

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 :
 $4 \times 3 = 12$
- (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 $25.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 $25.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। ईथर के क्वथनांक पर ताप के साथ वाष्प दाब के परिवर्तन की दर का परिकलन कीजिए। 12
- (ग) 242 nm तरंगदैर्घ्य 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

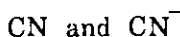
2. (a) The wave function for 1s electron of Li is given by $\frac{Z^{3/2}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-Zr/a_0}$, where a_0 is equal to 52.9 pm.

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 $1.306 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. 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 :



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 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$ 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 $1.306 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 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 29.99 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 :

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

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

(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 $4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. 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

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

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} \cdot x^2 dx = \frac{1}{2a^{3/2}}$$

(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 $4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 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 $2A \rightarrow \text{products}$, 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 हैं । 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 :

$$E^0_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 1.36 \text{ and } E^0_{\text{HClO}, \text{Cl}_2} = 1.63 \text{ at } 25^\circ\text{C}. \quad 12$$

- (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 $16.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. 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 स्पीशीज के लिए 1.0 atm का दाब और 1.0 M की सांद्रता है। दत्त :

$$E^0_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 1.36 \text{ और } E^0_{\text{HClO}, \text{Cl}_2} = 1.63 \text{ (25}^\circ\text{C पर)} \quad 12$$

- (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 $16.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ क्षेत्रफल को घेरता है, तो जैल का पृष्ठीय-क्षेत्रफल ज्ञात कीजिए। 12

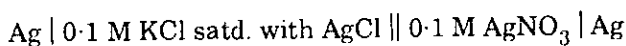
- (घ) NH_3 के पी - वी आरेख की सहायता से, क्रांतिक-तापमान को स्पष्ट कीजिए। 12

- (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 $-273.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. 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 3.0×10^{18} quanta of light per second. On irradiation for 10 minutes, 2.0×10^{-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 carboxypeptidases? 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 (ΔG°), $-273.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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-वर्णात्मक इलेक्ट्रोडों पर और उनके उपयोगों पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए। 12
- (घ) द्रुत अभिक्रियाओं की गतिकी का अध्ययन करने के लिए विश्रान्ति विधि का वर्णन कीजिए। 12
- (ङ) किस यौगिक को 'अकार्बनिक बेज़ीन' 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 3.0×10^{18} क्वांटा का प्रति सेकण्ड अवशोषण करता है। 10 मिनट तक किरणन पर पाया गया कि अभिकारकों के 2.0×10^{-3} मोल अभिक्रिया कर चुके हैं। इस प्रक्रम की क्वांटम दक्षता का परिकलन कीजिए। 15
- (ग) कार्बोनिक ऐनहाइड्रिस 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 :



(Given : E_{cell} at 25°C = 0.455 V, $\log_{10} 2 = 0.3$) 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 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 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) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
(ii) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 10

Given : Constants for use

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

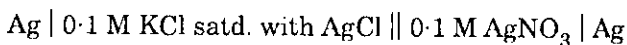
$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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



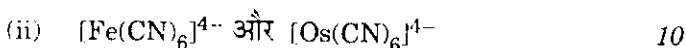
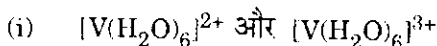
(दत्त : 25°C पर $E_{\text{cell}} = 0.455 \text{ V}$, $\log_{10} 2 = 0.3$) 14

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

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

- (ग) $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]$ 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)



दत्त : उपयोग के लिए स्थिरांक

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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.

CHEMISTRY
Paper II

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.

Assume suitable data if considered necessary and indicate the same clearly.

The number of marks carried by each question is indicated at the end of the question.

Symbols and notations carry usual meaning, unless otherwise indicated.

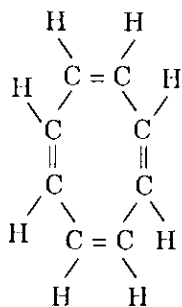
IMPORTANT : Whenever a question is being attempted, all its parts/sub-parts must be attempted contiguously. This means that before moving on to the next question to be attempted, candidates must finish attempting all parts/sub-parts of the previous question attempted. This is to be strictly followed.

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.

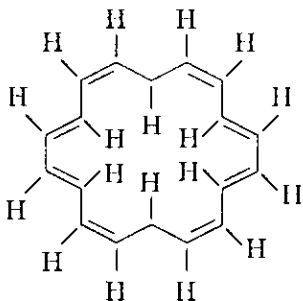
ध्यान दें : अनुदेशों का हिन्दी रूपान्तर इस प्रश्न-पत्र के पिछले पृष्ठ पर छपा है ।

SECTION A

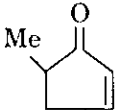
1. (a) (i) Which molecule can follow electrophilic substitution ?



or



- (ii) 1,5-cyclooctadiene is treated with $I-Cl$. What is the structure of the product ? 12

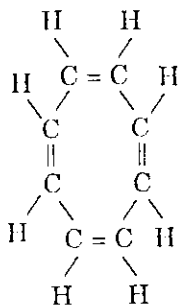
- (b) (i)  is exposed to $u-v$ light and compounds C and D are produced. What are the structures of C and D ?

- (ii) 1,3-butadiene is treated with SO_2 . What product will be formed ? 12

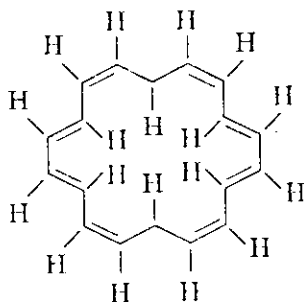
- (c) (i) Acetaldehyde is treated with excess formaldehyde in presence of $Ba(OH)_2$ and the reaction produces a solid organic compound. What is the structure of solid organic compound ?

खण्ड क

1. (क) (i) कौन-सा अणु इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन का अनुसरण कर सकता है ?



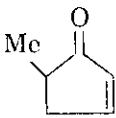
या



I

II

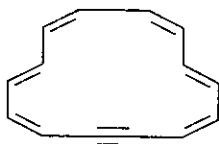
- (ii) 1,5-साइक्लोऑक्टाडाइन को I-Cl के द्वारा उपचारित किया जाता है। उत्पाद की संरचना क्या है ? 12

- (ख) (i)  को परावैगनी (u-v) प्रकाश से उद्भासित किया जाता है और यौगिक C और D बनते हैं। C और D की संरचनाएँ क्या-क्या हैं ?

- (ii) 1,3-ब्यूटाडाइन को SO_2 के द्वारा उपचारित किया जाता है। कौन-सा उत्पाद बनेगा ? 12

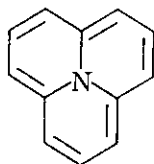
- (ग) (i) ऐसीटैल्डिहाइड को $\text{Ba}(\text{OH})_2$ की उपस्थिति में अत्यधिक फॉर्मेल्डिहाइड से उपचारित किया जाता है और अभिक्रिया से टोस कार्बनिक यौगिक बनता है। टोस कार्बनिक यौगिक की संरचना क्या है ?

- (ii) Which one of these two compounds (I and II) has aromaticity ?



I

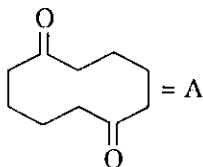
and



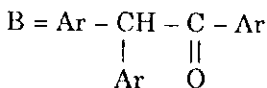
II

12

- (d) (i) When compound A is treated with alkali what product is formed ? Show the mechanism of the conversion.



- (ii) What is the structure of the compound produced from B on exposure with u - v light ?



Ar = 2,4,6-trimethyl phenyl

12

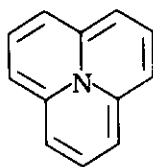
- (e) (i) Isobutylene after reaction with H_2SO_4 at 80°C , is hydrogenated using Ni-catalyst. Write the structure of final product and mechanism of its formation.

- (ii) नीचे दिए गए इन दो यौगिकों (I और II) में से किसमें ऐरोमैटिकता है ?



I

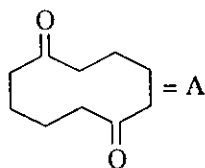
और



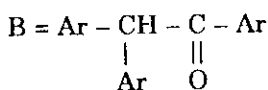
II

12

- (घ) (i) जब यौगिक A का क्षार के द्वारा उपचार किया जाता है, तब कौन-सा उत्पाद बनता है ? रूपांतरण का यांत्रिकत्व दर्शाइए ।



- (ii) पराबैंगनी (u - v) प्रकाश के साथ उद्भासन पर B से उत्पादित यौगिक की संरचना क्या है ?

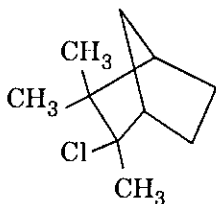


Ar = 2,4,6-ट्राइमेथिल फेनिल

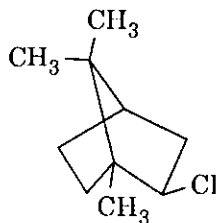
12

- (ङ) (i) H_2SO_4 के साथ, 80°C पर अभिक्रिया के बाद, आइसोब्यूटिलीन Ni-उत्प्रेरक का इस्तेमाल करते हुए हाइड्रोजनीकृत हो जाती है । अंतिम उत्पाद की संरचना और उसके विरचन का यांत्रिकत्व लिखिए ।

- (ii) Camphene hydrochloride (I) on heating in polar solvent produces isobornyl chloride (II). Write the mechanism of the conversion.



(I)



(II)

12

2. (a) Phthalimide is treated with alcoholic KOH and it produces a product A. A is treated with n-butyl bromide producing B. The product B is boiled with excess NaOH producing a volatile liquid C. After removal of C, the solution on acidification gives a solid organic acid D. What are A, B, C and D? Write with equations.

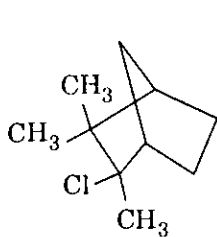
20

- (b) Give structures of compounds (A), (B), (C) and (D) in the following reactions :

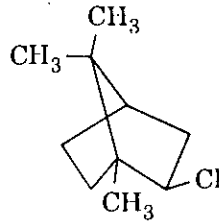
20

- (i) n-Octaldehyde + Ethyl bromo acetate + Zn
and then $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (A) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$)
- (ii) (A) + CrO_3 in glacial acetic acid \rightarrow
(B) ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$)
- (iii) (B) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+$, then benzyl chloride \rightarrow
(C) ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$)
- (iv) (C) + OH^- , heat, then H^+ warm \rightarrow
(D) ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$)

- (ii) ध्रुवीय विलायक में गर्म करने पर कैम्फीन हाइड्रोक्लोराइड (I) आइसोबोर्निल क्लोराइड (II) बनाती है। रूपांतरण का यांत्रिकत्व लिखिए।



(I)



(II)

12

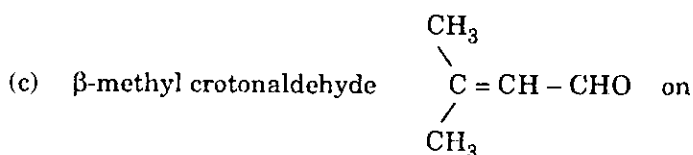
2. (क) थैलिमाइड को ऐल्कोहॉली KOH से उपचारित किया जाता है और वह एक उत्पाद A बनाता है। A को n-ब्यूटिल ब्रोमाइड से उपचारित किया जाता है और उत्पाद B बन जाता है। उत्पाद B को अधिक NaOH के साथ गर्म किया जाता है और एक वाष्पशील द्रव C बन जाता है। C को अलग किए जाने के बाद, अम्लीकरण पर विलयन एक ठोस कार्बनिक अम्ल D प्रदान करता है। A, B, C और D क्या हैं? समीकरणों सहित लिखिए।

20

- (ख) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में यौगिकों (A), (B), (C) और (D) की संरचनाएँ बताइए :

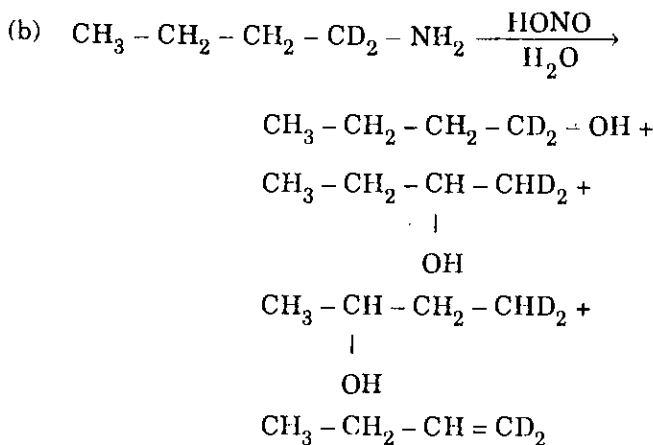
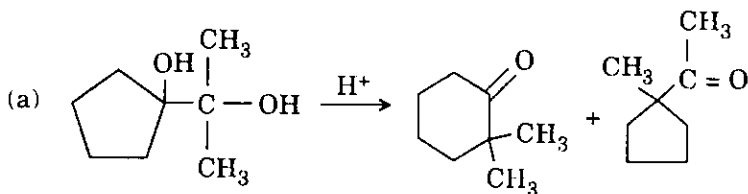
20

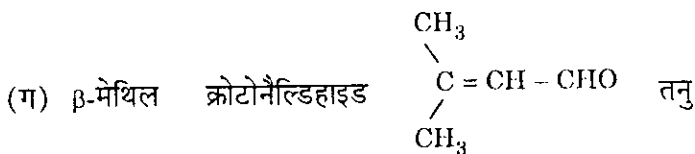
- (i) n-ऑक्टैल्डिहाइड + एथिल ब्रोमो ऐसीटेट + Zn और फिर H₂O → (A) (C₁₂H₂₄O₃)
- (ii) (A) + ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में CrO₃ → (B) (C₁₂H₂₂O₃)
- (iii) (B) + C₂H₅O⁻ Na⁺, फिर बेज़िल क्लोराइड → (C) (C₁₉H₂₈O₃)
- (iv) (C) + OH⁻, गर्म कीजिए, फिर H⁺ थोड़ा गर्म → (D) (C₁₆H₂₄O)



refluxing with dilute NaOH produces a product of chemical formula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. What is the structure of the product? Write mechanism of the formation. 20

3. Show the most likely steps in the following transformations : 15×4=60

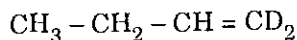
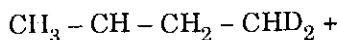
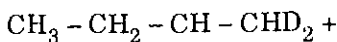
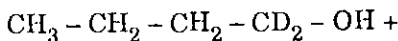
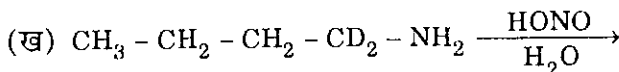
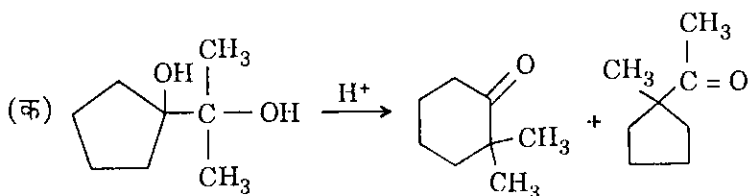


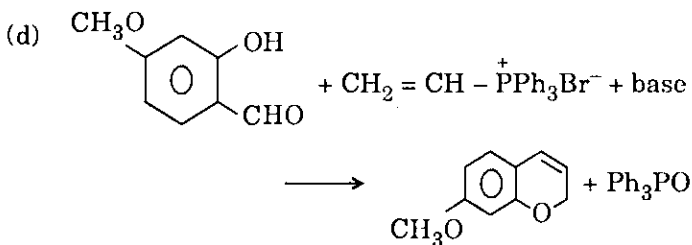
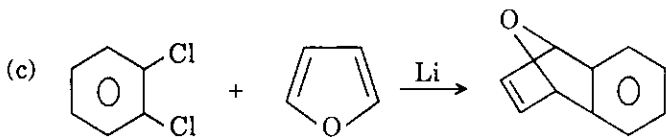


NaOH के साथ रिफ्लक्सिंग पर रासायनिक सूत्र $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ का एक उत्पाद बनाता है। उत्पाद की संरचना क्या है ?
विरचन का यांत्रिकत्व लिखिए।

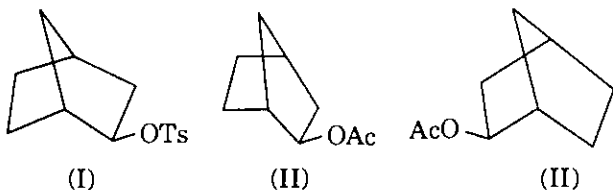
20

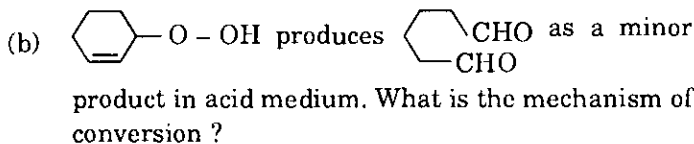
3. निम्नलिखित रूपांतरणों में सर्वाधिक संभावनीय चरण दर्शाइए : 15×4=60





4. (a) Optically active exo-norbornyl tosylate (I) produces racemic products of exo-norbornyl acetate (II) in presence of KOAc in HOAc. Explain the mechanism of conversion.



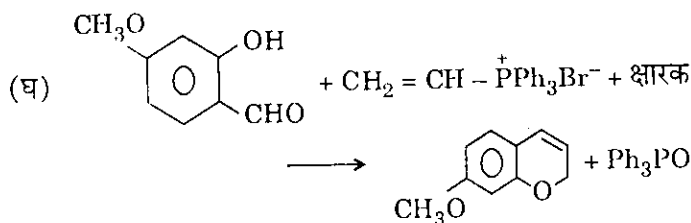
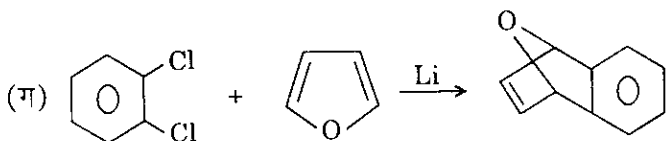
- (b) 

- (c) Dihydropentalene (C_8H_8) is treated with two moles of n-butyl lithium and it produces a white crystalline compound A. NMR spectrum of A is as follows :

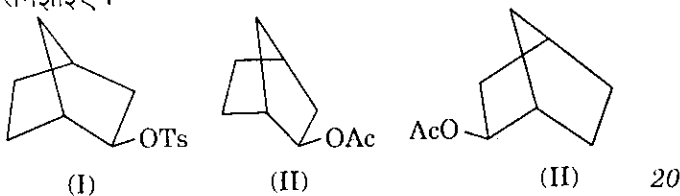
a doublet δ 4.98 J = 3 Hz

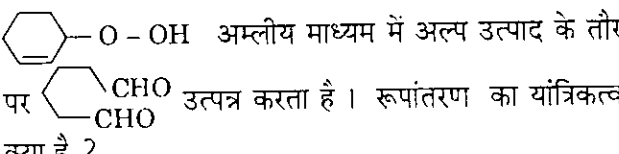
b triplet δ 5.73 J = 3 Hz

and peak ratio of a : b = 2 : 1. What is the structure of A ?



4. (क) प्रकाशिकतः सक्रिय एक्सो-नॉर्बोर्निल टोसिलेट (I) HOAc में KOAc की उपस्थिति में एक्सो-नॉर्बोर्निल ऐसीटेट (II) के रेसिमिक उत्पाद उत्पन्न करता है। रूपांतरण के यांत्रिकत्व को समझाइए।



- (ख) 

- (ग) डाइहाइड्रोपैन्टालीन (C_8H_8) को *n*-ब्यूटिल लीथियम के दो मोलों के साथ उपचारित किया जाता है और वह एक सफ़ेद क्रिस्टलीय यौगिक A उत्पन्न करता है। A का NMR स्पेक्ट्रम निम्नलिखित है :

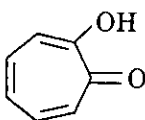
a द्विक δ 4.98 J = 3 Hz

b त्रिक δ 5.73 J = 3 Hz

और a : b का शिखर अनुपात = 2 : 1. A की संरचना क्या है ?

20

SECTION B

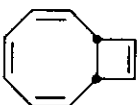
5. (a) Tropolone  has following

characteristics :

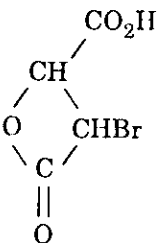
- (i) Has high dipole moment (3.71 D).
- (ii) Follows Reimer - Tiemann reaction.
- (iii) Couples with diazonium ions.
- (iv) Follows nitration with dilute HNO_3 .

What class of compounds does tropolone resemble ? Is it stable in acid or basic medium ? Explain.

12

- (b) (i)  on heating produces

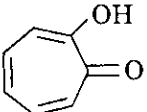
trans 9,10-Dihydronaphthalene. What is the mechanism of this transformation ?

- (ii) β -Lactone  can be obtained by

treatment of sodium maleate with Br_2 -water. Explain the mechanism of its formation.


12

खण्ड ख

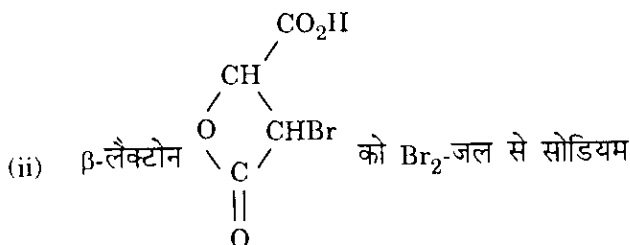
5. (क) ट्रोपोलोन  के निम्नलिखित अभिलक्षण हैं :

- (i) उच्च द्विध्रुव आघूर्ण है (3.71 D) ।
- (ii) रीमर-टीमन अभिक्रिया का अनुसरण करता है ।
- (iii) डाइऐज़ोनियम आयनों के साथ युग्म बनाता है ।
- (iv) तनु HNO_3 के साथ नाइट्रोकरण का अनुसरण करता है ।

ट्रोपोलोन यौगिकों के कौन-से वर्ग के सदृश है ? क्या यह अम्लीय या क्षारीय माध्यम में स्थायी है ? स्पष्ट कीजिए । 12

(ख) (i)  गर्म करने पर

ट्रांस 9,10-डाइहाइड्रो नैफथेलीन उत्पन्न करता है । इस रूपांतरण का यांत्रिकत्व क्या है ?



मैलिएट के उपचार के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है । उसके विरचन के यांत्रिकत्व को स्पष्ट कीजिए । 12

(c) (i) Draw the rough-sketch of NMR spectra of $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$.

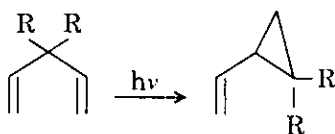
(ii) Which bond has higher frequency in IR spectra ?

(1) $-\text{C} \equiv \text{N}$

(2) $-\text{C} \equiv \text{C}-$

12

(d) (i) 1,4-butadiene carrying alkyl or aryl substitution on C-3, can photochemically rearrange to vinyl cyclopropane.



Explain the transformation.

(ii) What are the structures of pyrimidine nucleotides present in DNA ? What are the structures of their purine conjugates ?

12

(e) (i) The rate of rearrangement of hydroazobenzene to benzidine is proportional to square of concentration of H^+ in solution. Explain.

(ii) Explain the mechanism of thermally allowed concerted reaction between *cis*-1,3-butadiene with ethylene using HOMO and LUMO.

12

(ग) (i) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$ के NMR स्पेक्ट्रमों का कच्चा रेखा-चित्र बनाइए ।

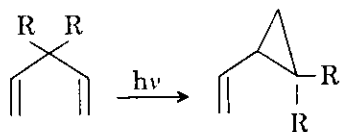
(ii) IR स्पेक्ट्रमों में कौन-से बंध की उच्चतर आवृत्ति होती है ?

(1) $-\text{C} \equiv \text{N}$

(2) $-\text{C} \equiv \text{C}-$

12

(घ) (i) C-3 पर ऐल्किल या ऐरिल प्रतिस्थापनों का वहन करती हुई 1,4-ब्यूटाडाईन, प्रकाश-रासायनिकतः विनाइल साइक्लोप्रोपेन में पुनर्व्यवस्थित हो सकती है ।



रूपांतरण स्पष्ट कीजिए ।

(ii) डी एन ए में विद्यमान पिरिमिडीन न्यूक्लिओटाइडों की क्या संरचनाएँ हैं ? उनके प्यूरिन संयुग्मियों की संरचनाएँ क्या-क्या हैं ?

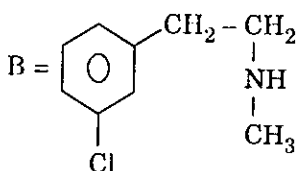
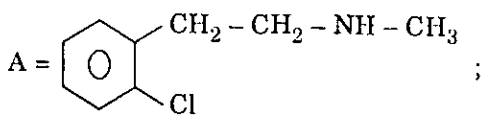
12

(ङ) (i) हाइड्रोऐजोबेंजीन के बेंजीडीन में पुनर्विन्यासन की दर विलयन में H^+ की सांद्रता के वर्ग के समानुपातिक होती है । स्पष्ट कीजिए ।

(ii) HOMO और LUMO का इस्तेमाल करते हुए *सिस*-1,3-ब्यूटाडाईन और एथीलीन के बीच ऊष्मीयतः अनुमत्य सम्मिलित अभिक्रिया के यांत्रिकत्व को समझाइए ।

12

6. (a) A or B when treated with $\text{KN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in diethyl amine, it produces only $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$. What is the product? Write mechanism of its formation.



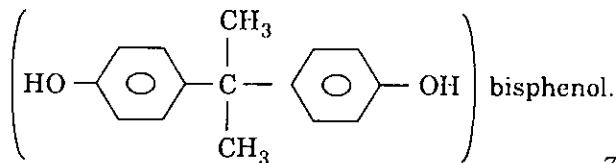
15

- (b) Treatment of $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ with NH_3 produces $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ and $\text{NH}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN})_2$. Write mechanism of formation of these compounds.

15

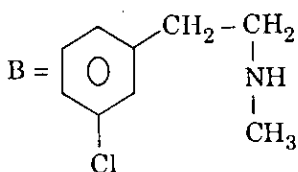
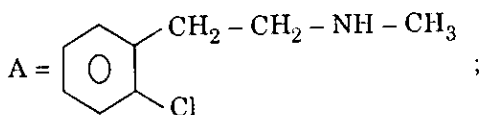
- (c) (i) How can adiponitrile ($\text{N} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CN}$) be produced from acrylonitrile? 8

- (ii) Write the mechanism of formation of



7

6. (क) A या B को जब डाइएथिल ऐमीन में $\text{KN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ के साथ उपचारित किया जाता है, तो वह केवल $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ उत्पन्न करता है। वह उत्पाद क्या है? उसके विरचन का यांत्रिकत्व बताइए।



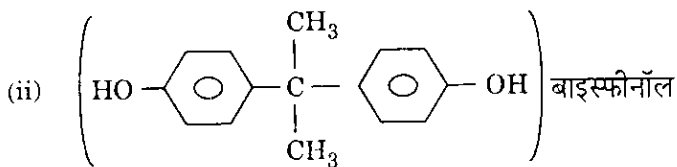
15

- (ख) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ का NH_3 के साथ उपचार $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ और $\text{NH}(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN})_2$ उत्पन्न करता है। इन यौगिकों के विरचन का यांत्रिकत्व लिखिए।

15

- (ग) (i) ऐडिपोनाइट्राइल ($\text{N} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CN}$) को ऐक्रिलोनाइट्राइल से किस प्रकार उत्पादित किया जा सकता है?

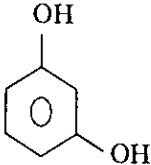
8



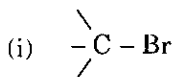
के विरचन का यांत्रिकत्व लिखिए।

7

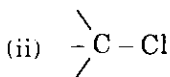
- (d) (i) What are the products produced when phenyl acetate is heated with AlCl_3 ? Write the mechanism of formation. 8
- (ii) What is the structural difference between Nylon-6 and Nylon 6,6? What are the raw materials of their synthesis? 7

7. (a) Resorcinol  is heated with NaHCO_3 under pressure. What will be the product after acidification? 15

- (b) Which has higher stretching frequency in IR spectra? Explain.

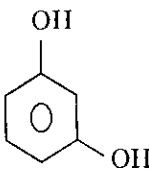


OR

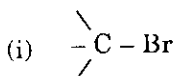


- (c) On treatment with aqueous HBr , both *cis* and *trans* 2-bromocyclohexanol are converted into the same product. What is the product? Explain with mechanism of conversion. 15

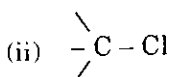
- (घ) (i) जब फेनिल ऐसीटेट को AlCl_3 के साथ गर्म किया जाता है, तब कौन-से उत्पाद पैदा होते हैं ? विरचन के यांत्रिकत्व को प्रस्तुत कीजिए । 8
- (ii) नाइलॉन-6 और नाइलॉन 6,6 के बीच क्या संरचनात्मक अंतर हैं ? उनके संश्लेषण के कच्चे माल क्या हैं ? 7

7. (क) रिसोर्सिनोल  को NaHCO_3 के साथ दाब के अधीन गरम किया जाता है । अम्लीकरण के पश्चात् क्या उत्पाद होगा ? 15

(ख) आई आर स्पेक्ट्रमों में निम्नलिखित में से किसमें उच्चतर प्रतान आवृत्ति है ? स्पष्ट कीजिए ।



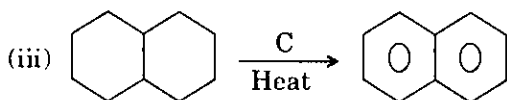
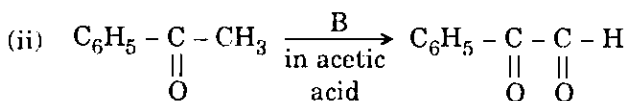
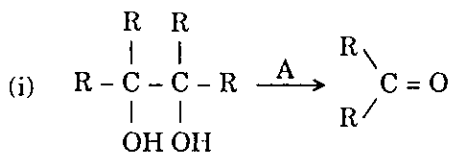
या



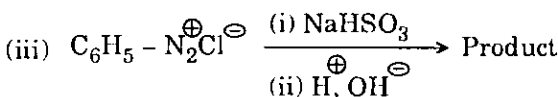
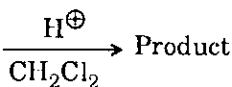
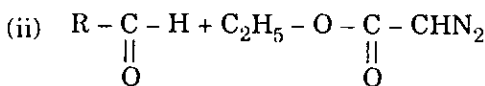
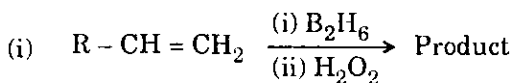
15

(ग) जलीय HBr से उपचारित किए जाने पर, *सिस* और *ट्रांस* दोनों 2-ब्रोमोसाइक्लोहेक्सानोल एक ही उत्पाद में रूपांतरित होते हैं । वह उत्पाद क्या है ? रूपांतरण के यांत्रिकत्व को बताते हुए स्पष्ट कीजिए । 15

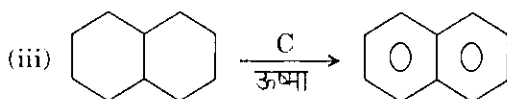
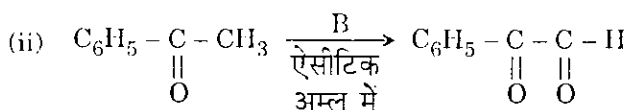
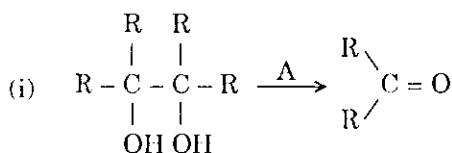
- (d) What are the reagents (A, B and C) used for the following conversion : 5×3=15



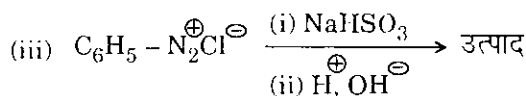
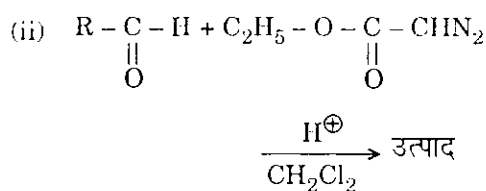
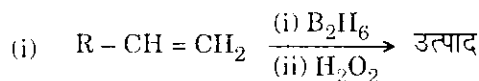
8. (a) Write down the products of the following reactions with chemical equation : 5×3=15



(घ) निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए प्रयुक्त अभिकर्मक (A, B और C) क्या हैं : 5×3=15

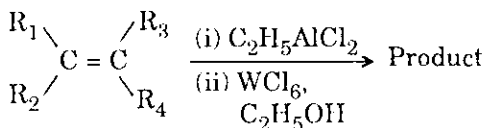


8. (क) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को रासायनिक समीकरण के साथ लिखिए : 5×3=15



- (b) Identify the product of the following reaction with mechanism :

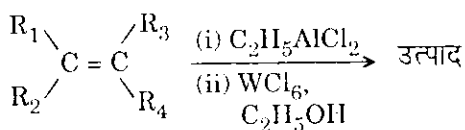
15



- (c) Indene C_9H_8 rapidly decolourizes Br_2/CCl_4 . Only one mole of H_2 is absorbed readily to form C_9H_{10} . Vigorous oxidation of indene produces phthalic acid. What is the structure of indene? If indene is heated with strong acid, what product is formed? 15
- (d) What are the reagents used to distinguish the following pairs? $5 \times 3 = 15$
- Primary alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) and tertiary alcohol (t-Butyl alcohol)
 - Cyclohexane and 1-Cyclohexene
 - 1-hexyne and 1-hexene

(ख) निम्नलिखित अभिक्रिया के यांत्रिकत्व के साथ उत्पाद की भी पहचान कीजिए :

15



(ग) इंडीन C_9H_8 तेजी से Br_2/CCl_4 को विरंजित कर देती है। C_9H_{10} बनाने के लिए H_2 का केवल एक ही मोल तेजी से अवशोषित होता है। इंडीन के प्रबल ऑक्सीकरण से थैलिक अम्ल उत्पन्न होता है। इंडीन की संरचना क्या है? यदि इंडीन को प्रबल अम्ल के साथ गरम किया जाए, तो क्या उत्पाद बनता है?

15

(घ) निम्नलिखित जोड़ों में विभेदन करने के लिए कौन-से अभिकर्मकों का इस्तेमाल किया जाता है?

$5 \times 3 = 15$

- (i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) और तृतीयक ऐल्कोहॉल (t-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल)
- (ii) साइक्लोहेक्सेन और 1-साइक्लोहेक्सीन
- (iii) 1-हेक्साइन (1-hexyne) और 1-हेक्सीन (1-hexene)

रसायन विज्ञान

प्रश्न-पत्र II

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 ।

यदि आवश्यक हो तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए ।

प्रत्येक प्रश्न के लिए नियत अंक प्रश्न के अन्त में दिए गए हैं ।

प्रतीकों/लेखन-रीतियों का सामान्य अर्थ है, जब तक अन्यथा न कहा गया हो ।

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 ही सकता है ।

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