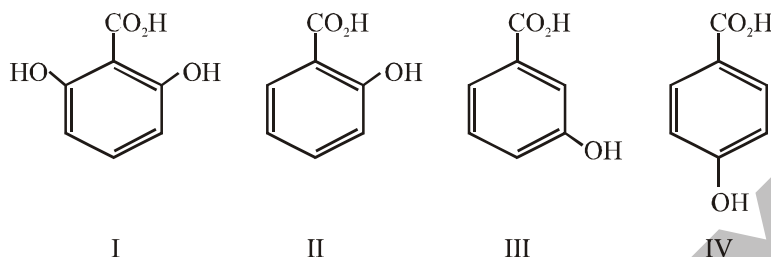


CHEMISTRY
SECTION-I
SINGLE CHOICE QUESTIONS

Q.19 to Q.29 has four choices (A), (B), (C), (D) out of which ONLY ONE is correct.

19. The correct order of acidity for the following compounds is :

निम्नलिखित यौगिकों की अम्लता का सही क्रम है –



(A) I > II > III > IV (B) III > I > II > IV (C) III > IV > II > I (D) I > III > IV > II

Ans. A

Sol. Due to strong hydrogen bond in conjugate base of ortho hydroxybenzoic acid, it is more acidic than its meta & para isomers.

20. The geometries of the ammonia complexes of Ni^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , respectively, are :

(A) octahedral, square planar and tetrahedral (B) square planar, octahedral and tetrahedral
 (C) tetrahedral, square planar and octahedral (D) octahedral, tetrahedral and square planar

Ni^{2+} , Pt^{2+} तथा Zn^{2+} के अमोनिया संकुलों की ज्यामितियाँ क्रमशः है –

(A) अष्टफलकीय, वर्ग समतली तथा चतुष्फलकीय (B) वर्ग समतली, अष्टफलकीय तथा चतुष्फलकीय
 (C) चतुष्फलकीय, वर्ग समतली तथा अष्टफलकीय (D) अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली

Ans. A

Sol. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

$\text{Ni}^{2+} = 3d^8 4s^0 = sp^3 d^2 = \text{octahedral}$

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = dsp^2 = \text{square planer}$

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = sp^3 = \text{Tetrahedral}$

21. For the following electrochemical cell at 298 K,

$\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) | \text{M}^{4+}(\text{aq}), \text{M}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pt(s)}$

$$E_{\text{cell}} = 0.092 \text{ V when } \frac{[\text{M}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{M}^{4+}(\text{aq})]} = 10^x$$

Given : $E_{\text{M}^{4+}/\text{M}^{2+}}^0 = 0.151 \text{ V}$; $2.303 \frac{RT}{F} = 0.059 \text{ V}$

The value of x is :

298 K पर निम्नलिखित वैद्युत-रासायनिक सेल,

$\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) | \text{M}^{4+}(\text{aq}), \text{M}^{2+}(\text{aq}) | \text{Pt(s)}$

$$E_{\text{cell}} = 0.092 \text{ V when } \frac{[\text{M}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{M}^{4+}(\text{aq})]} = 10^x$$

मान लीजिए की : $E_{M^{4+}/M^{2+}}^0 = 0.151V$; $2.303 \frac{RT}{F} = 0.059V$

x का मान क्या होगा -

- (A) -2 (B) -1 (C) 1 (D) 2

Ans. D

Sol. $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$

$M^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow M^{2+}(aq)$

$H_2(g) + M^{4+}(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + M^{2+}(aq)$

$$0.092 = 0.151 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{2+}][1]^2}{1 \times [M^{4+}]}$$

$$-0.059 = -\frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]}$$

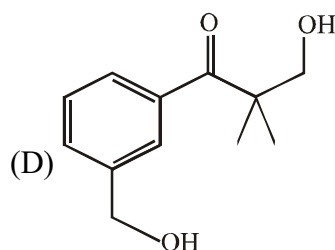
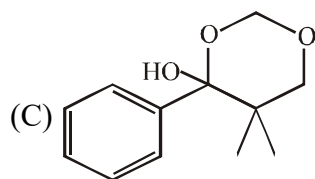
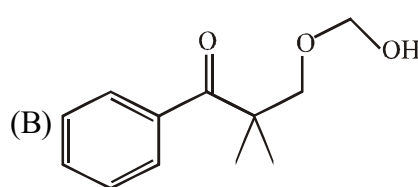
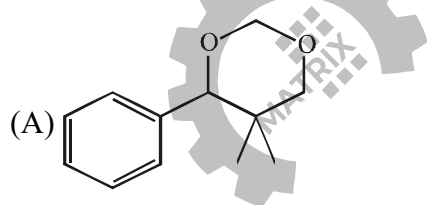
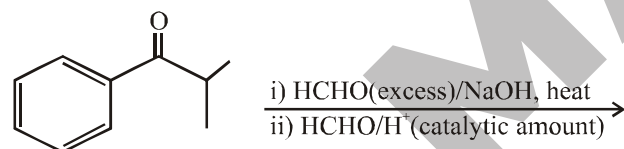
$$\log \frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} = 2$$

$$\frac{[M^{2+}]}{[M^{4+}]} = 10^2$$

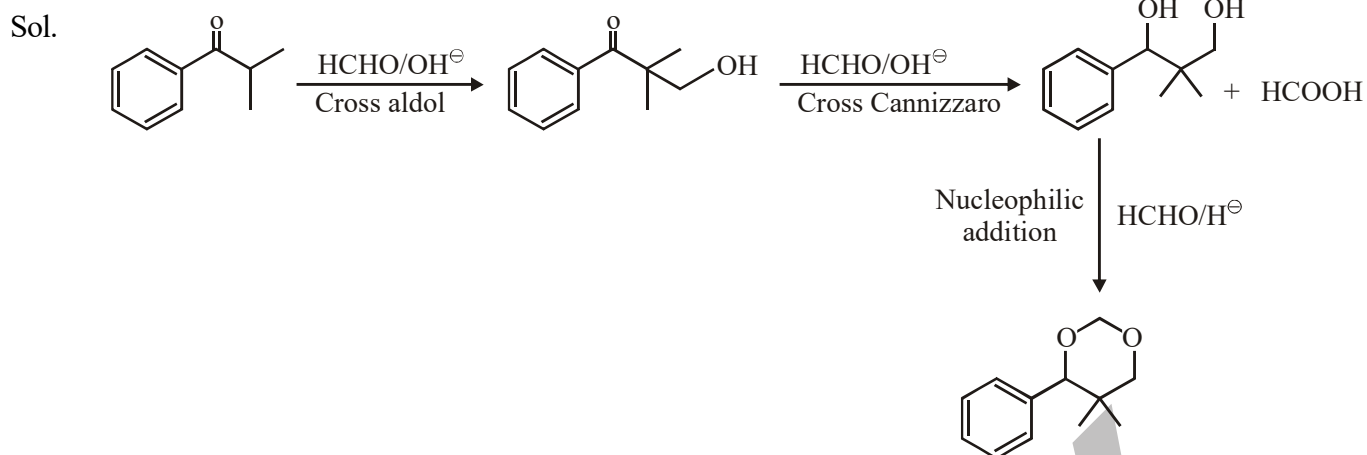
$$x = 2$$

22. The major product of the following reaction sequence is :

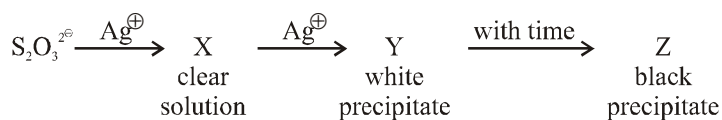
निम्नलिखित अभिक्रिया अभिक्रम का मुख्य उत्पाद है -



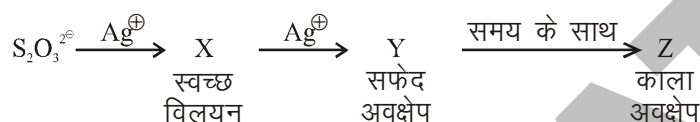
Ans. A



23. In the following reaction sequence in aqueous solution, the species X, Y and Z, respectively, are

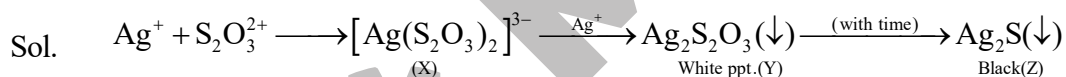


जलीय विलयन में निम्नलिखित अभिक्रिया में, स्पीशीज X, Y तथा Z क्रमशः है -

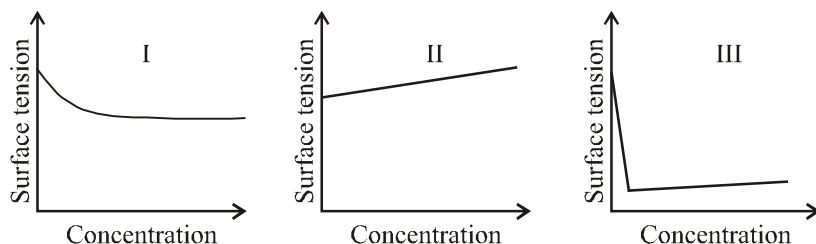


- (A) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ag_2S (B) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, Ag_2SO_3 , Ag_2S
 (C) $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Ag (D) $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$, Ag_2SO_4 , Ag

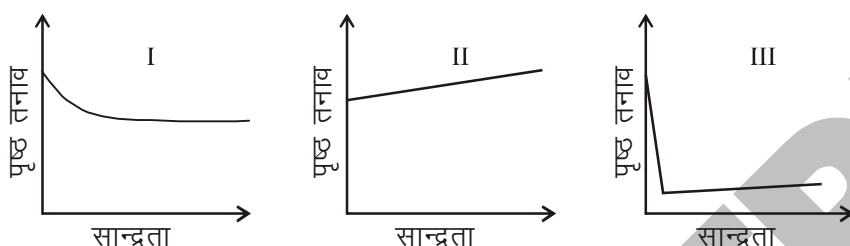
Ans. A



24. The qualitative sketches I, II and III given below show the variation of surface tension with molar concentration of three different aqueous solutions of KCl , CH_3OH and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ at room temperature. The correct assignment of the sketches is :



नीचे दिये गुणात्मक रेखाचित्र I, II तथा III सामान्य ताप पर KCl , CH_3OH तथा $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ के तीन भिन्न जलीय विलयनों की मोलर सांद्रता के साथ पृष्ठ तनाव के परिवर्तन को दर्शाते हैं। रेखाचित्रों का सही निर्दिष्टीकरण क्या है ?



- | | | |
|---|--|---|
| (A) I : KCl | II : CH_3OH | III : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ |
| (B) I : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ | II : CH_3OH | III : KCl |
| (C) I : KCl | II : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ | III : CH_3OH |
| (D) I : CH_3OH | II : KCl | III : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ |

Ans. D

Sol. Water has large surface tension due to very strong interaction. Generally adding organic derivatives to water decreases its surface tension due to hydrophobic interaction. In case III, hydrophobic interaction is stronger than case I causing surface tension to decrease more rapidly.

Due to K^+Cl^- (inorganic electrolyte) intermolecular forces increases, surface tension increases.

25. For 'invert sugar', the correct statement(s) is (are)

(Given : specific rotations of (+)-sucrose, (+)-maltose, L-(-)-glucose and L-(+)-fructose in aqueous solution are $+66^\circ$, $+140^\circ$, -52° and $+92^\circ$, respectively)

- (A) 'invert sugar' is prepared by acid catalyzed hydrolysis of maltose
 (B) 'invert sugar' is an equimolar mixture of D-(+)-glucose and D-(-)-fructose
 (C) specific rotation of 'invert sugar' is -20°
 (D) on reaction with Br_2 water, 'invert sugar' forms saccharic acid as one of the products

'अपवृत शर्करा' के लिये सही कथन है/हैं –

(दिया है : (+)-सूक्रोज, (+)-मॉल्टोज, L-(-)-ग्लूकोज तथा L-(+)-फ्रुक्टोज का जलीय विलयन में विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन क्रमशः $+66^\circ$, $+140^\circ$, -52° तथा $+92^\circ$ है।)

- (A) 'अपवृत शर्करा' मॉल्टोज के अम्ल – उत्प्रेरित जल – अपघटन से बनाया जाता है।
 (B) 'अपवृत शर्करा' D-(+)-ग्लूकोज तथा D-(-)-फ्रुक्टोज का समअणुक मिश्रण है।
 (C) अपवृत शर्करा का विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन -20° है।

(D) Br_2 जल से अभिक्रिया करने पर अपवृत्त शर्करा उत्पादों में से एक उत्पाद के रूप में, सैकेरिक अम्ल बनाती है।

Ans. BC

Sol. Sucrose $\xrightarrow{\text{Hydrolysis}}$ D(+)-glucose + D(-)fructose

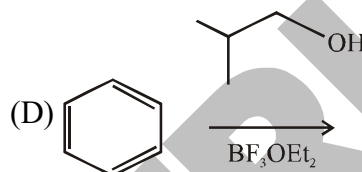
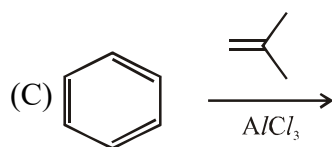
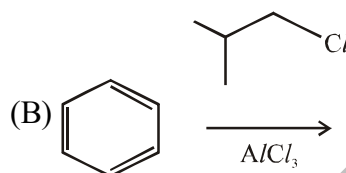
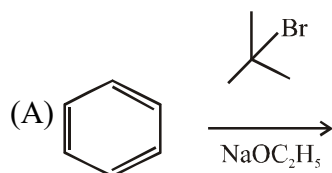
$$[\alpha] = +52^\circ \quad [\alpha] = -92^\circ$$

$$[\alpha]_{\text{min}} = 0.5 \times (+52^\circ) + 0.5 \times (-92^\circ)$$

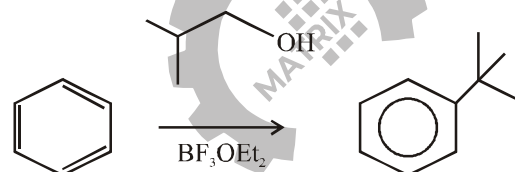
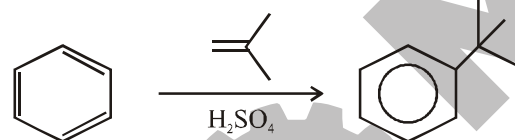
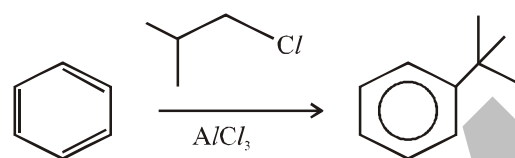
$$= -20^\circ$$

26. Among the following, reaction(s) which gives (give) tert-butyl benzene as the major product is (are) :

निम्नलिखित में टर्ट-ब्यूटिल बेन्जीन मुख्य उत्पाद के रूप में देने वाली अभिक्रिया(यें) है (हैं) :



Ans. BCD



Sol.

27. Extraction of copper from copper pyrite (CuFeS_2) involves :

(A) crushing followed by concentration of the ore by froth-flotation

(B) removal of iron as slag

(C) self-reduction step to produce 'blister copper' following evolution of SO_2

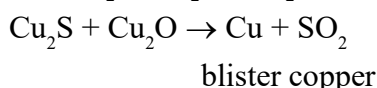
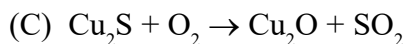
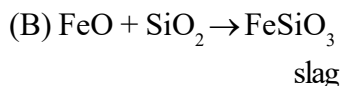
(D) refining of 'blister copper' by carbon reduction

कॉपर पाइराइट (CuFeS_2) से कॉपर (ताँबा) के निष्कर्षण में क्या संलिप्त है (हैं) ?

- (A) दलन तथा फेन-प्लवन द्वारा अयस्क का सान्द्रण
 (B) लोहे का धातुमल के रूप में निष्कासन
 (C) SO_2 निकास के पश्चात 'फफोलेदार ताँबे' के उत्पाद के लिये स्वः-अपचयन का पद
 (D) कार्बन अपचयन द्वारा 'फफोलेदार ताँबे' का शोधन

Ans. ABC

Sol. (A) It is a sulphide ore. So concentration is done by froth flotation



(D) refining of copper is done by either electrorefining or polling method

28. The correct statement(s) for cubic close packed (ccp) three dimensional structure is (are)

- (A) The number of the nearest neighbours of an atom present in the topmost layer is 12
 (B) The efficiency of atom packing is 74%
 (C) The number of octahedral and tetrahedral voids per atom are 1 and 2, respectively
 (D) The unit cell edge length is $2\sqrt{2}$ times the radius of the atom

घनीय निविड संकुलित (cubic close packed) (ccp) त्रिविमीय संरचना के लिये सही कथन है/हैं

- (A) एक परमाणु जो सर्वोच्च परत (topmost layer) में उपस्थित है उसके निकटतम प्रतिवेशियों (पड़ोसियों) की संख्या 12 है।
 (B) परमाणु की संकुलन क्षमता 74% है
 (C) अष्टफलकीय तथा चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या प्रति परमाणु क्रमशः 1 तथा 2 हैं
 (D) एक कोष्ठिका के कोर (unit cell edge) की लम्बाई परमाणु की त्रिज्या का $2\sqrt{2}$ गुना है

Ans. BCD

Sol. (A) no of nearest neighbour in top most layer = 9

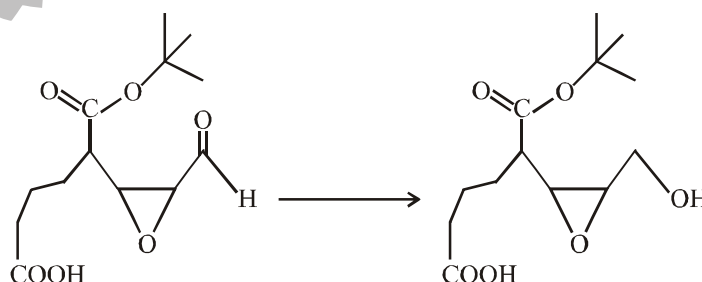
(B) Packing efficiency = 74%

(C) Octahedral voids = 4 tetrahedral voids = 8, No of atoms = 4

(D) $\sqrt{2}a = 4r$, $a = 2\sqrt{2}r$

29. Reagent(s) which can be used to bring about the following transformation is (are)

निम्नलिखित रूपान्तरण के लिये किन अभिकारक (अभिकारकों) का उपयोग किया जा सकता है (हैं) ?



(A) LiAlH_4 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

 (C) NaBH_4 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

 (A) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ में LiAlH_4

 (C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ में NaBH_4

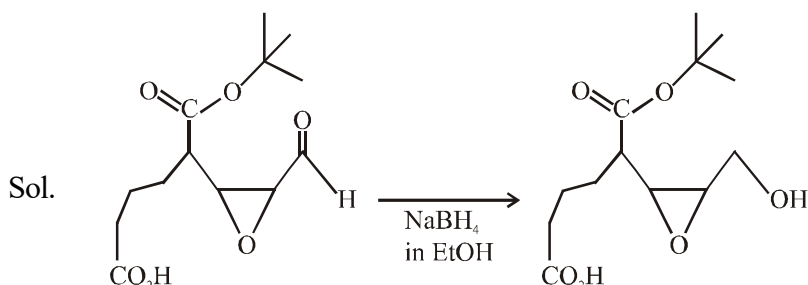
 (B) BH_3 in THF

 (D) Raney Ni/ H_2 in THF

 (B) THF में BH_3

 (D) THF में राने (Raney) Ni/ H_2

Ans. C



LiAlH_4 in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; BH_3 in (THF); Raney Ni (H_2) either can reduce all functional group or can reduce some of the functional group of the compound given above in reactant side. But NaBH_4 is example of selective reducing agent. It can not reduce ester group, carboxylic acid group, epoxide group, but reduces $-\text{CH}=\text{O}$ (aldehyde group) into $-\text{CH}_2\text{OH}$ (1° alcohol)

SECTION-II

MULTIPLE CORRECT CHOICE TYPE

Q.30 to Q.32 has four choices (A), (B), (C), (D) out of which ONE OR MORE may be correct.

30. Mixture(s) showing positive deviation from Raoult's law at 35°C is (are)

(A) carbon tetrachloride + methanol

(B) carbon disulphide + acetone

(C) benzene + toluene

(D) phenol + aniline

मिश्रण जो 35°C पर राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन प्रदर्शित करता है (करते हैं)

(A) कार्बन टेट्राक्लोराइड + मेथेनॉल

(B) कार्बन डाइसल्फाइड + एसीटोन

(C) बेन्जीन + टॉलुइन

(D) फीनॉल + एनिलिन

Ans. AB

Sol. (A) H-bonding of methanol breaks when CCl_4 is added so bonds become weaker, resulting positive deviation.

(B) Mixing of polar and non-polar liquids will produce a solution of weaker interaction, resulting positive deviation

(C) Ideal solution

(D) $-ve$ deviation because stronger H-bond is formed.

31. The nitrogen containing compound produced in the reaction of HNO_3 with P_4O_{10}

 (A) can also be prepared by reaction of P_4 and HNO_3

(B) is diamagnetic

(C) contains one N-N bond

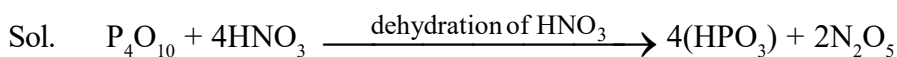
(D) reacts with Na metal producing a brown gas



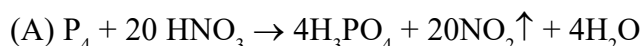
HNO_3 की P_4O_{10} के साथ अभिक्रिया में उत्पादित नाइट्रोजन अन्तर्विष्ट यौगिक –

- (A) P_4 तथा HNO_3 की अभिक्रिया से भी बनाया जा सकता है
 (B) प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) है
 (C) में एक N-N बन्ध अन्तर्विष्ट है
 (D) Na धातु में अभिक्रिया कर एक भूरी (brown) गैस उत्पादित है

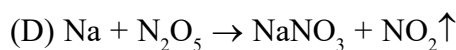
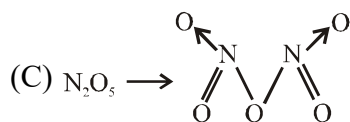
Ans. BD



(required product)



(B) N_2O_5 is diamagnetic in nature



(Brown gas)

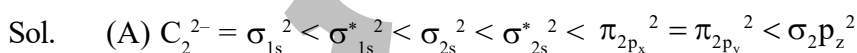
32. According to Molecular Orbital Theory,

- (A) C_2^{2-} is expected to be diamagnetic (B) C_2^{2+} is expected to have a longer bond length than O_2
 (C) N_2^+ and N_2^- have the same bond order (D) He_2^+ has the same energy as two isolated He atoms

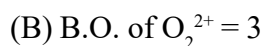
अणु कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital Theory) के अनुसार

- (A) C_2^{2-} प्रत्याशित रूप में प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) है
 (B) C_2^{2+} की आबंध लम्बाई (bond length) प्रत्याशित रूप से O_2 की आबंध लम्बाई से लम्बी है
 (C) N_2^+ तथा N_2^- की आबंध कोटि (bond order) समान है
 (D) He_2^+ की ऊर्जा दो एकल (isolated) He परमाणुओं की ऊर्जा के समान है

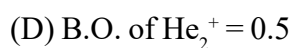
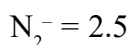
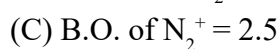
Ans. AC



Diamagnetic



Hence B.L. of O_2 is greater than O_2^{2+}



So He_2^+ is more stable than two isolated He atoms

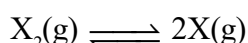


SECTION-III
PARAGRAPH TYPE QUESTIONS

Q.33 to Q.36 has four choices (A), (B), (C), (D) out of which ONLY ONE is correct.

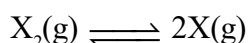
PARAGRAPH-I [33-34]

Thermal decomposition of gaseous X_2 to gaseous X at 298 K takes place according to the following equation:



The standard reaction Gibbs energy, $\Delta_r G^\circ$, of this reaction is positive. At the start of the reaction, there is one mole of X_2 and no X . As the reaction proceeds, the number of moles of X formed is given by β . Thus, $\beta_{\text{equilibrium}}$ is the number of moles of X formed at equilibrium. The reaction is carried out at a constant total pressure of 2 bar. Consider the gases to behave ideally. (Given $R = 0.083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

298 K पर गैसीय (gaseous) X_2 का गैसीय X में तापीय-अपघटन (thermal decomposition) निम्नलिखित समीकरण



के अनुसार होता है। इस अभिक्रिया की मानक अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा (standard reaction Gibbs energy), $\Delta_r G^\circ$, धनात्मक है। अभिक्रिया के प्रारम्भ में X_2 का 1 मोल है तथा X नहीं है। जैसे-जैसे यह अभिक्रिया बढ़ती है, निर्मित X के मोलों की संख्या β द्वारा दी जाती है। इस प्रकार, साम्यावस्था पर निर्मित X के मोलों की संख्या $\beta_{\text{equilibrium}}$ है। अभिक्रिया 2 bar के स्थिर कुल दाब पर की जाती है। मान लें कि गैसों आदर्श व्यवहार करती हैं। (दिया गया है : $R = 0.083 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

33. The equilibrium constant K_p for this reaction at 298 K, in terms of $\beta_{\text{equilibrium}}$, is :

298 K पर इस अभिक्रिया का $\beta_{\text{equilibrium}}$ के पद में साम्यावस्था स्थिरांक (equilibrium constant) K_p क्या होगा ?

- (A) $\frac{8\beta_{\text{equilibrium}}^2}{2 - \beta_{\text{equilibrium}}}$ (B) $\frac{8\beta_{\text{equilibrium}}^2}{4 - \beta_{\text{equilibrium}}^2}$ (C) $\frac{4\beta_{\text{equilibrium}}^2}{2 - \beta_{\text{equilibrium}}}$ (D) $\frac{4\beta_{\text{equilibrium}}^2}{4 - \beta_{\text{equilibrium}}^2}$

Ans. B

Sol. $X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g)$

$t = 0$	1		
$t = t_{\text{eq}}$	$1 - \frac{\beta}{2}$	β	

$$k_p = \frac{\left(\frac{\beta_{eq}}{1 + \frac{\beta_{eq}}{2}} \times 2 \right)^2}{\left(\frac{\beta_{eq}}{1 - \frac{\beta_{eq}}{2}} \right)^2 \times 2} = \frac{2\beta_{eq}^2}{1 - \frac{\beta_{eq}^2}{4}} = \frac{8\beta_{eq}^2}{4 - \beta_{eq}^2}$$

34. The incorrect statement among the following, for this reaction, is :

- (A) Decrease in the total pressure will result in formation of more moles of gaseous X
 (B) At the start of the reaction, dissociation of gaseous X_2 takes place spontaneously
 (C) $\beta_{equilibrium} = 0.7$
 (D) $K_C < 1$

इस अभिक्रिया के लिये निम्न में से असत्य कथन है :

- (A) कुल दाब के घटने के परिणाम स्वरूप गैसीय X के अधिक मोल बनेंगे
 (B) अभिक्रिया के प्रारम्भ में गैसीय X_2 का वियोजन स्वतः प्रवर्तित (spontaneous) होता है
 (C) $\beta_{equilibrium} = 0.7$
 (D) $K_C < 1$

Ans. C

Sol. (A) On decreasing total pressure equilibrium will move in the forward direction

(B) At the start of the reaction $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$

$t = 0, Q = 0 \Rightarrow \Delta G = -ve$ (spontaneous)

(C) If $\beta_{eq} = 0.7$

$$K_p = \frac{8 \times 0.49}{4 - 0.49} = \frac{3.92}{3.51}$$

$$K_p > 1$$

Since it is given that

$$\Delta G^0 > 0 \Rightarrow K_p < 1$$

\therefore This is incorrect

(D) $K_p = K_C \times (RT)^{\Delta n_g}$

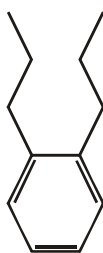
$$K_C = \frac{K_p}{(R \times 298)^1}$$

$$K_C < 1$$

PARAGRAPH-II [35-36]

Treatment of compound O with KMnO_4/H^+ gave P, which on heating with ammonia gave Q. The compound Q on treatment with Br_2/NaOH produced R. On strong heating, Q gave S, which on further treatment with ethyl 2-bromopropanoate in the presence of KOH followed by acidification, gave a compound T.

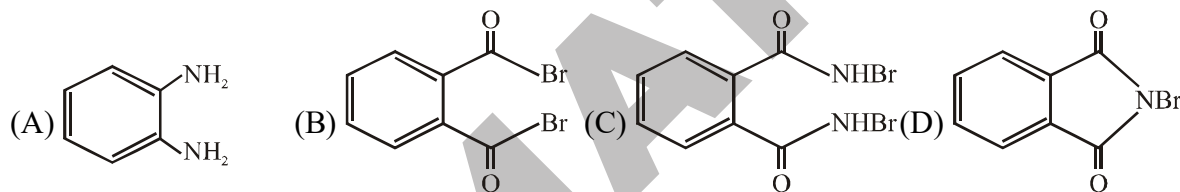
यौगिक O की KMnO_4/H^+ से क्रिया ने P दिया, जिसने अमोनिया के साथ गर्म करने पर Q दिया। यौगिक Q ने Br_2/NaOH के साथ क्रिया करने पर R उत्पादित किया। प्रबल रूप से गर्म करने पर Q ने S दिया जिसने एथिल 2-ब्रोमोप्रोपेनोएट (ethyl 2-bromopropanoate) के साथ KOH की उपस्थिति में आगे क्रिया की जिसके पश्चात अम्लीकरण ने यौगिक T दिया।



(O)

35. The compound R is :

यौगिक R है :



Ans. A

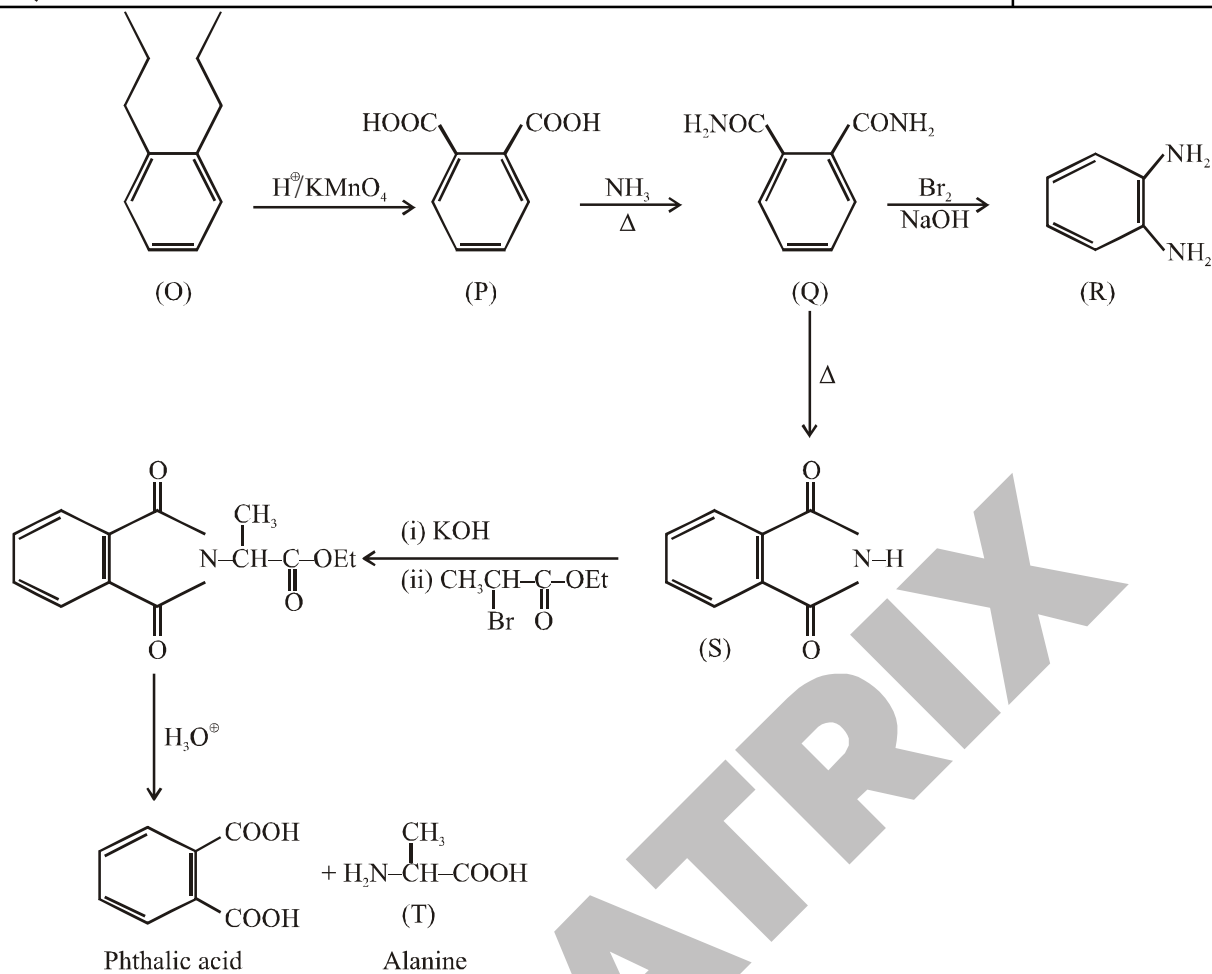
36. The compound T is :

यौगिक T है :

- | | | | |
|--------------|-------------|------------|------------|
| (A) glycine | (B) alanine | (C) valine | (D) serine |
| (A) ग्लाइसीन | (B) एलानीन | (C) वैलीन | (D) सेरीन |

Ans. B

Sol. (35-36)



Q to R is Hoffmann's bromamide degradation reaction

S to T is Gabriel's phthalimide synthesis