UPSC MAINS

Union Public Service Commission

Download UPSC IAS Mains 2019 Optional Exam Paper

“Chemistry - Paper 1”

“Held on 29-09-2019”

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

वियोज्य DETACHABLE

रसायन विज्ञान (प्रश्न-पत्र I)

CHEMISTRY (Paper I)

निर्धारित 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 **पांच** 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** 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 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.

Constants : *Faraday* : 96,500 *Coulomb*
$R = 0{\cdot}0832\ l\,atm\ mol^{-1}\ k^{-1}\ (8{\cdot}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
$h = 6{\cdot}627 \times 10^{-34} Js$

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a)(i) निम्नलिखित यौगिकों में किस यौगिक में आबंध अपेक्षाकृत अधिक सहसंयोजक गुण का होगा : (a) NaBr या (b) $MgBr_2$?
कारणों सहित उत्तर दें ।

In which of the following compounds do the bonds have greater covalent character : (a) NaBr or (b) $MgBr_2$?
Give reasons to support your answer. 5

1.(a)(ii) निम्नलिखित यौगिकों को उनकी प्रत्याशित जालक ऊर्जाओं के क्रमानुसार लिखिये : LiCl, KCl, KBr, $MgBr_2$ ।
अपने उत्तर के समर्थन के लिए कारण प्रस्तुत कीजिए ।

Order the following compounds according to their expected lattice energies : LiCl, KCl, KBr, $MgBr_2$.
Give reasons to support your answer. 5

1.(b) संकुलों के संरूपीय समावयवों के नामकरण की किन्हीं तीन पद्धतियों का वर्णन कीजिए ।

Describe any three systems of nomenclature of conformational isomers of complexes. 10

1.(c) वान डर वाल्स समीकरण दर्शाता है कि $\left(P+\frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V}-b)=RT$ (a व b स्थिरांक हैं)

वान डर वाल गैस के लिए $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ मालूम कीजिए ।

van der Waals' equation states that $\left(P+\frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V}-b)=RT$ (a and b are constants).

Find $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ for van der Waals' gas. 10

1.(d) हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का उपयोग करते हुए, एक मधुमक्खी की स्थिति की अनिश्चितता (मीटरों में) का परिकलन कीजिए । मधुमक्खी का वजन 0·68 g है और उसका वेग 0·85 m/s है । यह मान लिजिए की वेग में अनिश्चितता 0·1 m/s है ।

Use the Heisenberg uncertainty principle to calculate the uncertainty (in metres) in the position of a honeybee weighing 0·68 g and travelling at a velocity of 0·85 m/s. Assume that the uncertainty in the velocity is 0·1 m/s. 10

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

1.(c) गैसों के लिए आण्विक वेगों का मैक्सवैल वितरण लिखिए। वितरण पर ताप का क्या प्रभाव होता है ? ग्राफ़ीय विधि से निरूपित कीजिए।

Write Maxwell's distribution of molecular velocities for gases. What is the effect of temperature on the distribution ? Represent graphically. 10

2.(a) दो यौगिकों, NOF व NO_2F में से एक का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण $\mu = 1{\cdot}81$ D व अन्य का $\mu = 0{\cdot}47$ D है। प्रत्येक यौगिक के लिए आप किस द्विध्रुव आघूर्ण का पूर्वानुमान लगाते हैं ? स्पष्ट कीजिए।

NO_2F की अनुनादी संरचनाओं को भी लिखिए व प्रमुख संरचना को पहचानिये।

Of the two compounds NOF and NO_2F, one has a resultant dipole moment of $\mu = 1{\cdot}81$ D, and the other, $\mu = 0{\cdot}47$ D. Which dipole moment do you predict for each compound ? Explain.

Also write resonance structures of NO_2F and identify the dominant structure. 20

2.(b) एक आदर्श गैस का एक मोल 273·15 K पर 1 atm के नियत दाब पर 2·24 *l* के आरंभिक आयतन से 22·4 *l* आयतन का हो जाता है। किए गए कार्य का परिकलन कीजिए। साथ ही ΔU, ΔH व ΔS का भी परिकलन कीजिए।

One mole of an ideal gas at 273·15 K undergoes expansion from an initial volume of 2·24 *l* to 22·4 *l* against a constant pressure of 1 atm. Calculate the work done. Also calculate ΔU, ΔH and ΔS. 20

2.(c) जीनॉन ट्राईआक्साईड के विरचन की कोई एक विधि लिखिए।

परमाणुओं के संतुलन के द्वारा निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए।

$H \times eO_4^- + OH^- \longrightarrow$

$Ba_2 \times eO_6 + H_2SO_4 \xrightarrow[-5°C]{}$

Suggest a method for the preparation of Xenontrioxide. Complete the following reactions by balancing of atoms.

$H \times eO_4^- + OH^- \longrightarrow$

$Ba_2 \times eO_6 + H_2SO_4 \xrightarrow[-5°C]{}$ 10

3.(a) ZnO एक अर्धचालक है, जो निर्वात में आक्सीजन परमाणुओं को खो देता है लेकिन आक्सीजन की उपस्थिति में गर्म करने पर आक्सीजन परमाणु प्राप्त करता है। इस की चालकता निर्वात में गरम करने पर बढ़ती है तथा आक्सीजन की उपस्थिति में गरम करने पर कम होती है। इन प्रेक्षणों के कारण बताइए।

Zinc oxide is a semiconductor that loses oxygen atoms in a vacuum but gains additional oxygen atoms when heated in oxygen. Its conductivity increases when it is heated in a vacuum but decreases when it is heated in oxygen. Account for these observations. 10

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

3.(b) आक्सीकृत हेमेरिथ्रिन यौगिक में प्रत्येक आयरन के समन्वय क्षेत्र में उपस्थित सक्रिय स्थल संलग्नी पर्यावरण का वर्णन कीजिए।

Describe the active site ligand environment around the coordination sphere of each iron in hemerythrin in the oxygenated form. 10

3.(c) (i) Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm व Md जैसे भारी ऐक्टिनाइडों के पृथक्करण की विधि, उपयुक्त रेखाचित्र सहित लिखिए।

(ii) $Th(C_8H_8)_2$ व $U(C_8H_8)_2$ की संरचना लिखिए।

(i) Suggest a method for the separation of heavy actinides like Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm and Md with appropriate sketch.

(ii) Write the structure of $Th(C_8H_8)_2$ and that of $U(C_8H_8)_2$. 10

3.(d) $CuSO_4$ के जलीय घोल में 800 मिलिएंपीयर विद्युत धारा दो प्लैटिनम इलेक्ट्राड द्वारा 20 मिनट तक प्रवाहित की जाती है। इस क्रिया में कैथोड व ऐनोड पर उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए। उनकी मात्रा का भी परिकलन कीजिए। (Cu का परमाण्विक भार 63·6 है)

800 milliampere of current is passed through an aqueous solution of $CuSO_4$ using two Pt electrodes for a period of 20 minutes. Predict the products at anode and cathode. Estimate the quantity of products. (At. weight of Cu is 63·6) 20

4.(a) जैविक झिल्ली के आरपार सक्रिय ट्रांसपोर्ट क्या है ? Na^+/K^+ झिल्ली के आरपार ट्रांसपोर्ट की क्रियाविधि प्रस्तावित करो।

What is active transport across biological membrane ? Propose the mechanism of transport of Na^+/K^+ across the membrane. 15

4.(b) पानी का एक बुलबुला, जिसकी त्रिज्या 10^{-8} m है व तापमान 20°C है, के बाष्प दाब का परिकलन कीजिए। शुद्ध पानी का 20°C पर वाष्प दाब 23·76 Torr है। जल का पृष्ठ तनाव $72{\cdot}76 \times 10^{-3}\ Nm^{-1}$ है; जल का घनत्व $0{\cdot}9982\ g\ cc^{-1}$ है।

Calculate the vapour pressure of a water bubble of radius 10^{-8} m at 20°C. Vapour pressure of pure water at 20°C is 23·76 Torr. Surface tension of water is $72{\cdot}76 \times 10^{-3}\ Nm^{-1}$; density of water is $0{\cdot}9982\ g\ cc^{-1}$. 15

4.(c) (i) समन्वयी संकुलों के आबंधन को स्पष्ट करने में क्रिस्टल क्षेत्र थियोरी की क्या परिसीमाएं हैं ? इन परिसीमाओं पर काबू पाने के लिए क्या-क्या संशोधन सुझाए गए थे ?

(ii) अकार्बनिक बेंजीन क्या है ? इसका विरचन कैसे किया जाता है ? बेंजीन व अकार्बनिक बेंजीन की अभिक्रियाशीलता की तुलना कीजिए।

(i) What are the limitations of crystal field theory in explaining the bonding of coordination complexes. What modifications were suggested to overcome the limitations. 10

(ii) What is inorganic benzene ? How is it prepared ? Compare and contrast the reactivities of inorganic benzene and benzene. 10

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

खण्ड 'B' SECTION 'B'

5.(a) आप ऑक्टाफ्लोरोजिनेट का विरचन किस प्रकार करेंगे ? इसकी संरचना व आबंधन का वर्णन कीजिए ।

How would you prepare octafluoroxenate ? Describe its structure and bonding. 10

5.(b) त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी (ट्राइगोनल बाईपिरामिड) व वर्ग पिरैमिडी (स्क्वेयर पिरामिड) अवस्थाओं में d-ऑर्बिटल में विपाटन का रेखाचित्र बनाइए व उचित कारण लिखिए ।

Draw, giving reasons, the d-orbital splitting in the 5 coordinate square pyramidal and trigonal bipyramidal arrangements. 10

5.(c) Na^+ व Cl^- की आयनी गतिशीलताएं क्रमश: $5{\cdot}19\times10^{-8}$ और $7{\cdot}91\times10^{-8}\ m^2\ v^{-1}\ s^{-1}$ हैं । 0·1 M NaCl के तुल्य चालकत्व का परिकलन कीजिए ।

The ionic mobilities of Na^+ and Cl^- are $5{\cdot}19\times10^{-8}$ and $7{\cdot}91\times10^{-8}\ m^2\ v^{-1}\ s^{-1}$ respectively. Calculate the equivalent conductance of 0·1 M NaCl. 10

5.(d) अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए सांद्रता (A) व समय (t) के बीच खींचे गए ग्राफ में एक नकारात्मक ढलान सहित सीधी रेखा प्राप्त होती है । इस अभिक्रिया की कोटि का पूर्वानुमान लगाइए । अपने उत्तर के पक्ष में कारण लिखिए ।

For the reaction $A \rightarrow B$ the plot of conc. of A against time (t) was found to be linear with a negative slope. Predict the order of reaction. Justify your answer. 10

5.(e) क्या कारण है कि एकाण्विक पृष्ठ उत्प्रेरित गैस फेज़ अभिक्रियाएं निम्न दाबों पर प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती हैं और उच्च दाबों पर शून्य कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती हैं ।

Unimolecular surface catalysed gas phase reactions follow first order kinetics at low pressures and zero order kinetics at high pressures. Why ? 10

6.(a) H_2 और Cl_2 के बीच प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया की क्वांटम लब्धि 10^6 है जबकि H_2 व Br_2 की अभिक्रिया के लिए यह लगभग एक है । इन प्रेक्षणों के कारण समझाइए ।

The quantum yield for the photo-chemical reaction between H_2 and Cl_2 is 10^6 whereas that for H_2–Br_2 reaction is almost unity. Account for the observation. 15

6.(b) शुद्ध पानी के नमूने को माइक्रोवेव पल्स विकिरण द्वारा तप्त करने पर पानी के विघटन की साम्यावस्था विस्थापित हो जाती है । साम्यावस्था के पुन: प्रतिष्ठा हेतु 25°C पर विश्रांतिकाल 36 माइक्रोसैकिंड है । $H^+ + OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O$ के लिए k_1 व k_{-1} का परिकलन कीजिए । पानी का 25°C पर आयनी उत्पाद 10^{-14} है ।

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

When a sample of pure water is heated by a pulse of microwave radiation the equilibrium in the water dissociation reaction is shifted. The relaxation time for the re-establishment of equilibrium at 25°C is 36 microseconds. Calculate k_1 and k_{-1} in $H^+ + OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O$. Ion product of water at 25°C is 10^{-14}. 20

6.(c) टेट्रासल्फर टेट्रानाईट्राईड (S_4N_4) का विरचन कैसे किया जाता है ? इसकी संरचना का वर्णन कीजिए। S_4N_4 की क्लोरीन के साथ होने वाली अभिक्रिया को लिखिए।

How tetrasulphur tetranitride (S_4N_4) is prepared? Present its structure. What happens when S_4N_4 is subjected to chlorine? 15

7.(a) प्रागुक्त कीजिए, निम्नलिखित में सर्वाधिक कितनी प्रावस्थाओं के सहावस्थान की संभावना है ?

(i) स्थिर दाब व ताप पर तीन घटकीय निकाय

(ii) स्थिर ताप पर दो घटकीय निकाय

(iii) स्थिर ताप व स्थिर दाब पर एक घटकीय निकाय

Predict the maximum number of phases that can coexist for

(i) 3 component system at constant P & T

(ii) 2 component system at constant T

(iii) one component system at constant T & P 15

7.(b) क्या कारण है कि अष्टफलक यौगिकों में द्विसमलंबाक्ष विरूपण हो जाते हैं ? इसे उचित उदाहरण देकर समझाइए। अष्टफलकीय यौगिक पर चरम विरूपण का क्या परिणाम होगा ? इस मामले में, d-ऑर्बिटल की विपाटन योजना प्रस्तुत कीजिए।

Why tetragonal distortions occur in octahedral complexes? Illustrate it with suitable example. What will be the result of the extreme distortion to the octahedral complex? Present the d-orbital splitting scheme in this case. 15

7.(c) जब N_2^+ आयन बनाने वाले N_2 अणु से एक इलेक्ट्रान को निकाला जाता है तब N परमाणुओं के बीच आबंध दुर्बल हो जाता है। लेकिन जब O_2 अणु को इसी प्रकार आयनित किया जाता है तब O परमाणुओं के बीच का आबंध मज़बूत हो जाता है। इस भिन्नता को स्पष्ट कीजिए।

When an electron is removed from an N_2 molecule, forming N_2^+ ion, the bond between the N atoms is weakened. When an O_2 molecule is similarly ionized to O_2^+, the bond between O atoms is strengthened. Explain this difference. 10

7.(d) एक ऐसे वैद्युत रासायनिक सैल की संरचना कीजिए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है :

$AgBr(s) \rightarrow Ag^+ + Br^-$

Devise an electrochemical cell in which the following reaction takes place:

$AgBr(s) \rightarrow Ag^+ + Br^-$ 10

Downloaded From: http://www.dhyeyaias.com

8. (a) ऊष्मागतिकी के तीसरे नियम का उपयोग करते हुए दर्शाइये कि ताप के परम शून्य को प्राप्त करना संभव नहीं है।

Use third law of thermodynamics to show that absolute zero of temperature is unattainable. 15

8. (b) उचित उदाहरण देते हुए, यौगिकों की स्थिरता पर कीलेट प्रभाव, टेम्पलेट प्रभाव व एन्ट्रापी प्रभाव की भूमिका का वर्णन कीजिए।

Describe with suitable examples the role of Chelate effect, Template effect and the entropy effect on the stability of complexes. 15

8. (c) फेरोसिन की संरचना चित्रित कीजिए। ऑर्बिटल चित्रों को दर्शाते हुए, अणु कक्षक सिद्धांत के द्वारा इसके आबंधों का वर्णन कीजिए।

Depict the structure of ferrocene and describe the bonding of it by Molecular orbital theory including orbital diagrams. 10

8. (d) निम्नलिखित के लिए सेल की इलेक्ट्राड अभिक्रियाओं को दर्शाईये :

(i) H_2–O_2 ईंधन सेल अम्लीय अवस्था में

(ii) लेड (Pb) अम्ल बैटरी डिसचार्ज के दौरान

Write electrode reactions for the following :

(i) H_2–O_2 fuel cell under acidic condition.

(ii) Lead acid battery during discharge. 10

Dhyeya IAS Now on Telegram

Join Dhyeya IAS Telegram Channel from link the given below

https://t.me/dhyeya_ias_study_material

नोट : पहले अपने फ़ोन में टेलीग्राम App Play Store से Install कर ले उसके बाद लिंक में क्लिक करें जिससे सीधे आप हमारे चैनल में पहुँच जायेंगे।

You can also join Telegram Channel through our website

www.dhyeyaias.com

www.dhyeyaias.in

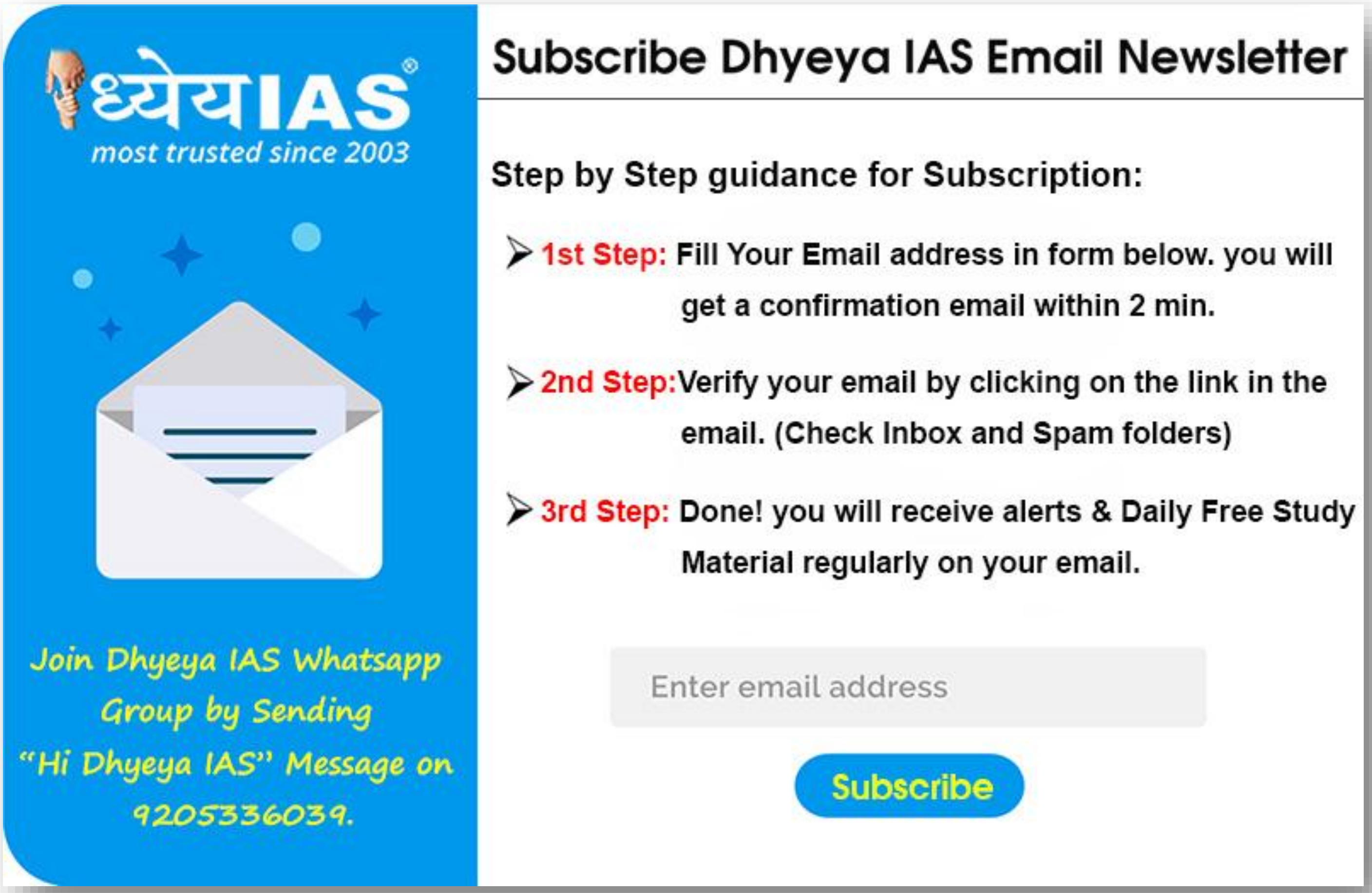
ध्येयIAS
most trusted since 2003

Address: 635, Ground Floor, Main Road, Dr. Mukherjee Nagar, Delhi 110009
Phone No: 011-47354625/ 26 , 9205274741/42, 011-49274400

Subscribe Dhyeya IAS Email Newsletter (ध्येय IAS ई-मेल न्यूजलेटर सब्स्क्राइब करें)

जो विद्यार्थी ध्येय IAS के व्हाट्सएप ग्रुप (Whatsapp Group) से जुड़े हुये हैं और उनको दैनिक अध्ययन सामग्री प्राप्त होने में समस्या हो रही है | तो आप हमारेईमेल लिंक Subscribe कर ले इससे आपको प्रतिदिन अध्ययन सामग्री का लिंक मेल में प्राप्त होता रहेगा | **ईमेल से Subscribe करने के बाद मेल में प्राप्त लिंक को क्लिक करके पुष्टि (Verify) जरूर करें अन्यथा आपको प्रतिदिन मेल में अध्ययन सामग्री प्राप्त नहीं होगी |**

नोट (Note): अगर आपको हिंदी और अंग्रेजी दोनों माध्यम में अध्ययन सामग्री प्राप्त करनी है, तो आपको दोनों में अपनी ईमेल से Subscribe करना पड़ेगा | आप दोनों माध्यम के लिए एक ही ईमेल से जुड़ सकते हैं |



ध्येयIAS
most trusted since 2003

Address: 635, Ground Floor, Main Road, Dr. Mukherjee Nagar, Delhi 110009
Phone No: 011-47354625/ 26 , 9205274741/42, 011-49274400