट का परिकलन कीजिए जो 25°C पर मुक्त-ऊर्जा परिवर्तन ($\Delta G°$), $-273 \cdot 3$ kJ mol^{-1} के बराबर प्रदर्शित करता है । इसके साथ KOH की उपस्थिति में होने वाली ऐनोडी, कैथोडी और समग्र अभिक्रिया भी लिखिए । *12*

(ख) पोलरोग्राफ की क्रियाविधि पर चर्चा कीजिए । $E_{1/2}$ और i_d को परिभाषित कीजिए और रासायनिक-विश्लेषण में उनके अनुप्रयोग का उल्लेख कीजिए । *12*

(ग) आयन-वरणात्मक इलेक्ट्रोडों पर और उनके उपयोगों पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए । *12*

(घ) द्रुत अभिक्रियाओं की गतिकी का अध्ययन करने के लिए विश्रांति विधि का वर्णन कीजिए । *12*

(ङ) किस यौगिक को 'अकार्बनिक बेंज़ीन' कहा जाता है और क्यों ? *12*

7. (क) उत्सर्ग ऐनोड क्या हैं ? वे संक्षारण का किस प्रकार से अवरोधन करते हैं ? *10*

(ख) एक विशेष तंत्र प्रकाश के $3 \cdot 0 \times 10^{18}$ क्वांटा का प्रति सेकण्ड अवशोषण करता है । 10 मिनट तक किरणन पर पाया गया कि अभिकारकों के $2 \cdot 0 \times 10^{-3}$ मोल अभिक्रिया कर चुके हैं । इस प्रक्रम की क्वांटम दक्षता का परिकलन कीजिए । *15*

(ग) कार्बोनिक ऐनहाइड्रेस और कार्बोक्सीपैप्टाइडों के क्या प्रकार्य हैं ? स्पष्ट कीजिए । *20*

(घ) मोलस्कों में ऑक्सीजन परिवहन के लिए कौनसा अणु उत्तरदायी है ? उसकी संरचना प्रस्तुत कीजिए । *15*

8. (a) From the following data calculate the solubility product of AgCl at 25°C :

Ag | 0·1 M KCl satd. with AgCl || 0·1 M $AgNO_3$ | Ag

(Given : E_{cell} at 25°C = 0·455 V, $\log_{10} 2 = 0 \cdot 3$) *14*

(b) (i) Explain what is lanthanide contraction.

(ii) $CuCl_2$ is coloured but $ZnCl_2$ is colourless. Explain. *16*

(c) Draw all the stereoisomers of $[Co(en)_2Cl_2]$ and comment on their optical activity. *20*

(d) Compare the 10 Dq values of the following ions with proper justification (At. No. of V, Fe and Os are 23, 26 and 76 respectively)

(i) $[V(H_2O)_6]^{2+}$ and $[V(H_2O)_6]^{3+}$

(ii) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ and $[Os(CN)_6]^{4-}$ *10*

Given : Constants for use

$N_A = 6{\cdot}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$h = 6{\cdot}625 \times 10^{-34}$ Js

$K_B = 1{\cdot}38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

$c = 3{\cdot}0 \times 10^{8}\ ms^{-1}$

$R = 8{\cdot}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

---

8. (क) निम्न आँकड़ों की सहायता से AgCl का 25°C पर विलेयता गुणनफल ज्ञात कीजिए :

Ag | 0·1 M KCl satd. with AgCl || 0·1 M $AgNO_3$ | Ag

(दत्त : 25°C पर $E_{cell} = 0{\cdot}455$ V, $\log_{10} 2 = 0{\cdot}3$) *14*

(ख) (i) समझाइए कि लैन्थैनाइड संकुचन क्या होता है ।

(ii) $CuCl_2$ रंगीन है परन्तु $ZnCl_2$ रंगहीन है । स्पष्ट कीजिए । *16*

(ग) $[Co(en)_2Cl_2]$ के सभी त्रिविम समावयवियों के आरेख बनाइए और उनकी प्रकाशिक सक्रियता पर टिप्पणी कीजिए । *20*

(घ) निम्नलिखित आयनों के 10 Dq मानों की, उपयुक्त औचित्य प्रस्तुत करते हुए, तुलना कीजिए (V, Fe और Os की परमाण्विक क्रमांक क्रमशः 23, 26 और 76 हैं)

(i) $[V(H_2O)_6]^{2+}$ और $[V(H_2O)_6]^{3+}$

(ii) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ और $[Os(CN)_6]^{4-}$ *10*

दत्त : उपयोग के लिए स्थिरांक

$N_A = 6{\cdot}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$h = 6{\cdot}625 \times 10^{-34}$ Js

$K_B = 1{\cdot}38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

$c = 3{\cdot}0 \times 10^{8}\ ms^{-1}$

$R = 8{\cdot}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

F-DTN-M-DIFA

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-पुस्तिका 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 दिये 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 ।

महत्त्वपूर्ण : यह आवश्यक है कि जब भी किसी प्रश्न का उत्तर दे रहे हों, तब उस प्रश्न के सभी भागों/उप-भागों के उत्तर साथ-साथ दें । इसका अर्थ यह है कि अगले प्रश्न का उत्तर लिखने के लिए आगे बढ़ने से पूर्व पिछले प्रश्न के सभी भागों/उप-भागों के उत्तर समाप्त हो जाएँ । इस बात का कड़ाई से अनुसरण कीजिए ।

उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े हुए पृष्ठों को स्याही में स्पष्ट रूप से काट दें । खाली छूटे हुए पृष्ठों के बाद लिखे हुए उत्तरों के अंक न दिए जाएँ, ऐसा हो सकता है ।

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