www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

UPSC CSE 2017 MAINS PAPER 6 NOVEMBER 03, 2017 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER - I QUESTION PAPER

रसायन विज्ञान (प्रश्नपत्र I)

CHEMISTRY (Paper I)

समय : तीन घण्टे
Time Allowed : Three Hours

अधिकतम अंक : 250
Maximum Marks : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

कृपया प्रश्नों का उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें ।

इसमें **आठ** प्रश्न हैं जो **दो खंडों** में विभाजित हैं तथा **हिन्दी** और **अंग्रेजी** दोनों में छपे हैं ।

परीक्षार्थी को कुल **पाँच** प्रश्नों के उत्तर देने हैं ।

प्रश्न संख्या **1** एवं **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर किन्हीं **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए ।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के अंक उसके सामने दिए गए हैं ।

प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए । उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे ।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को, प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है ।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं ।

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

प्रश्नों के उत्तर निर्दिष्ट किये गये शब्द संख्या के अनुसार होना चाहिए ।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी । यदि काटा नहीं हो, तो प्रश्न के उत्तर की गणना की जाएगी चाहे वह उत्तर अंशतः दिया गया हो । उत्तर-पुस्तिका में खाली छोड़ा हुआ पृष्ठ या उसके अंश को स्पष्ट रूप से काटा जाना चाहिए ।

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions.

There are **EIGHT** questions divided in **Two Sections** and printed both in **HINDI** and in **ENGLISH**.

Candidate has to attempt **FIVE** questions in all.

Question Nos. **1** and **5** are compulsory and out of the remaining, **THREE** are to be attempted choosing at least **ONE** question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations carry their usual standard meanings.

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

Word limit in questions, wherever specified, should be adhered to.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

www.prepp.in
Prepp
Your Personal Exams Guide

Values of fundamental physical constants

Planck's constant h	=	$6{\cdot}6262 \times 10^{-34}$ Js
mass of electron m	=	$9{\cdot}1091 \times 10^{-31}$ kg
charge on electron e	=	$1{\cdot}60210 \times 10^{-19}$ C
velocity of light in a vacuum c	=	$2{\cdot}997925 \times 10^{8}$ ms^{-1}
Avogadro constant N_A	=	$6{\cdot}022045 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann constant k_B	=	$1{\cdot}3805 \times 10^{-23}$ JK^{-1}
Faraday constant F	=	96500 C mol^{-1}
Gas constant R	=	$8{\cdot}314$ JK^{-1} mol^{-1}
π	=	$3{\cdot}14$

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a) अनुनाद ऊर्जा क्या है ? वे कौन सी दशायें हैं संरचनाओं के अनुनाद को जो अनुमत करती हैं ? CO_3^{2-} आयन के उदाहरण से अनुनाद पर चर्चा कीजिए।

What is resonance energy ? What are the conditions which permit structures to have resonance ? Discuss resonance taking the example of CO_3^{2-} ion. 10

1.(b) एक आदर्श गैस के लिए, अणु की चाल का वितरण नियम है,

$$dN_c = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^2\, e^{-mc^2/2k_BT}\, dc$$

जहाँ,

dN_c = चाल रेन्ज c से $(c+dc)$ में अणुओं की संख्या है।

N = अणुओं की कुल संख्या है।

m = आण्विक संहति है।

T = केल्विन स्केल में ताप है।

इस गैसीय निकाय की प्रायिकतम चाल के लिए व्यंजक को व्युत्पन्न कीजिए।

For an ideal gas, the distribution law of molecular speed is,

$$dN_c = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^2\, e^{-mc^2/2k_BT}\, dc,$$

where,

dN_c = Number molecules within the speed range c and $(c+dc)$.

N = Total number of molecules.

m = Molecular mass.

T = Temperature in Kelvin scale.

Derive the expression of most probable speed of this gaseous system. 10

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

1.(c) जूल टामसन गुणांक (μ_{JT}) की परिभाषा दीजिए। SI पद्धति में इसकी इकाई क्या है ? दर्शाइए कि

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\,n} \text{।}$$

Define Joule-Thomson coefficient (μ_{JT}). What is its unit in SI system ? Show that

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\,n}.$$ 10

1.(d) (i) चार प्रावस्था का सल्फर निकाय (साम्य अवस्था में) असंभव है। व्याख्या कीजिए।

(ii) ठोस सल्फर खुले पात्र में गर्म करने पर पिघलती है परन्तु ठोस आयोडीन का ऊर्ध्वपातन होता है। व्याख्या कीजिए।

(i) Four-phase sulphur system (in equilibrium) is impossible. Explain. 5

(ii) In open container, on heating, solid sulphur melts, but solid iodine sublimes. Explain. 5

1.(e) डेबाई हुकेल सीमान्त समीकरण को उसके प्रतीकों की सार्थकताओं तथा इकाइयों के साथ लिखिए। 0·1 M NaCl (जलीय) विलयन के लिए 25°C पर माध्य आयनिक सक्रियता गुणांक का परिकलन कीजिए। डेबाई हुकेल नियतांक (A) है, 0·51 $mol^{-1/2}\ L^{1/2}$ ।

Write down the Debye-Hückel limiting equation with symbolic significances and their units. Calculate mean ionic activity co-efficient of 0·1 M NaCl (aq) solution at 25°C. The value of Debye-Hückel constant (A) is 0·51 $mol^{-1/2}\ L^{1/2}$. 10

2.(a) (i) श्यानता गुणांक के घात क्या होते हैं ? इसकी SI मात्रक प्रणाली में इकाई क्या है ? आदर्श गैस के श्यानता गुणांक पर ताप का प्रभाव सकारात्मक होता है। व्याख्या कीजिए।

(ii) गैर-आदर्श गैस के लिए, बायल ताप की परिभाषा दीजिए। वान्डरवाल्स गैस के लिए इसका व्यंजक निकालिए।

(i) What is the dimension of viscosity co-efficient ? What is its unit in SI system ? The temperature effect on viscosity co-efficient of ideal gas is positive. Explain. 10

(ii) Define Boyle temperature of non-ideal gas. Obtain its expression for van der Waals' gas. 15

2.(b) 2 मि.मि. व्यास के दो सर्वसम मरकरी बिन्दुकों का एक बिन्दुक में समतापीय विलय करने पर सतह क्षेत्र तथा ऊर्जा में परिवर्तन ज्ञात कीजिए। दिया है; प्रयोग के ताप पर मरकरी का पृष्ठ तनाव 490 dyne cm^{-1} है ।

Find the change in surface area and energy when two identical mercury droplets of diameter 2 mm merged isothermally to one drop. Given that surface tension of mercury is 490 dyne cm^{-1} at experimental temperature. 10

www.prepp.in
Prepp
Your Personal Exams Guide

2.(c) 298 K पर, असमानुपातन अभिक्रिया $2Cu^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ के लिए साम्यावस्था स्थिरांक का परिकलन कीजिए । दिया है 298 K ताप पर :

$E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} = +0{\cdot}52$ V तथा $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = +0{\cdot}16$ V ।

Calculate the equilibrium constant for the disproportion reaction : $2Cu^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ at 298 K. Given : $E^{\circ}_{Cu^{+}/Cu} = +0{\cdot}52$ V and $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = +0{\cdot}16$ V at 298 K. 15

3.(a) (i) एक कप में गर्म चाय की नियत मात्रा का, स्थिर-दाब पर, ताप स्वत: घट कर कमरे के ताप पर आ जाता है । इस प्रक्रम में (I) ΔH तथा (II) ΔG के चिह्न क्या होंगे ? अपने उत्तर के समर्थन में कारण दीजिए ।

(ii) एक विद्युत् रासायनिक अभिक्रिया के लिए ΔG (J mol^{-1}) का ताप T (K) के साथ सम्बन्ध है, $\Delta G = a + bT + cT^2$ जहाँ a, b तथा c स्थिरांक हैं और T से स्वतंत्र हैं ।

(I) a, b तथा c की इकाइयां क्या हैं ?

(II) ΔS तथा ΔH के लिए, T के फलन के रूप में, व्यंजक ज्ञात कीजिए ।

(i) At constant pressure, the temperature of a fixed amount of hot tea in a cup decreases spontaneously to room temperature. What will be the sign of (I) ΔH and (II) ΔG of this process ? Give reason(s) in support of your answer. 10

(ii) ΔG (J mol^{-1}) for an electrochemical reaction, as a function of temperature, T (K) is given by $\Delta G = a + bT + cT^2$; where a, b and c are constants and independent of T.

(I) What are the units of a, b and c ? and

(II) Find the expressions of ΔS and ΔH as a function of T. 15

3.(b) आंशिक मोलर गिब्स मुक्त ऊर्जा की परिभाषा दीजिए । इसकी SI मात्रक प्रणाली में इकाई क्या है ? क्या यह एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है ? तर्कसंगत उत्तर दीजिए । इसके मान को प्रभावित करने वाले कारक कौन से हैं ?

Define partial molar Gibbs free energy. What is its unit in SI system ? Is it intensive property ? Answer with justification. What factors influence its value ? 10

Prepp
Your Personal Exams Guide

3.(c) पोलोनियम का घनीय समुदाय में क्रिस्टलीकरण होता है । 0·154 nm तरंग दैर्घ्य की X-किरणों का प्रथम कोटि का ब्रैग परावर्तन $\sin\theta$ के मानों 0·225, 0·316 तथा 0·388 पर, (100), (110) तथा (111) तलों से क्रमशः होता है । घनीय क्रिस्टल का वर्ग (SC or BCC or FCC) तथा एकक सेल की धार लम्बाई का निर्धारण कीजिए ।

Polonium crystallizes in the cubic system. Using X-ray of wavelength 0·154 nm, first order Bragg reflections occur at $\sin\theta$ values 0·225, 0·316 and 0·388 from (100), (110) and (111) planes respectively. Determine the class (SC or BCC or FCC) of the cubic crystal and edge length (a) of unit cell. 15

4.(a) (i) लम्बाई a के एक विमीय बाक्स में एक कण के लिए शून्य तथा $a/2$ के मध्य स्थित होने की प्रायिकता का परिकलन कीजिए ।

(ii) $1s$ आर्बिटल के लिए पूर्ण तरंग फलन लिखिए और इसकी आकृति व्युत्पन्न कीजिए ।

(i) For a particle in one-dimensional box of length a calculate the probability of its locating between zero and $a/2$. 15

(ii) Write the complete wave function for $1s$-orbital and deduce its shape. 10

4.(b) NO के अनुचुम्बकत्व की, इसके आण्विक आर्बिटल आरेख के साथ, व्याख्या कीजिए ।

Explain the paramagnetism of NO with its molecular orbital diagram. 10

4.(c) संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त का उपयोग करते हुए XeF_4 में दो एकाकी इलेक्ट्रान युग्मों को सही ठहराइए ।

Using valence bond theory justify the presence of two lone electron pairs in XeF_4. 15

खण्ड 'B' SECTION 'B'

5.(a) शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए, आरेनिअस समीकरण, उसके प्रतीकों के नाम तथा SI मात्रक प्रणाली में उनकी इकाइयाँ लिखिए । दर नियतांक का उच्च ताप पर सीमांत मान क्या होता है ?

For zero-order reaction, write down the Arrhenius equation, indicating name of the symbols and their units in SI system. What is high temperature limiting value of rate constant ? 10

5.(b) अणु की उत्तेजित एकक अवस्था के लिए ISC (अन्तः निकाय क्रासिंग) क्या है ? जैबलोन्सकी आरेख का उपयोग कर उत्तर दीजिए ।

What is ISC (Inter System Crossing) for an excited molecule in singlet state ? Answer using Jablonski diagram. 10

Prepp
Your Personal Exams Guide

5.(c) स्थिर दाब तथा ताप पर एक गैस का ठोस सतह पर अधिशोषण स्वत: हो जाता है । इस प्राकृतिक प्रक्रम के लिए (i) ΔG, (ii) ΔS तथा (iii) ΔH के चिन्ह क्या होंगे ? अपने उत्तर के समर्थन के लिए कारण प्रस्तुत कीजिए ।

At constant pressure and temperature, adsorption of a gas on solid surface occurs spontaneously. For this natural process, what will be the signs of (i) ΔG, (ii) ΔS and (iii) ΔH ? Give reason(s) in support of your answer. 10

5.(d) फेरोसीन के निम्नलिखित गुणों की व्याख्या कीजिए :

(i) Cp वलय का सरलता से इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन ।

(ii) इसका कोबाल्टोसीन की तुलना में कठिन आक्सीकरण ।

Explain the following properties of Ferrocene : 10

(i) Easy electrophilic substitution of its Cp ring.

(ii) Oxidation is difficult in comparison to that of cobaltocene.

5.(e) "लैन्थेनाइड (III) आयनों का चुम्बकीय आघूर्ण प्राय: स्पिन अवस्थाओं के आधार पर प्रागुक्त मान से भिन्न होता है ।" व्याख्या कीजिए ।

"Magnetic moment of Lanthanide (III) ions is generally different from the value predicted by spin state." Explain. 10

6.(a) (i) उत्प्रेरण होने के लिए तथा सतह उत्प्रेरण के विशेष संदर्भ में अनिवार्य अभिलक्षण क्या हैं ?

(ii) रासायनिक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा, E_a की परिभाषा दीजिए । एक गैसीय प्रावस्था अभिक्रिया 27°C पर 30 मिनट में 25% पूर्ण होती है और 37°C पर इतनी ही 10 मिनट में होती है । E_a का मान SI मात्रक प्रणाली में ज्ञात कीजिए ।

(i) What are the characteristics, essential for catalysis with specific reference to surface catalysis ? 10

(ii) Define activation energy, E_a of a chemical reaction. A gas-phase reaction completes 25% in 30 min at 27°C and in 10 min at 37°C. Determine the E_a in SI unit. 15

6.(b) किसी एक तरंग दैर्घ्य के प्रकाश का उपयोग करने पर एक पदार्थ (मोलर संहति 294 g mol^{-1}) का विलयन आपतित प्रकाश के 80% का पारगमन कर देता है । विलयन की mol L^{-1} में सान्द्रता ज्ञात कीजिए । दिया है, स्पेक्ट्रोफोटोमीटर ट्यूब की प्रकाशीय पथ लम्बाई 1·0 cm है और पदार्थ की अवशोषकता 2·0 L g^{-1} cm^{-1} है ।

Using a particular wavelength of light, a solution of a substance (molar mass 294 g mol^{-1}) transmits 80% of incident light. Determine the concentration of the solution in mol L^{-1}. Given that optical path length of the spectrophotometer tube is 1·0 cm and absorptivity of the substance is 2·0 L g^{-1} cm^{-1}. 10

Prepp
Your Personal Exams Guide

6.(c) जलीय विलयन में NH_4^+ आयन की 298 K पर गतिशीलता $7{\cdot}62 \times 10^{-8}$ $m^2 s^{-1} V^{-1}$ है । परिकलन कीजिए इसकी (i) मोलर चालकता (ii) 25·0 cm दूरी पर स्थित इलेक्ट्रोडों के मध्य गति यदि इन पर 15·0 V का विभव लगा दिया जाय । CH_3COONH_4 (जलीय) में आयनों के अभिगमनांकों का परिकलन कीजिए यदि इसी अवस्था में CH_3COO^- आयनों की गतिशीलता $4{\cdot}24 \times 10^{-8}$ $m^2 s^{-1} V^{-1}$ है ।

In aqueous solution, at 298 K, the mobility of NH_4^+ ion is $7{\cdot}62 \times 10^{-8}$ $m^2 s^{-1} V^{-1}$. Calculate its (i) molar conductivity; (ii) velocity if 15·0 V is applied across the electrodes of 25·0 cm apart. Calculate the transport numbers of the ions in CH_3COONH_4 (aq) solution if the mobility of CH_3COO^- ion is $4{\cdot}24 \times 10^{-8}$ $m^2 s^{-1} V^{-1}$ under same condition. 15

7.(a) (i) वास्का के उत्प्रेरक को संरचना सहित लिखिए और इसके HCl तथा आक्सीजन के साथ उपचायी संकलन को दर्शाइए ।

(ii) $K_4[Fe(CN)_6]$ को सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड में कैसे परिवर्तित करते हैं ? S^{2-} के साथ सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड की अभिक्रिया लिखिए ।

(i) Write Vaska's catalyst with structure and show its oxidative addition with HCl and oxygen. 15

(ii) How is $K_4[Fe(CN)_6]$ is converted into sodium nitroprusside ? Write reaction of S^{2-} ion with sodium nitroprusside. 10

7.(b) साइटोक्रोमों में प्रॉस्थेटिक समूह की परिभाषा कीजिए । ये हीमोग्लोबिन से कैसे भिन्न होते हैं ? इनके मुख्य प्रकार्य क्या हैं ?

Define prosthetic group in cytochromes. How do they differ from haemoglobin ? What is their main function ? 10

7.(c) सिलिकोन क्या है ? इनको कैसे प्राप्त किया जाता है ? कार्बसिलिकन बहुलकों के महत्वपूर्ण गुणधर्मों तथा अनुप्रयोगों का वर्णन कीजिए ।

What are silicones ? How are they obtained ? Discuss the important properties and applications of organosilicon polymers. 15

8.(a) (i) संकुलों में प्रयुक्त EAN नियम का अर्थ क्या है ? निम्नलिखित दो संकुलों $[Fe(CN)_6]^{4-}$ तथा $[Fe(CN)_6]^{3-}$ पर EAN नियम की संकल्पना को लागू कीजिए और इस नियम की बैधता के संदर्भ में अपना निष्कर्ष निकालिए ।

(ii) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए । यह संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त से कैसे भिन्न है ? $[CoF_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय है और $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ प्रतिचुम्बकीय जबकि दोनों अष्टफलकीय हैं, इस तथ्य को यह सिद्धान्त कैसे स्पष्ट करता है ?

(i) What is meant by EAN rule applied to the complexes ? Apply the concept of EAN rule on the following two complexes $[Fe(CN)_6]^{4-}$ and $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and draw your conclusion about the validity of the rule. 10

(ii) Explain crystal field theory. How does it differ from valence bond theory ? How does this theory account for the fact that $[CoF_6]^{3-}$ is paramagnetic while $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ is diamagnetic though both are octahedral. 15

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

8.(b) "लैन्थेनाइडों की अपेक्षा प्रारम्भिक ऐक्टिनाइडों में उच्च आक्सीकरण अवस्थायें आम होती हैं परन्तु अन्य एक्टिनाइडों की अपेक्षा ऐमेरिशियम तथा नोबेलियम की +2 आक्सीकरण अवस्था अधिक स्थिर होती है।" व्याख्या कीजिए।

"High oxidation states are more common in early actinides than lanthanides but the +2 oxidation state for americium and nobelium are more stable relative to those of other actinides." Explain. 10

8.(c) वलय तथा शृंखला प्रकारों के सूत्रों के साथ फ़ॉस्फैज़ीन की परिभाषा दीजिए। साइक्लो फ़ॉस्फैज़ीन के लिए दो प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के उदाहरण लिखिए।

Define phosphazenes with formulae for ring and chain types. Write two examples of substitution reactions of cyclophosphazenes. 15

Prepp Your Personal Exam Guide