Indian National Chemistry Olympiad 2019
Theory (3 hours)

Roll No. ☐☐☐☐–☐☐☐☐–☐☐☐☐

Exam Centre: _____ **Date:** February 2, 2019

Do not write anything below this line

Question No	1	2	3	4	5	Total
Marks	23	17	19	20	24	103
Marks Obtained						
Signature of Examiner						

छात्रों के लिए निर्देश

- आपके रोल नं. के आखिरी चार अंक सभी पन्नों के ऊपर लिखें |
- इस परीक्षा कापी में **27** पन्नों पर problems हैं उत्तर बॉक्स को मिलाकर |
- **यह जांच ले कि इस कापी में सभी पन्ने हैं | नहीं होने पर निरीक्षक को तुरंत बताएँ** |
- सभी उत्तर उपयुक्त बॉक्स में लिखे होने चाहिए | बाकी कहीं लिखे हुए उत्तर आंकलन के लिए नही लिए जाएँगे |
- इस कापी में उत्तर लिखने के लिए पर्याप्त जगह दी गई है | यदि लिखने के लिए और जगह चाहिए तो निरीक्षक से अतिरिक्त रिक्त पन्ने ले सकते है **(इस पन्ने पर एक बॉक्स बनाए और प्रश्न संख्या भी लिखें)** अतिरिक्त पन्ने पर अपना रोल नं. लिखकर मुख्य कापी से संलग्न कराएँ |
- **उत्तर केवल पेन से ही लिखें (ग्राफ को छोड़कर) पेन्सिल से लिखे उत्तरों पर marks कटेंगे** |
- किसी भी गणना के मुख्य चरण दिखाएँ |
- बहुविकल्पी प्रश्नों के उत्तर के लिए, सही बॉक्स मे **X** लगाएँ | कुछ बहुविकल्पी प्रश्नों में एक से ज्यादा सही विकल्प हो सकते हैं |
- सामान्य α-ऐमीनो अम्लों की संरचनाएँ इस पन्ने के पीछे दी गई हैं |
- तत्वों की Periodic Table की एक प्रति अन्त में दी गई है |
- जब तक कहा न जाए परीक्षा कक्ष न छोड़ें |

Fundamental Constants

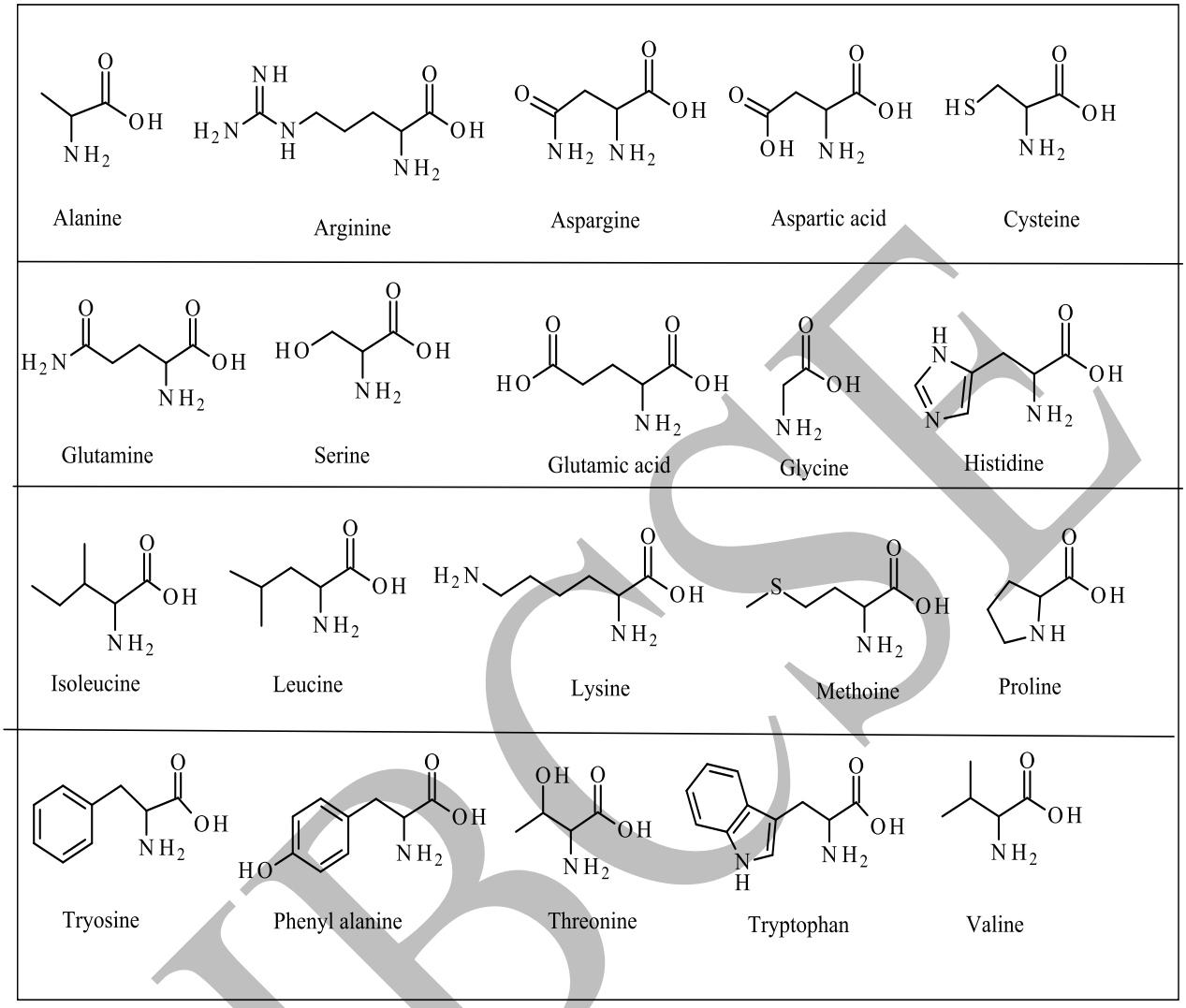
Avogadro number	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}	Mass of electron	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
Electronic charge	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ C	Speed of light	$c = 2.998 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Molar gas constant	$R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1} 0.08205 L atm K^{-1} mol^{-1}	1 atomic mass unit Density of mercury	(1 amu) $= 1.660 \times 10^{-27}$ kg $= 13.6 \times 10^{3}$ kg m^{-3}
Faraday constant	$F = 96485$ C mol^{-1}		

$pH = -\log [H^+]$ $\quad pK_a = -\log K_a$ $\quad pK_{sp} = -\log K_{sp}$

HBCSE

© Homi Bhabha Centre For Science Education, Tata Institute of Fundamental Research
V.N. Purav Marg, Mankhurd, Mumbai 400 088

सामान्य α-ऐमीनो आम्लों की संरचनाएँ



HBCSE

Problem 1 — 23 marks

सामान्य और असामान्य ऐमीनो अम्ल

जीव जगत में प्रोटीन सबसे अधिक विविधता दर्शाने वाले महत्वपूर्ण यौगिक हैं जो संरचनात्मक रूप से विविध α-ऐमीनो अम्लों से बने होते हैं | α-ऐमीनो अम्ल केवल प्रोटीनों के निर्माण खण्ड ही नही होते अपितु ये विभिन्न क्रियाओं के कारक भी होते हैं | ऐमीनो अम्लों की यह क्षमता उनकी अद्वितीय संरचना के कारण होती है | यहाँ हम पहले ऐमीनो अम्लों के सामान्य गुणों को देखेंगे और फिर दो विशेष ऐमीनो अम्लों की बात करेंगे |

भाग 1

हर ऐमीनो अम्ल के कम से कम दो pK_a मान होते हैं एक –COOH का और दूसरा $–NH_2$ समूह के संयुग्मी अम्ल का | ऐमीनो अम्ल प्रोलीन (proline) के दो pK_a मान हैं: $pK_{a1} = 1.95$ और $pK_{a2} = 10.64$ |

1.1 प्रोलीन के जलीय विलयन में pH = 1.95 और 10.64 पर साम्यावस्था लिखें |

α-ऐमीनो अम्लों को प्रायः उनके Isoelectric pH (जिसे pI लिखा जाता है) के मान से समझा जाता है | pI वह pH है जिस पर ऐमीनो अम्ल मे एक क्रियात्मक समूह के प्रोटॉनीकरण का परिमाण दूसरे क्रियात्मक समूह के डिप्रोटॉनीकरण के परिमाण के बराबर होता है | इस pH पर ऐमीनो अम्ल की जलीय विलयन में विद्युत चालक क्षमता सबसे कम या शून्य के बराबर होती है तथा इसके अणु ज्विटर आयन (द्विध्रुवीय आयन) के रूप में मौजूद होते हैं |

1.2 pI की उपरोक्त परिभाषा के आधार पर प्रोलीन के pI, pKa_1 और pKa_2 के बीच संबंध प्राप्त करें |

HBCSE

1.3 ऐमीनो अम्लो सें संबंधित निम्न वाक्यों को देखें और सही बॉक्स मे X लगाएँ |

अ. α-ऐमीनो अम्लों के –COOH समूह का pK_a मान एसिटिक अम्ल के pK_a मान से कम होता है |

सही ☐ **गलत** ☐

ब. α-ऐमीनो अम्लों के $-NH_3^+$ समूह का pK_a मान प्राथमिक ऐमीन से प्राप्त $-NH_3^+$ समूह के pK_a मान से कम होता है | **सही** ☐ **गलत** ☐

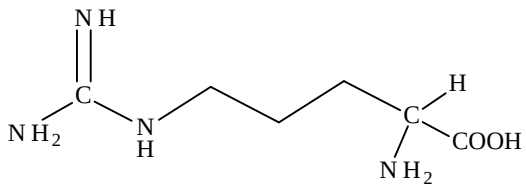
1.4 जब ऐमीनो अम्ल की शाखित श्रंखला में अतिरिक्त अम्लीय या क्षारीय क्रियात्मक समूह होते हैं तो उन्हें क्रमशः अम्लीय या क्षारीय ऐमीनो अम्लों की श्रेणी में वर्गीकृत किया जाता है | ऐमीनो अम्ल Arginine के pH = 0-14 के परास में तीन pK_a मान होते हैं |

(अ) Arginine के लिए सही तीन pK_a मान हैं (सही बॉक्स मे X लगाएँ) :

i. 1.2, 2.0, 9.0 ☐ ii. 3.1, 5.0, 12.3 ☐

iii. 3.0, 6.7,12.1 ☐ iv. 2.2, 9.0, 12.5 ☐

(ब) Arginine की निम्न संरचना में उन समूहों पर गोला बनाएँ जो H^+ के आदान प्रदान में सम्मलित हैं तथा (1.4 **अ**) के उत्तर के आधार पर pK_a मान लिखें |



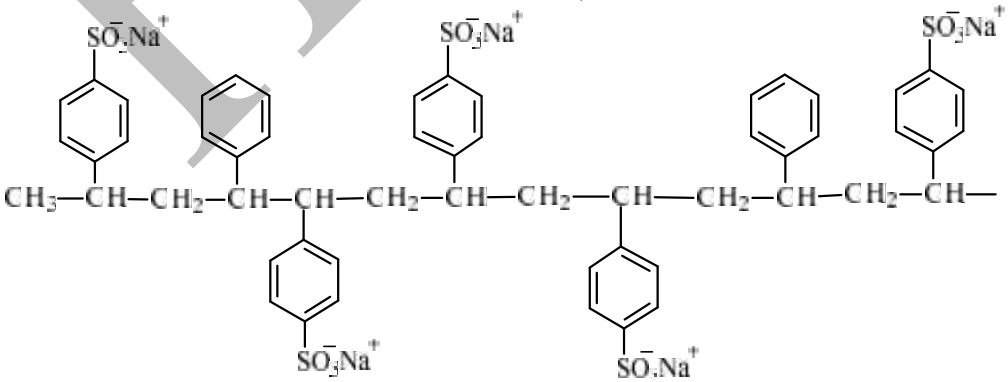
HBCSE

(स) Arginine ऐमीनो अम्ल के द्विध्रुवीय आयन की संरचना बनाएँ और इस द्विध्रुवीय आयन में एक H^+ जुड़ने पर बनने वाले आयन/अणु की संरचना भी बनाएँ |

द्विध्रुवीय आयन **द्विध्रुवीय आयन + H^+**

(ड) Arginine के pI का मान निकालें और इस उत्तर तक पहुँचने के लिए शामिल चरणों को भी लिखें |

क्रोमेटोग्राफी (Chromatography) एक तकनीक है, जिसमे किसी स्थिर प्रावस्था (stationary phase) एवं गतिमान प्रावस्था (mobile phase) के वितरण में अंतर के आधार पर पदार्थों को उनके गतिमान प्रावस्था (तरल अथवा गैसीय) से प्रथक किया जा सकता है | आयन एक्सचेंज क्रोमेटोग्राफी में गतिमान प्रावस्था मे आवेशित आयनों को और स्थिर प्रावस्था में धन या ऋण आवेशिय समूहों से अंतः क्रिया के आधार पर अलग किया जाता है | इसमें स्थिर प्रावस्था प्रायः आयन-एक्सचेंज रेसिन (ion-exchange resin) की होती है | निम्न संरचना एक आयन एक्सचेंज रेसिन **(X)** को दर्शाती है जिसमें – $SO_3^-Na^+$ समूह हैं (जैसे दिखाए गए हैं) | रेसिन में Na^+ आयन की जगह गतिमान प्रावस्था में आवेशित धनआयन ले लेती है, इसलिए इस रेसिन को केटायन एक्सचेंज रेसिन कहा जाता है |



(X)

HBCSE

1.5 Tryptophan (**A**, pI = 5.88), histidine (**B**, pH = 7.6) और Aspartic acid (**C**, pI = 2.98) के सममोलर मिश्रण का pH = 6.0 के बफर में विलयन बनाया गया | इस विलयन को **X** के एक कॉलम मे डाला गया | इस कॉलम से बाहर निकलने में ऐमीनो अम्लों का क्रम होगा (सही बॉक्स में X लगाएँ) |

i) **A, B, C** ☐ ii) **C**, **A**, **B** ☐ iii) **B, C, A** ☐

iv) **A, C, B** ☐ v) **C, B, A** ☐ vi) **B, A, C** ☐

भाग 2

केरॉटिन (बालो के प्रोटीन) में cysteine की कई इकाईयाँ होती हैं | प्रोटीन श्रंखला के अलग-अलग हिस्सों से ये इकाईयाँ हल्के आक्सीकरण से Disulphide आबंध बनाती है जो बालो को त्रिविमी संरचना देते हैं |

$$2R\text{-}SH \xrightarrow{(O)} R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H^{+} + 2e^{-}$$

बालों का सीधा या घुंघराले होना इन -S-S- आबंधो के rearrangement पर निर्भर होता है |

अतः मरकेप्टो (mercapto/ thiol) समूह वाले ऐमीनो अम्ल अपचायक स्पीशीज का काम करते हैं |

1.6 (अ) सबसे सरल β-मरकेप्टो-α-ऐमीनो अम्ल Cu(II) को Cu(I) में अपचयित कर देता है | इस अभिक्रिया के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण लिखें |

यौगिक **P**, एक काइरल केन्द्र वाला β-mercapto α-एमीनो अम्ल है जो एन्टिबॉयोटिक पेनिसिलिन के जैविक अपघटन से बनता है | **P** अधिक मात्रा में जब कॉपर (II) क्लोराइड [copper (II) chloride] के साथ उसके pI(6.2) पर अभिक्रिया करता है तब पीले रंग का **Q** का अवक्षेप (precipitate) देता है | तत्व अन्वेषण बताता है कि Q में 26.14% C, 5.26 H और 27.66% Cu है | यौगिक **Q** (मोलर द्रव्यमान = 229.52 g mol^{-1}) में पानी (water of hydration) का एक अणु होता है |

(ब) आवश्यक चरणों को प्रदर्शित करते हुए **Q** का आण्विक सूत्र निकालें |

HBCSE

(स) **P** की संरचना बनाएँ |

विल्सन रोग इंसानी शरीरों में तांबे के जमा होने का अनुवांशिक रोग है | इसका इलाज **P** जैसे पदार्थों से किया जा सकता है जो तांबे की आयन के साथ कीलेट कर सकते हैं | लूइस क्षार जैसे कि thioethers और thiolates Cu(II) की अपेक्षा Cu(I) के साथ स्थायी उपसहसंयोजन यौगिक बनाते हैं जिनमें उपसहसंयोजन संख्या 2 से 4 होती है | जबकि Cu(II) आयन ऐमीनो, ऐमीडो और कारबोनिल ऑक्सीजन जैसे लूइस क्षारो के साथ उपसहसंयोजन संख्या 4 से 6 देता है |

(ड) **P** के आधिक्य में उसके pI = 6.24 पर copper (II) chloride के साथ अभिक्रिया के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण लिखे जिसमे उत्पाद **Q** बनता है |

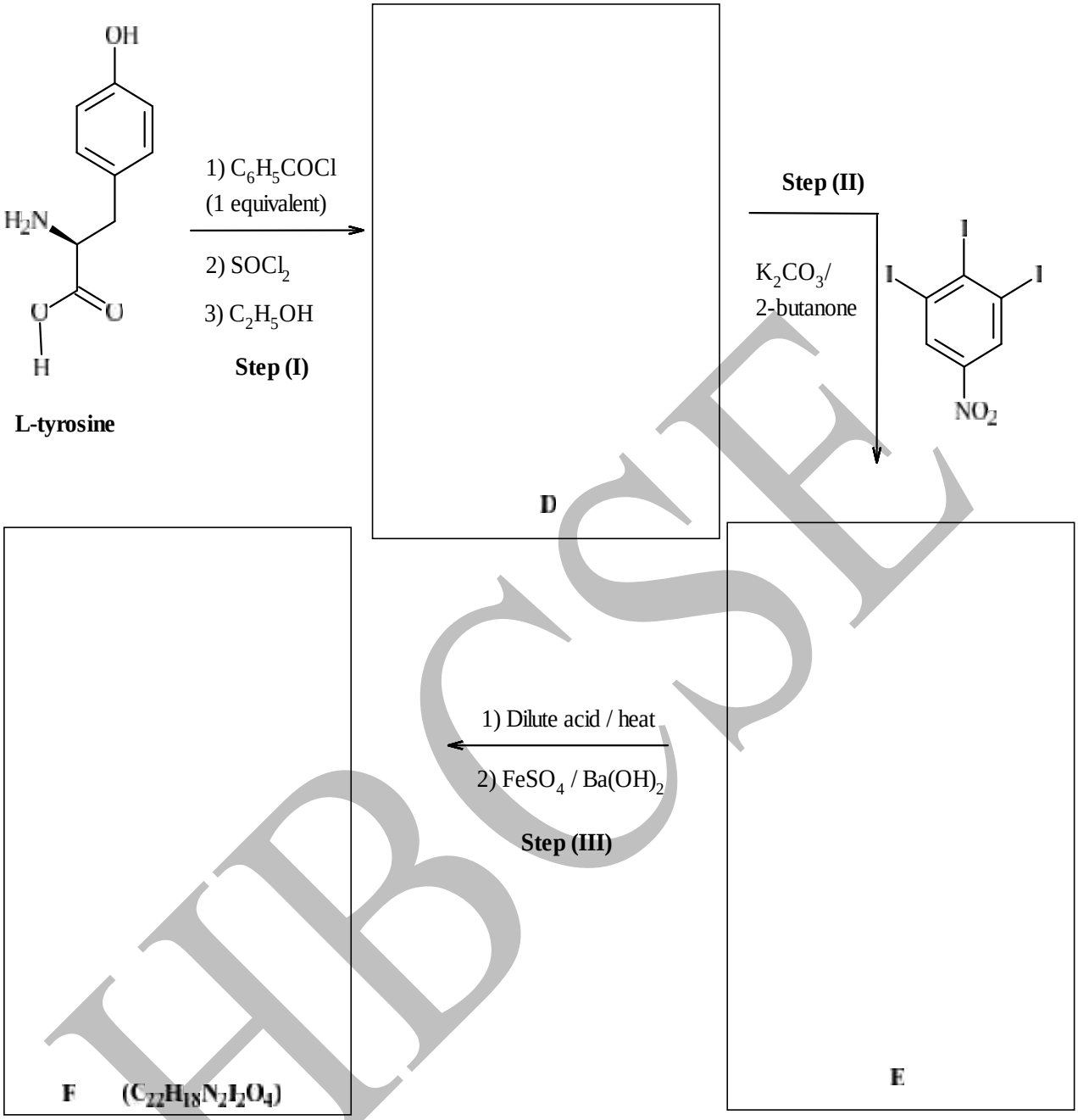
भाग 3:

थाइरॉक्सीन

थाइरॉइड हार्मोन ऐमीनो अम्ल tyrosine के व्युत्पन्न हैं जिनमें ऐरोमैटिक कार्बन परमाणुओं से Iodine के परमाणु जुड़े होते है | थाइराइड हार्मोन दो होते हैं जिनमें मुख्य थाइरॉक्सीन है | थाइरॉक्सीन की आण्विक संरचना 1927 में खोजी गई और यह भी पता चला कि इसके अणु प्रकाशिक सक्रिय होते हैं पर इसका stereochemical विन्यास पता लगाना कठिन था | सन् 1934 में लंदन के एक मेडिकल कॉलेज में रोग रसायन के शोधकर्ताओं ने L-tyrosine को इस्तमाल करते हुए थाइरॉक्सीन का विन्यास निम्न विधि से पता लगाया |

1.7 (i) पहले शोधकर्ताओं ने L-tyrosine को इस्तेमाल करके निम्न तरीके से **Z** बनाया | **D-F** की त्रिविम संरचना बनाते हुए निम्न रासायनिक अभिक्रिया क्रम को पूरा कीजिए |

HBCSE

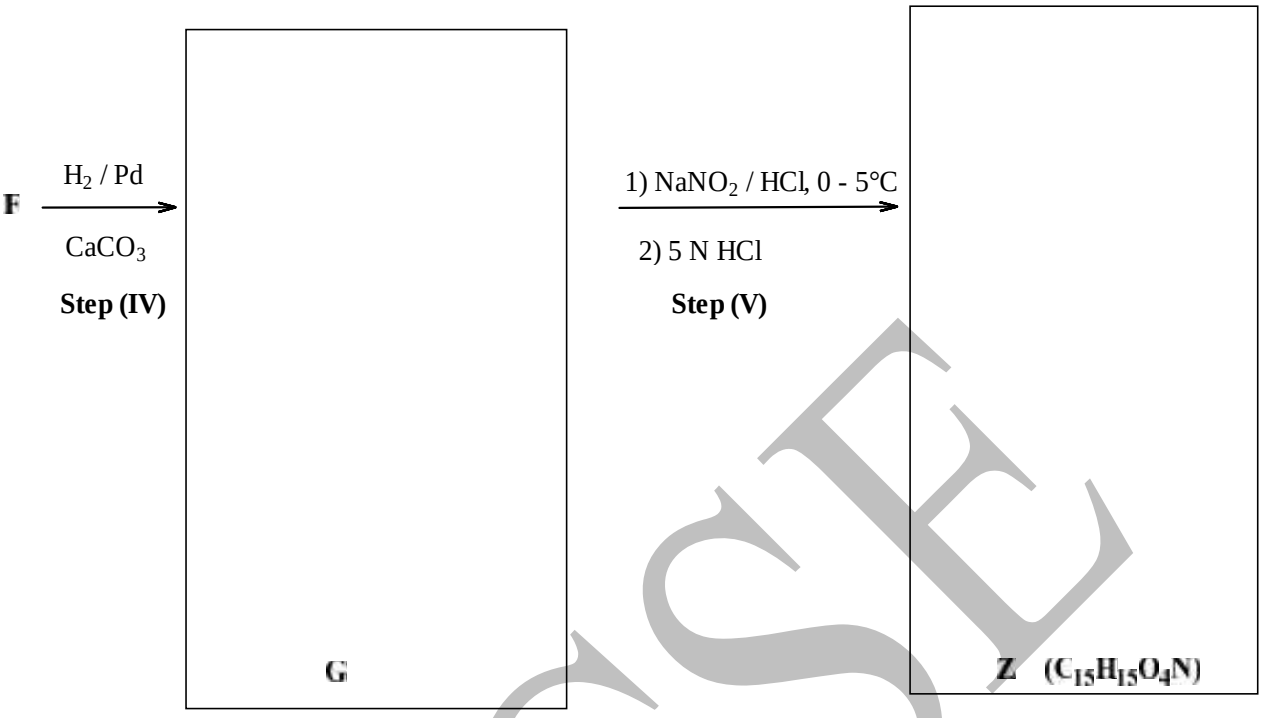


HBCSE

(ii) Step III में मिश्रण $FeSO_4/Ba(OH)_2$ भूमिका निभा रहा है

1) अपचायक कर्मक की ☐ 2)अवक्षेपण कर्मक की ☐ 3)उपसंयोजन कर्मक की ☐

iii) यौगिक **F** से फिर निम्न अभिक्रिया कराई गई | **G** और **Z** की संरचना stereochemical विन्यास के साथ बनाएँ |



थाइरॉक्सीन ($C_{15}H_{11}O_4NI_4$) के जलीय विलयन को (H_2 गैस में) $Pd/CaCO_3$ से अभिक्रिया कराने के बाद भी वही यौगिक **Z** मिला (अम्ल मिलाकर वाष्पीकरण के बाद) | इस **Z** का भी वही विशिष्ट ध्रुवन घूर्णन (specific rotation) था जो L-tyrosine से मिले **Z** का था |

iv) उपरोक्त जानकारी के अनुरूप थाइरॉक्सीन (Thyroxine) की एक संभव त्रिविम संरचना बनाएँ |

HBCSE

Problem 2 — 17 marks

बोरॉन यौगिकों की समय के साथ यात्रा

बोरॉन प्रकृति में व्यापक रूप से बोरेक्स, जिसे अरबी में बुराक, हिन्दी में सुहागा एवं संस्कृत में टंकन के नाम से जाना जाता है, के रूप मे पाया जाता हैं | सर डेवी ने 1807 मे बोरिक अम्ल से बोरॉन तत्व (B) को प्राप्त किया | परन्तु अगली सदी में सिन्थैटिक रसायनज्ञों ने इसमें कोई रूचि प्रदर्शित नहीं की | 1910 के आसपास, जर्मनी में अल्फ्रेड स्टॉक ने बोरॉन के अनेक यौगिक बनाये जिन्हे हाइड्रोकार्बन्स के समान ही, बोरेन्स कहा गया | परन्तु बोरेन्स उनसे अधिक अभिक्रियाशील थे |

द्वितीय विश्व युद्ध के आस-पास रसायनज्ञों को अचानक ही ज्ञात हुआ कि बोरेन्स का उपयोग सैन्य आवश्यकताओं एवं मौसम गुब्बारों में भरने हेतु हाइड्रोजन के रासायनिक संग्राहण में किया जा सकता है | इन कार्यों हेतु $NaBH_4$ एक उपयोगी यौगिक था जो जल के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन उत्पन्न करता है |

2.1 $NaBH_4$ के 100 g की अभिक्रिया जल के साथ 25^0C पर कराने पर उत्पन्न गैस का उपयोग गुब्बारे को भरने में किया गया | अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखें | यह मानते हुए कि गुब्बारे के अंदर का दाब बाह्य दाब के लगभग समान है, अभिक्रिया पूर्ण होने पर गुब्बारे के आयतन का अनुमान लगाएँ | अपने उत्तर की गणनाओं के मुख्य पदों को लिखें |

$NaBH_4$ बनाने की विधि का विकास अमेरिका के एच.सी.ब्राउन ने युरेनियम के शोधन के लिए किया था न कि बोरेन्स के निर्माण के लिए | उनके पी.एच.डी. शोध पर्यवेक्षक श्लेसिंगर(Schlesinger) ने खोजा कि युरेनियम एक वाष्पशील यौगिक $[U(BH_4)_4]$ बनाता है जिसका उपयोग युरेनियम के समस्थानिकों के पृथक्करण में किया जा सकता था |

2.2 बोरोहाइड्राइड ऋणायन संकुल यौगिकों में एक लिगन्ड की भूमिका निभाता है जिनमें धातु आयन B-H आबन्ध से जुड़ता है न कि किसी परमाणु से | गैसीय अवस्था में $[U(BH_4)_4]$ यौगिक के न्यूट्रॉन विवर्तन से ज्ञात हुआ कि U(IV) की उपसहसंयोजन संख्या 8 से अधिक होती है जबकि ठोस अवस्था में इसकी संरचना बहुलकीय है जिसमें U(IV) की उपसहसयोजन संख्या 14 है | यौगिक की गैसीय एवं ठोस अवस्थाओं में स्थायी संरचनाओं को बनाएँ | संरचनाओं को बनाते समय आप डॉट-वेज नोटेशन का, जहां आवश्यकता हो, उपयोग कर सकते हैं | (नोट - संरचनाओं के निर्धारण में त्रिविम प्रभाव एक महत्त्वपूर्ण भूमिका निभा सकते हैं |)

HBCSE

Gas phase **Solid phase**

बेहतर विकल्पों के विकास के कारण $[U(BH_4)_4]$ विधि का उपयोग अंततः नाभिकीय अनुप्रयोगों के लिए नहीं हुआ | परन्तु इसने $[Na(BH_4)_4]$ के बड़े पैमाने पर उत्पादन की विधि विकसित करने में मदद की | $[Na(BH_4)_4]$ कार्बनिक संश्लेषणों में एक प्रमुख अभिकर्यक हैं | इसके लिए एच.सी.ब्राउन को रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ |

बोरॉन के अन्य गुणधर्म ने भी नाभिकीय वैज्ञानिकों का ध्यान आकर्षित किया | बोरॉन के एक समस्थानिक ^{10}B में न्यूट्रॉन अवशोषण की प्रचुर क्षमता होती है | इसीलिए नाभिकीय रिएक्टरों में बोरॉन छड़ो का उपयोग विखन्डन अभिक्रियों के मंदक के रूप में किया जाता है |

$$^{10}B + {}^{1}n \longrightarrow [^{11}B] \longrightarrow {}^{4}He + {}^{7}Li + 2.79\ MeV$$

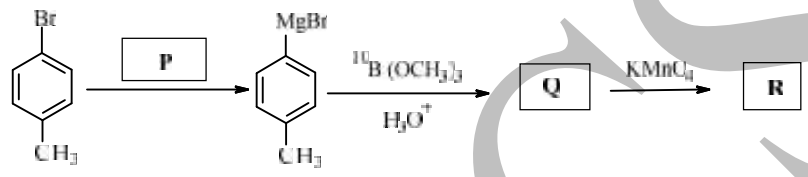
2.3 बोरॉन का औसत परमाणु भार 10.81 amu है एवं बोरॉन के मात्र दो समस्थानिक – ^{10}B एवं ^{11}B पाए जाते हैं | इन समस्थानिकों के द्रव्यमान क्रमशः 10.0129 amu एवं 11.0093 amu हैं | बोरॉन के प्राकृतिक सैंपल में ^{10}B के परमाणुओं का प्रतिशत कितना है? गणनाओं के पदों को लिखिए |

नाभिकीय रिएक्टरों में या नाभिकीय दुर्घटना का स्थिति में न्यूट्रॉनों की संख्या को सीमित करने के लिए बोरॉन के यौगिकों के विलयनों का (रासायनिक शिम्स के रूप में) उपयोग किया जा सकता है |

2.4 बोरिक अम्ल (H_3BO_3) एवं बोरेक्स ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) के संतृप्त जलीय विलयनों में से कौन सा अधिक प्रभावी रासायनिक शिम्स (chemical shims) होगा? अपने उत्तर के लिए सभी पदों को लिखें | बोरिक अम्ल एवं बोरेक्स की विलेयता क्रमशः 52 $g\ L^{-1}$ एवं 58 $g\ L^{-1}$ है |

HBCSE

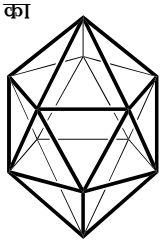
^{10}B के न्यूट्रॉन अवशोषण गुण का उपयोग कैंसर उपचार में भी किया जाता है जिसे बोरॉन न्यूट्रॉन कैप्चर थीरेपी (BNCT) कहा जाता है | यदि किसी अणु, जिसमें बोरॉन उपस्थित हो, को किसी कैंसर कोशिका में रखा जाए तो न्यूट्रॉन विकिरण केवल बोरॉन से क्रिया करेगा एवं तत्पश्चात उत्सर्जित अल्फा कण केवल कैंसर कोशिकाओं को ही नष्ट करेंगे तथा अन्य कोशिकाएँ जिनमें बोरॉन उपस्थित नही हैं, उन्हे नष्ट नहीं करेंगे | BNCT अनुप्रयोग हेतु ^{10}B संवर्धित अणुओं के निर्माण की एक विधि नीचे दी गई है :



2.4 **P**, **Q** एवं **R** को पहचानें |

P **Q** **R**

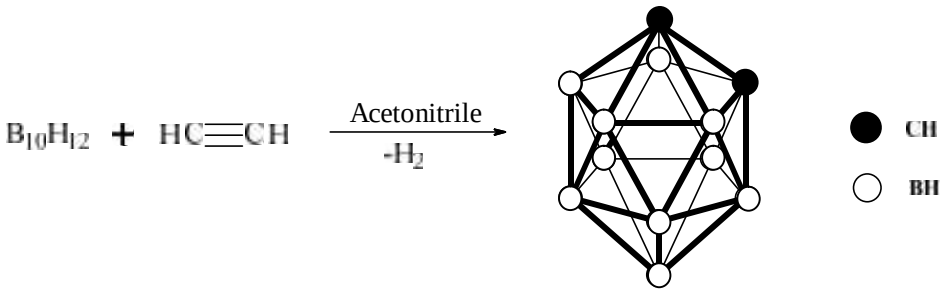
बोरेन्स में पायी जाने वाले असामान्य आबंधनो की सैद्धांतिक व्याख्या एक चुनौती रही है | बोरॉन तत्व का क्रिस्टलीय रूप B_{12} विंशफलकी (Icosahedra) इकाइयों से निर्मित होते हैं जो पड़ोसी विंशफलकी इकाई से बोरॉन-बोरॉन आबन्धो से भी जुड़े होते हैं |विंशफलकी की एक प्रारूपी संरचना यहाँ दी गई है :



2.5 बोरॉन के क्रिस्टलीय रूप में किसी बोरॉन परमाणु द्वारा बनाए गए आबन्धों की अधिकतम संख्या है

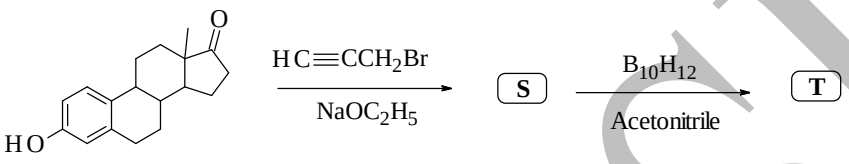
इससे अधिक आश्चर्यजनक खोज हुई जब वैज्ञानिक समान ढ़ाचे की संरचना वाले यौगिकों के निर्माण करने में सफल रहे जिनमें कुछ बोरॉन परमाणुओं को, समान आबन्धों के साथ, कार्बन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित किया गया था | इनमें से एक यौगिक C_2-कार्बोरेन (C_2-carborane) हैं जिसको बनाने की विधि नीचे दी गई है |

HBCSE



C_2-carborane

BNCT के लिए बोरॉन-युक्त अणुओं को हार्मोनों के साथ संयुग्मित करने पर ट्यूमर कोशिकाओं को वरीयता के साथ लक्षित किया जा सकता है क्योंकि कुछ अंगो के ट्यूमर वृद्धि-हार्मोनों (growth hormones) पर निर्भर करते हैं | प्रारम्भिक अध्ययनों में इस कार्य हेतु इस्ट्रोन (Estrone) का उपयोग किया गया, जिसे नीचे प्रदर्शित किया गया है |

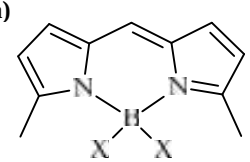


2.6 **S** एवं **T** की संरचनाएँ बनाएँ |

S **T**

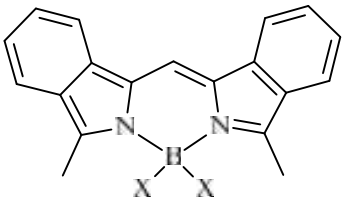
2.7 बोरॉन यौगिकों का उपयोग केवल उपचार के लिए ही सीमित नहीं है वरन् इसका उपयोग नैदानिक अनुप्रयोगों (diagnostic applications) में भी किया जाता है | पाइरोल इकाइयों से बने हुए बोरॉन यौगिकों का एक समूह का उपयोग जीवित कोशिकाओं में उपस्थित अनेक पारदर्शी कोशिकांगो को (जिन्हे देखना कठिन है) देखने एवं रंगने हेतु रंगो के रूप में किया जाता है | इन यौगिकों में आबन्ध, जैव रासायनिक परिस्थितियों में भी, अत्यन्त स्थायी होते हैं | अतः ये यौगिक कोशिकीय प्रक्रियाओं में बाधा नहीं पहुचाते हैं | नीचे ऐसे दो उदाहरण दिए गए हैं:

a)



X = F/Cl/Br

b)



HBCSE

i. **a** में बोरॉन की ऑक्सीकरण अवस्था क्या है?

ii. **a** में बोरॉन के चारों ओर क्या ज्यामिति है?

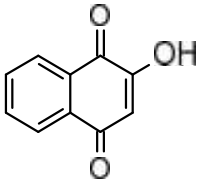
iii. उपर्युक्त यौगिक **a** के तीनो हैलाइड़ो (X = F/Cl/Br) में से कौन जलीय विलयन में सर्वाधिक स्थायी होगा?

iv. किसी X के लिए, स्थायी यौगिकों के जलीय विलयनों में **a** एवं **b** में से कौन सा रंग वसा उत्तकों को वरीयता के साथ रंगने का कार्य करेगा?

HBCSE

Problem 3 — 19 Marks

हिना का रसायन – लॉसोन



Lawsone

हम मैहँदी या हिना को हाथों, बालों तथा कपड़ों को रंगने के लिए एक रंग के रूप में जानते है | हिना का नारंगी रंग एक यौगिक लॉसोन कै कारण होता हैं |

भाग I: लॉसोन के गुणधर्म

हिना के पत्तों में लॉसोन नहीं होता है बल्कि इसमें एक "हिनोसॉइड" (Hennosides) नामक यौगिक होते हैं | जब पत्तों को पीसते हैं तो उसमे कोशिकाएँ टूटती हैं, तब एजांईम हिनोसॉइडस को तोड़कर एक ग्लुकोस ($C_6H_{12}O_6$) और एक ट्रायोल (**A**) का अणु बनता है | ट्रायोल (**A**) का हवा के साथ ऑक्सीकरण होने पर लॉसोन का अणु बनता है | यौगिक (**A**) 2, 4-Dinitrophenylhydrazine के साथ सकारात्मक परीक्षण देता है |

3.1 संभावित हिनोसॉइडो एवं ट्रायोल **A** की संरचनाएं बनाईए |

Hennosides **A**

3.2 निम्न में से कौन सा सामान्य पदार्थ हिनोसॉइडस को जलीय अपघटित करेगा? (सही बॉक्स मे **X** लगाएँ)

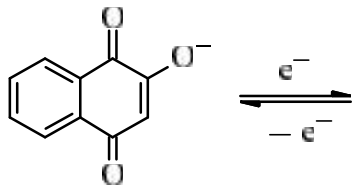
अ) नींबु का रस ☐ ब) ग्लुकोस सिरप ☐ क) $NaHCO_3$ ☐

3.3 लॉसोन जल मे चलावयवता (tautomerisation) दर्शाता है | लॉसोन के चलावयव **B** की संरचना लिखिए |

B

लॉसोन का रंग 3.6 से कम pH पर पीला होता है और 3.6 से ज्यादा pH पर लॉसोन विलयन मे अपना प्रोटॉन विलोपित करके नारंगी हो जाता है | प्रबल क्षारकों मे लॉसोन अपचयित होकर अनुनाद संरचना की वजह से अत्याधिक स्थायी स्पीशीज बनाता है |

3.4 प्रोटॉन विलोपित लॉसोन के एक इलेक्ट्रॉन अपचयन से बनने वाली सभांवित संरचनाएं लिखिए | अपचयित स्पीशीज की सर्वाधिक स्थायी अनुनाद संरचनाएँ भी लिखिए |



अपचयित स्पीशीज **अनुनाद संरचनाएँ**

HBCSE

जुगलोन यौगिक (1,4-naphthalene dione का 5-hydroxy व्युत्पन्न) लॉसोन से मिलती जुलती संरचना वाला है जो अखरोट की छाल, जडों एवं पत्तों में पाया जाता है | लॉसोन और जुगलोन दोनो मे अंतरा-अणुक (intra-molecular) हॉइड्रोजन आबंध बनते हैं |

3.5 लॉसोन तथा जुगलोन की अंतरा-अणुक हॉइड्रोजन आबंध सहित संरचनाएँ बनाईए |

3.6 इनमें समतली अणु हैं : (सही बॉक्स मे **X** लगाएँ)

लॉसोन ☐ जुगलोन ☐

3.7 लॉसोन तथा जुगलोन में से कौन सा यौगिक अधिक अम्लीय है (सही बॉक्स मे **X** लगाएँ) ?

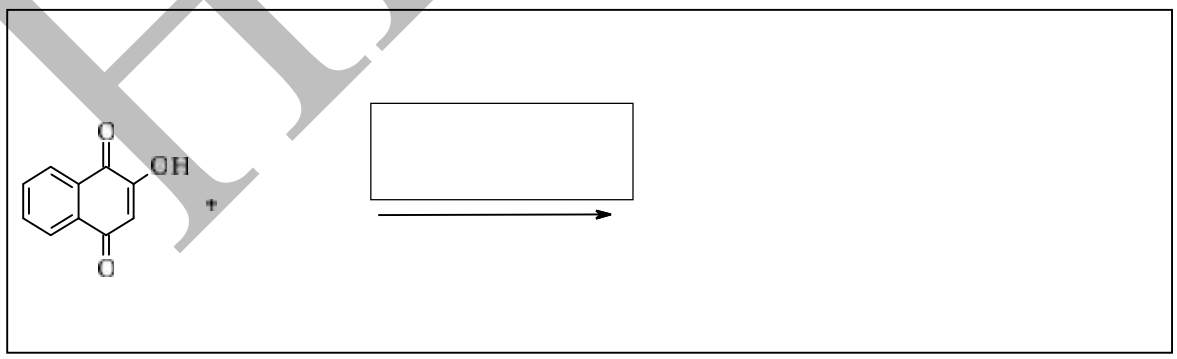
लॉसोन ☐ जुगलोन ☐

भाग II: बहुलकों मे लॉसोन

लॉसोन आधारित बहुलकों को ऊन तथा अन्य वस्त्रों को रंगने के लिए भी उपयोग कर सकते हैं | इन बहुलकों के एक एकलक (**C**) को बनाने के लिए निम्न तरीका इस्तेमाल किया गया था:

0.4 g लॉसोन को 10 mL शुष्क (जल रहित) tetrahydrofuran (THF) में सामान्य तापमान पर आर्गन गैस के वातावरण में घोला गया | 10 मिनट के पश्चात् 0.12 mL 2-propenoyl chloride (घनत्व = 1.12 g cm^{-3}) तथा 0.254 g triethylamine (Mol. Mass = 101.2 g mol^{-1}) को भी विलयन मे मिलाया गया | इसके तुरंत बाद विलयन गहरे लाल रंग का हो गया | इस रासायनिक अभिक्रिया को पूरा करने के लिए 4 घंटे तक ऐसे ही रखा गया | इसके उपरान्त विलायक को वाष्पीकृत कर हटाया गया | उसके पश्चात् 30 mL toluene को मिश्रण में मिलाया गया और इस विलयन को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ हिलाया गया; फिर जलीय परत को हटा दिया | जब toluene को वाष्पीकृत करके हटाया तो एक गहरे लाल रंग का उत्पाद 95% मात्रा में मिला |

3.8 उपरोक्त तरीके के आधार पर संतुलित रासायनिक समीकरण को पूर्ण रूप से लिखें तथा **C** बनाने के लिए रासायनिक अभिक्रिया की जरूरी परिस्थितियाँ भी तीर के ऊपर दिए हुए बॉक्स में लिखें |



3.9 इस रासायनिक अभिक्रिया में triethylamine एक _____ है (सही बॉक्स में X लगायें)

a) क्षारक ☐ b) उत्प्रेरक ☐ c) नाभिकस्नेही ☐ d) अम्ल ☐

3.10 इस रासायनिक अभिक्रिया में कौन सा अभिकर्मक सीमांत अभिकर्मक है ? उत्तर तक पहुँचने के लिए गणना के सभी पदों को दर्शाएँ |

HBCSE

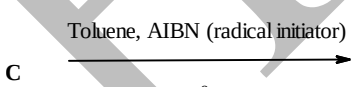
3.11 जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल को अभिक्रिया मिश्रण में डाल कर हिलाया गया तो उसमें होने वाली रासायनिक अभिक्रिया को लिखें | यह भी बताएँ कि यह रासायनिक अभिक्रिया किस प्रावस्था में होगी |

एक छात्रा इसी रासायनिक अभिक्रिया को बारिश के दिन कर रही थी और वह संयोगवश अभिक्रिया वाले फ्लॉस्क मे आर्गन गैस की सप्लाई लगाना और फ्लास्क को बंद करना भूल गयी | इस दिन उसको फ्लास्क मे गहरे लाल रंग का उत्पाद (**C**) नही मिला |

3.12 उस अन्य रासायनिक अभिक्रिया का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए जिसके कारण उत्पाद (**C**) नही बना |

मुक्त मूलक प्रारम्भक की उपस्थिति में एकलक (**C**) का बहुलीकरण (polymerization) हो सकता है |

3.13 **C** की निम्न बहुलीकरण अभिक्रिया के बहुलक उत्पाद की संरचना लिखें |



3.14 नीचे दिए हुए कथनों के लिए सही बॉक्सों में X लगाएँ |

	सही	**गलत**
(i) लॉसोन एवं जुगलोन के भौतिक गुण एक समान होंगे		
(ii) लॉसोन एक अम्ल-क्षार सूचक हो सकता है		
(iii) लॉसोन-धातु आयन निकाय को एक ऑक्सीकारक के रूप में भी इस्तेमाल कर सकते हैं		

HBCSE

Problem 4 — 20 Marks

गोल्ड का शोधन

माना जाता है कि प्रकृति में गोल्ड (सोना) मुक्त अवस्था में पाया जाता है फिर भी यह धात्विक लवणों के साथ मिश्रित होता है, और उनसे इसको पृथक करना एक कठिन प्रकिया है | पहले यह पृथक्करण द्रव मरकरी या क्लोरीन गैस के द्वारा किया जाता था | परन्तु लगभग 1887 में गोल्ड धातु की वायु की उपस्थिति में साइनाइड विलयन द्वारा निक्षालन (Leaching) प्रकिया को विकसित किया गया | इस प्रकिया का भारत समेत विश्व के अनेक हिस्सों में आज भी इस्तेमाल किया जाता है |

भाग 1: साइनाइडेशन विधि (cyanidation method)

NaCN विलयन में गोल्ड का घुलना एक ऑक्सीकरण-अपचयन अभिकिया है जिसमें CN^- एवं Au^+ का एक स्थायी उपसहसंयोजन यौगिक बनता है | यह अभिकिया दो रासायनिक रास्तों (pathways) से होती है जिसमें एक रास्ते में H_2O_2 निर्मित होता है एवं दूसरे रास्ते में H_2O_2 का उपयोग हो जाता है |

4.1 गोल्ड की वायु की उपस्थिति में CN^- के विलयन द्वारा, निक्षालन प्रकिया के दोनों रास्तों के लिए संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए जिनमें गोल्ड का यौगिक बनता है |

महत्वपूर्ण बात यह है कि कमरे के ताप एव १ atm दाब पर O_2 की (कम) संतृप्तता सान्द्रता (saturation concentration) (8.2 mg L^{-1}) के बावजूद यह प्रकिया आर्थिक रूप से किफायती है | अतः प्रभावी निक्षालन के लिए CN^- की अधिक सान्द्रता की आवश्यकता नहीं पडती है |

4.2 यह मानते हुए कि वातावरणीय O_2 के जल मे विसरण (diffusion) से अधिक तीव्र निक्षालन अभिकियाएँ पूर्ण हो जाती हैं, इन परिस्थितियों में, कमरे के ताप पर, गोल्ड के अधिकतम निक्षालन हेतु NaCN की कितनी न्यूनतम सान्द्रता (g L^{-1} में) की आवश्यकता होगी?

4.3 गोल्ड के इस साइनाइड यौगिक की सर्वाधिक उपयुक्त ज्यामिति एवं स्पिन चुम्बकीय आघूर्ण (μ spin only) लिखें |

HBCSE

$Au^+(aq)$ का अपचयन विभव ($E^o_{Au^+/Au} = 1.69$ V) O_2 के विभव की अपेक्षा काफी अधिक है जो यह दर्शाता है कि किसी भी pH मान पर O_2 द्वारा गोल्ड का ऑक्सीकरण नहीं होता | CN^- जैसे प्रबल complexing agents की उपस्थिति में गोल्ड का +1 या +3 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायीकृत होता है जिस से गोल्ड का अपचयन विभव काफी बदल जाता है | CN^- आयन $Au^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Au(s)$ साम्य को प्रभावित करती है निम्न अतिरिक्त साम्य के कारण

$$[Au(CN)_2]^-(aq) \rightleftharpoons Au^+(aq) + 2CN^-(aq) \qquad pK = 38.3 \text{ (25°C पर)}$$

4.4 निम्न अर्द्ध सेल अभिक्रिया के लिए E^o का मान पता करें तथा इसकी नर्नस्ट समीकरण(Nernst equation) लिखें:

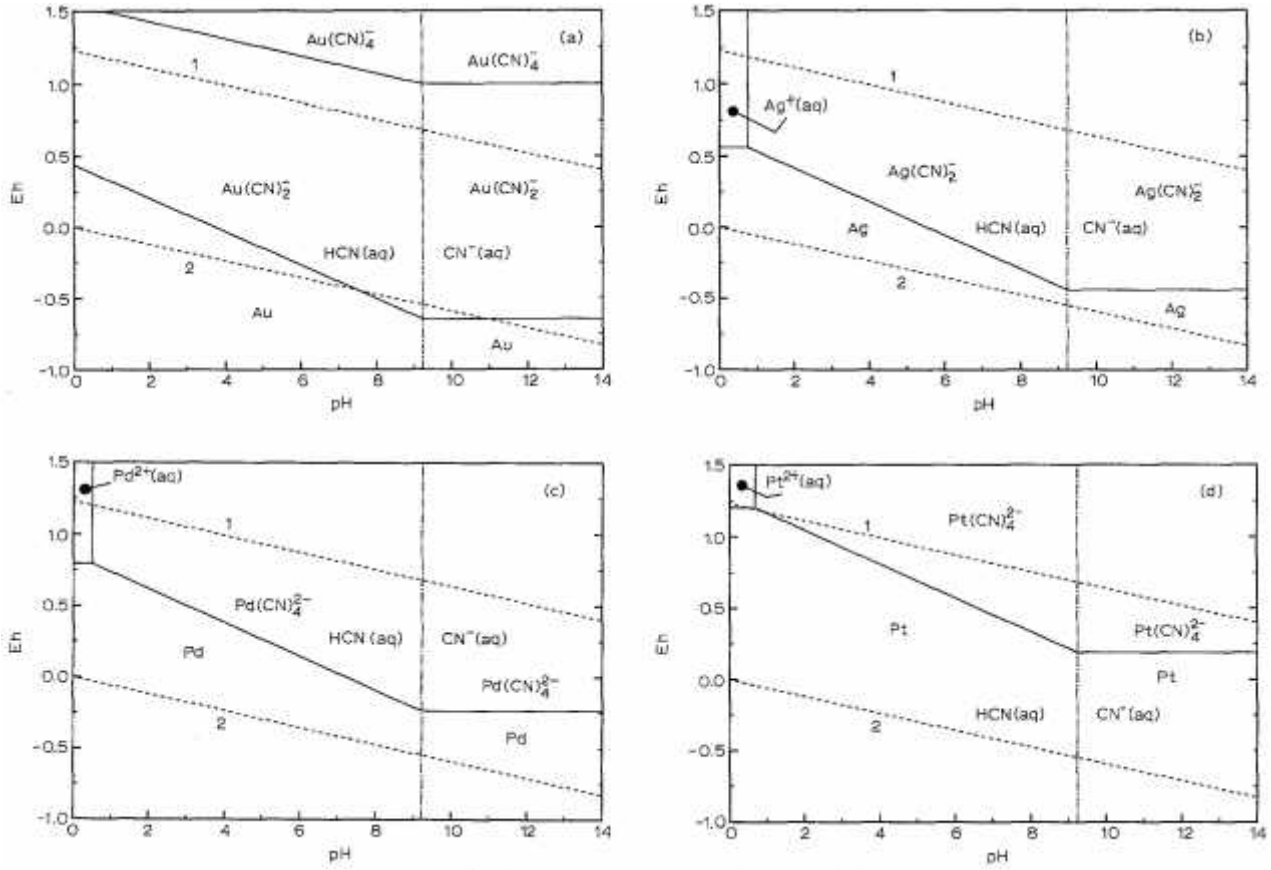
$$[Au(CN)_2]^-(aq) + e- \rightleftharpoons Au\,(s) + 2CN^-(aq)$$

अनेक रेडॉक्स निकायों के विद्युत रासायनिक विभव pH के साथ परिवर्तित होते हैं | इस निर्भरता को E_H (potential) vs pH आरेखों द्वारा निरूपित करते हैं | मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के सापेक्ष किसी अर्द्ध सेल अभिक्रिया का अपचयन विभव Y-अक्ष पर एवं pH X-अक्ष पर लिया जाता है | खींची गई रेखा के भिन्न भिन्न तरफ के क्षेत्र, E एवं pH के मानों को दर्शाते हैं जिन पर साम्य की स्थिति में (उष्मागतिकीय स्थायित्व के कारण) कोई स्पीशीज़ सर्वाधिक मात्रा में पाया जाता है | ये आरेख नेर्न्स्ट समीकरण पर आधारित हैं (जो उष्मागतिकीय से मिलते हैं) परन्तु रासायनिक बलगतिकी के बारे में कोई सूचना प्रदान नही करते हैं | 25°C पर 0.02 M NaCN विलयन में a) Au, b) Ag, c) Pd एवं d) Pt के लिए E_H vs pH आरेख नीचे दिए गए है | H_2O के स्थायित्व सीमाओं (stability limits) को दो dotted रेखाओं के द्वारा दिखाया गया है जो निम्न साम्यों को व्यक्त करते हैं –

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(aq)$$
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

क्षेत्र 1 एवं 2 इकाई activity पर क्रमशः O_2 एवं H_2 के स्थायित्व के क्षेत्र को व्यक्त करते हैं |

HBCSE



4.5 pH = 7 के लिए Au, Ag, Pd एवं Pt के उपरोक्त आरेखों में निहित सूचनाओं के आधार पर–

(i) उन धातुओं को पहचानें, जिनका ऑक्सीजन की उपस्थिति में NaCN विलयन के द्वारा निक्षालन संभव है |

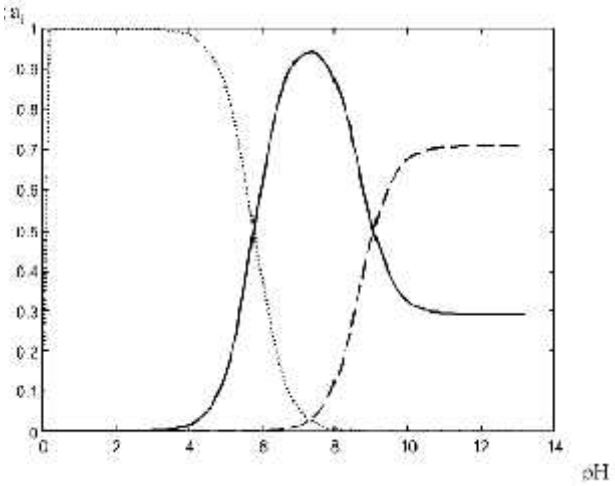
(ii) दिए गए pH पर उत्तर **4.5 (i)** में दिए गए धातुओं को साइनाइडेशन प्रक्रिया द्वारा निक्षालन की अनुकूलता के अनुसार, घटते क्रम में व्यवस्थित करें |

4.6 ऑक्सीजन की उपस्थिति में NaCN विलयन के द्वारा गोल्ड निष्कर्षण के लिए सबसे उपयुक्त pH है –

अनेक गोल्ड अयस्कों में कॉपर खनिज भी पाए जाते हैं| अतः साइनाइडेशन प्रक्रिया के दौरान कुछ कॉपर के खनिज भी आसानी से घुलकर अनेक कॉपर(I)-सायनाइड के संकुल यौगिक बनाते हैं | इन यौगिकों का बनना साइनाइडेशन प्रक्रिया में CN^- की अधिक खपत के कारण प्रक्रिया की क्षमता एवं आर्थिक पक्ष को प्रभावित करता है जिससे गोल्ड के निक्षालन की दर तथा गोल्ड की प्राप्ति घट जाती है|

HBCSE

कॉपर(I)-सायनाइड के संकुल यौगिको के प्रजात विकरण (speciation) की pH निर्भरता निम्न चित्र में दिखायी गई है जहां a_i सायनाइड जटिल यौगिको एवं कॉपर की कुल सान्द्रता का अनुपात है |



4.7 प्रश्न **4.6** के उत्तर में दिए गए सबसे उपयुक्त pH पर साइनाइडेशन प्रक्रिया के दौरान, Au के साथ निष्कर्षित कॉपर(I) सायनाइड उपसहसंयोजन यौगिकों का सूत्र लिखिए–

कॉपर के उपसहसंयोजन यौगिकों में से घुलित गोल्ड सहसंयोजन यौगिकों को पृथक करने हेतु निक्षालित विलयन में सक्रिय कार्बन मिलाया जाता है | Au(I)-सायनाइड संकुल, Cu(I)-सायनाइड संकुल यौगिकों की तुलना में, वरीयता के अनुसार सक्रिय कार्बन के छिद्रों में चले जाते है |

4.8 निम्न विकल्पों में से उपयुक्त प्रेक्षणों के सही कारण / कारणों के सामने बॉक्स में X चिन्हित करें-

(a) Au (I)-सायनाइड संकुल आयनों का कम जलयोजित (hydration) होना | ☐

(b) Cu(I)-सायनाइड संकुल आयनों का कम जलयोजित होना | ☐

(c) Au (I)-सायनाइड संकुल आयनों का अधिक आवेश घनत्व (charge density) होना | ☐

(d) Cu(I)-सायनाइड संकुल आयनों का अधिक आवेश घनत्व होना | ☐

इसके उपरान्त सक्रिय कार्बन को NaOH /NaCN विलयन के साथ क्षालित (elution) करने पर गोल्ड के संकुल यौगिकों को प्राप्त किया जाता है जिससे विद्रयुत प्रापण विधि (electrowinning) के द्वारा गोल्ड को प्राप्त कर लिया जाता है |

भाग **II:** थायोयूरिया विधि **(Thiourea Method)**

गोल्ड जैसी बहुमूल्य धातुओं के निष्कर्षण के लिए थायोयूरिया, NH_2CSNH_2, के इस्तेमाल की संभावना देखी जा रही है क्योंकि यह सायनाइडेशन में इस्तेमाल किए जाने वाले रसायनों से कम घातक है |

4.9 Au का थायोयूरिया के साथ फेरिक आयन (जो ऑक्सीकारक के रूप में इस्तेमाल होती है) की उपस्थिति में अभिक्रिया का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखें जिसमें गोल्ड का उपसहसंयोजन यौगिक बनता है |

HBCSE

गोल्ड निष्कर्षण के लिए थायोयूरिया का इस्तेमाल आर्थिक रूप से मेंहगा पडता है | इसका एक कारण थायोयूरिया का ऑक्सीकरण द्वारा अनुत्क्रमणीय क्षय है |

4.10 निम्न संतुलित समीकरण में थायोयूरिया का फेरिक आयन की उपस्थिति में ऑक्सीकरण पर बनने वाले उत्पाद की संरचना बनाएँ |

$2CS(NH_2)_2 + 2Fe^{3+} + 2H^{+} \longrightarrow$ [ ] $+ 2Fe^{2+}$

जब थायोयूरिया को Fe^{3+} के विलयन में अलग मिलाया गया तो ऑक्सीकरण अभिक्रिया द्वितीय कोटि अभिक्रिया पाई गई जिसका 303 K पर वेग स्थिरांक $1.55 \times 10^{-6}\ m^3 mol^{-1} s^{-1}$ है | इस प्रक्रिया की सक्रियण ऊर्जा $79\ kJ\ mol^{-1}$ पाई गई |

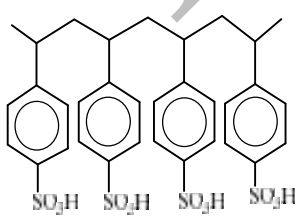
Au के थायोयूरिया और Fe^{3+} द्वारा निष्कर्षण अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा $8.5\ kJ\ mol^{-1}$ है |

4.11 निष्कर्षण और ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं के लिए 303 K और 295 K के वेग स्थिरांकों का अनुपात निकालें| अनुपातों के आधार पर बतायें कि समान परिस्थितियों में थायोयूरिया के प्रति किलो से गोल्ड का शोधन 295 K पर अधिक होगा या 303 K पर? उत्तर तक पँहुचने वाले चरणों को दिखाएँ |

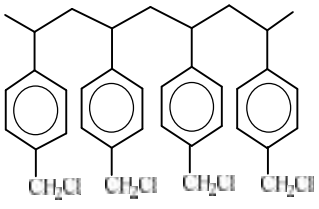
Au-थायोयूरिया उपसहसंयोजन यौगिकों को निष्कर्षण विलयन में से आयन-एक्सचेंज रेसिन द्वारा अलग किया जाता है | आयन-एक्सचेंज रेसिन बहुलक यौगिक होते हैं, जिनमें क्रियात्मक समूह होते है जिनसे विलयन से कुछ आयन या तो जुड़ सकाते हैं या क्रियात्मक समूह के आयनों से बदल सकते हैं |

4.12 निम्न आयन एक्सचेंज रेसिनों में से Au-थायोयूरिया यौगिक को अधिशोषित करने वाले रेसिन हैं (सही बाक्स में X लगाएँ)

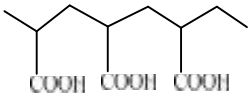
(A)



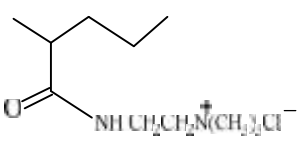
(B)



(C)



(D)



HBCSE

Au-थायोयूरिया उपसहसंयोजन यौगिकों को आयन एक्सचेंज रेसिन से एक विलयन में निष्कर्षित किया जाता है | इस विलयन से विद्रयुत प्रापण विधि द्वारा शुद्ध गोल्ड मिलता है | इस प्रकिया में एक निष्क्रिय ऐनोड के द्वारा जब विद्युत धारा का प्रवाह किया जाता है तो धातु केथोड पर जमा होता है और थायोयूरिया विलयन में ही रह जाता है | इस विलयन को स्टार्च सूचक की मदद से KIO_3 विलयन से अनुमापन (titrate) कर इसमें थायोयूरिया की मात्रा पता चल सकती है |

4.13 पोटेशियम आयोडेट से अम्लीय विलयन में थायोयूरिया ऑक्सीकृत होकर $[CS(NH_2)_2]_2^{2+}$ बनाती है | इस रासायनिक अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखें |

4.14 5.35 g KIO_3 को आसुत पानी में घोलकर 1 लीटर मानक विलयन बनाया गया | विद्युत प्रापण विधि के बाद मिले थायोयूरिया विलयन का 50.0 mL सैंपल एक बीकर में लिया गया | इसमें कुछ मिलिलीटर H_3PO_4 का विलयन और 4-5 बूंद स्टार्च सूचक मिलाया गया और यह मिश्रण KIO_3 मानक विलयन के साथ अनुमापित किया गया | KIO_3 विलयन के 20.0 mL डालने पर equivalence point मिला | गणना करके बताएँ कि 1 L Au-थायोयूरिया विलयन में (जिसे विद्रयुत प्रापण विधि के लिए इस्तेमाल किया गया) से कितना गोल्ड (ग्राम में) मिला होगा ?

HBCSE

Problem 5 — 24 marks

फॉस्फेट एवं स्ट्रूवाइट

भाग 1 फॉस्फेट से स्ट्रूवाइट

सभी जीवों के शरीरों में फॉस्फॉरस एक आवश्यक तत्व है जो हड्डियों और जैविक अणुओं जैसे कि glycophosphate, DNA, RNA, ATP इत्यादि के लिए जरूरी होता है | पौधों के लिए भी फॉस्फोरस ऊर्वरक (NPK में) जरूरी माने जाते हैं-जिनमें मुख्य हैं ऑरथोफॉस्फेट लवण |

वहीं दूसरी ओर, फॉस्फेट आयनों की नदियों और झीलों में अधिक सान्द्रता चिंता का विषय बनता जा रहा है क्योंकि इनसे शैवालों की बढोतरी होती है जिससे पानी के जीवों और आसपास रहने वाले लोगो का स्वास्थ्य खतरें में आ जाता है | जल स्त्रोतों में फॉस्फोरस सीवेज और खेतो से आने वाले बहावों से आता है | चूकिं गन्दे पानी में फॉस्फोरस फॉस्फेटों के रूप में होता है, सीवेज उपचार संयंत्र की क्षमता का एक पैमाना उससे निकलने वाले पानी में फॉस्फेट की मात्रा का घटना है |

किसी विलयन के फॉस्फोरस की (फॉस्फेट के रूप में) सांद्रता उसमें $MgSO_4$ और NH_3 मिलाकर आंकी जा सकती है | बनने वाले अवक्षेप $MgNH_4PO_4.6H_2O$ अर्थात मैग्नीशियम अमोनियम फॉस्फेट हेक्साहाईड्रेट (MAP, या फिर स्ट्रूवाइट) का द्रव्यमान विलयन के सैंपल में फॉस्फॉरस की सांद्रता बताता है |

5.1 यदि फॉस्फेट लवण के एक मानक विलयन के 100 mL में प्रचुर मात्रा में $MgSO_4$ और NH_3 डालने पर 10.496 mg MAP का अवक्षेप देता है, तो इस विलयन में फॉस्फोरस की सांद्रता (mg L^{-1} में) निकालें |

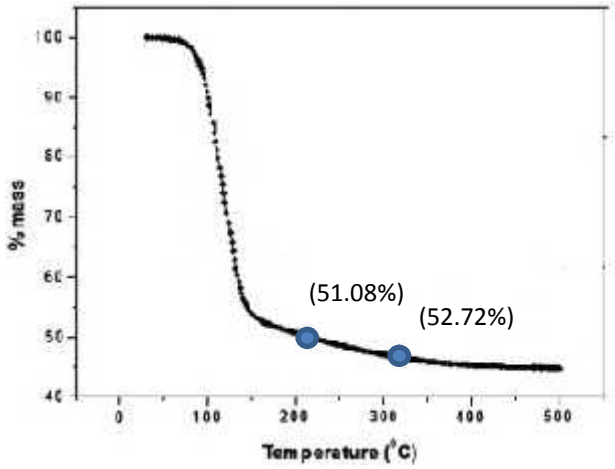
5.2 एक पानी के सैंपल में फॉस्फोरस की मात्रा दो विधियों से जाँची गई: MAP विधि और मानक स्पेक्ट्रोस्कोपिक विधि | MAP विधि से निकाली गई मात्रा के मान में 2% की त्रुटि थी | मापन में त्रुटि की परिभाषा है ;

त्रुटि = (मापा गया मान - वास्तविक मान)/वास्तविक मान

अवक्षेप के रासायनिक विश्लेषण से पता चला कि Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} का मोलर अनुपात 1:1:1 से अलग था | अवक्षेप मे कुछ $MgKPO_4.6H_2O$ (MKP) भी था जो पानी में K^+ होने के कारण बना, जिनकी वजह से 2% त्रुटि आई थी | इस अवक्षेप में MAP:MKP का मोलर अनुपात क्या था?

HBCSE

5.3 MAP के शुद्ध सैंपल का द्रव्यमान गर्म करने पर उसके वाष्पशील अपघटकों के निकल जाने के कारण बदलता है | हर तापमान पर बचे हुए ठोस का प्रतिशत द्रव्यमान निम्न है:



कोष्ठक में संख्याएँ 205 °C और 315 °C पर द्रव्यमान के लगभग % घाटे को दर्शाती हैं | 205 °C पर ठोस पदार्थ एक ही यौगिक **A** है, जबकि 315 °C पर ठोस एक मिश्रण है जो यौगिक **A** और एक अन्य यौगिक B का लगभग बराबर द्रव्यमान अनुपात में हैं | **A** और **B** को पहचाने और उनका **मोलर द्रव्यमान** निकालें | उत्तर निकालने के लिए जरूरी पद लिखे |

भाग २ स्ट्रूवाइट की अवक्षेपण परिस्थितियाँ

सीवेज में प्रायः NH_4^+ और Mg^{2+} आयन फॉस्फेटों के साथ काफी मात्रा में होते हैं | इसलिए सीवेज में स्ट्रूवाइट का अवक्षेपण हो जाता हैं जिससे पाइप जाम हो जाते हैं | परन्तु किसी विलयन से स्ट्रूवाइट का अवक्षेपण निर्भर करता है उसके pH पर, क्योंकि अनेक आयनिक साम्य उसके अवक्षेपण साम्य को प्रभावित करते हैं | स्ट्रूवाइट की अवक्षेपण परिस्थितियों को समझने के लिए हम पहले इन साम्यों को समझेंगे | मानिये कि एक निकाय में एक तत्व X अनेक स्पीशीज X_1.....X_n के रूप में होता है | तो स्पीशीज X_n का तुलनात्मक प्रतिशत

$$\%X_n = \frac{[X_n]}{\sum_n [X_n]} \times 100$$

उदाहरण के लिए, फॉस्फेट किसी विलयन में pH के आधार पर PO_4^{3-},HPO_4^{2-},$H_2PO_4^-$ और H_3PO_4 के रूपों में हो सकता है|

5.4 यदि H_3PO_4 के $pKa_1 = 2.30$, $pKa_2 = 7.20$ और $pKa_3 = 12.32$ हैं, तो निम्न तुलनात्मक अनुपातों को निकाले : pH = 7 पर $[PO_4^{3-}]$ **:** $[H_2PO_4^-]$ और pH = 11 पर $[PO_4^{3-}]$ **:** $[HPO_4^{2-}]$ |

HBCSE

एक और pH पर निर्भर प्रक्रिया है अमोनियम आयन और अमोनिया के बीच की साम्यावस्था :

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq) \qquad pK_a = 9.24$$

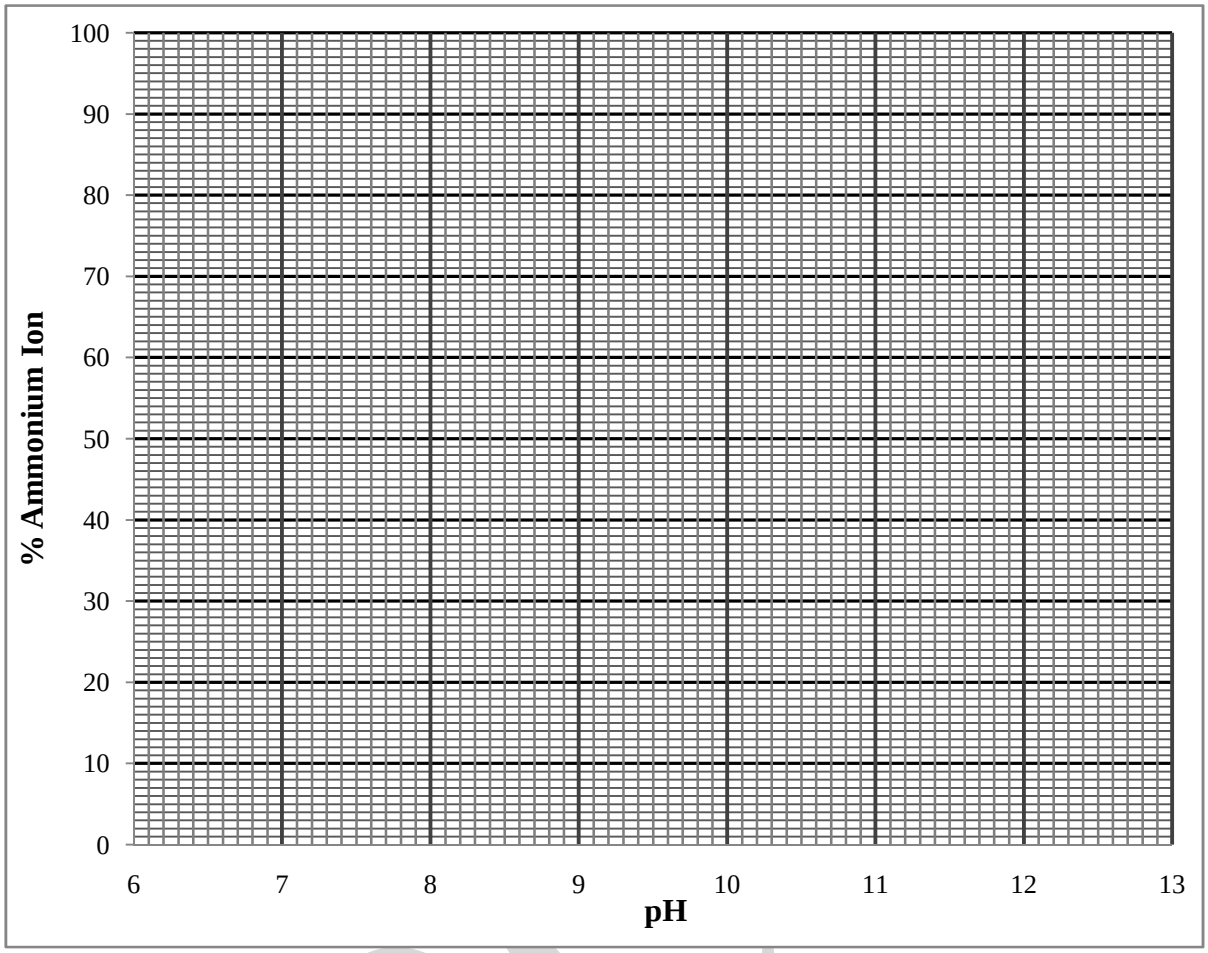
5 .5 यह मानते हुए कि अमोनिया विलयन से किसी भी समय थोड़ी भी बाहर नही निकलती, % NH_4^+ का pH पर निर्भरता दिखाने वाला ग्राफ बनायें | उसके लिए पहले निम्न तीन बिन्दुओं के निर्देशांक निकाले :

अ) pH = pKa (बिन्दु $\mathbf{z_1}$)

ब) pH = 11.0 (बिन्दु $\mathbf{z_2}$)

स) pH जहाँ % NH_4^+ ~99% है (बिन्दु $\mathbf{z_3}$)

तीनो बिन्दुओं के निर्देशांको की गणना दिखाए और तीनों बिन्दुओं को ग्राफ पर अंकित करके दिखाएँ :



5.6 विलयन के pH पर निर्भर करते हुए Mg^{2+} आयन या तो पानी में अभिक्रिया कर घुलनशील $MgOH^+$ बनाती है या $Mg(OH)_2$ के रूप में अवक्षेप बना लेती हैं |

$$Mg(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$Mg^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons MgOH^+(aq) \qquad K_1 = 3.98 \times 10^{2}$$

मानिए एक 0.002 M $MgCl_2$ का विलयन pH = 11.0 के बफर मे बनाया गया है | इस विलयन में % Mg^{2+} (सभी घुलनशील Mg स्पीशीज की तुलना में) के मान को निकालें | सभी गणना के पदों को दिखाएँ |

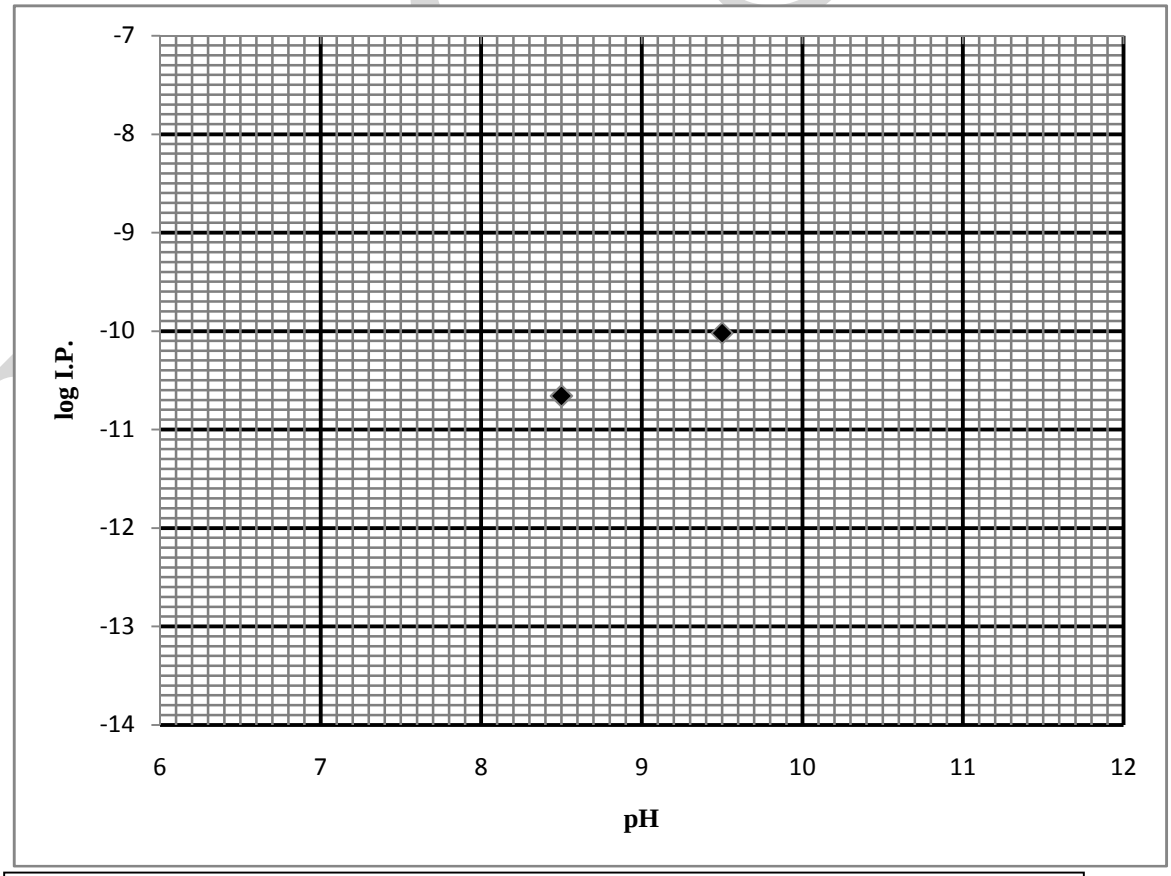
स्ट्रूवाइट का किसी pH पर अवक्षेपण तभी होगा जब उसका आयनिक गुणनफल (I.P. , तीनों आयनों की सांद्रता का गुणनफल) उसके विलयेता गुणनफल (K_{sp} struvite = 5.0 x 10^{-12}) से अधिक होता है |

$$I.\,P. = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]$$

5.7 मानिए कि एक दूषित पानी में pH = 7.0 पर 2 mM कुल घुली हुई Mg^{2+} है, 30 mM कुल घुली हुई NH_3 है और 3 mM कुल घुले हुए फॉस्फेट हैं |

(i) pH = 7.0 और pH = 11.0 पर I.P. का मान निकालें | इस problem में दी हुई साम्यावस्थाओं को छोडकर किसी अन्य साम्यावस्था को न मानें और सभी गणनाओं के लिए तापमान को समान मानें |

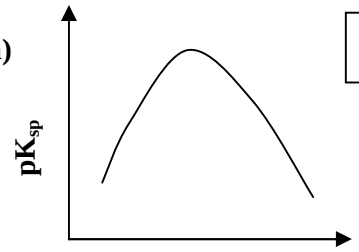
(ii) **5.7 (i).** के उत्तर के आधार पर निम्न ग्राफ पर pH = 7.0 और pH = 11.0 पर log(I.P.) के मानों को अंकित करे | pH = 8.5 और 9.5 पर बिन्दुओं को पहले से ही दिखाया गया है | इन चारों बिन्दुओं के आधार पर log(I.P.) की pH पर निर्भरता वाला रेखाचित्र बनाएँ | इससे pH के मान की सीमा निकालें जिसमें साम्यावस्था में स्ट्रूवाइट का अवक्षेपण होगा | सभी गणनाओं के लिए तापमान समान मानें |



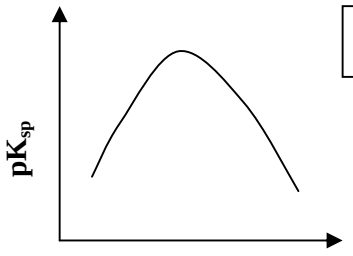
pH Range:

5.8 स्ट्रूवाइट के विलयन की एक विशेषता है यह निम्न तापमान पर ऊष्मशोषी होता है और एक तापमान के ऊपर ऊष्माक्षेपी होता है | इन में से कौन सा ग्राफ स्ट्रूवाइट के इस गुण को दर्शाता है | (सही बॉक्स मे **X** का निशान लगाएँ)

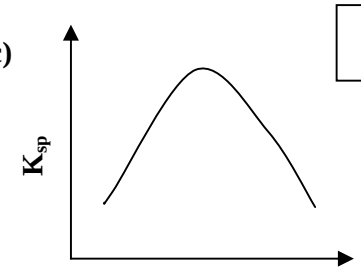
a)



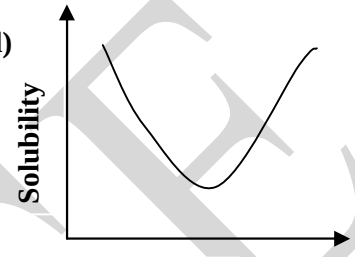
b)



c)



d)



कुछ देशों में सीवेज उपचार संयंत्रों में स्ट्रूवाइट का नियंत्रित अवक्षेपण बहुमूल्य फॉस्फोरस को उर्वरक के रूप में इस्तेमाल के लिए किया जा रहा है | इस प्रक्रिया में, सीवेज (जिसका pH~ 7.0 के करीब है) को टंकी (Reservoir) में रोक लिया जाता है जिसमें स्ट्रूवाइट अवक्षेपण की परिस्थितियाँ पैदा की जाती है | स्ट्रूवाइट अवक्षेपण के बाद बाहर निकलने वाले पानी में फॉस्फॉरस की मात्रा घट जाती है और पाइपों के जाम होने की संभावना भी |

5.9 सीवेज टाँकी में परिस्थिति बदलने के चार संभव तरीके दिये हैं | हर एक का स्ट्रूवाइट अवक्षेपण पर प्रभाव बताएँ (**बॉक्स में हर परिस्थिति के लिए लागू वाक्य संख्या i-iv लिखें**)

(i) कोइ प्रभाव नहीं (ii) अवक्षेपण बढेगा

(iii) अवक्षेपण घटेगा (iv) और अधिक जानकारी चाहिए

परिस्थिति	**प्रभाव**
(अ) खनिज अम्ल का मिलना	
(ब) और पानी का मिलना	
(क) कार्बन डाईऑक्साईड को गुजारना	
(ड) स्ट्रूवाइट अवक्षेपण का कुछ हिस्सा निकालना	

HBCSE

IUPAC Periodic Table of the Elements

1																	18
1 **H** hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]	2		Key: atomic number **Symbol** **name** conventional atomic weight standard atomic weight									13	14	15	16	17	2 **He** helium 4.0026
3 **Li** lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 **Be** beryllium 9.0122											5 **B** boron 10.81 [10.806, 10.821]	6 **C** carbon 12.011 [12.009, 12.012]	7 **N** nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	8 **O** oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	9 **F** fluorine 18.998	10 **Ne** neon 20.180
11 **Na** sodium 22.990	12 **Mg** magnesium 24.305 [24.304, 24.307]	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 **Al** aluminium 26.982	14 **Si** silicon 28.085 [28.084, 28.086]	15 **P** phosphorus 30.974	16 **S** sulfur 32.06 [32.059, 32.076]	17 **Cl** chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 **Ar** argon 39.95 [39.792, 39.963]
19 **K** potassium 39.098	20 **Ca** calcium 40.078(4)	21 **Sc** scandium 44.956	22 **Ti** titanium 47.867	23 **V** vanadium 50.942	24 **Cr** chromium 51.996	25 **Mn** manganese 54.938	26 **Fe** iron 55.845(2)	27 **Co** cobalt 58.933	28 **Ni** nickel 58.693	29 **Cu** copper 63.546(3)	30 **Zn** zinc 65.38(2)	31 **Ga** gallium 69.723	32 **Ge** germanium 72.630(8)	33 **As** arsenic 74.922	34 **Se** selenium 78.971(8)	35 **Br** bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 **Kr** krypton 83.798(2)
37 **Rb** rubidium 85.468	38 **Sr** strontium 87.62	39 **Y** yttrium 88.906	40 **Zr** zirconium 91.224(2)	41 **Nb** niobium 92.906	42 **Mo** molybdenum 95.95	43 **Tc** technetium	44 **Ru** ruthenium 101.07(2)	45 **Rh** rhodium 102.91	46 **Pd** palladium 106.42	47 **Ag** silver 107.87	48 **Cd** cadmium 112.41	49 **In** indium 114.82	50 **Sn** tin 118.71	51 **Sb** antimony 121.76	52 **Te** tellurium 127.60(3)	53 **I** iodine 126.90	54 **Xe** xenon 131.29
55 **Cs** caesium 132.91	56 **Ba** barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 **Hf** hafnium 178.49(2)	73 **Ta** tantalum 180.95	74 **W** tungsten 183.84	75 **Re** rhenium 186.21	76 **Os** osmium 190.23(3)	77 **Ir** iridium 192.22	78 **Pt** platinum 195.08	79 **Au** gold 196.97	80 **Hg** mercury 200.59	81 **Tl** thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 **Pb** lead 207.2	83 **Bi** bismuth 208.98	84 **Po** polonium	85 **At** astatine	86 **Rn** radon
87 **Fr** francium	88 **Ra** radium	89-103 actinoids	104 **Rf** rutherfordium	105 **Db** dubnium	106 **Sg** seaborgium	107 **Bh** bohrium	108 **Hs** hassium	109 **Mt** meitnerium	110 **Ds** darmstadtium	111 **Rg** roentgenium	112 **Cn** copernicium	113 **Nh** nihonium	114 **Fl** flerovium	115 **Mc** moscovium	116 **Lv** livermorium	117 **Ts** tennessine	118 **Og** oganesson

57 **La** lanthanum 138.91	58 **Ce** cerium 140.12	59 **Pr** praseodymium 140.91	60 **Nd** neodymium 144.24	61 **Pm** promethium	62 **Sm** samarium 150.36(2)	63 **Eu** europium 151.96	64 **Gd** gadolinium 157.25(3)	65 **Tb** terbium 158.93	66 **Dy** dysprosium 162.50	67 **Ho** holmium 164.93	68 **Er** erbium 167.26	69 **Tm** thulium 168.93	70 **Yb** ytterbium 173.05	71 **Lu** lutetium 174.97
89 **Ac** actinium	90 **Th** thorium 232.04	91 **Pa** protactinium 231.04	92 **U** uranium 238.03	93 **Np** neptunium	94 **Pu** plutonium	95 **Am** americium	96 **Cm** curium	97 **Bk** berkelium	98 **Cf** californium	99 **Es** einsteinium	100 **Fm** fermium	101 **Md** mendelevium	102 **No** nobelium	103 **Lr** lawrencium

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.

Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

2019 IYPT International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

Rough Page

HBCSE

Rough Page

HBCSE