

2021

CHEMISTRY

रसायन-विज्ञान

Time Allowed : 3 hours

Maximum Marks : 300

समय : 3 घण्टे

पूर्णक : 300

Instructions :

- The figures in the margin indicate full marks.
- The Question Paper consists of two Sections—I and II.
- Answer six questions in all, selecting three from each Section.
- All questions have been printed both in English and Hindi. In case of any ambiguity in Hindi version, the English version shall be considered authentic.
- Parts of the same question must be answered together and must not be interposed between answers to other questions.

अनुदेश :

- उपान्त के अंक पूर्णक के द्योतक हैं।
- प्रश्नपत्र में दो खण्ड हैं—I तथा II.
- प्रत्येक खण्ड से तीन प्रश्नों को चुनते हुए कुल छः प्रश्नों के उत्तर दें।
- सभी प्रश्न अंग्रेजी और हिन्दी दोनों भाषा में छपे हैं। यदि हिन्दी भाषा में कोई संदेह है, तो अंग्रेजी भाषा को ही प्रामाणिक माना जाएगा।
- एक ही प्रश्न के विभिन्न भागों के उत्तर अनिवार्य रूप से एक साथ ही लिखे जाएँ तथा उनके बीच में अन्य प्रश्नों के उत्तर न लिखे जाएँ।

(2)

SECTION—I

खण्ड—I

1. (a) Write the electronic configuration in terms of molecular orbital approach for the following molecules : 10



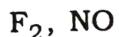
- (b) Write short notes on any three of the following : $5 \times 3 = 15$

- (i) Bond order and bond length
- (ii) Hydroformylation reaction
- (iii) Aufbau principle
- (iv) Lattice energy

- (c) What is Heisenberg's uncertainty principle? Explain its validity at the microscopic and macroscopic levels. 10

- (d) Derive Schrödinger wave equation (time-independent), and explain the significance of ψ and ψ^2 . 15

- (e) निम्नलिखित अणुओं के लिए आण्विक कक्षीय दृष्टिकोण के संदर्भ में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए :



(3)

- (x) निम्नलिखित में से किन्हीं तीन पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

- (i) आबंध क्रम और आबंध लंबाई
- (ii) हाइड्रोफॉर्मिलेशन अभिक्रिया
- (iii) ऑफबाऊ सिद्धांत
- (iv) लैटिस ऊर्जा
- (g) हाइड्रेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत क्या है? सूक्ष्म व स्थूल स्तर पर इसकी वैधता स्पष्ट कीजिए।
- (h) श्रोडिंगर तरंग समीकरण (समय-स्वतंत्र) की व्युत्पत्ति कीजिए और ψ एवं ψ^2 के महत्व को समझाइए।

2. (a) Explain the importance and limitations of thermodynamics. 10

- (b) Derive Kirchhoff's equation to explain the effect of temperature on heat of reaction. 10

- (c) Explain the limitations of first law of thermodynamics and the need of second law. 15

- (d) Derive Gibbs-Helmholtz equation. 15

- (e) ऊष्मागतिकी के महत्व और सीमाओं की व्याख्या कीजिए।

- (f) अभिक्रिया की ऊष्मा पर तापमान के प्रभाव को समझाने के लिए किरखोफ समीकरण की व्युत्पत्ति कीजिए।

(4)

- (ग) क्रियागतिकी के पहले सिद्धांत की सीमाएँ और दूसरे सिद्धांत की आवश्यकता समझाइए।
 (घ) गिब्स-हेल्महोल्ट्ज समीकरण की व्युत्पत्ति कीजिए।

3. (a) Explain the following : 5×4=20

- (i) Space lattice and unit cell
- (ii) Crystalline solid and amorphous solid
- (iii) Isotropy and anisotropy
- (iv) Plane of symmetry and axis of symmetry

(b) Write a short note on Born-Haber cycle. 10

(c) Iron crystallizes in a b.c.c. system with $a = 0.2861 \text{ nm}$. The molar mass of iron is 55.85 g/mol . Calculate the density of iron. 10

(d) What is X-ray diffraction? Derive Bragg equation. Explain why X-rays are diffracted by crystals. 10

(e) निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए :

- (i) स्पेस लैटिस और यूनिट सेल
- (ii) क्रिस्टलीय ठोस और अक्रिस्टलीय ठोस
- (iii) आइसोट्रॉपी और ऐनाइसोट्रॉपी
- (iv) सममिति तल और सममिति अष्ट

(5)

(ख) बार्न-हिबर चक्र पर एक संक्षिप्त विवरण लिखिए।

(ग) लोहा एक b.c.c. सिस्टम में $a = 0.2861 \text{ nm}$ के साथ क्रिस्टलीकृत होता है। लोहे का मोलर मुख्यता 55.85 g/mol है। लोहे के घनत्व की गणना कीजिए।

(घ) एक्स-रे विवर्तन क्या है? इस समीकरण की व्युत्पत्ति कीजिए। बताइए कि क्रिस्टल द्वारा एक्स-रे को क्यों विवर्तित किया जाता है।

4. (a) Differentiate between order and molecularity of reaction. How does the rate constant for a reaction vary with the temperature? 15

(b) Write short notes on any three of the following : 5×3=15

- (i) Half-life of a reaction
- (ii) Rate constant equation for first-order reaction
- (iii) Zero-order reactions
- (iv) Methods for determining the order of a reaction

(c) Give brief description of Arrhenius theory, activation energy and activated complex. 10

(d) What are primary and secondary photo-electrochemical reactions? Explain Einstein's law of photochemical equivalence. 10

(6)

- (क) अभिक्रिया की कोटि और अभिक्रिया की आण्विकता के बीच अंतर समझाइए। तापमान के साथ एक अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक कैसे बदलता है?
- (ख) निम्नलिखित में से किन्हीं तीन पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :
- एक अभिक्रिया की अर्ध-आयु
 - प्रथम-कोटि अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक समीकरण
 - शून्य-कोटि अभिक्रियाएँ
 - अभिक्रिया की कोटि को निर्धारित करने के तरीके
- (ग) आरहेनियस सिद्धांत, सक्रियण ऊर्जा और सक्रियत संकुल का संक्षिप्त विवरण दीजिए।
- (घ) प्राथमिक और द्वितीयक फोटोइलेक्ट्रोकेमिकल अभिक्रियाएँ क्या हैं? आइन्स्टीन के फोटोकेमिकल समतुल्यता के नियम की व्याख्या कीजिए।
5. (a) Write short notes on any four of the following : $5 \times 4 = 20$

- Specific conductance and equivalent conductance
- Cell constant and ionic mobility
- Transport number
- Fuel cells
- Quantum yield

(7)

- (b) Discuss the kinetics of the following photochemical reaction : $H_2(g) + Br_2(g) + h\nu \rightarrow 2HBr$ 10
- (c) What are the limitations of Arrhenius theory of dissociation? Explain Debye-Hückel theory of strong electrolytes. 10
- (d) What are the laws of photochemistry? Explain Beer-Lambert law. 10
- (क) निम्नलिखित में से किन्हीं चार पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :
- विशिष्ट चालकता और तुल्यांकी चालकता
 - सेल स्थिरांक और आयनिक गतिशीलता
 - अभिगमनांक
 - ईंधन सेल
 - कांटम लब्धि
- (ख) निम्नलिखित फोटोकेमिकल अभिक्रिया की काइनेटिक्स की व्याख्या कीजिए :
- $$H_2(g) + Br_2(g) + h\nu \rightarrow 2HBr$$
- (ग) आरहेनियस के वियोजन सिद्धांत की सीमाएँ क्या हैं? डेबाई-हकेल के प्रबल इलेक्ट्रोलाइट सिद्धांत की व्याख्या कीजिए।
- (घ) फोटोकेमिस्ट्री के नियम क्या हैं? बीयर-लैम्बर्ट नियम की व्याख्या कीजिए।

6. (a) Write brief notes on the following : $5 \times 3 = 15$
- Valence bond theory
 - Crystal field theory
 - Molecular orbital theory
- (b) Discuss bonding pattern and structure in olefin and acetylene complexes. 10
- (c) Write the physical and chemical properties of liquid ammonia and sulphur dioxide as non-aqueous solvent. 10
- (d) Explain paramagnetic properties of *d*-block and *f*-block elements with examples. Why do actinides have greater tendency to form complex salts than lanthanides? 15
- (क) निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :
- संयोजकता आबंध सिद्धांत
 - क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत
 - आधिक कक्षीय सिद्धांत
- (ख) ओलेफिन और ऐसीटिलीन संकुलों में बंध पैटर्न और संरचना का वर्णन कीजिए।
- (ग) गैर-जलीय विलायक के रूप में तरल अमोनिया और सल्फर डाइऑक्साइड के भौतिक और रासायनिक गुणों को लिखिए।
- (घ) *d*-ब्लॉक और *f*-ब्लॉक तत्वों के पैरामैट्रिक गुणों की उदाहरणों के साथ व्याख्या कीजिए। एकिटनाइडों में लैथेनाइडों की तुलना में जटिल लवण बनाने की अधिक प्रवृत्ति क्यों होती है?

- SECTION-II
खण्ड-II
7. (a) Classify the following as nucleophile and electrophile : 10
- $\text{Cl}_2, \text{AlH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{C}^-, \text{BH}_3,$
 $\text{CH}_3\text{O}^-, \text{NO}^+, \text{SnCl}_2, \text{HSO}_4^-, \text{Cl}^-$
- (b) Describe the chemistry and mechanism of the following name reactions : $5 \times 3 = 15$
- Pinacol-Pinacolone rearrangement
 - Wagner-Meerwein rearrangement
 - Beckmann rearrangement
- (c) Write short notes on the following : $5 \times 5 = 25$
- Perkin reaction
 - Claisen condensation
 - Dieckmann condensation
 - Aldol condensation
 - Cannizzaro reaction
- (क) न्यूक्लियोफाइल और इलेक्ट्रोफाइल के रूप में निम्नलिखित को वर्णित कीजिए :
- $\text{Cl}_2, \text{AlH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{C}^-, \text{BH}_3,$
 $\text{CH}_3\text{O}^-, \text{NO}^+, \text{SnCl}_2, \text{HSO}_4^-, \text{Cl}^-$

(ख) निम्नलिखित नाम अभिक्रियाओं के रसायन-विज्ञान और क्रियातंत्र का वर्णन कीजिए :

- (i) पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्विन्यास
- (ii) वैग्र-मीरविन पुनर्विन्यास
- (iii) बेकमान पुनर्विन्यास

(ग) निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

- (i) पर्किन अभिक्रिया
- (ii) क्लेजन संघनन
- (iii) डिकमान संघनन
- (iv) एल्डोल संघनन
- (v) कैनिज़ारो अभिक्रिया

8. (a) What are pericyclic reactions? Explain Woodward-Hoffmann rules. 15

(b) Write short notes on any three of the following : 5×3=15

- (i) Ziegler-Natta catalyst
- (ii) Light scattering
- (iii) Viscosity of polymers
- (iv) End group analysis

(c) Write brief accounts on the following :

$5 \times 4 = 20$

- (i) Phosphonitric halide compounds
- (ii) Silicones
- (iii) Borazines
- (iv) Phosphazenes

(क) पेरिसाइक्लिक अभिक्रियाएँ क्या हैं? वुडवर्ड-हॉफमान नियमों की व्याख्या कीजिए।

(ख) निम्नलिखित में से किन्हीं तीन पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

- (i) जिग्लर-नाटा उत्प्रेरक
- (ii) प्रकाश का प्रकीर्णन
- (iii) पॉलिमर की श्यानता
- (iv) अंत्य समूह विश्लेषण

(ग) निम्नलिखित पर संक्षिप्त विवरण लिखिए :

- (i) फॉस्फोनाइट्रिक हैलाइड यौगिक
- (ii) सिलिकोन
- (iii) बोराजीन
- (iv) फॉस्फजीन

9. (a) Write short notes on any five of the following : $5 \times 5 = 25$

- (i) Carbocation
- (ii) Carboanion
- (iii) Free radical
- (iv) Carbenes
- (v) Nitrenes
- (vi) Benzyne

(b) Explain the stability order of primary, secondary and tertiary carbocations, carboanions and free radicals with examples. 15

(c) Describe the mechanism of esterification of carboxylic acids. 10

(क) निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

- (i) कार्बोकैटाइन
- (ii) कार्बोएनायन
- (iii) फ्री रैडिकल
- (iv) कारबीन
- (v) नाइट्रीन
- (vi) बेंजाइन

- (ख) प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक कार्बोकैटाइन, कार्बोएनायन और फ्री रैडिकल के स्थायित्व क्रम की उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
- (ग) कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टरीकरण की क्रियाविधि का वर्णन कीजिए।

10. (a) Explain S_N1 and S_N2 mechanisms with examples. 15
- (b) What are $E1$, $E2$ and $E1cB$ elimination reactions? Explain with examples. 15
- (c) How will you obtain the following compounds from nitrobenzene? $5 \times 4 = 20$
- (i) Acetanilide
 - (ii) *p*-Bromoaniline
 - (iii) Phenol
 - (iv) 1,3,5-Tribromobenzene
- (क) उदाहरण के साथ S_N1 और S_N2 क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए।
- (ख) $E1$, $E2$ और $E1cB$ विलोपन अभिक्रियाएँ क्या हैं? उदाहरण सहित स्पष्ट कीजिए।
- (ग) आप निम्नलिखित यौगिकों को नाइट्रोबैंजीन से कैसे प्राप्त करेंगे?
- (i) ऐसिटैनिलाइड
 - (ii) *p*-ब्रोमोएनिलिन
 - (iii) किनोल
 - (iv) 1,3,5-ट्राइब्रोमोबैंजीन

(14)

- 11** (a) Write short notes on the following : $5 \times 4 = 20$
- (i) Isotopic effect
 - (ii) Franck-Condon principle
 - (iii) Singlet and triplet state
 - (iv) Primary and secondary photochemical reactions
- (b) Explain Jablonski diagram and write its significance. 10
- (c) Differentiate between fluorescence and phosphorescence. 10
- (d) Write the principle of IR spectroscopy. State the conditions for molecule to be IR active. 10
- (क) अवरोधित और संविद्ध विकासीय लिखिए :
- (i) समानांतर प्रभाव
 - (ii) फ्रॉन्क-कॉन्डोन सिद्धांत
 - (iii) संकेत और त्रिक अवस्था
 - (iv) प्रारम्भिक और द्वितीयक अणुरोक्तिकल अधिक्रियाएँ
- (ख) ऐवलोट्सकी अणुख की व्याख्या कीजिए और इसका महत्व लिखिए।
- (ग) प्रतिरोधी और स्फुर्तीषि के बीच अंतर समझाइए।
- (घ) IR संकट्रोस्कोपी का सिद्धांत लिखिए। IR सक्रिय होने के लिए अणु की शर्तों का उल्लेख कीजिए।

(15)

12. (a) Write the principle of NMR spectroscopy. Give examples of NMR active nuclei. What is the standard reference material used in NMR and why? 15
- (b) Write short notes on the following : $5 \times 4 = 20$
- (i) Spin-spin coupling
 - (ii) Magnetic anisotropic effect
 - (iii) Chemical shift
 - (iv) Coupling constant
- (c) An unknown organic compound having molecular formula $C_{10}H_9O_2N$ exhibited the following spectral data :
- IR : 2210 cm^{-1} and 1724 cm^{-1}
- $^1H\text{-NMR}$: $\delta = 1\cdot 4$ (*t*, $7\cdot 1\text{ Hz}$, 3H)
 $4\cdot 4$ (*q*, $7\cdot 1\text{ Hz}$, 2H)
 $7\cdot 7$ (*d*, $7\cdot 1\text{ Hz}$, 2H)
 $8\cdot 2$ (*d*, $7\cdot 0\text{ Hz}$, 2H)
- Deduce the structure of the compound. 15
- (क) NMR संकट्रोस्कोपी का सिद्धांत लिखिए। NMR सक्रिय नाभिक के उदाहरण दीजिए। NMR में प्रयुक्त मानक संदर्भ पदार्थ क्या है और क्यों?