

Indian National Chemistry Olympiad 2020
Theory (3 hours)

Roll No.

--	--	--	--	--	--

-

--	--	--	--	--	--

-

--	--	--	--	--	--

Exam Centre: _____ Date: February 1, 2020

Do not write anything below this line

Question No	1	2	3	4	5	Total
Marks	16	22	24	13	29	119
Marks Obtained						
Signature of Examiner						

छात्र के लिए निर्देश

- आपके रोल नं. के आग्निरी चार अंक सभी पन्नों के ऊपर लिखें।
- इस परीक्षा कापी में 29 पन्नों पर प्रश्न हैं उत्तर बॉक्स को मिलाकर।
- यह जांच लें कि इस कापी में सभी पन्ने हैं। नहीं होने पर निरीक्षक को तुरंत बताएँ।
- सभी उत्तर उपयुक्त बॉक्स में लिखे होने चाहिए। वाकी कहीं लिखे हुए उत्तर आंकलन के लिए नहीं 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 हैं। (इस पन्ने पर एक बॉक्स बनाएँ और प्रश्न संख्या भी लिखें) अतिरिक्त पन्ने पर अपना रोल नं. लिखकर मुख्य कापी से संलग्न कराएँ।
- उत्तर बॉक्स में उत्तर केवल पेन से ही लिखें। (ग्राफ को छोड़कर) पेन्सिल से लिखे उत्तरों पर marks कटेंगे।
- किसी भी गणना के मुख्य चरण अवश्य दिखाएँ।
- बहुविकल्पी प्रश्नों के उत्तर के लिए सही बॉक्स में X लगाएँ। कुछ बहुविकल्पी प्रश्नों में एक से ज्यादा सही विकल्प हो सकते 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	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Mass of electron	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Electronic charge	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	Speed of light	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Molar gas constant	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.08205 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	1 atomic mass unit	(1 amu) = $1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$
1 atm = 101325 Pa		pH = $-\log [\text{H}^+]$	$\text{pK}_a = -\log K_a$

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]	2 3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.0122	13 5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	14 6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	15 7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	16 8 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	17 9 F fluorine 18.998 [18.998]	18 2 He helium 4.0026 [4.0026]									
11 Na sodium 22.990 [24.304, 24.307]	12 Mg magnesium 24.365 [24.304, 24.307]	3 21 Sc scandium 44.956	4 22 Ti titanium 47.867	5 23 V vanadium 50.942	6 24 Cr chromium 51.996	7 25 Mn manganese 54.938	8 26 Fe iron 55.845(2)	9 27 Co cobalt 58.933	10 28 Ni nickel 58.693	11 29 Cu copper 63.546(3)	12 30 Zn zinc 65.38(2)	13 31 Ga gallium 69.723	14 32 Ge germanium 72.630(8)	15 33 As arsenic 74.922	16 34 Se selenium 78.971(8)	17 35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]	18 36 Kr krypton 83.798(2)
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	39 39 Y yttrium 88.906	40 41 Zr zirconium 91.224(2)	40 50.942	41 42 Nb niobium 92.906	42 43 Mo molybdenum 95.95	43 44 Tc technetium 101.07(2)	44 45 Ru ruthenium 102.91	45 46 Rh rhodium 106.42	46 47 Pd palladium 107.87	47 48 Ag silver 112.41	48 49 Cd cadmium 114.82	49 50 In indium 118.71	50 51 Sn tin 121.76	51 52 Sb antimony 127.60(3)	52 53 Te tellurium 126.90	53 54 I iodine 131.29
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	56-71 lanthanoids 132.91	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 211.96	85 At astatine 222.01	86 Rn radon 222.01
87 Fr francium 223.02	88 Ra radium 226.02	89-103 actinoids 232.04	104 Rf rutherfordium 231.04	105 Db dubnium 238.03	106 Sg seaborgium 238.03	107 Bh bohrium 244.06	108 Hs hassium 257.83	109 Mt meitnerium 258.05	110 Ds darmstadtium 261.90	111 Rg roentgenium 262.05	112 Cn copernicium 265.05	113 Nh nihonium 269.90	114 Fl flerovium 272.11	115 Mc moscovium 274.11	116 Lv livermorium 277.09	117 Ts tennessine 278.09	118 Og oganesson 281.09



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 150.36(2)	62 Sm samarium 151.96	63 Eu europium 157.25(3)	64 Gd gadolinium 158.93	65 Tb terbium 162.50	66 Dy dysprosium 164.93	67 Ho holmium 167.26	68 Er erbium 168.93	69 Tm thulium 173.05	70 Yb ytterbium 174.97	71 Lu lutetium 174.97
89 Ac actinium 232.04	90 Th thorium 231.04	91 Pa protactinium 238.03	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium 239.05	94 Pu plutonium 244.06	95 Am americium 243.06	96 Cm curium 247.07	97 Bk berkelium 247.07	98 Cf californium 251.08	99 Es einsteinium 252.08	100 Fm fermium 257.09	101 Md mendelevium 258.09	102 No nobelium 259.10	103 Lr lawrencium 259.10

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

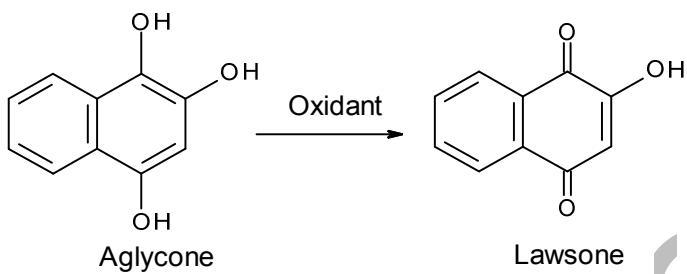


International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements



Problem 1**16 marks****बालों के संश्लेषित रंगों का रसायन विज्ञान**

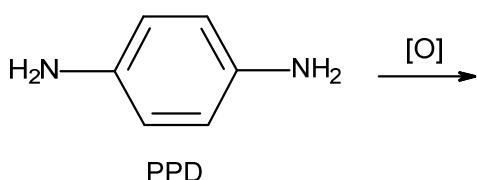
बालों को रंगना एक प्राचीन कला है। पहले रंगों को नील, मेहंदी, हल्दी और आँवला जैसे पौधों से प्राप्त किया जाता था। प्राकृतिक मेहंदी से बालों की रंगाई में एक Aglycon अणु (नीचे दिखाई गई संरचना) किसी ऑक्सीकारक जैसे कि हवा की उपस्थिति में नारंगी रंग वाले लॉसोन में परिवर्तित हो जाता है।



Hydroquinone (1,4-dihydroxybenzene) और इसी तरह के 1,4-diimine व्युत्पन्न भी ऑक्सीकारक के प्रभाव से, ऊपर दिखाई गई संरचना की तरह परिवर्तित हो जाते हैं। एक हेयर सैलोन में एक रसायन विज्ञान के शिक्षक ने देखा कि नाई ने H_2O_2 और शेविंग क्रीम एंव सफेद भूग किस्टलीय ठोस मिलाकर एक ग्राहक के लिए सस्ते में बालों का रंग तैयार किया। थोड़ी जाँच से पता चला कि सफेद ठोस PPD (*p*-Phenylenediamine) नामक एक रसायन था। आगे और जानकारी करने पर उनको पता चला कि PPD वर्ष 1907 में हेयर डाइंग वाजार में विकल्प आए पहले संश्लेषित (synthetic) रसायनों में से एक था। बाद में उन्होंने पाया कि वाजार में विकल्प बाले अधिकांश बालों के रंगों में, और तथाकथित “प्राकृतिक / हर्वल” बालों के रंगों में भी PPD शामिल था। बाल के प्रोटीनों के iso-ionic points 4.8 – 6.8 होते हैं (जब प्रोटीन में +ve और -ve आवेशित स्पिशिज की संख्या बराबर होती है)। इसलिए कुछ बालों के रंग घनावेशित स्पिशिज भी होते हैं जिन्हे बाल उदासीन या क्षारीय धोलों से सोख सकते हैं। इस प्रश्न में हम यह देखेंगे कि रंगहीन PPD कैसे गहरे काले एवं अन्य बालों के रंगों में परिवर्तित होता है।

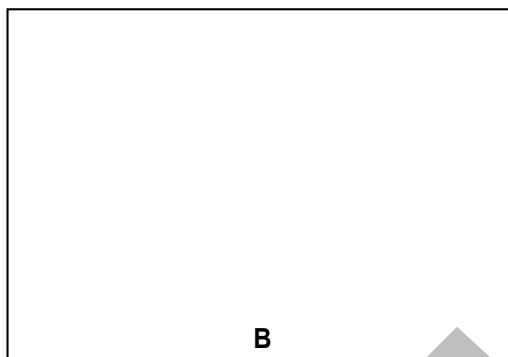
ऑक्सीकरण की स्थिति में PPD, रंगहीन diimine A ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$) में परिवर्तित होता है।

१.१ A की संरचना बनाएँ।



7-10 pH परास के जलीय धोल में **A** अणुओं की कुछ मात्रा मोनोप्रोटोनेटिड (monoprotonated) रूप **B** में मौजूद होती है।

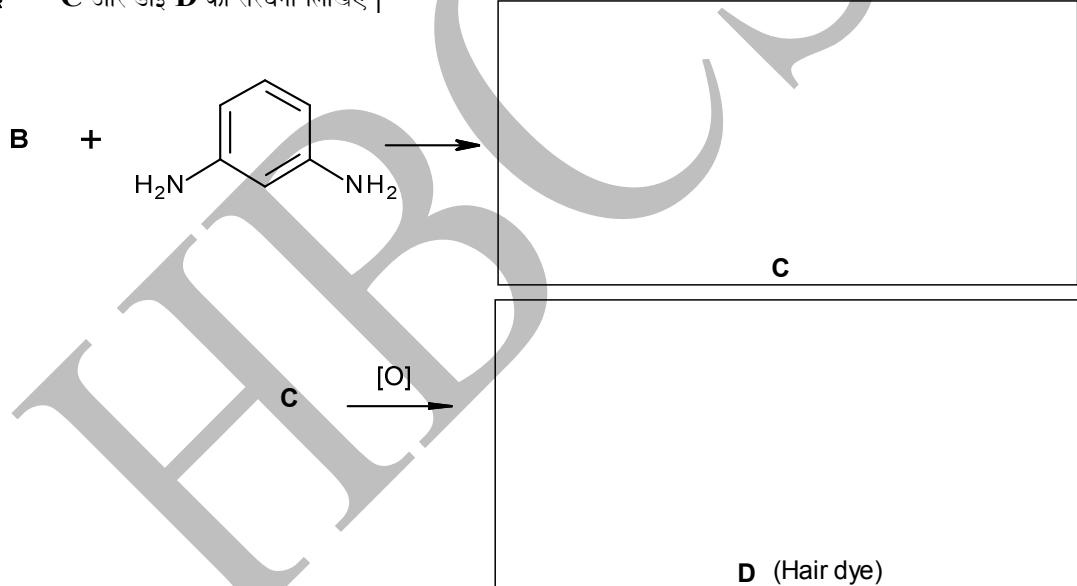
१.२ **B** की संरचना बनाएँ।



कार्बनिक यौगिकों में रंग आमतौर पर विस्तारित संयुग्मन के कारण उत्पन्न होता है। PPD से काले रंग का संश्लेषण दो तरीकों I अथवा II द्वारा किया जाता है।

तरीका I : बाजार में विकने वाले अनेक रंगों के लिए दिए गए सफेद पाऊडर में PPD के साथ कई यौगिकों (जिन्हें युग्मक भी कहते हैं) का मिश्रण होता है। ऑक्सीकरण की स्थिति में, PPD विभिन्न युग्मकों के साथ अभिक्रिया करके विभिन्न बालों के रंगों को बनाता है जो विशिष्ट संयोजन में काला रंग देते हैं। उदाहरण के लिए, PPD का ऑक्सीकृत रूप (**B**) जलीय विलयन में युग्मक m-phenylenediamine के साथ अभिक्रिया करता है, जिससे ऊषागतिकीय रूप से स्थिर उत्पाद **C** बनता है, जो पुनः ऑक्सीकरण पर नीले रंग की डाई **D** (दो रिंग वाले एक धनविगत स्पिशीज) का उत्पादन करता है।

१.३ **C** और डाई **D** की संरचना लिखिए।



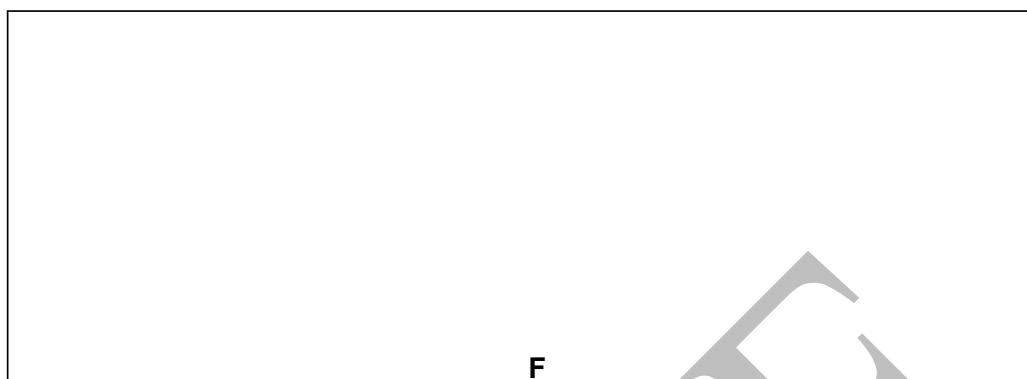
जब Resorcinol को युग्मक के रूप में उपयोग किया जाता है तो एक पीले – हरे रंग की डाई **E** बनता है जो Diazomethane के साथ अभिक्रिया करके आणविक सूत्र $C_{20}H_{18}N_4O_2$ वाला एक यौगिक देता है।

१.४ **E** की संरचना लिखिए।



तरीका II : जब PPD का अकेले ही ऑक्सीकरण किया जाता है, तो ऑक्सीकृत रूप **A** धीरे – धीरे बहुलीकृत होकर एक मध्यवर्ती “**F**” देता है, जो पुनः ऑक्सीकरण पर एक गाढ़ा काला रंग देता है।

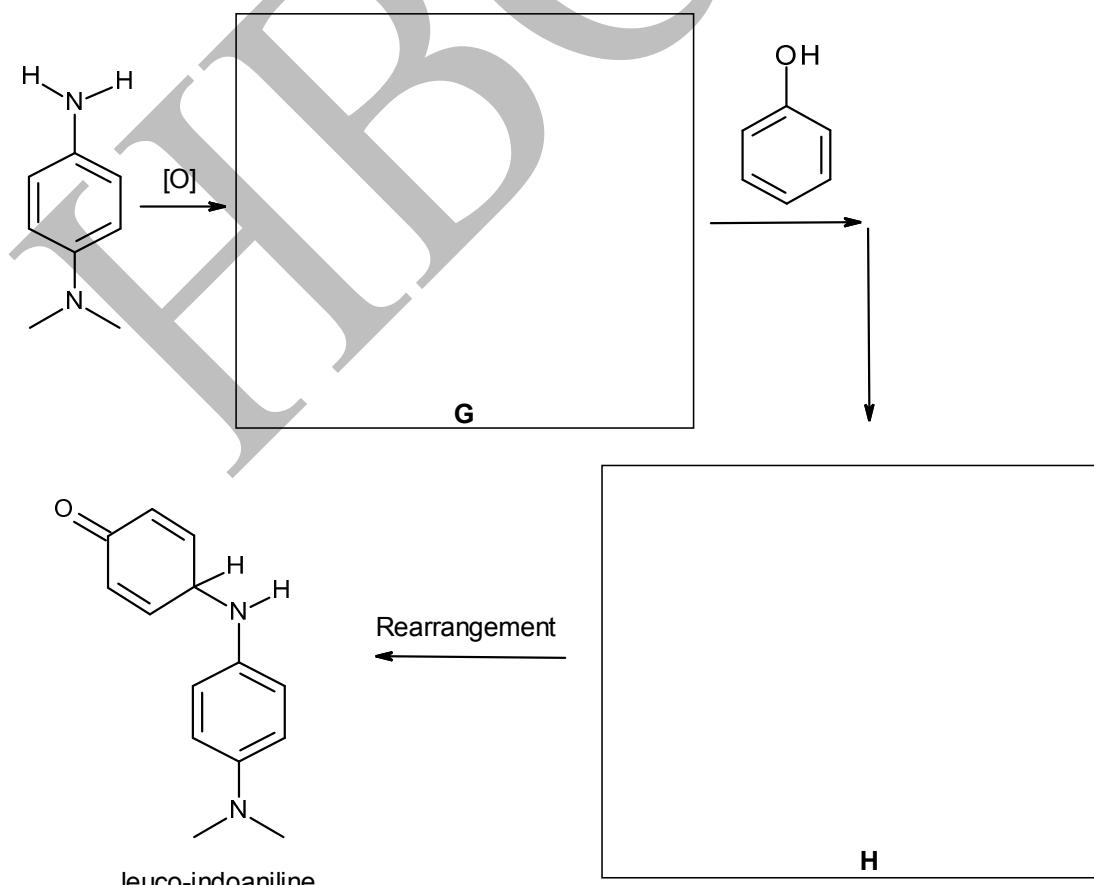
१.५ बहुलक (**F**) की भाग–संरचना बनाइए।



4-(dimethylamino) aniline की फिनोल (phenol) के साथ ऑक्सीडेटिव संयुग्मन एक अलग मार्ग ले सकती है। 4-dimethylamino aniline 2 e- ऑक्सीकरण द्वारा एक धनावेशित सक्रिय मध्यवर्ती **G** उत्पन्न करता है। यदि यह स्पिशीज phenol के साथ अभिक्रिया करती है तो एक रंगहीन स्पिशीज (leuco-indoaniline) बनती है, जो आसानी से ऑक्सीकृत होकर indoaniline डाई देती है।

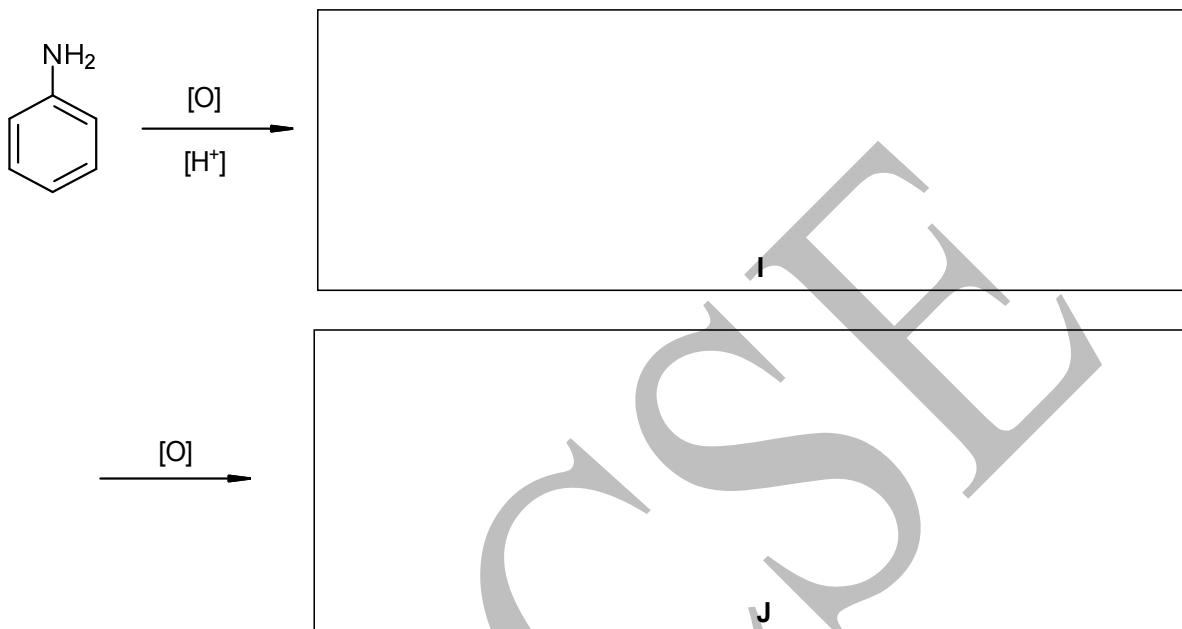
क्वांटम – यांत्रिक गणना (Quantum mechanical calculations) स्पिशीज **G** से leuco-indoaniline तक एक निम्न उर्जा मार्ग का संकेत देती हैं, जिसमें एक और मध्यवर्ती स्पिशीज **H** का बनना संभव है, जो π - π परती अंतक्रियाओं (stacking interactions) के कारण पुनर्व्यवस्थित होकर leuco-indoaniline को उत्पन्न कर सकता है।

१.६ **G** के सबसे स्थिर अनुनाद रूप (resonance form) और **H** की संभावित संरचना बनाएँ।



Poly-PPD की योज के दौर के आसपास, वैज्ञानिक aniline का भी बहुलक बनाने में सक्षम थे | कुछ poly-aniline अच्छे विद्युत-सुचालक पाए गए जिनके कारण वर्ष 2000 में Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger and Hideki Shirakawa को नोबेल पुरस्कार मिला | अम्लीय माध्यम और एक ऑक्सीकारक की उपस्थिति में aniline पहले एक बहुलक **I** का निर्माण करता है जिसका अनुभवजन्य सूत्र $C_{12}H_{10}N_2$ होता है जो बाद में आंशिक ऑक्सीकरण (जहाँ 50% बहुलक श्रंखला का ऑक्सीकरण हो गया है) होने पर **J** बनता है | **J** का प्रोटोनेटिड रूप उच्च विद्युत संवाहन दर्शाता है |

१.७ बहुलकों **I** और **J** की भाग-संरचनाएँ लिखें |



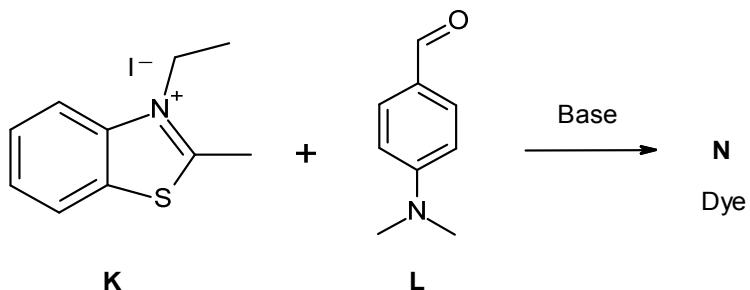
बालों के रंग का एक विशेष ब्रांड (जिसका लेवल “हर्वल ब्लैक हिना” है) में तिमलिग्नित पदार्थ शामिल है : barium peroxide, citric acid, magnesium carbonate, और PPD के साथ कुछ जड़ी-वृद्धियाँ (आँखों, नीम के पते, शिकाकाई, कॉफी के बीज, तुलसी, आदि) जो रंग बनने की अभिक्रियाओं में भाग नहीं लेते हैं | इसके पानी के साथ पेस्ट को लगाने से बाल काले हो जाते हैं | बालों पर नारंगी रंग देने के लिए प्राकृतिक मेहंदी (हिना) की पत्तियों का पेस्ट भी लगाया जाता है |

१.८ जब “हर्वल ब्लैक हिना” के साथ मेहंदी की पत्तियों का पेस्ट (१:१ अनुपात में) मिलाया गया था तो तीव्र काले रंग का उत्पादन नहीं हुआ था | उस रासायनिक अभिक्रिया को लिखें जिससे काला रंग बनने की प्रक्रिया रुक जाती है |



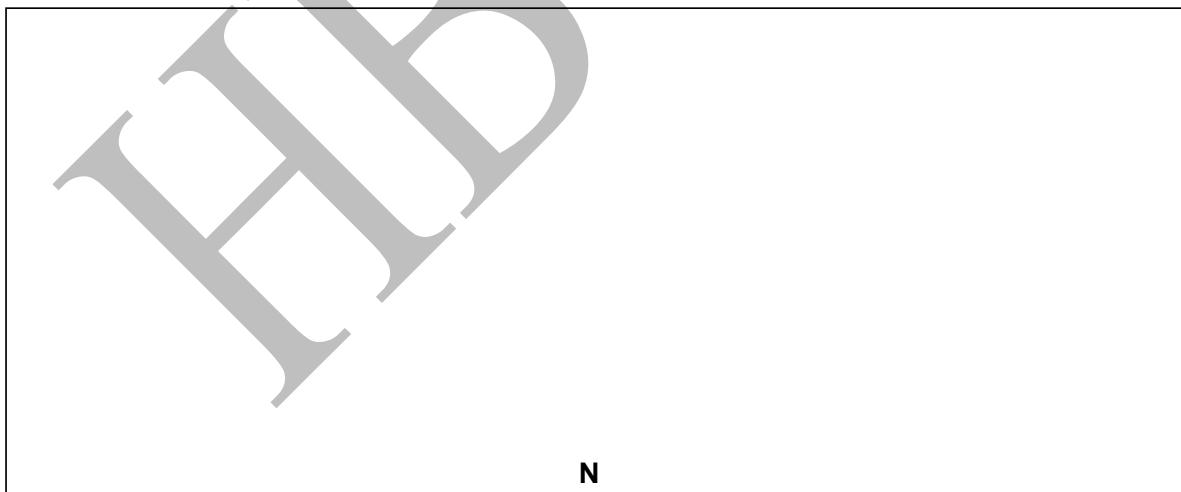
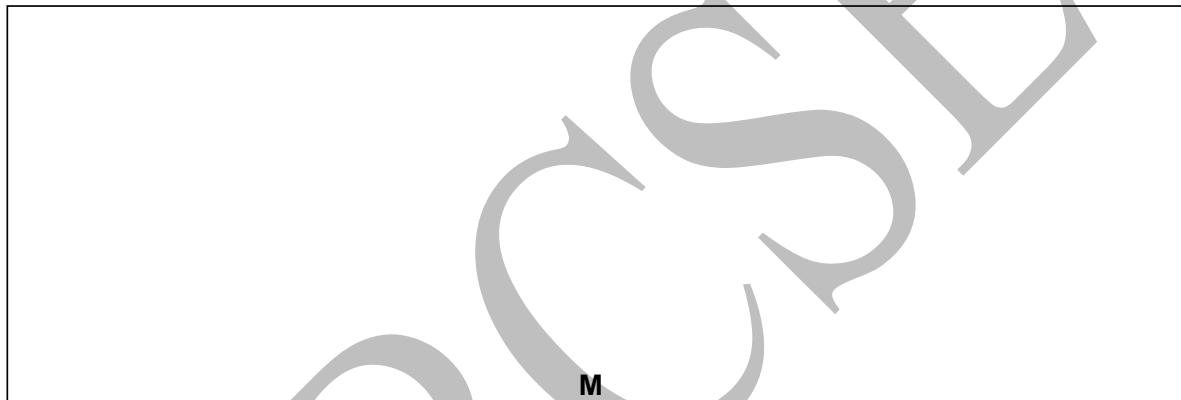
PPD आधारित बालों के रंगों से त्वचा की एलर्जी और उससे जुड़ी विमर्शियाँ हो सकती हैं, इसलिए शोधकर्ता नए रंगों के लिए प्रयास कर रहे हैं | 4-(N,N-dimethyl amino)-benzaldehyde का उपयोग करके बालों के रंग बनाने के प्रयास किये गए हैं |

(3-ethyl-2-methylbenzothiazolium iodide), 4-(N,N-dimethylamino) benzaldehyde (**L**) के साथ क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया करके एक गहरे रंग वाला डाइ **N** देता है जिसमें सबसे लंबा π -वंधु का संयुग्मन होता है।



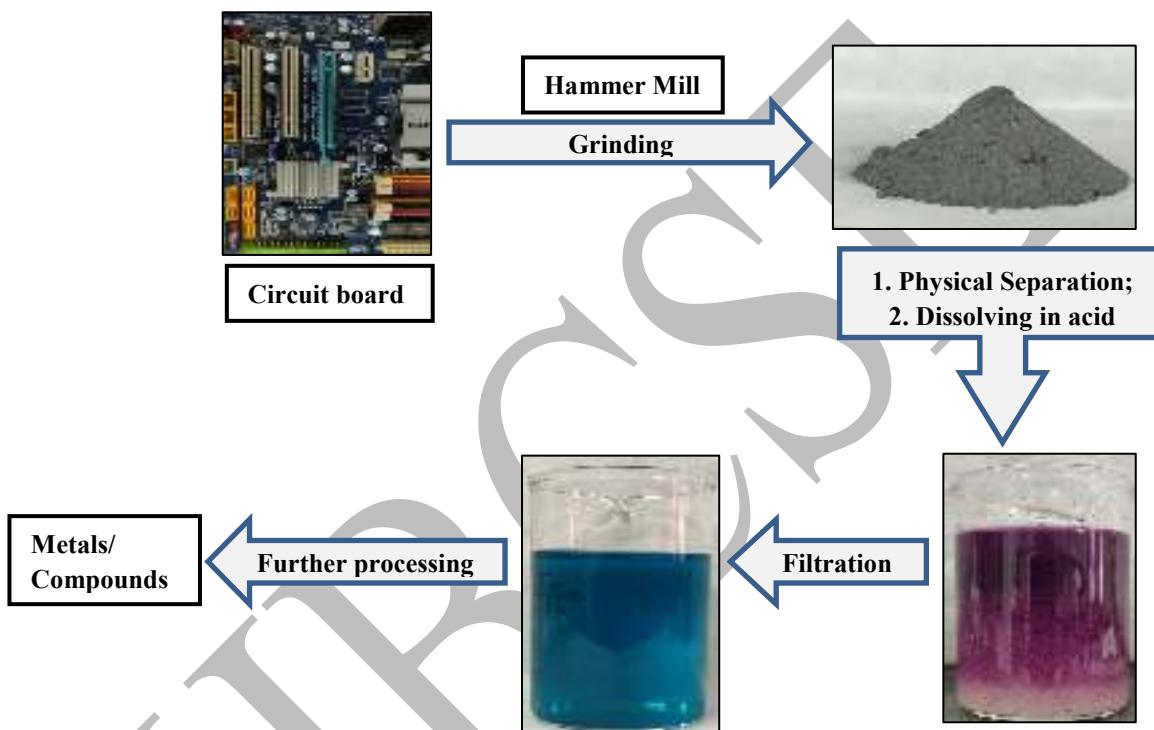
यह अभिक्रिया एक मध्यवर्ती **M** के बनने से होती हुई गुजरती है (जो **K** की क्षार के साथ अभिक्रिया से मिलता है)।

१.९ मध्यवर्ती **M** और डाइ **N** की संभव संरचना/संरचनाएँ बनाएँ।



Problem 2**22 marks****इलेक्ट्रॉनिक कचरा (ई-वेस्ट) से नवीन धातुकर्म की ओर**

इलेक्ट्रॉनिक एवं इलेक्ट्रॉनिक उपकरणों का वैश्विक बाजार लगातार बढ़ रहा है हाँलांकि इन उत्पादों का जीवनकाल घट रहा है। धरती से प्राप्त धातुओं की बहुत बड़ी मात्रा अब इलेक्ट्रॉनिक कचरा (ई-वेस्ट) के रूप में जमा होती जा रही है। प्राकृतिक रूप से प्राप्त धातु अयस्कों के अत्याधिक दोहन के कारण, उनके समाप्त होने को ड्रिटि में रखते हुए, अब धातुओं एवं उनके यौगिकों को ई-वेस्ट से प्राप्त करने के तरीके विकसित करने की आवश्यकता है। ई-कचरे का एक सबसे जटिल हिस्सा होता है प्रिंटेड सर्किट बोर्ड (पी.सी.बी.)। कम्प्यूटर से प्राप्त एक पारूपी पी.सी.बी. में औसत धात्विक संघटन होता है: 20.1% Cu, 7.2% Fe, 3.6% Al, 2.8% Zn, 2.1% Pb, 3.3% Sn एवं 0.7% Ni। इनके अतिरिक्त Ag या अन्य धातुएँ भी कुछ ई-कचरों में पायी जाती हैं जो इलेक्ट्रॉनिक उपकरणों की बनावट पर निर्भर करती हैं।



किसी पी.सी.बी. कचरे का एक नमूना लें जिसमें Ag सहित उपर्युक्त सभी 8 धातुएँ उपस्थित हों। धातुओं एवं उनके यौगिकों को प्राप्त करने के लिए सर्वप्रथम ई-कचरे को पीस कर महीन चूर्ण के रूप में प्राप्त करते हैं। तटुपंरात उसे अनेक रासायनिक प्रक्रमों से गुजारा जाता है। Fe और Al के धात्विक कण, जो घटकों के आवरण आदि में पाए जाते हैं, उन्हें कमशः चुम्बकीय पृथक्करण विधि तथा भंवर धारा के द्वारा पृथक कर लिया जाता है। ध्यान दें कि उपर्युक्त विधियों के द्वारा यौगिकों या मिश्रधातुओं से धातुएँ पृथक नहीं की जा सकती हैं।

रासायनिक प्रक्रमों का प्रारम्भ पिसे हुए चूर्ण को सान्द नाइट्रिक अम्ल में घोलकर किया जाता है। नाइट्रिक अम्ल से धातुओं की अभिक्रिया व्यापक रूप से धातु, उसके रूप एवं अम्ल की सान्दता आदि पर निर्भर करती है।

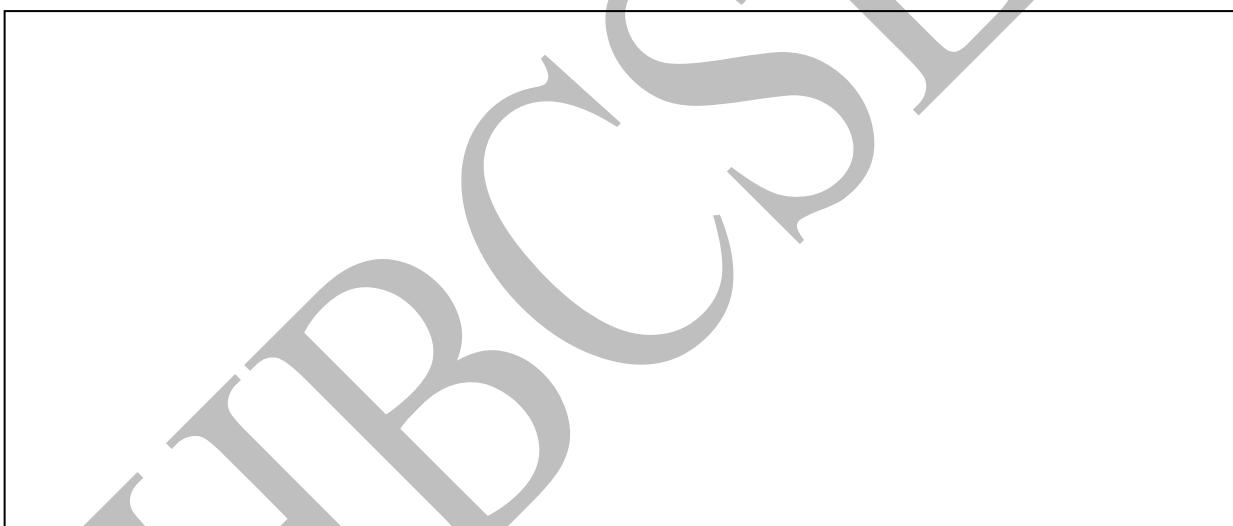
२.१ एक सामान्य अभिक्रिया उत्पाद NO गैस है। धातुओं एवं नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया से बनने वाले अन्य संभावित N-युक्त अणु / आयन लिखिए।

२.२ पुनर्वर्कण करने वालों के लिए यह आवश्यक है कि उन्हें ई-कचरा चूर्ण में उपस्थित धातुओं के संपूर्ण विलयनीकरण हेतु सान्द्र नाइट्रिक अम्ल की आवश्यक मात्रा की जानकारी हो | सान्द्र नाइट्रिक अम्ल की निम्नतम मात्रा जानने के लिए निम्न में से किस जानकारी का होना आवश्यक है ? (बक्सों में चिन्ह X लगाएँ)

- a) धातु और उनके यौगिकों एवं नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रियाओं में अभिकारकों का स्टॉइकियोमीट्रिक अनुपात
- b) पिसे हुए ई-कचरे में उपस्थित विभिन्न धातुओं का द्रव्यमान प्रतिशत
- c) ई-कचरे में शुद्ध धातुओं और उनके यौगिकों का घनत्व
- d) उपस्थित विभिन्न धातुओं का परमाणु द्रव्यमान
- e) नाइट्रिक अम्ल की सान्द्रता
- f) धातु नाइट्रेट के निर्माण की अभिक्रिया की ΔH

२.३ जब धात्तिक तांबा 1 M HNO₃ से अभिक्रिया करता है तो NO गैस उत्पन्न होती है |

- a) इलेक्ट्रॉन स्थानान्तरण को प्रदर्शित करती हुई अलग अलग ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाएँ लिखें एवं पूर्ण अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखें |
- b) 100 g Cu को पूर्णतः धोलने के लिए 1 M HNO₃ के न्यूनतम आवश्यक आयतन की गणना करें |



नीचे दिए गए भाग में हम पिसे हुए पी.सी.बी. से उसमें उपस्थित घटकों के पृथक्करण की एक मॉडल विधि प्रस्तुत कर रहे हैं |

२.४ पिसे हुए पी.सी.बी. के एक नमूने की सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से क्रिया करने पर एक सफेद अवक्षेप P₁ प्राप्त होता है | P₁ का एक प्रमुख अंश, सोल्डर मिश्रधातु के एक प्रमुख घटक धातु Y के कारण है जो अम्ल से क्रिया कर इसके ऑक्साइड का जलयोजित (हाइड्रेटेड) रूप निर्मित करता है एवं एक भूरी गैस निर्मुक्त करता है | धातु Y को पहचानें एवं अभिक्रिया का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखें |

नाइट्रिक अम्ल मिश्रण से अवक्षेप P₁ को छानने के उपरांत निस्यंद F₁ प्राप्त होता है | इसमें ततु HCl मिलाकर छानने पर एक अवक्षेप P₂ एवं निस्यंद F₂ प्राप्त होता है | P₂ को जल में कुछ देर उबला जाता है एवं गर्म अवस्था में छानने पर निस्यंद F₃ प्राप्त होता है | F₃ के एक छोटे अंश में K₂CrO₄ मिलाने पर एक पीला अवक्षेप P₃ प्राप्त होता है |

२.५ P₂ एवं P₃ अवक्षेपों का संघटन लिखें |

P ₂ -	P ₃ -
------------------	------------------

निस्यंद **F₂** में H₂S गैस प्रवाहित करने पर धातुएँ **M₁** (जो P₂ में भी उपस्थित थी परन्तु पूर्व पद में पूर्णतः अवक्षेपित नहीं हो पायी थी) एवं **M₂** अवक्षेपित हो जाती हैं जिसे छानने पर एक अवक्षेप **P₄** एवं निस्यंद **F₄** प्राप्त होता है।

F₂ में H₂S गैस प्रवाहित करने पर धातुएँ **M₁** एवं **M₂** के अतिरिक्त धातुएँ **M₃** एवं **M₄** भी अवक्षेपित की जा सकती हैं। हाँलाकि इनका अवक्षेपण विलयन के pH द्वारा निर्धारित होता है। इन धातुओं के सल्फाइडों का K_{sp} मान निम्न है : **M₁**: 1×10^{-28} ; **M₂**: 1×10^{-37} ; **M₃**: 1×10^{-22} ; **M₄**: 1×10^{-23}

२.६ विलयन में H₂S गैस प्रवाहित कर धातुओं **M₁** एवं **M₂** को **M₃** एवं **M₄** से पृथक करने के लिए न्यूनतम [H⁺] ज्ञात कीजिए। (यहाँ माना गया है कि अवक्षेपित आयन की सान्द्रता 10^{-6} M होने पर अवक्षेपण पूर्ण हो जाता है। H₂S की जल एवं आम्लीय विलयनों में सन्तुष्टता सान्द्रता 3.8 g L^{-1} है। **M₁**, **M₂**, **M₃** एवं **M₄** द्विसंयोजी प्रकृति के हैं।) गणनाओं के सभी पदों को प्रदर्शित करें। H₂S के लिए, $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-19}$



अवक्षेप **P₄** को 6 M HNO₃ में पुनः घोला जाता है एवं उसमें सान्दर्भ H₂SO₄ मिलाकर उबाला जाता है। **M₁** अवक्षेपित होकर अवक्षेप **P₅** देता है एवं छानने पर निस्यंद **F₅** प्राप्त होता है। निस्यंद **F₅** में H₂S गैस प्रवाहित करने पर एक काला अवक्षेप **P₆** प्राप्त होता है।

२.७ **P₅** एवं **P₆** अवक्षेपों का संघटन लिखिए।

P₅ -

P₆ -

निस्यंद **F₄** को हवा में भली प्रकार उबालकर एक गैस को निष्कासित किया जाता है। फिर उसमें NH₄Cl मिलाने के उपरान्त NH₄OH को आधिक्रम में मिलाया जाता है। इस प्रक्रिया में **M₅** एवं **M₆**, अवक्षेप **P₇** के रूप में अवक्षेपित हो जाती हैं जिसे छानने पर निस्यंद **F₆** प्राप्त होता है। अवक्षेप **P₇** को जल से धोने के उपरान्त मृदा में सुरक्षित रूप से डाला जा सकता है।

२.८ उस गैस की पहचान करें जिसे गर्म कर निष्कासित करना आवश्यक था और अवक्षेप **P₇** का संघटन लिखें।

Gas -

P₇ -

२.९ यदि NH_4Cl मिलाने के पूर्व NH_4OH को आधिक्य में मिलाया जाए तो दो अन्य धातुएँ \mathbf{M}_3 एवं \mathbf{M}_4 भी अवक्षेपित हो जाती हैं। इन धातुओं के अवक्षेपण के लिए ग्रासायनिक सर्वोक्तरण लिखें।

२.१० ५० g NH_4Cl को १०० mL जल में मिला कर उसमे १०० mL १ M NH_4OH विलयन मिलाने पर तैयार विलयन का pH ज्ञात करें। ($K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

निस्यंद \mathbf{F}_6 को H_2S से संतुप्त करने पर \mathbf{M}_3 एवं \mathbf{M}_4 अवक्षेप \mathbf{P}_8 के रूप में प्राप्त होते हैं। इस अवक्षेप को ततु HCl के साथ क्रिया करने पर केवल \mathbf{M}_4 का अवक्षेप घुल जाता है जिसे निस्यंद \mathbf{F}_7 के रूप में प्राप्त करते हैं। इस निस्यंद को NaOH धोल से उदासीन किया जाता है और फिर H_2S गैस पुनः प्रवाहित करने पर एक गंदा-सफेद अवक्षेप \mathbf{P}_9 प्राप्त होता है।

२.११ \mathbf{P}_8 में \mathbf{M}_3 एवं \mathbf{M}_4 के अवक्षेपों को पहचानें।

\mathbf{M}_3 -

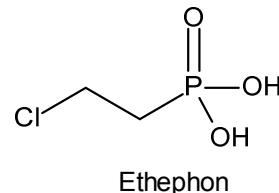
\mathbf{M}_4 -

२.१२ उपर्युक्त धातुओं के ई-कचग से पृथक्करण के लिए प्रस्तुत किया हुआ उपरोक्त विधि में निम्न अभिकर्मकों में से कौन सा आवश्यक नहीं है? HNO_3 , HCl , NH_4Cl , NH_4OH , H_2S , K_2CrO_4 , NaOH

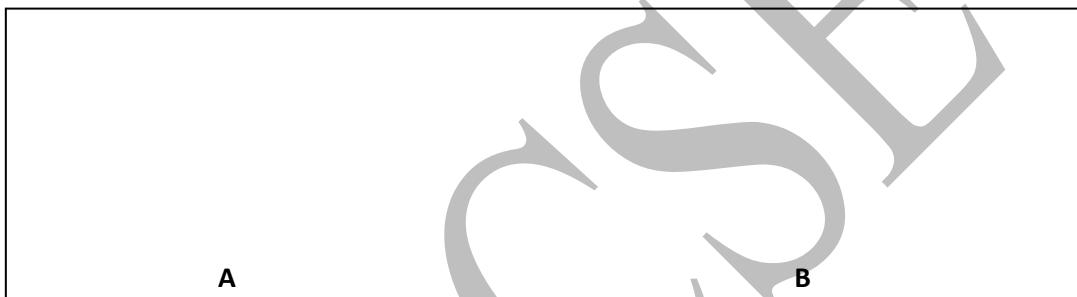
Problem 3**24 Marks****सेबों के लिए वृद्धि हार्मोन**

छिलके का लाल रंग सेब की कई किसों के लिए गुणवत्ता का एक प्रमुख चिह्न माना जाता है, जो वाजार में फल खरीदने वाले उपभोक्ताओं की प्राथमिकताओं को प्रभावित करता है। Anthocyanin की मात्रा को संशोधित करने के लिए सेब के बनने के विभिन्न चरणों में कई रसायनों का उपयोग किया जाता है जिससे उसके रंग में भी बदलाव आता है।

इथेफॉन (Ethepron) (दी गई संरचना) भारत में एक प्रमुख कृषि रसायन है जो फलों के पकने को और सेब की लवा के लाल रंग को बढ़ाता है जिससे सेब की फसल जल्दी प्राप्त हो जाती है। Ethepron के निर्माण के तरीकों में से एक है जिसमें PCl_3 और 1,2-Epoxyethane का उपयोग Phosphite A (आणविक संरचना $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{P}$) बनाने के लिए होता है। A पुनर्व्यवस्थित होकर Phosphonate B बनाता है जो जल अपघटित हो कर इथेफॉन देता है।



३.१ A और B की संरचनाओं को बनाएँ।



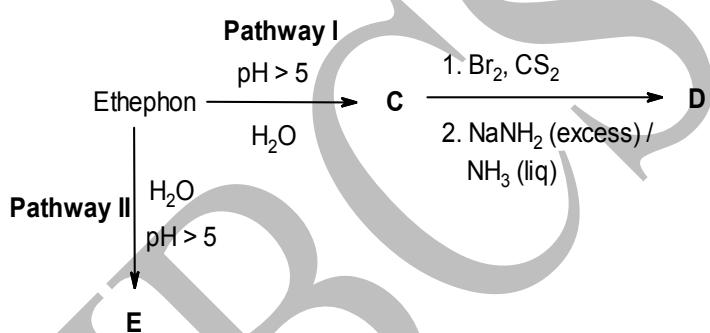
३.२ नीचे दी गई बंध ऊर्जाओं (Bond Energies) की जानकारी का उपयोग करके और उचित गणनाएँ दिखाकर, यह निर्धारित करें कि क्या $\text{A} \rightarrow \text{B}$ पुनर्व्यवस्था में अभिक्रिया मिश्रण गर्म होगा या ठंडा ?

बंध	बंध वियोजन ऊर्जा (kJ mol^{-1})	बंध	बंध वियोजन ऊर्जा (kJ mol^{-1})
P–O	335	C–O	358
P=O	544	C–P	264
C–C	348	C–Cl	338

व्यावसायिक रूप से Ethepron को 360 g L^{-1} जलीय विलयन के रूप में बेचा जाता है।

३.३ उपर्युक्त Ethepron विलयन का pH निर्धारित करें। Ethepron का $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.82$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.21$

$\text{pH} > 5$ के जलीय घोलों में Ethepron दो अलग-अलग रासायनिक गति से अपघटन करता है, जो अलग-अलग अपघटन उत्पादों को देते हैं।



मार्ग I में अपघटित उत्पादों में से एक (C) पौधों का प्राकृतिक हार्मोन है। C कमरे के तापमान पर एक रंगहीन गैस है जिसकी Bromine के साथ अभिक्रिया करने के बाद इव Ammonia में NaNH_2 के साथ अभिक्रिया करके एक रंगहीन गैस D बनती है।

मार्ग II में एक अपघटन उत्पाद कार्बनिक यौगिक (E) है जो पशुओं में यकृत के लिए हानिकारक है। सामान्य कमरे के तापमान पर यह गाढ़ा तैलीय द्रव होता है।

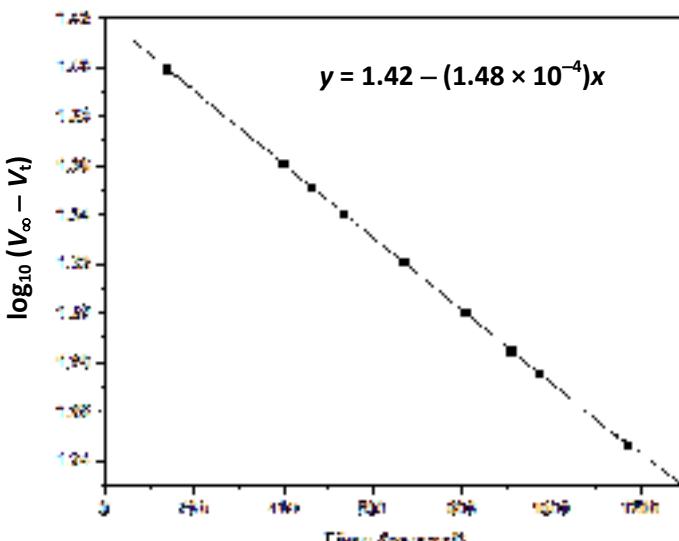
३.४ C, D और E की संरचनाएँ लिखिए।

C

D

E

NaOH के जलीय विलयन में 0.04 M Ethepron का घोल तैयार किया गया जिसका $t = 0$ पर प्रारंभिक $\text{pH} 7.5$ हुआ। इस घोल से प्राप्त गैस C का आयतन (V) 30°C तापमान पर समय 't' के साथ मॉनिटर किया गया। प्राप्त आंकड़े नीचे ग्राफ में प्रस्तुत किये गये हैं।



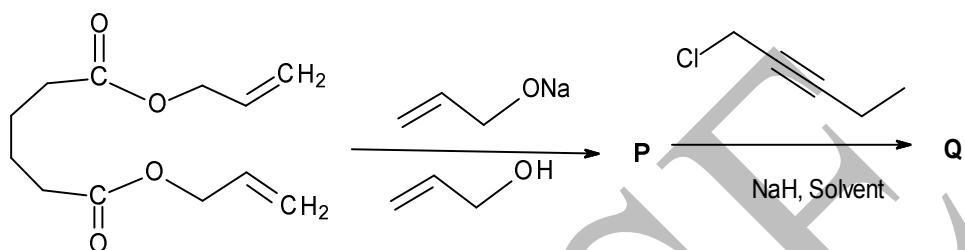
३.५ उपर्युक्त ग्राफ में प्रस्तुत आंकड़ो से अपघटित मार्ग I के दर स्थिरांक की गणना कीजिए।

वागों में छिड़काव के लिए इथेफॉन विलयन आमतौर पर कैरियर जल (sodium अथवा calcium carbonate के तंतु विलयन) में तैयार किया जाता है जिससे लगभग 7-8 pH के विलयन बनते हैं।

३.६ एक किसान ने 360 g L^{-1} Ethepron की 200 mL की बोतल ली। इसे दोपहर में 12:30 बजे इसे कैरियर जल में मिलाकर 200 L का धोल प्राप्त किया। उसके उपरांत वह दोपहर का भोजन करने चला गया और फिर उसने 2:30 PM पर इस धोल का छिड़काव करना शुरू किया। यदि इस समय के दौरान केवल अपघटन मार्ग I प्रमुख था तो किसान द्वारा भोजन अवकाश के कारण स्प्रे विलयन में Ethepron की साँद्रता में कितनी अंश और गिरावट हुई।

इथेफॉन के अपघटन पदार्थों के हानिकारक प्रभावों के कारण दूसरे पादप वृद्धि संचालकों की खोज जारी हैं। ऐसा ही एक हार्मोन Methyl Jasmonate है जिसे चमेली के फूल से निकाला जा सकता है। यह सेव के पक्के को बढ़ावा देता है, Chlorophyll की मात्रा को कम करता है और लाल रंग को बढ़ाता है। Methyl Jasmonate बनाने के लिए एक तरीका नीचे दिया गया है।

पहले चरण में निम्न diester क्षार के साथ अभिक्रिया कर एक चक्रीय उत्पाद P बनाता है। पृथक करने पर P और दिए गए alkyl halide के साथ अभिक्रिया करने पर, निम्न अभिक्रिया क्रम के अनुसार, यौगिक Q देता है।



३.७ P और Q की संरचनाएँ बनाईए।



३.८ P के बनने के लिए क्या प्रारंभ सामग्री का विलयन सांद होना चाहिये या तनु (सही वाक्स में X लगाएँ)

i) सांद

ii) तनु

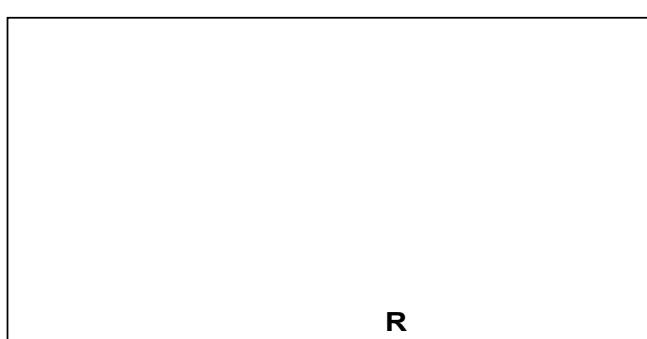
३.९ P को Q में परिवर्तित करने के लिए कौन सा विलायक सबसे उचित रहेगा। (सही वाक्स में X लगाएँ)

(i) N,N-dimethyl formamide

(ii) ethanol

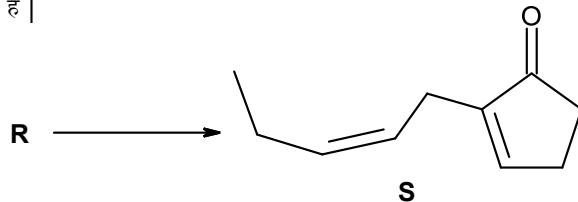
(iii) n-hexane

३.१० Palladium acetate और Triphenyl phosphine के साथ अभिक्रिया करने पर Q एक यौगिक R देता है और अन्य यौगिकों में एक गैस भी उत्पन्न करता है जो चूने के पानी को दुधिया बना देती है। R की संरचना बनाईए।



R

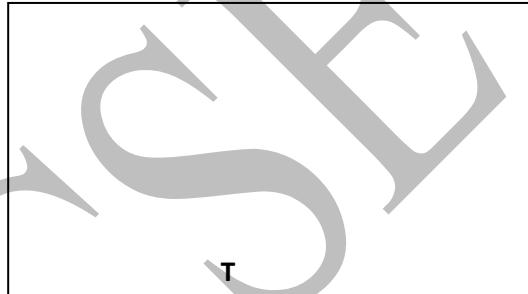
R तव S में परिवर्तित किया जाता है |



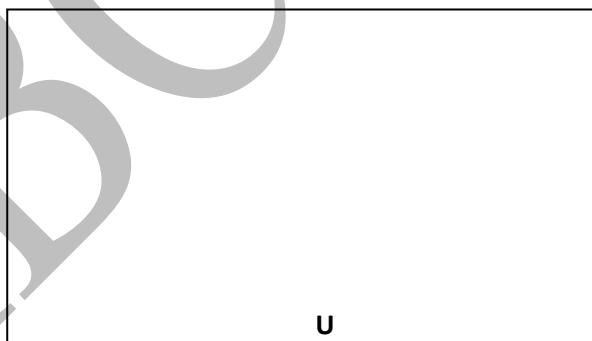
३.११ R को S में परिवर्तित करने के लिए कौन सा अभिक्रमक सबसे उचित रहेगा (बक्से में चिन्ह X लगाएँ)

- | | |
|--|--|
| a) $\text{H}_2 / 5\% \text{Pd} - \text{CaCO}_3$ <input type="checkbox"/> | b) $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3$ <input type="checkbox"/> |
| c) $\text{LiAlH}_4 / \text{AlCl}_3$ <input type="checkbox"/> | d) conc H_2SO_4 <input type="checkbox"/> |
| e) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Heat}$ <input type="checkbox"/> | f) Pyridinium Chlorochromate/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hexa}$ <input type="checkbox"/> |

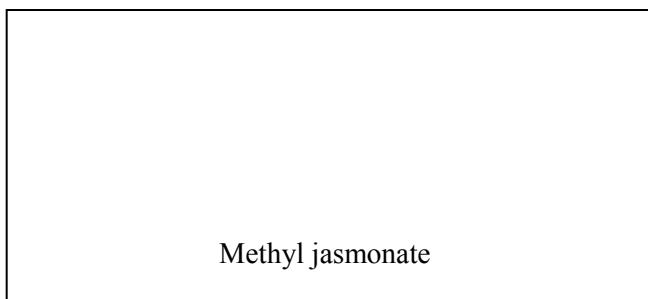
३.१२ S का दूसरा त्रिविम समावयव T है | T की संरचना बनाइए |



३.१३ Sodium methoxide और Methanol में Dimethyl malonate के साथ अभिक्रिया से S, एक योगात्मक उत्पाद U देता है | U की संरचना बनाइए |



३.१४ U को 1 समतुल्य adipic acid के साथ मिलाकर और 6 घंटे तक 190°C पर गरम किया जाता है | अंत में जलीय NaHCO_3 को आधिक्रम में flask में डाला गया और अच्छे से हिलाया गया | तब flask में से जलीय भाग को हटाने के बाद वर्षे हुए तरल में से आसवन के द्वारा methyl jasmonate प्राप्त हुआ | हटाये हुए जलीय भाग की वार्षीकरण करने से sodium monomethyl adipate और NaHCO_3 मिलता है | Methyl jasmonate की संरचना बनाइए |



३.१५ Methyl jasmonate के प्रकाशिक समावयवों की संख्या लिखिए (जिनमें असंतृप्त बंध पर विन्यास S के समान हैं) |



Problem 4**13 marks****जल और ऊषा**

इस प्रश्न में हम वाष्पन का रसोई में तापमान पर प्रभाव आंकने की कोशिश करेंगे। प्रायः वायु के तापमान से जुड़ा हुआ एक महत्वपूर्ण मानदण्ड सापेक्ष आर्द्धता है, जिसको हम परिभाषित कर सकते हैं:

$$\text{सापेक्ष आर्द्धता} = \frac{\text{वायु में प्रति इकाई आयतन वाष्प की मात्रा}}{\text{उस तापमान पर प्रति इकाई आयतन में संतृप्त वाष्प की मात्रा}}$$

वायु की संतृप्त वाष्प मात्रा m_{sat} (g प्रति m^3 वायु) उसके तापमान पर निम्न प्रकार से निर्भर होती है:

$$m_{\text{sat}} = 22 + 0.72(T - 298)$$

जहाँ T वायु का तापमान K में है।

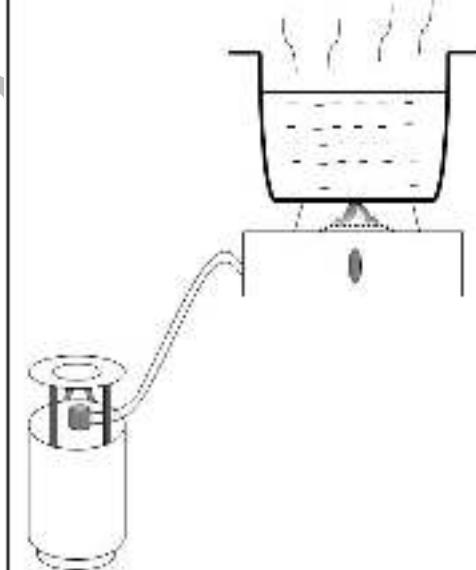
एक रसोई में हवा का आयतन 12.1 m^3 है। और उसमें एलपीजी (मुख्य रूप से व्यूटेन) सिलिंडर से लगा हुआ चूल्हा है। रसोई की शिवड़िकियाँ तथा दरवाजे बंद हैं। एक दिन रसोई में हवा की सापेक्ष आर्द्धता 13.0% , ताप 25°C और दाव 1 atm थे। एक स्टील के वर्तन में (जिसकी कुल ऊषाधारिता 110 J K^{-1} थी) 1.800 L पानी चूल्हे की लौ पर उसे गरम करने के लिए रखा गया। जल के उबलने का आरंभ होते ही लौ बंद कर दी गई। इस प्रक्रम के दौरान एलपीजी सिलिंडर का द्रव्यमान 15.2 g कम हो गया।

ऊष्णन के दौरान (या ठंडा होते समय) वाष्पीकृत होने वाले जल का द्रव्यमान जल के ताप के अनुसार बदलता रहता है। इस परिस्थिति में सरलता के लिए मान लीजिए कि वाष्पीकृत होने वाला सारा जल शुरुआती ताप और अंतिम ताप के औसत मध्यवर्ती ताप पर वाष्पीकृत होता है।

इस प्रश्न में अंतर्भूत ताप-विस्तार में निम्न राशियों को स्थिर मानिए।

- 1) एलपीजी का ऊष्णीयमान (कैलोरिफिक वैल्यू) $= 49.1 \text{ kJ g}^{-1}$
- 2) जल की विशिष्ट ऊष्णधारिता $= 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 3) जल के वाष्पीकरण की गुणता (लैटन्हीट) $= 42.20 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 4) हवा के लिए (छिपरमाणुक आदर्श गैस मानकर), $C_p = 7R/2$; $C_v = 5R/2$, जहाँ R सार्वत्रिक गैस नियतांक है।

४.१ लौ को बंद करने तक पानी गर्म करने की अवधि को पहला चरण मानें। मान लीजिए कि जल के ऊष्णन के दौरान रसोईघर की हवा के ताप और दाव में नगण्य परिवर्तन हुआ। इस पहले चरण में हवा की सापेक्ष आर्द्धता में हुई वृद्धि निकालें यदि लौ में निकाली पूरी उष्णा को वर्तन-पानी के निकाय ने सोग्व लिया।

Stage 1: Heating

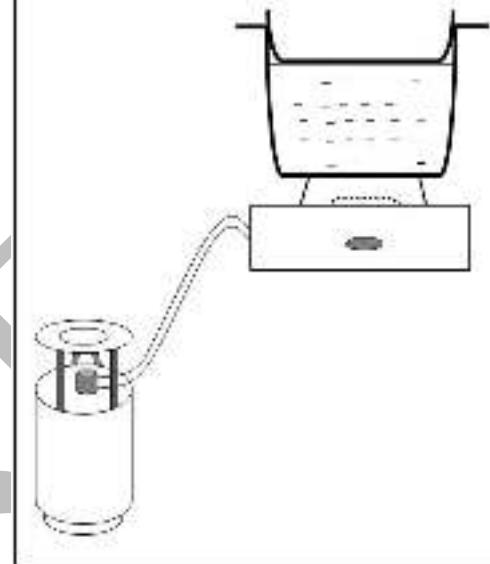
HBCSE

यदि आप ऊपर प्रश्न में सापेक्ष आर्द्रता में वृद्धि नहीं निकाल पाये, तो इस मूल्य को अगले प्रश्नों में 50% लें।

४.२ लौ बंद करने के बाद के काल को चरण 2 मानें। इसकी वजह से जल का ताप कम होने लगा, जिसके परिणामवश रसोई की हवा का ताप बढ़ने लगा। जिस दो विभिन्न परिस्थितियों में, रसोई-निकाय के तापीय साम्यावस्था तक पहुंचने पर रसोई के वायु तापमान का निर्धारण कीजिए। (इन दोनों परिस्थितियों का शुरूआती विन्दु चरण 1 का अंत ही मानें)

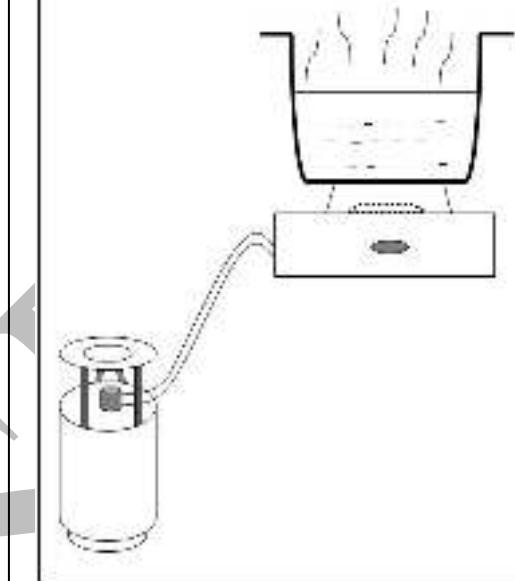
संभावना a) यदि लौ बंद करने के बाद वर्तन में रखे जल की सतह नगण्य ऊपरिता के पतले ढक्कन से ढकी गई है, तथा जल और ढक्कन के बीच हवा के लिए नगण्य स्थान रहा | (इस काल में जल का वाष्पीकरण नहीं हुआ)

Stage 2 (possibility a):
Cooling without evaporation



संभावना b) यदि ठंडा होते समय वर्तन खुला ही रखा गया | (इस काल में जल का वापीकरण हुआ)

Stage 2 (possibility b):
Cooling with evaporation

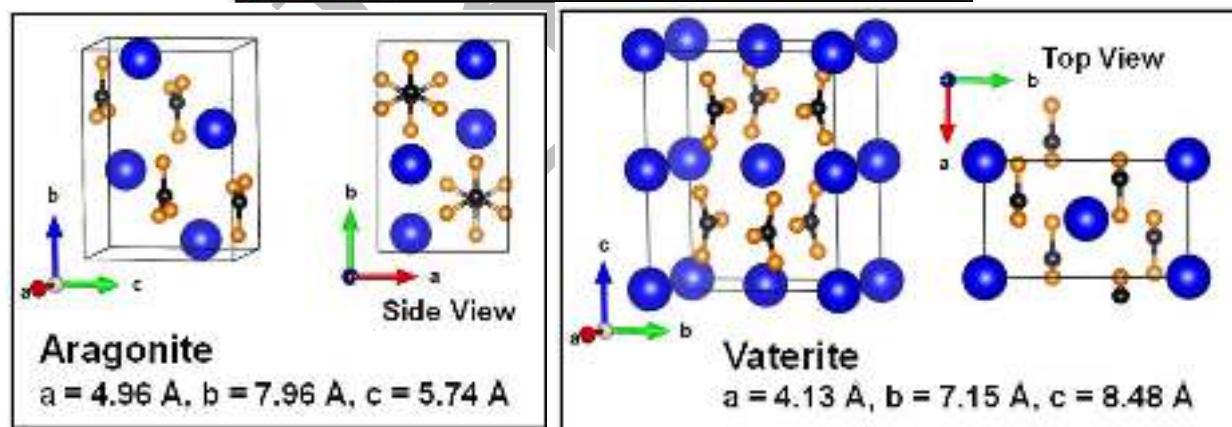
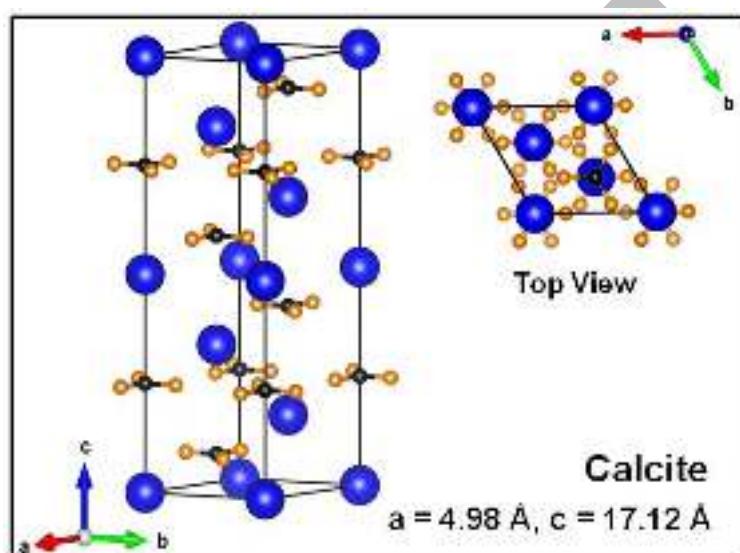


यह गणना दिखाती है कि गर्म खाने से वाप्सन का होना, वायु संचरण की अनुपस्थिति में आसपास की वायु के गर्म होने के नियंत्रण के लिए कितनी महत्वपूर्ण है |

Problem 5**29 marks****ठोस CaCO_3 के विभिन्न रूप**

सर्जीव एवं निर्जीव प्राकृतिक दुनिया में CaCO_3 एक अत्यन्त आम खनिज है। उद्योगों में इसेमाल होने वाले पानी में Ca^{2+} और हवा में CO_2 की उपस्थिति के कारण अनेक तंत्रों में यह जम जाता है। इन सभी तंत्रों में CaCO_3 छह विभिन्न रूपों में पाया जाता है : एक अक्रिस्टलीय (amorphous) रूप, दो हाइड्रेटेड (जलीय) क्रिस्टलीय एवं तीन निर्जल क्रिस्टलीय रूप (कैल्साइट, ऐरेगोनाइट, एवं वैटराइट) जिनके भौतिक और रासायनिक गुण अलग-अलग होते हैं। इन रूपों के बनने और घुलने की परिस्थितियों को जानना प्राकृतिक और औद्योगिक तंत्रों के साथ काम करने के लिए जरूरी है।

STP पर CaCO_3 की सबसे स्थायी प्रावस्था कैल्साइट है। यह पटकोणीय (hexagonal) संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है ऐरेगोनाइट एवं वैटराइट orthorhombic संरचना में क्रिस्टलीकृत होते हैं। निम्न चित्र इन तीन निर्जल क्रिस्टलीय संरचनाओं के एकांक सेल दिखाता है (वडे गोले Ca^{2+} आयनों को और छोटे काले और सलेटी गोले क्रमशः C और O परमाणुओं को दर्शाते हैं)।



५.१ ऐरेगोनाइट का घनत्व $= 2.93 \text{ g cm}^{-3}$ है। कैल्साइट एवं वैटराइट के घनत्व (g cm^{-3} में) निकालें।

५.२ एक क्रिस्टलीय CaCO_3 सैंपल में निम्न परिवर्तनों में आयतन में % बदलाव निकालें।

i) कैल्साइट से ऐरोनाइट

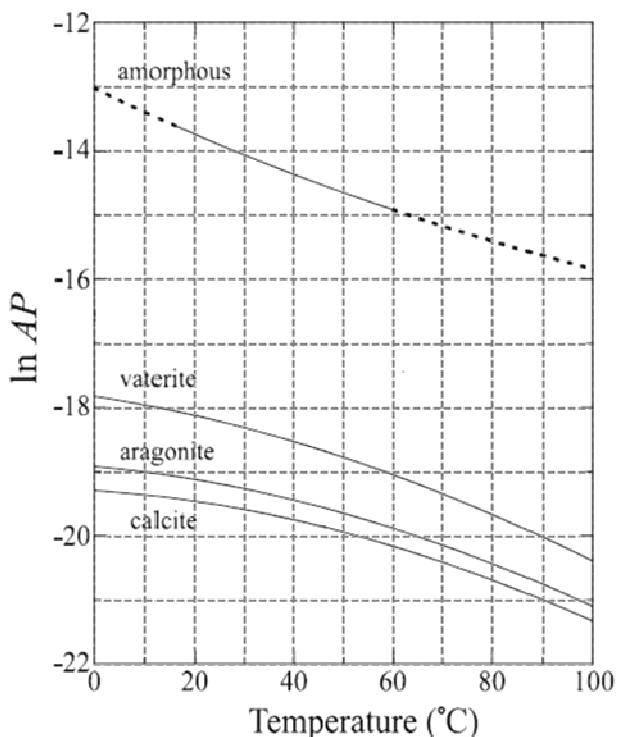
ii) ऐरोनाइट से वैटराइट

५.३ ऊपर की गई गणनाओं के आधार पर बताएँ, कोन सी निजल क्रिस्टलीय संरचना उच्च दाव पर कैल्साइट से अधिक स्थायी हो सकती है?

जल में तीन निजल प्रावस्थाओं की घुलनशीलता अक्रिस्टलीय प्रावस्था से कम होती है। यहाँ पर ऐसे धोलों के $\ln AP$ (जहाँ AP , धोल में $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ और $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ की सक्रियताओं के गुणनफल है) के तापमान के साथ ग्राफ बनाये गये हैं जो धोल अलग-अलग CaCO_3 के प्रावस्थाओं के साथ साम्य में हैं।

एक जल का सैंपल कैल्साइट के साथ साम्यावस्था पहुँचने तक रखा गया। तब मातृद्रव को दूसरे पात्र में निकाल लिया गया और फेंटे हुए 25°C तापमान पर तेज वाष्पन कराया गया। धीमे वाष्पन से अक्रिस्टलीय प्रावस्था बनने से पहले क्रिस्टलीय प्रावस्थाएँ बन सकती हैं।

५.४ उपरोक्त (कैल्साइट से मिले हुए) मातृद्रव के 25°C तापमान पर आयतन के कितने % घटने पर अक्रिस्टलीय CaCO_3 का अवक्षेपण प्रारम्भ होगा?



Adapted from J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 425102 (6pp)

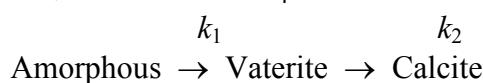
उपयुक्त तापमान और दाब पर विभिन्न क्रिस्टलीय प्रावस्थाएँ एक दूसरे में परिवर्तित हो सकती हैं।

५.५ CaCO_3 के ऐरेगोनाइट से कैल्साइट संकरण (transformation) की प्रति मोल एन्हॉपी परिवर्तन का मान निकालें। कैलसाइट एवं ऐरेगोनाइट के विरचन एन्थैलपी (Enthalpy of formation) का मान है क्रमशः -1206.9 और $-1207.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (कैलोरीमेट्री द्वारा आंकित)।

हाँलाकि कैल्साइट ऊर्जागतिकीय रूप से सर्वाधिक स्थायी रूप है लेकिन अनेक प्राकृतिक पदार्थों (जैसे कि शंख, मोलस्काओं के कवच) में मुख्यतः ऐरेगोनाइट रूप पाया जाता है। प्रायः इसा देखा गया है कि विलयन में Ca^{2+} से आकार में बड़े धनायन ऐरेगोनाइट प्रावस्था के बनने में सहायक होते हैं।

५.६ उर्पयुक्त संकल्पना के आधार पर पहचानें कि निम्न में से कौन से आयन ऐरेगोनाइट प्रावस्था के बनने में सहायक होंगे : Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}

सामान्य पर्यावरणीय तापमान परास ($7.5 - 25^\circ\text{C}$) में अक्रिस्टलीय CaCO_3 के कण तेजी से निर्जलित होकर क्रिस्टलित होने लगते हैं और वैटेराइट रूप लेने लगते हैं, जो धीरे-धीरे कैल्साइट में परिवर्तित हो जाते हैं।



इस प्रक्रिया का दूसरा पद पहले पद की तुलना में लगभग 10 गुना धीमा होता है। वैटेराइट से कैल्साइट परिवर्तन का 10°C पर वेग स्थिरांक (k_2) $8.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ है। ऐसा मान सकते हैं कि इस परिवर्तन की समय अवधि में ठोस CaCO_3 के संपर्क वाले धोल में कोई परिवर्तन नहीं होता।

५.७ यह मानते हुए कि अक्रिस्टलीय से कैल्साइट परिवर्तन एक अणुक प्रक्रमों की श्रंखला है, 10°C पर 30 मिनट बाद अक्रिस्टलीय एवं वैटराइट प्रावस्थाओं का कुल CaCO_3 द्रव्यमान का प्रतिशत निकालें। किसी समय t पर वैटराइट की मात्रा $m_V(t)$ दिया जाता है :

$$m_V(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) m_A(0)$$

जहाँ k_1 वैटराइट के अक्रिस्टलीय प्रावस्था से बनने का वेग स्थिरांक है और $m_A(t)$ अक्रिस्टलीय प्रावस्था की समय t पर मात्रा है।

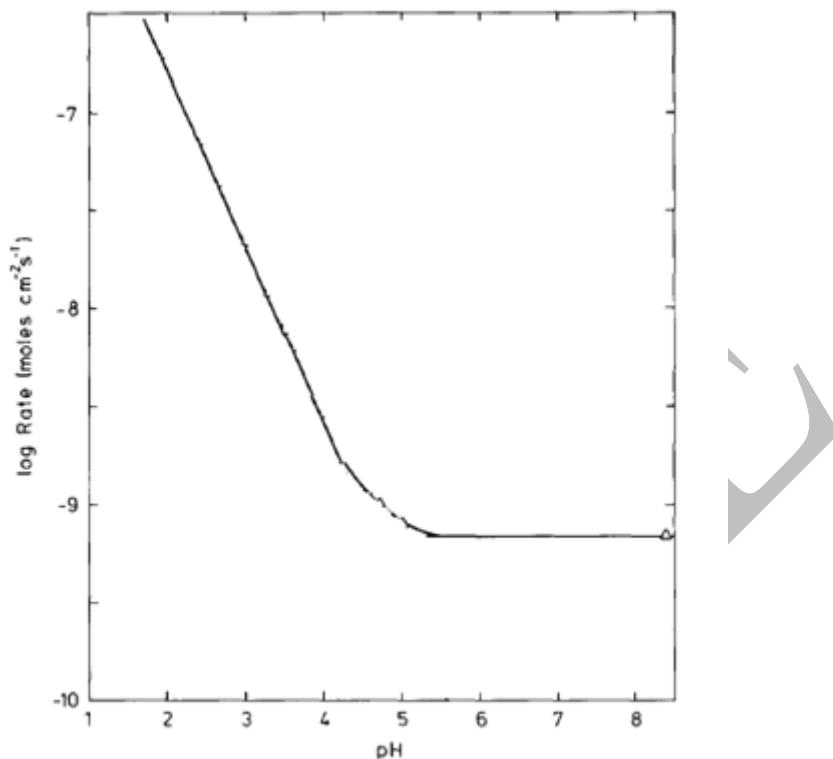


५.८ यदि $t = 0$ पर अक्रिस्टलीय CaCO_3 का 1 kg अवशेषित हुआ तो गणना करें (i) समय जिसमें वैटराइट की सबसे अधिक मात्रा देखी जाएगी और (ii) वैटराइट की इस अधिकतम मात्रा का द्रव्यमान।



कैल्सियम कार्बोनेट का घुलना

वाष्पयंत्रों और गर्म पाइपों में CaCO_3 की परतें/पपड़ी पायी जाती हैं। इनमें सबसे सख्त कैल्साइट और एरेगोनाइट की होती हैं। इनको भौतिक रूप से विस्फुट या अम्लों और EDTA (यहाँ पर H_mY^{x-} , $m = 0 - 4$, $x = 4 - 0$ दिखाए गए) जैसे chelating agents द्वारा रासायनिक रूप से घोलकर हटाया जा सकता है। विभिन्न pH के विलयनों (HCl , जल और NaOH से बनाये गए) में अक्रिय वातावरण और फेंटे हुए कैल्साइट के घुलने की प्रारंभिक घुलने की pH पर निर्भरता, नीचे दिखाई गई है।

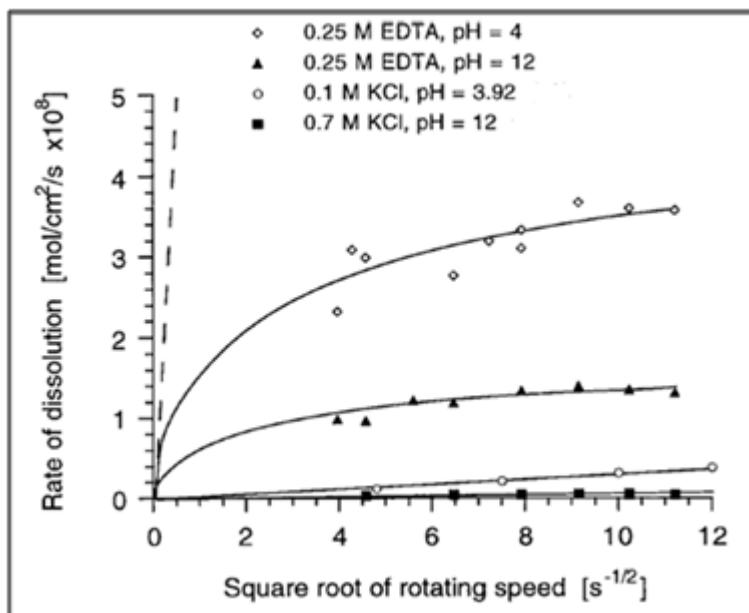


Adapted from Chemical Geology, 42 (1984) 119—136

५.९ पहचाने कि क्या ऊपर दिये गए ग्राफ के आधार पर निम्न प्रत्येक वाक्य को निष्कर्ष के रूप में माना जा सकता है या नहीं ? (उपयुक्त वॉक्स में X लगाएँ)

		हा	नहीं
(i)	$\text{pH} > 5.3$ के विलयनों में कैल्साइट का घुलन कुल घुलन नहीं होता।		
(ii)	$\text{pH} > 5.3$ पर कैल्साइट का घुलन शून्य कोटि वलगतिकी को दर्शाता है।		
(iii)	$\text{pH} = 4.0$ से नीचे कैल्साइट का घुलन कुल प्रथम कोटि वलगतिकी दर्शाता है।		
(iv)	$\text{pH} = 4.0$ और 5.0 के बीच कैल्साइट का घुलन $[\text{H}^+]$ की तरफ से द्वितीय कोटि वलगतिकी दर्शाता है।		
(v)	विलयन के pH बढ़ने पर कैल्साइट का घुलन तेज होता है।		
(vi)	कैल्साइट के लिए H^+ से मुक्त H_2O की भी एक घुलन प्रक्रिया है।		

निम्न ग्राफ अक्रिय वातावरण में EDTA और pH का कैल्साइट के प्रारंभिक घुलन दर पर प्रभाव अलग—अलग फेंटने की गति पर दिखाता है। EDTA और KCl विलयनों का pH HCl (aq.) और NaOH (aq.) द्वारा बदला गया था।



Adapted from Journal of Colloid and Interface Science 204(1998), 187–197.

मानें कि r_z , जो घोलने वाली स्पीशीज Z , जिसकी प्रारंभिक सांदर्भता $[Z]$ है, की वजह से प्रति इकाई सतही प्रष्ठ क्षेत्रफल कैल्साइट की प्रारंभिक घुलन दर है, इस समीकरण द्वारा दिया जाता है :

$$r_z = k_Z [Z]$$

जिसमें k_Z स्पीशीज Z की वजह से घुलन दर स्थिरांक है | EDTA के pK_a मान क्रमशः 2.0, 2.7, 6.2 और 10.3 हैं | मानें कि

- दिये गये विलयनों में कैल्साइट को घोलने वाली प्रमुख स्पीशीज $H^+(aq)$ और $H_mY^{x-}(aq)$ ($m = 0 - 4$, $x = 4 - 0$) हैं |
 - किसी भी घोल में अलग-अलग स्पीशीज की वजह से घुलन दरें यौज्य हैं (जोड़ी जा सकती हैं) |
 - दिये गये pH मानों पर EDTA की प्रमुख स्पीशीज कुल EDTA का लगभग 100% हैं |
- प्र.१० फेंटने की गति 100 s^{-1} पर घुलन दरों को लेते हुए $H_2Y^{2-}(aq)$, $Y^{4-}(aq)$ और $H^+(aq)$ के घुलन दर स्थिरांकों का अनुपात निकालें |



५.११ निम्न तालिका में CaCO_3 के विभिन्न रूपों और उनके घुलन वलगतिकी से संबंधित कुछ वाक्य दिए गए हैं | प्रत्येक वाक्यों के जोड़े के लिए सही विकल्प चुनें (नीचे दिये गए i - iv में से और वॉक्स में X लगाएं):

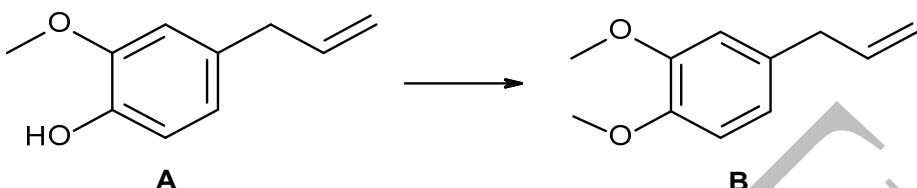
- i. वाक्य **A** सही है और वाक्य **B** गलत है |
- ii. वाक्य **A** गलत है और वाक्य **B** सही है |
- iii. दोनों वाक्य **A** और **B** सही हैं और **A** का कारण **B** है |
- iv. दोनों वाक्य **A** और **B** सही हैं और **A** का कारण **B** नहीं है |

		i	ii	iii	iv
a.	वाक्य A : एरेगोनाइट से कैल्साइट को परिवर्तन उष्मगतिकीय रूप से संभव प्रक्रिया है वाक्य B : एरेगोनाइट से कैल्साइट को परिवर्तन एन्थेलपी बदलाव से संभव हो पाता है				
b.	वाक्य A : घुला हुआ CaCO_3 गर्म पानी के पाइपों के अधिक गर्म हिस्सों में अवक्षेपित होता है जिससे पपड़ियाँ बन जाती हैं वाक्य B : CaCO_3 की घुलनशीलता तापमान बढ़ने पर घटती है				
c.	वाक्य A : प्रति मोल कैल्साइट की घुलन दर अधिक होगी यदि उसके कणों का आकार छोटा होगा वाक्य B : कैल्साइट की अम्लीय EDTA विलयन में घुलन दर $\text{H}^+(\text{aq})/\text{EDTA}(\text{aq})$ स्पीशीज की आयनिक गतिशीलता पर भी निर्भर होती है				

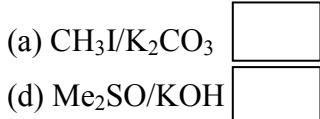
Problem 6**15 Marks****यूजिनौल संबंधित यौगिक**

यूजिनौल (**A**) एक ऐसा यौगिक है जो लौंग, तुलसी तथा अन्य पौधों में पाया जाता है। इसका प्रयोग प्राकृतिक मेहंदी का रंग त्वचा पर अधिक गहरा करने के लिए किया जाता है। इसका उपयोग खाद्य उत्पाद, सौंदर्य-प्रसाधन और औषधि-उत्पादों में रोगाणुरोधी, पीड़ाहर और एंटीऑक्सिडेंट के रूप में किया जाता है।

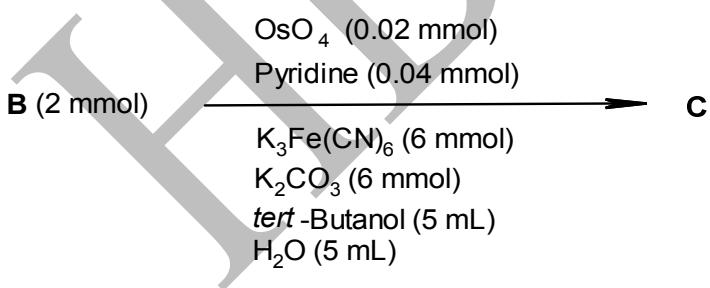
यूजिनौल को 1-allyl-3,4-dimethoxybenzenze (**B**) में आसानी से परिवर्तित किया जा सकता है।



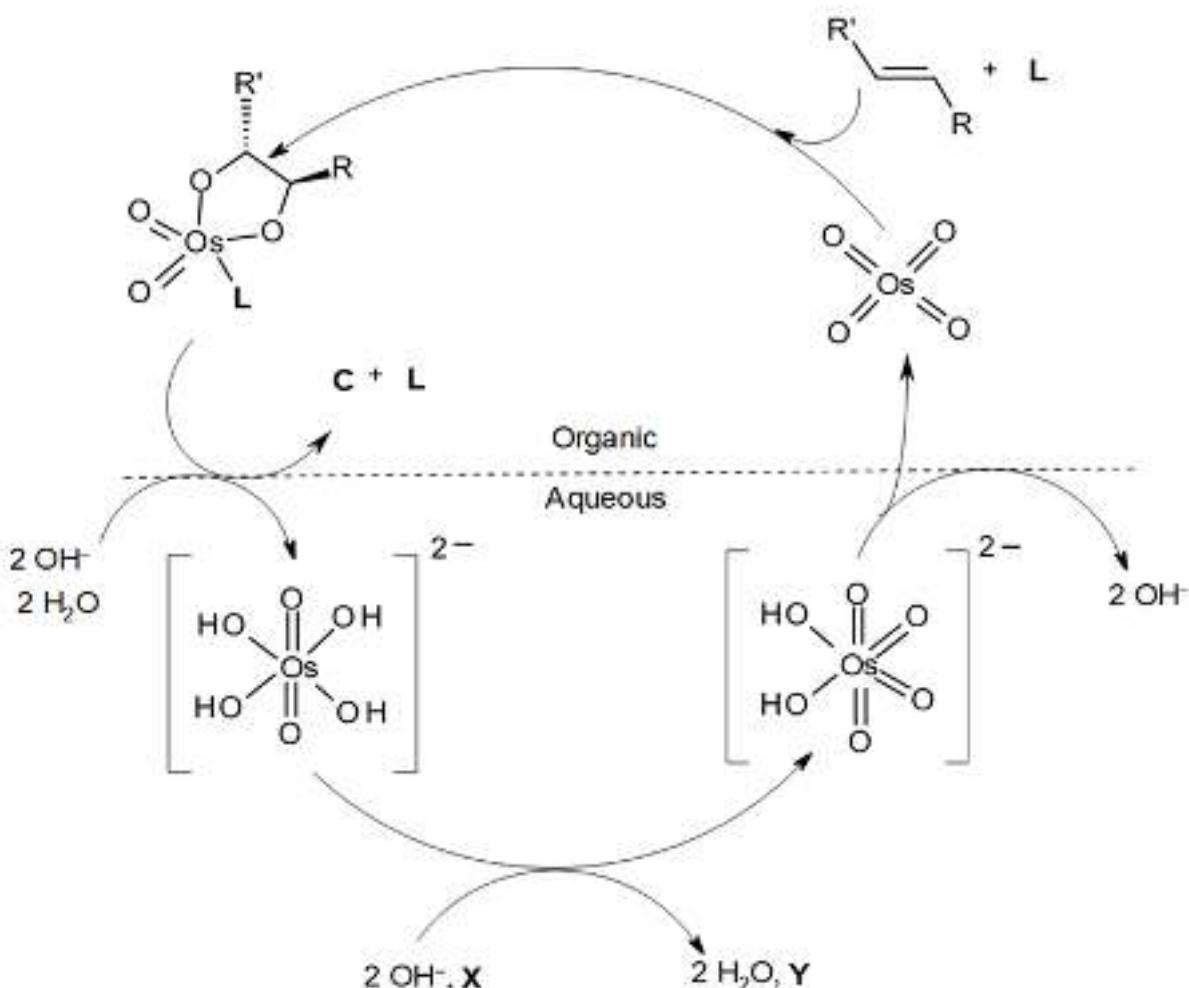
६.१ नीचे दिये गए रसायनों में से पहचाने कौन सा (से) **A** से **B** में परिवर्तन के लिए प्रयोग हो सकते हैं (सही बक्से (बक्सों) में X लगाएँ)



यूजिनौल से संबंधित कई यौगिकों के परिक्षण पर उनमें औषधि गुण पाए गए हैं। यहाँ हम ऐसे दो यौगिक प्राप्त करने के तरीके देखेंगे। यौगिक **B** का जलीय माध्यम में OsO_4 की समतुल्य मोलर मात्रा द्वारा ऑक्सीकरण करने से **C** प्राप्त होता है। तथापि, OsO_4 का जहरीलापन और ज्यादा कीमत, उससे मिलने वाली उच्च मात्रा और चयनात्मकता के बावजूद इसके व्यापक उपयोग में वाधा है। अमरीकी रसायनज्ञ वैरी शापलैस ने इसी परिवर्तन के लिए एक वैकल्पिक मार्ग विकसित किया। इस पद्धति में OsO_4 की अंशिक समतुल्य मोलर मात्रा (ओलेफिन की तुलना में), कुछ अन्य अभिकर्मकों के साथ प्रयोग की जाती है, जिनकी सूची निम्न तीर पर दी गई है।



यह मिश्रण गैर-जलीय प्रावस्था की अल्प मात्रा की उपस्थिति के कारण थोड़ा वुँधला होता है। इस अभिक्रिया की एक सामान्य क्रियाविधि नीचे दी गई है। (**L** एक ऐसा स्पीशीज है जो Os केंद्र से जुड़ कर अभिक्रिया को तेज करता है)। अभिक्रिया के दौरान इस निकाय में **X** और **Y** दो अन्य स्पीशीज हैं।



६.२ i) उत्पाद C की संरचना बनाइए।

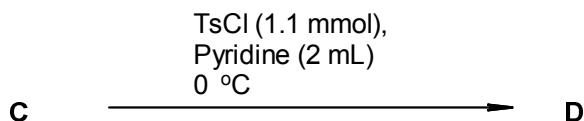
ii) संपूर्ण अभिक्रिया $B \rightarrow C$ को ऐसे वर्गीकृत किया जा सकता है : (उपयुक्त वक्से (वक्सों) में X लगाएँ):

- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| a) अपचयोपचय अभिक्रिया | <input type="checkbox"/> | b) संकलन अभिक्रिया | <input type="checkbox"/> |
| c) जलअपघटन अभिक्रिया | <input type="checkbox"/> | d) अम्ल क्षारक अभिक्रिया | <input type="checkbox"/> |

iii) उन स्पीशीज (आयनिक और गैर-आयनिक, दोनों) की सूची बनाएँ जो अभिक्रिया के अंत में अभिक्रिया फ्लास्क में उपस्थित होंगी निम्नलिखित के अलावा : H_2O , H^+ , OH^- , उत्पाद C

जब निम्न प्रक्रिया से उत्पाद **C** की अभिक्रिया p-toluene sulphonyl chloride के साथ होती है तब मोनोएस्टर (monoester) **D** एकल प्रमुख उत्पाद प्राप्त होता है।

चरण I : यौगिक **C** (1 mmol) के पिरिडीन (2 mL) में वने विलयन में p-toluene sulphonyl chloride (TsCl, 1.1 mmol) 0°C ताप पर डाला गया। अभिक्रिया मिश्रण को 0°C ताप पर (20-30 मिनट तक) मिलाया गया जब तक कि (क्रोमेटोग्राफी में) उत्पाद **C** का दिखना पूरी तरह से बंद नहीं हो गया।

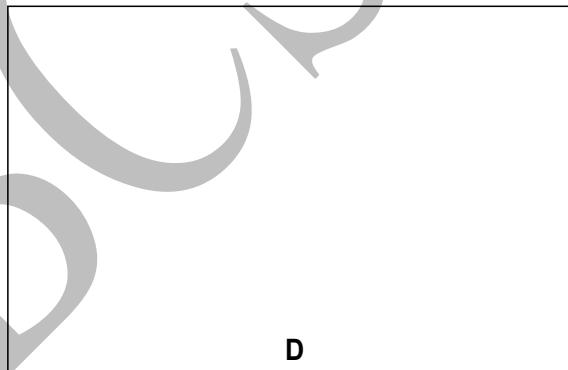


चरण II : जल (10 mL) अभिक्रिया मिश्रण में डाला गया। उसके पश्चात डायएथिल ईथर (5 mL) डाला गया, जिसके कारण अभिक्रिया फ्लास्क में दो परतें बनती हैं।

चरण III : पृथक्करण की प्रक्रिया से ईथर की परत अलग कर दी गई। इस विलयन को कई बार 5% जलीय HCl (10 mL) के साथ हिलाया गया जिसके बाद (हर बार) अम्लीय परत निकाल दी गई।

चरण IV : अंत में, ईथर की परत को जलीय NaHCO₃ (10%) से धोकर निर्जलीय सोडियम सल्फेट में मिलाया गया (मिश्रण से जल हटाने के लिए) विलायक का वाष्पीकरण करने के पश्चात **D** एकल उत्पाद प्राप्त हुआ।

६.३ **D** की संरचना बनाइए।



६.४ (i) जल और (ii) HCl विलयन के प्रयोग से कार्बनिक परत से कौन से यौगिक हटाए गए?

(i)

(ii)

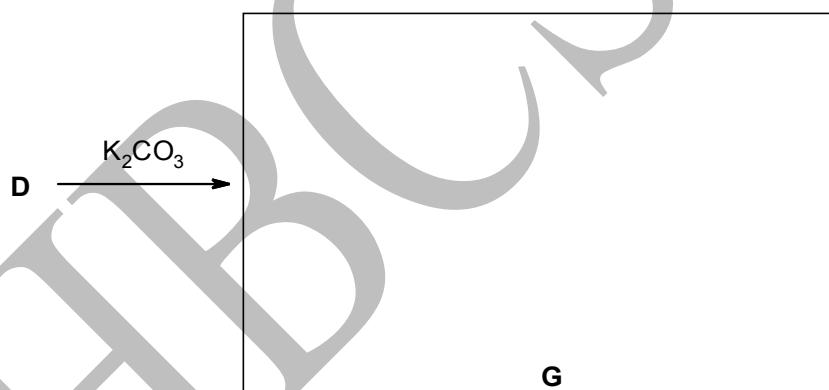
उपरोक्त प्रक्रिया को दोहराते हुए एक रसायनज्ञ चरण **II** में मिश्रण में जल मिलाना भूल गया | उसने केवल ईंधर डाला, और आगे चरण **III** और चरण **IV** कार्यान्वित किए | रसायनज्ञ ने ईंधर माध्यम में दो यौगिकों **E** और **F** की पहचान की |

६.५ **E** और **F** की संरचना बनाइए |



यौगिक **D** को ठोस K_2CO_3 के साथ मिलाने पर यौगिक **G** बना |

६.६ **G** की संरचना बनाइए |



Rough Page

HBCSE

Rough Page

HBCSE

Rough Page

HBCSE