www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

UPSC CSE 2021 MAINS PAPER 6 JANUARY 16, 2022 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER-I QUESTION PAPER

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र–I)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़िए)

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

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

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

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

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू० सी० ए०) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत 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 प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER–I)

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks : 250

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 a 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 have their usual standard meanings.

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

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

खण्ड—A / SECTION—A

1. (a) एक-विमीय बॉक्स, जिसकी लंबाई 0 से l है, में एक कण जो कि मूल अवस्था में है, की स्थिति के अपेक्षा मान, $\langle x \rangle$, का परिकलन कीजिए।

Calculate $\langle x \rangle$, the expectation value of position of a particle, in the ground state of one-dimensional box having length from 0 to l. 10

(b) आयनी यौगिक की संभवन एन्थैल्पी यथार्थता से बॉर्न-हाबर चक्र से परिकलित की जा सकती है। $NaCl_2$ लवण के संभवन की संभावना मान्य कारणों के साथ सूचित कीजिए। निम्नलिखित ऊष्मागतिक आँकड़ा NaCl और $NaCl_2$ के लिए दिया गया है :

NaCl	$NaCl_2$
$U_0 = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$	$U_0 = -2155 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{(IE)} = +495 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{(IE_2)} = +4561 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{(EA)} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\frac{1}{2}\Delta H_{(diss)} = +121 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta H_{(sub)} = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$	

The enthalpy of formation of an ionic compound can be calculated with accuracy by Born-Haber cycle. Predict, giving valid reasons, the possibility of formation of $NaCl_2$ salt. The following thermodynamic data are given for NaCl and $NaCl_2$:

NaCl	$NaCl_2$
$U_0 = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$	$U_0 = -2155 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{(IE)} = +495 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{(IE_2)} = +4561 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{(EA)} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\frac{1}{2}\Delta H_{(diss)} = +121 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta H_{(sub)} = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$	

10

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(c) एक रबड़ बैंड के लिए

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

तापमान बढ़ाने से इस रबड़ बैंड की लंबाई क्या होगी? व्याख्या कीजिए।

For a rubber band

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

What would be the length of the rubber band with an increase in temperature? Explain it. 10

(d) 95 °C पर जल का वाष्प-दाब 634 mm पाया गया। 100 °C तापमान पर कितना वाष्प-दाब होगा? इस तापमान परिसर में वाष्पन ऊष्मा 40593 J mol^{-1} ली गई है।

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

The vapour pressure of water at 95 °C is found to be 634 mm. What would be the vapour pressure at a temperature of 100 °C? The heat of vapourization in this range of temperature may be taken as 40593 J mol^{-1}.

[$R = 8 \cdot 314$ J K^{-1} mol^{-1}] 10

(e) वैद्युत रासायनिक श्रेणी की परिभाषा दीजिए। इसकी सार्थकता बताइए।

Define electrochemical series. Give its significance. 10

2. (a) हाइड्रोजन परमाणु में विकिरणी संक्रमण $n = 101$ से $n = 100$ पाए जाने का अवलोकन किया गया।

(i) इस संक्रमण में उत्सर्जित विकिरण की आवृत्ति और तरंगदैर्घ्य क्या है?

(ii) इस संक्रमण का अवलोकन करना क्यों मुश्किल है?

Hydrogen atoms are observed to have radiative transitions from $n = 101$ to $n = 100$ to occur.

(i) What are the frequency and wavelength of the radiation emitted in this transition?

(ii) Why is it difficult to observe this transition? 10

(b) निम्नलिखित संकरित समुदायों के लिए ज्यामितीय व्यवस्थाओं को खींचिए और अभिनिर्धारित कीजिए कि प्रत्येक समुदाय में किस प्रकार का d-कक्षक सम्मिलित है :

$$sp^3d, \quad sp^3d^2, \quad dsp^2, \quad sd^3$$

Draw the geometrical arrangements for the following hybridized systems and identify the type of d-orbitals involved in each system :

$$sp^3d, \quad sp^3d^2, \quad dsp^2, \quad sd^3$$ 20

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(c) लोहा कक्ष ताप पर b.c.c. एकक सेल में क्रिस्टलित होता है ($\rho = 7 \cdot 86$ g/cm^3)। इस क्रिस्टल में लोहा परमाणु की त्रिज्या का परिकलन कीजिए। 910 °C तापमान से ऊपर लोहा f.c.c. को प्राथमिकता/तरजीह देता है। अगर हम लोहे की त्रिज्या की तापमान पर निर्भरता को इस आधार पर छोड़ दें कि वह उपेक्षणीय है, इस जानकारी का प्रयोग करके निर्धारित कीजिए कि लोहा जब b.c.c. से f.c.c. संरचना में रूपांतरण करेगा, तो वह प्रसारित होगा या आकुंचित। लोहे का परमाण्विक द्रव्यमान 55·845 u है।

Iron crystallizes in a b.c.c. unit cell at room temperature ($\rho = 7 \cdot 86$ g/cm^3). Calculate the radius of an iron atom in this crystal. At temperatures more than 910 °C, iron prefers to be in f.c.c. If we neglect the temperature dependence of radius of iron on the grounds that it is negligible, use this information to determine whether iron expands or contracts when it undergoes transformation from b.c.c. to f.c.c. structure. The atomic mass of iron is 55·845 u. 20

3. (a) पानी की एक बूँद, जिसकी त्रिज्या 0·4 cm है, 125 बहुत छोटी बूँदों में विपाटित हो गई है। पृष्ठीय ऊर्जा में वृद्धि का पता लगाइए। [$\gamma_{\text{जल}}$ (जल का पृष्ठीय तनाव) = 72 dynes/cm]

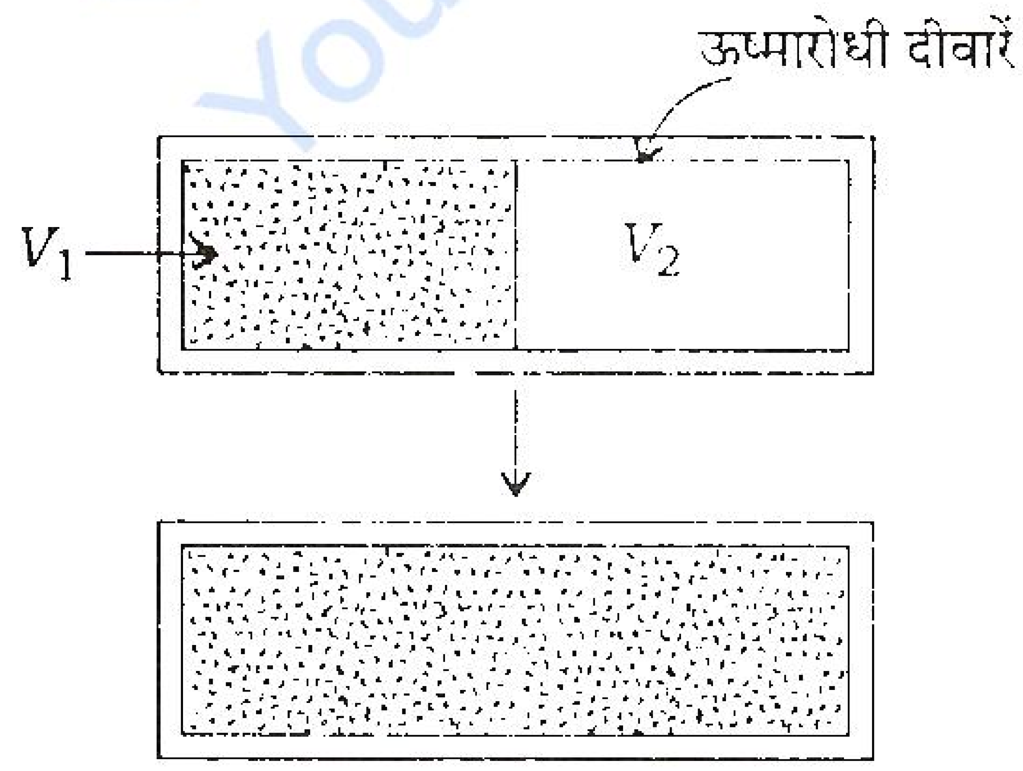
A drop of water, 0·4 cm in radius, is split up into 125 tiny drops. Find the increase in surface energy. [γ_{water} (surface tension of water) = 72 dynes/cm] 10

(b) आयन-वरणात्मक इलेक्ट्रोड क्या हैं? दिए गए विलयन का pH निर्धारित करने के लिए काँच के इलेक्ट्रोड को कैसे प्रयोग में लाया जाता है?

What are ion-selective electrodes? How is glass electrode used in the determination of pH of a given solution? 20

(c) (i) वाष्पन एन्थैल्पी का ग्राफ/आलेख त्रिक बिंदु (T_p) से क्रांतिक बिंदु (T_c) तक खींचकर उसकी व्याख्या कीजिए।

(ii) एक ऊष्मारोधी बॉक्स को एक झिल्ली के द्वारा दो कक्षों (आयतन V_1 और V_2) में अलग किया/बाँटा गया है। एक कक्ष में आदर्श गैस तापमान T पर अंतर्विष्ट है (समाई है) और दूसरा कक्ष रिक्त (निर्वात) है। जब झिल्ली को एकाएक हटा दिया गया, तो गैस ने कक्षों को भर दिया और साम्यावस्था में पहुँच गई। गैस का अंतिम तापमान क्या है? प्रदर्शित कीजिए कि गैस का प्रसरण अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है।

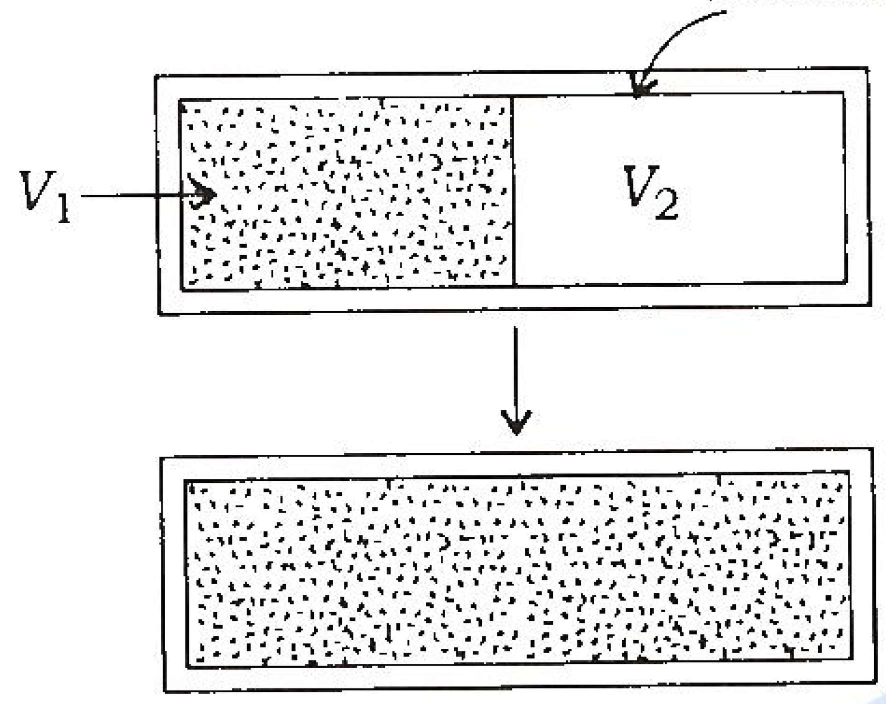


(i) Draw and explain the graph of enthalpy of vapourization from the triple point (T_p) to the critical point (T_c). 10

www.prepp.in

(ii) A thermally insulated box is separated into two compartments (volumes V_1 and V_2) by a membrane. One of the compartments contains an ideal gas at temperature T, the other is empty (vacuum). The membrane is suddenly removed, and the gas fills up the compartments and reaches the equilibrium.

What is the final temperature of the gas? Show that the gas expansion process is irreversible.



10

4. (a) निम्नलिखित वैद्युत रासायनिक सेल, जो कि 25 °C पर है, के वैद्युत वाहक बल का परिकलन कीजिए :

$$Pt/H_{2(1\ atm)}\left|H^{+}_{(C=0\cdot01\ M)}\right|\left|Cu^{2+}_{(C=0\cdot1\ M)}\right|Cu\,(s)$$

Calculate the e.m.f. of the following electrochemical cell at 25 °C :

$$Pt/H_{2(1\ atm)}\left|H^{+}_{(C=0\cdot01\ M)}\right|\left|Cu^{2+}_{(C=0\cdot1\ M)}\right|Cu\,(s)$$ 10

(b) (i) एक बंद सेल फोम को रोधी पदार्थ के रूप में प्रयोग किया गया जिसे प्रारंभ में बहुपरमाणुक गैस (अणुभार ~ 60) से भरा गया। बाद में, इस गैस को बाहर विसरित करके इसको शुष्क वायु (औसत अणुभार ~ 30) से प्रतिस्थापित कर (बदल) दिया गया। मान लीजिए रोधी गुण मुख्यतः गैस की ऊष्मीय चालकता से उत्पन्न होता है। गैस की ऊष्मीय चालकता को प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या कीजिए। रोधी योग्यता को बढ़ाने या घटाने के पीछे प्रत्येक कारक के लिए तर्क दीजिए। कुल मिलाकर (समस्त रूप में) रोधी योग्यता पर क्या प्रभाव होगा?

(ii) NO गैस के लिए क्रांतिक तापमान और दाब क्रमशः 177 K और 64 atm है, तथा CCl_4 के लिए यह मान क्रमशः 550 K और 45 atm है। वान्डर वाल्स स्थिरांक a और b का मान किस गैस के लिए कम है? किस गैस का व्यवहार 300 K और 10 atm पर लगभग आदर्श है?

(i) A certain closed cell foam used as an insulating material is initially filled with polyatomic gas of molecular weight ~ 60. Later, the gas diffuses out of the foam and is replaced by dry air (mean molecular weight ~ 30). Assuming that insulating property arises largely from the thermal conductivity of the gas, explain the factors which influence the thermal conductivity of the gas. For each factor, make an argument whether insulating ability increases or decreases. What is the overall effect upon the insulating ability? 10

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(ii) The critical temperature and pressure for NO gas are 177 K and 64 atm, respectively, and for CCl_4, they are 550 K and 45 atm, respectively. Which gas has the smaller values of the van der Waals' constants, a and b? Which is the most nearly ideal in behaviour at 300 K and 10 atm? 10

(c) संयोजी रेखाओं के महत्त्व को उजागर करते हुए फीनॉल-जल निकाय के प्रावस्था आरेख की व्याख्या कीजिए।

Explain the phase diagram of phenol-water system by highlighting the importance of tie lines. 20

खण्ड—B / SECTION—B

5. (a) शून्य-कोटि अभिक्रिया में वेग स्थिरांक के समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए। यह भी दिखाइए कि अभिक्रिया का अर्धायु काल, अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता के आनुपातिक है।

Derive an equation for rate constant of a zero order reaction. Show that half-life period of the reaction is proportional to the initial concentration of reactant. 10

(b) विलयन में प्रकाश के अवशोषण के लिए लैम्बर्ट-बीयर नियम को स्पष्ट कीजिए और उसे व्युत्पन्न कीजिए।

State and derive Lambert Beer law for absorption of light by solutions. 10

(c) डाइऑक्सीजन का हीम से बंधन करके बनने वाले घातक हीमेटिन के निर्माण की क्रियाविधि दीजिए। इसका जीवित प्रणाली के द्वारा कैसे निवारण किया जाता है?

Give the mechanism of fatal formation of hematin in the binding of dioxygen by heme. How can it be averted by living systems? 10

(d) $(\overset{\frown}{AB})M\,b_2c_2$ (AB—द्विदंती संलग्नी) जैसे उपसहसंयोजन यौगिकों में कितने ज्यामितीय समावयव और त्रिविम समावयव संभव हैं?

How many geometrical isomers and stereoisomers are possible in the coordination compounds of the type $(\overset{\frown}{AB})M\,b_2c_2$ (AB—bidentate ligand)? 10

(e) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए :

(i) $XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow$

(ii) $XeF_6 + ____ \longrightarrow XeOF_4 + PF_5$

(iii) $XeOF_4 + ____ \longrightarrow 2XeO_2F_2$

(iv) $3XeF_2 + 2(SO_3)_3 \longrightarrow$

(v) $____ + XeF_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SF_2 + Xe$

www.prepp.in
Prepp
Your Personal Exams Guide

Complete the following reactions :

(i) $XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow$ ______

(ii) $XeF_6 +$ ______ $\longrightarrow XeOF_4 + PF_5$

(iii) $XeOF_4 +$ ______ $\longrightarrow 2XeO_2F_2$

(iv) $3XeF_2 + 2(SO_3)_3 \longrightarrow$ ______

(v) ______ $+ XeF_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2SF_2 + Xe$ 10

6. (a) बेन्ज़ीन और बोरैज़ीन में आबंधन, चक्रीय फॉस्फाज़ीन से कैसे अलग है?

How does the bonding in cyclic phosphazene differ from that of benzene and borazine? 10

(b) संघट्ट सिद्धांत की परिसीमाएँ क्या हैं? संक्रमण अवस्था सिद्धांत से इसकी व्याख्या कैसे की जाती है?

What are the limitations of collision theory? How is it explained by transition state theory? 20

(c) लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र के समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए। यह भी दिखाइए कि दाब के सीमांत प्रतिबंध के अंदर यह तंत्र प्रथम-कोटि तथा शून्य-कोटि अधिशोषण का अनुसरण करता है।

Derive an equation for Langmuir's adsorption isotherm. Show that under limiting conditions of pressure, the system follows both first-order and zero-order of adsorption. 20

7. (a) विभिन्न लोह-सल्फर प्रोटीनों और उनकी अनुरूप/संगत रेडॉक्स अवस्थाओं की संरचना खींचिए।

Draw the structures of various iron-sulphur proteins and their corresponding redox states. 10

(b) आप निम्नलिखित प्रवाहकीय अणुओं में परिवर्ती तापमानों पर किए गए ^1H NMR के स्पेक्ट्रमी अध्ययन के आधार पर इनके आबंधन का स्पष्टीकरण कैसे करेंगे?

(i) $(C_5H_5)_4Ti$

(ii) $C_3(CH_3)_4Fe(CO)_4$

How would you account for bonding in the following fluxional molecules based on ^1H NMR spectral studies at variable temperatures?

(i) $(C_5H_5)_4Ti$

(ii) $C_3(CH_3)_4Fe(CO)_4$ 20

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(c) एक सेल जिसमें 10 ml विलयन है, जो कि 0·05 मोलर ऑक्सैलिक अम्ल और 0·01 मोलर यूरेनिल सल्फेट से बना है, में से विकिरण जिसका तरंगदैर्घ्य 2500 Å है, पार निकाली/उतारी गई। 80 जूल की विकिरण ऊर्जा का अवशोषण करने के बाद ऑक्सैलिक अम्ल की सांद्रता घटकर 0·04 मोलर रह जाती है। दिए गए तरंगदैर्घ्य पर ऑक्सैलिक अम्ल के प्रकाशरासायनिक अपघटन की क्वान्टम लब्धि का परिकलन कीजिए।

(दिया गया : $N = 6 \cdot 022 \times 10^{23}$ mol ^{1}, $h = 6 \cdot 626 \times 10^{\ 34}$ J s और $c = 3 \times 10^{8}$ m s ^{1})

Radiation of wavelength 2500 Å was passed through a cell containing 10 ml of a solution which was 0·05 molar in oxalic acid and 0·01 molar in uranyl sulphate. After absorption of 80 joules of radiation energy, the concentration of oxalic acid was reduced to 0·04 molar. Calculate the quantum yield for the photochemical decomposition of oxalic acid at the given wavelength.

(Given : $N = 6 \cdot 022 \times 10^{23}$ mol^{-1}, $h = 6 \cdot 626 \times 10^{-34}$ J s and $c = 3 \times 10^{8}$ m s^{-1}) 20

8. *(a)* उदाहरण देते हुए उचित सिद्ध कीजिए कि अंतराहैलोजन यौगिक BrF_3, ऐप्रोटिक विलायक के रूप में क्रिया करता है और अम्ल-क्षारक तथा निष्प्रभावन/उदासीनीकरण अभिक्रियाओं को सहता है/से गुजरता है।

Justify that the interhalogen compound BrF_3 acts as an aprotic solvent and undergoes acid-base and neutralization reactions by giving examples. 10

(b) लैन्थेनाइड आयनों के प्रेक्षित चुंबकीय आघूर्ण सामान्य तौर पर प्रथम पंक्ति संक्रमण धातु आयनों के प्रेक्षित चुंबकीय आघूर्ण से अलग हैं। कारण सहित इसकी व्याख्या कीजिए। ऐसे लैन्थेनाइड आयनों को पहचानिए, जिनके चुंबकीय आघूर्ण केवल प्रचक्रण के मान के अनुरूप हैं और जो प्रतिचुंबकीय हैं।

The observed magnetic moments of lanthanide ions in general differ from observed magnetic moments of first row transition metal ions. Explain by giving reason(s). Identify the lanthanide ions having magnetic moments corresponding to spin-only value, and those which are diamagnetic. 20

(c) उपसहसंयोजन यौगिक $[Ru(PPh_3)_2Cl(NO)_2]^+$ में एक NO लिगैन्ड (संलग्नी) बंध रैखिकतः है जबकि दूसरा बंकित है। इस अणु में NO लिगैन्ड की अलग-अलग आबंधक विधा और अनुमानित M—N आबंध क्रमों की व्याख्या कीजिए।

In the coordination compound $[Ru(PPh_3)_2Cl(NO)_2]^+$, one NO ligand bonds linearly while the other is bent. Explain the different modes of bonding of NO ligands in this molecule and expected M—N bond orders. 20

★ ★ ★