

SECTION—A
2021

CHEMISTRY

रसायन-शास्त्र

Time : 3 hours]

[Maximum Marks : 200

समय : 3 घंटे]

[अधिकतम अंक : 200

Instructions (निर्देश) :

(i) This paper is divided into *two* Sections, Section—A and Section—B.

ये प्रश्नपत्र दो खंडों में विभाजित है, खंड—A और खंड—B ।

(ii) Each Section contains **eight** questions.

प्रत्येक खंड में आठ प्रश्न हैं।

(iii) A candidate has to attempt **twelve** questions.

एक परीक्षार्थी को बारह प्रश्नों का उत्तर लिखना है।

(iv) Question Nos. **1** and **9** are compulsory and out of the remaining, *any ten* are to be attempted choosing **five** from each Section.

प्रश्न संख्या **1** और **9** अनिवार्य हैं और शेष प्रश्नों में से किन्हीं दस का उत्तर लिखना है, प्रत्येक खंड से पाँच-पाँच प्रश्नों को हल करना है।

(v) Question Nos. **1** and **9** consist of *five* parts each. Each part will be of **6** marks. Word limit will be **150** (in relevant subjects only).

• प्रश्न संख्या **1** और **9** के पाँच-पाँच भाग हैं। प्रत्येक भाग के लिए **6** अंक निर्धारित हैं। शब्द संख्या **150** तक सीमित है (मात्र सम्बद्ध विषयों में)।

(vi) Remaining questions will be of **14** marks each.

शेष प्रश्न **14** अंकों के प्रति प्रश्न होंगे।

SECTION—A

खंड—A

6×5=30

1. Answer the following questions :

निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दें :

(a) Calculate effective nuclear charge felt by 4s, 4p and 3d electrons in Germanium (Atomic No. 32).

जर्मेनियम (परमाणु क्रमांक 32) में 4s, 4p एवं 3d इलेक्ट्रॉनों द्वारा अनुभव किए गए प्रभावी परमाणुवीय चार्ज पता करें।

(b) Draw the molecular orbital diagram of cyanide ion (CN⁻), labelling each orbital clearly. Calculate the bond order in cyanide ion.

हर कक्षक को स्पष्ट रूप से लेबल करते हुए सायनाइड आयन के परमाण्विक कक्षक का आरेख बनाएँ। सायनाइड आयन में बाँड आर्डर (बंधन क्रम) की गणना करें।

(c) Derive and explain Bragg's law.

ब्रैग का नियम (Bragg's law) को व्युत्पत्ति करें एवं समझाएँ।

(d) What is CST? What are the conditions under which two partially miscible liquids show (i) upper CST and (ii) lower CST. How will the lower CST change if an impurity soluble in both the liquids is added to the system?

CST क्या है? वो कौन-सी शर्तें हैं, जिसके तहत दो आंशिक विलयशील द्रव दर्शाते हैं—

(i) उपरी CST

(ii) निचला CST

(e) The bond length in CO molecule is 1.128 Å while in CO⁺, it is 1.115 Å. Justify the reduced bond length with the help of molecular orbital theory.

CO अणु का बाँड लंबाई 1.128 Å है जबकि CO⁺ में 1.115 Å है। परमाण्विक कक्षक सिद्धांत की सहायता से, कम हुए बाँड लंबाई का औचित्य सिद्ध करें।

2. (a) A spherical drop of a liquid weighing 0.04 g is dispersed into 1500 microglobules of radius 0.02 cm. Find the resultant increase in surface energy.

0.04 g वजन वाले एक गोलाकार बूंद को 0.02 cm त्रिज्या वाले 1500 सूक्ष्म ग्लोब्यूलों में बिखेर दिया जाता है। सतह ऊर्जा में परिणामी वृद्धि निकालें।

(b) State and explain Nernst heat theorem.

नर्स्ट (Nernst) के ताप प्रमेय को व्यक्त करते हुए इसकी व्याख्या करें।

(c) Show that

दिखाइये कि

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

symbols have their usual meanings.

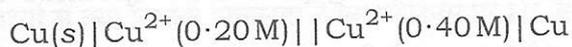
6

जहाँ चिन्हों का अपना सामान्य अर्थ है।

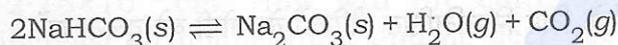
3. (a) Calculate the EMF of the following concentration cell at 300 K :

2

300 K पर निम्न सांद्रता सेल का EMF ज्ञात करें :



(b) When solid sodium bicarbonate is heated in a closed container, the following equilibrium is obtained :



Explain what will happen to the equilibrium position if —

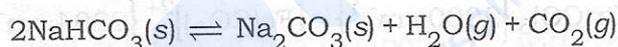
(i) some solid NaHCO_3 is added to the container;

(ii) solid Na_2CO_3 is removed from the container;

(iii) some CO_2 is added to the container.

6

जब ठोस सोडियम बाइकार्बोनेट को एक बंद कंटेनर में गर्म किया जाता है, तो निम्न संतुलन प्राप्त होता है :



स्पष्ट करें कि संतुलन स्थिति का क्या होगा यदि —

(i) थोड़ा सा ठोस NaHCO_3 कंटेनर में मिलाया जाए;

(ii) ठोस Na_2CO_3 को कंटेनर से निकाला जाए;

(iii) कुछ CO_2 कंटेनर में मिलाया जाए।

(c) The half-life of a gas phase reaction $A \rightarrow B + C$ is found to be independent of initial concentration of the reactant. Write the rate law and derive the integrated rate law for this reaction.

6

एक गैस-फेज प्रतिक्रिया $A \rightarrow B + C$ का हाफ-लाइफ अभिकारक के प्रारंभिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं है। रेट लॉ को लिखें और इस प्रतिक्रिया के लिए एकिकृत रेट लॉ की व्युत्पन्न करें।

4. (a) Ferrocene $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ is quite stable and does not oxidise in air while cobaltocene $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ is readily oxidised to cobaltocenium ion $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$. Why?

5

फेरोसिन $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ काफी स्थिर होता है और हवा में ऑक्सीकृत (ऑक्सीडाइज) नहीं होता, जबकी कोबाल्टोशीन $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ आसानी से ऑक्सीकृत (ऑक्सीडाइज) होकर कोबाल्टोशिनियम आयन $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ बन जाता है। क्यों?

- (b) Giving justification, compare the following pair of compounds for the specified property :

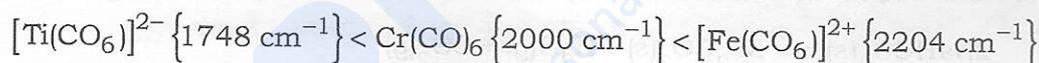
3×3=9

- (i) Stronger oxidising agent : $\text{HClO}_3, \text{HClO}_4$
 (ii) Chemical reactivity : Borazine, Benzene
 (iii) Structures : $\text{ICl}_4^-, \text{ICl}_3$

औचित्य दर्शाते हुए, विशेष गुणधर्मों के लिए निम्नलिखित यौगिकों के जोड़ी को तुलना करें :

- (i) शक्तिशाली ऑक्सीकरण एजेंट : $\text{HClO}_3, \text{HClO}_4$
 (ii) रासायनिक अभिक्रियता : बोराजाइन, बेंजीन
 (iii) संरचनाएँ : $\text{ICl}_4^-, \text{ICl}_3$

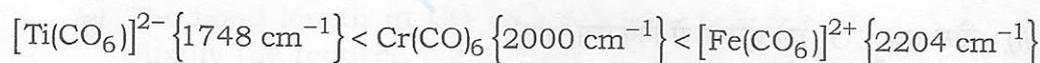
5. (a) The C—O stretching frequencies in some of the carbonyl complexes are as follows :



Justify the above order of stretching frequencies.

7

कुछ कार्बोनिल कॉम्प्लेक्सों की C—O खिंचाव आवृत्तियाँ निम्न प्रकार से हैं।



उपरोक्त खिंचाव आवृत्तियों के क्रम का औचित्य बताएँ।

- (b) For a transition metal ion with d^6 configuration, the electron pairing energy p is 30000 cm^{-1} . The orbital splittings of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ are 14000 cm^{-1} and 34800 cm^{-1} respectively. Calculate the number of unpaired electrons in both the complexes and classify them as low spin and high spin complexes.

7

d^6 विन्यास वाले एक संक्रमण धातु के लिए इलेक्ट्रॉन पेयरिंग उर्जा p 30000 cm^{-1} है। $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ और $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ के कक्षक विपाटन क्रमशः 14000 cm^{-1} और 34800 cm^{-1} हैं। दोनों कॉम्प्लेक्सों में अयुगल इलेक्ट्रॉनों की गणना करें और उन्हें 'लो स्पिन' एवं 'हाई स्पिन' कॉम्प्लेक्सों में वर्गीकृत करें।

6. (a) For a first order reaction $A \rightarrow P$, the temperature T dependent rate constant k was found to follow the equation $\log k = -(1000) \frac{1}{T} + 5.0$. Calculate the pre-exponential factor A and the activation energy E_a . 4

एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया $A \rightarrow P$ के लिए तापमान (T) निर्भरशिल दर स्थिरांक K समीकरण $\log k = -(1000) \frac{1}{T} + 5.0$ को अनुसरित करता है। पूर्व-घातीय कारक A एवं एक्टिवेशन उर्जा E_a की गणना करें।

- (b) What conclusions can be reached from the facts that the rate of decomposition of HI on platinum is proportional to the concentration of HI but it is independent of the concentration of HI on gold? 4

इन तथ्यों से क्या निष्कर्ष निकलता है कि प्लैटिनम पर HI का अपघटन दर HI के सान्द्रता के अनुपातिक है परंतु गोल्ड पर HI की सान्द्रता पर निर्भरशिल नहीं है?

- (c) Calculate the number of collisions per second per cm^3 at 0°C in hydrogen gas at a pressure of 1.0 atmosphere. The molecular diameter of hydrogen is 2.76×10^{-8} cm. How will the collisions per second change with (i) increase in temperature and (ii) decrease in pressure? 6

1.0 वायुमंडलीय दबाव पर एवं 0°C पर हाइड्रोजन गैस में प्रति सेकेन्ड प्रतिघन सेंटीमीटर टक्करों की संख्या पता करें। हाइड्रोजन का आण्विक व्यास 2.76×10^{-8} cm है। प्रतिसेकेन्ड टक्करों की संख्या निम्न के साथ कैसे परिवर्तित होगी?

(i) तापमान में वृद्धि

(ii) तापमान में कमी

7. (a) An ideal solution of two components, with vapour pressure of 500 mm Hg and 200 mm Hg when pure, contains two moles of the more volatile component and five moles of the less volatile one. Calculate — 6

(i) total vapour pressure of the solution;

(ii) composition of the vapour in equilibrium with a solution of this composition.

दो अवयवों वाले एक आदर्श सॉल्यूशन में, जिनका वाष्प दाब शुद्ध अवस्था में 500 mm Hg और 200 mm Hg है, शीघ्र वाष्पशील घटक के 2 mol और कम वाष्पशील घटक के 5 mol हैं। गणना करें —

(i) सॉल्यूशन का सकल वाष्प दाब;

(ii) इस संयोजन वाले सॉल्यूशन के साथ संतुलन वाले वाष्प की संरचना।

- (b) Discuss the points where VBT failed in describing the properties of coordination compounds. How did CFT overcome these drawbacks? 8

समन्वय यौगिकों के गुणधर्मों को व्यक्त करने में किन बिन्दुओं पर VBT असफल रहा? चर्चा करें। CFT ने इन कमियों पर कैसे काबु पाया?

8. (a) Discuss two factors affecting the magnitude of crystal field splitting. 3
क्रिस्टल फिल्ड स्प्लिटिंग की मात्रा को प्रभावित करने वाले दो कारकों पर चर्चा करें।
- (b) Explain how lanthanides are extracted from their ores using ion-exchange method. 3
वर्णन करें कि आयन-एक्सचेंज पद्धति का इस्तेमाल करते हुए लैन्थानाइड्स को उनके अयस्कों से कैसे निकाला जाता है।

(c) Given that $G=f(V,T)$ and $V=f(P,T)$, if G and V are state functions,

show that
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \quad 6$$

दिया गया है कि $G=f(V,T)$ और $V=f(P,T)$, यदि G और V स्टेट फंक्शन्स हैं, तो यह दिखाएँ

कि
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$$

- (d) What is dry ice? Why is it so called? 2
ड्राई आइस क्या है? इसे ऐसा क्यों कहा जाता है?

SECTION—B

खंड—B

9. Answer the following questions : 6×5=30
निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दें :

(a) Why Furan is sulphonated by using pyridine sulphur trioxide complex and not with concentrated H_2SO_4 ? Give mechanism of this sulphonation reaction.

क्यों फ्यूरान को पाइरीडीन सल्फर ट्राइऑक्साइड कॉम्प्लेक्स का उपयोग करके किया जाता है न कि सान्द्र H_2SO_4 के साथ। इस सल्फोनेसन प्रतिक्रिया की क्रियाविधि बताएँ।

(b) Why polyvinyl alcohol polymer is not prepared by polymerizing vinyl alcohol? What happens when vinyl acetate is polymerized and the resulting product is hydrolysed?

वाइनाइल अल्कोहल को पॉलीमेराइज करके पॉलीवाइनाइल अल्कोहल पॉलीमर क्यों नहीं तैयार किया जाता है? जब वाइनाइल एसीटेट को पॉलीमेराइज किया जाता है और परिणामी उत्पाद को हाइड्रोलैज किया जाता है, तब क्या होता है?

(c) How will you distinguish the following pairs?

(i) Ethyl vinyl ketone and Diethyl ketone by UV-visible spectroscopy

(ii) Butanal and 2-Butanone by IR Spectroscopy

निम्न युगलों में आप कैसे अंतर करेंगे?

(i) इथाइल वाइनाइल किटोन और डाइइथाइल किटोन — UV दृश्यमान स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा

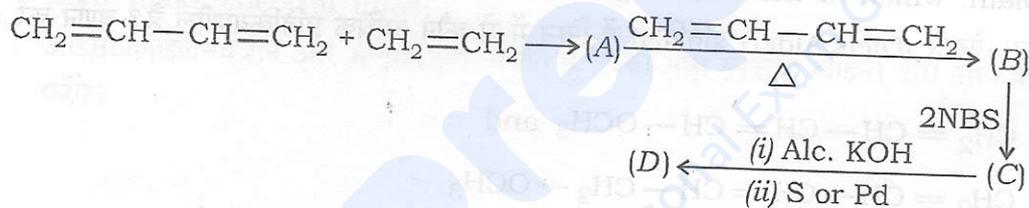
(ii) ब्युटानल और 2 - ब्युटानन — IR स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा

(d) Predict the stereochemistry of the product(s) formed, when cis-2-butene is hydrogenated by using D_2/Pt at $25^\circ C$.

जब सीस - 2 - ब्युटीन को D_2/Pt का व्यवहार करके $25^\circ C$ पर हाइड्रोजिनेट किया जाता है, तो गठीत होने वाला/वाले उत्पाद/उत्पादों का पूर्वानुमान लगाएँ।

(e) In the following reaction, identify A to D —

निम्न प्रतिक्रिया में A से D तक पहचानें :



10. (a) What product will be obtained when a mixture of *m*-anisidine, nitrobenzene, glycerol, conc. H_2SO_4 and ferrous sulphate is heated? Name the reaction and explain the role of each compound in the mixture. Write down the mechanism involved.

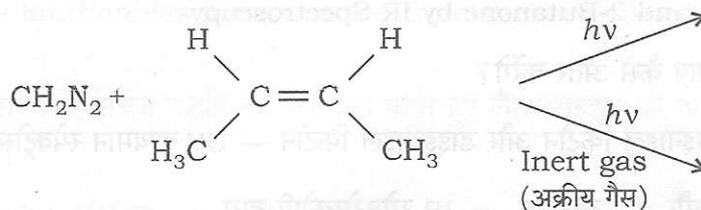
जब *m*-एनीसिडिन, नाइट्रोबेंजीन, ग्लिसेरॉल, सान्द्र H_2SO_4 और फेरस सल्फेट के मिश्रण को गर्म किया जाता है, तब कौन-सा उत्पाद प्राप्त होता है? प्रतिक्रिया का नाम बताएँ और मिश्रण के प्रत्येक यौगिक के भूमिका का वर्णन करें। इसमें शामिल क्रियाविधि को लिखें।

(b) How will you differentiate between the signals of benzene ring in 1H NMR spectrum of ethylbenzene and nitrobenzene?

इथाइल बेंजीन और नाइट्रोबेंजीन के 1H NMR स्पेक्ट्रम में बेंजीन रिंग के सिग्नलों में आप कैसे अंतर करेंगे?

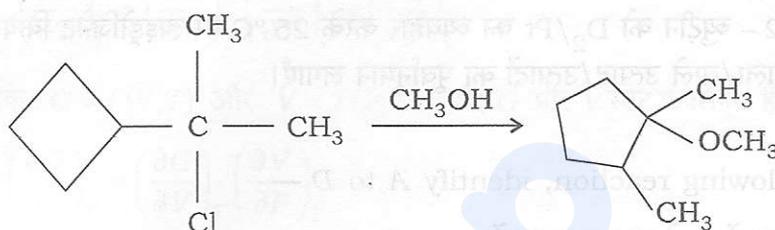
11. Complete the following reactions and explain the formation of products : 14

निम्न प्रतिक्रिया को पूरा करें और निर्मित होने वाले उत्पादों की व्याख्या करें :



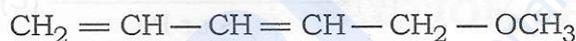
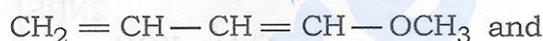
12. (a) Explain the following reaction with mechanism : 9

निम्न प्रतिक्रिया का क्रियाविधि सहित वर्णन करें :



(b) Explain, which of the following is more reactive in a Diels-Alder reaction : 5

डिएल्स-ऐल्डर (Diels Alder) प्रतिक्रिया में निम्न में से कौन अधिक प्रतिक्रियाशील है? वर्णन करें :



13. Threo-isomer of 1,2-dibromo-1,2 diphenylethane, in the presence of pyridine, gives (Z)-1-bromo-1,2-diphenylethene, whereas the erythro-isomer under similar conditions gives (E)-1,2-diphenylethene. Explain. 14

1,2 डाइब्रोमो -1,2 डाइफिनाइलईथेन का थ्रियो-आइसोमर, पाइरिडिन की उपस्थिति में, (Z)-1-ब्रोमो -1,2-डाइफिनाइलईथिन बनाता है जबकि समरूप अवस्थाओं में एरिथ्रो-आइसोमर (E)-1,2- डाइफिनाइल - इथिन बनाता है। व्याख्या करें।

14. (a) What is the major product formed when *m*-bromoanisole is treated with potassium amide in liquid ammonia? Write the mechanism involved. 9

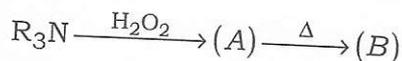
जब तरल अमोनिया में पोटेशियम अमाइड के साथ *m*-ब्रोमोएनीसोल मिलाया जाता है, तब कौन-सा मुख्य उत्पाद गठित होता है? इसमें अंतर्निहित क्रियाविधि को लिखें।

(b) Cycloheptatrienyl bromide is insoluble in non-polar solvents but is readily soluble in water. Explain.

5

साइक्लोहेप्टाट्राइनाइल ब्रोमाइड नॉन-पोलर विलायकों में घुलनशील नहीं है किन्तु पानी में आसानी से घुलनशील है। व्याख्या करें।

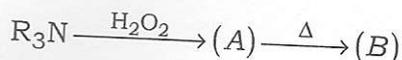
15. (a) A tertiary amine undergoes the following reaction :



(B) can also be obtained by the reaction of methyldene phosphoranes with acetaldehyde. Write structures of (A) and (B). Name the reactions involved and also explain the reactions.

9

एक टर्शियरी अमाइन निम्न प्रतिक्रिया से गुजरता है :



(B), को एसिटेलडिहाइड के साथ मिथाइलिडिन फॉस्फोरेन की प्रतिक्रिया द्वारा भी प्राप्त किया जा सकता है। (A) और (B) की संरचनाओं को लिखें। इसमें अंतर्निहित प्रतिक्रियाओं का नाम बताएँ और साथ ही उनकी व्याख्या करें।

(b) How can you distinguish isopropyl-benzene and *n*-propyl-benzene from their mass spectral lines.

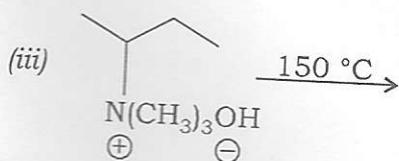
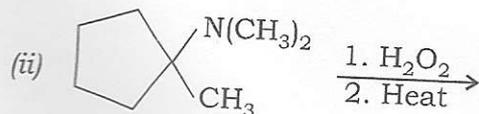
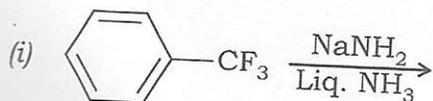
5

आइसोप्रोपाइल-बेंजीन और *n*-प्रोपाइल-बेंजीन में उनकी मास स्पेक्ट्रल लाइन्स द्वारा आप कैसे अन्तर करेंगे?

16. (a) Predict the major product formed in each of the following reactions. Propose possible mechanism that account for the formation of each product :

9

निम्न में से प्रत्येक प्रतिक्रिया में गठीत होने वाले मुख्य उत्पादों का पूर्वानुमान लगाएँ। प्रत्येक उत्पाद के गठन के लिए संभव कार्यविधि प्रस्तावित करें :



(b) What is metastable ion-peak in mass spectrum of organic compounds? Why they frequently occur at non-integral value of m/z ?

5

जैविक यौगिकों के मास स्पेक्ट्रम में मेटास्टेबल आयन-पिक क्या होता है? वे अक्सर m/z के नॉन-इंटिग्रल मान पर ही क्यों घटीत होते हैं?

★ ★ ★

15. (a) A tertiary amine undergoes the following reaction :



(B) can also be obtained by the reaction of methylidene phosphorane with acetaldehyde. Write structures of (A) and (B). Name the reactions involved and also explain the reactions.

एक तृतीयक अमोनिया निम्नलिखित प्रतिक्रिया में घुलता है :



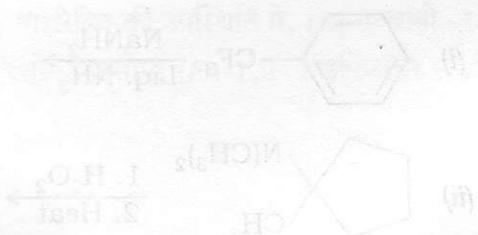
(B) को एसीटाल्डिहाइड के साथ मीथिलिडिन फॉस्फोरान के साथ प्रतिक्रिया करके भी प्राप्त किया जा सकता है। (A) और (B) की संरचनाएं लिखें। प्रतिक्रियाओं के नाम दें और प्रतिक्रियाओं को समझाएं।

(b) How can you distinguish acetylbiphenyl and n-propyl benzene from their mass spectra lines.

असिटोबिफेनिल और n-प्रोपिलबेन्जेन को उनके मास स्पेक्ट्रम की सहायता से कैसे अलग कर सकते हैं?

16. (a) Predict the major product formed in each of the following reactions. Propose possible mechanism that account for the formation of each product :

(i) c1ccccc1 $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CF}_3\text{COCl}}$ c1ccccc1C(F)(F)F



(iii) CC(C)C $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ CC(C)C