# Indian Olympiad Qualifier in Chemistry (IOQC) 2020-2021

conducted jointly by

**Homi Bhabha Centre for Science Education (HBCSE-TIFR)**

and

**Indian Association of Physics Teachers (IAPT)**

## Part II: Indian National Chemistry Olympiad (INChO)

**Homi Bhabha Centre for Science Education (HBCSE-TIFR)**

Date: February 6, 2021 Time: 15:45 – 17:45 hrs

अनुक्रमांक ☐☐☐☐–☐☐☐☐–☐☐☐☐☐☐

कृप्या ध्यान दें:

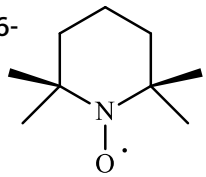
- अपना अनुक्रमांक ऊपर दिये हुए बक्सों में लिखें।
- जांच लें की इस प्रश्नपत्र में 14 मुद्रित पन्ने (आवर्त सारणी को गिनकर) हैं। यदि नहीं हैं तो निरीक्षक को तुरंत सूचित करें।
- गणनाओ में मुख्य पदों को और इस्तेमाल किये गये सरलीकरण/अवधारणाओं को उपयुक्त उत्तरो पर लिखना आवश्यक है।
- पेंसिल से लिखे हुए उत्तरो के मार्क्स कटेंगे।
- गैर-प्रोग्रामयोग्य वैज्ञानिक कैलकुलेटर के प्रयोग की अनुमति है।
- तत्वों की आवर्त सारणी इस प्रश्नपत्र के अंत में दी गई है।
- परीक्षा कक्ष को तभी छोड़े जब निर्देश दिये जाएँ।
- उत्तरपत्रिका निरीक्षक को लौटाई जानी चाहिए। आप प्रश्नपत्र को वापस अपने साथ ले जा सकते है।

| | |
|---|---|
| अवोगाद्रो स्थिरांक | $N_A = 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ |
| सार्वत्रिक गैस नियतांक | $R = 8.314\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ |
| | $= 0.08205\ L\ atm\ K^{-1} mol^{-1}$ |
| 1 फेरेडे | $1F = 96500\ C$ |
| वायु दाब | $1\ atm = 101325\ Pa$ |
| पानी का घनत्व | $1000\ kg\ m^{-3}$ |
| $pH = -\log [H^+]$ | $pK_a = -\log K_a$ |

## प्रश्न 1 — 18 marks

## स्थायी मूलक — TEMPO

साधारणतः, मूलक (रेडिकल्स) उनकी क्रियाशीलता के कारण अस्थिर जाने जाते हैं। मगर 1960 में 2,2,6,6-टेट्रामेथिलपाइपरिडीन-1-ऑक्सिल (TEMPO) के संश्लेषण ने इस धारणा को बदल दिया। TEMPO, एक स्थायी मूलक, लाल ठोस यौगिक के रूप में पाया जाता है और कार्बनिक संश्लेषणों तथा रासायनिक विश्लेषण में बहुत उपयोगी पाया गया है।



TEMPO

### भाग A: TEMPO की रिडॉक्स अभिक्रियाएँ

**1.1** ऊपर दी गयी संरचना के अलावा TEMPO की अनुनाद संरचना असहभाजित इलेक्ट्रौन युगलों सहित आरेखित कीजिए।

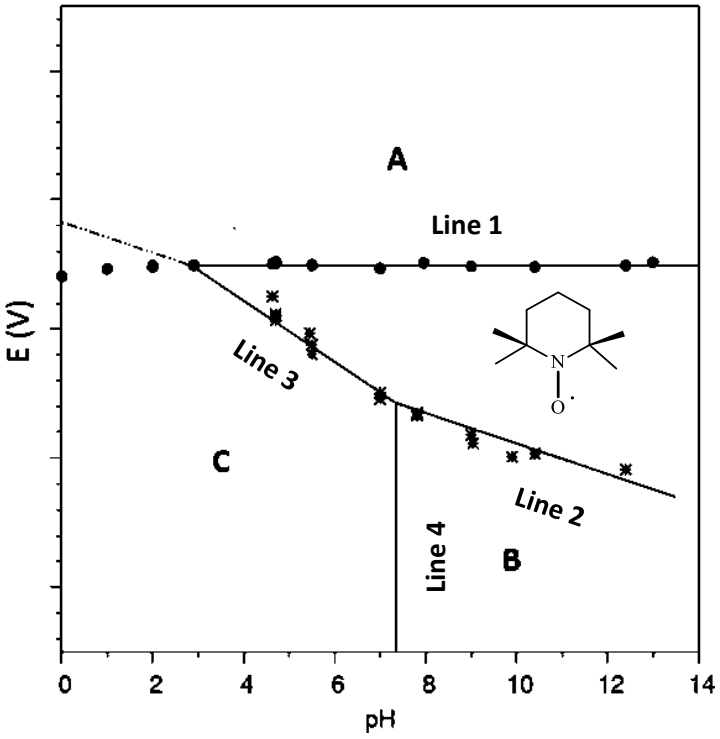
TEMPO की रिडॉक्स अभिक्रिया विलयन के pH से प्रभावित होती है।

TEMPO के एक इलेक्ट्रौन ऑक्सीकरण द्वारा **A** बनता है और अपचयन (तथा प्रोटोनेशन) से **B** बनता है। $E^{\circ}_{(\mathbf{A}\rightarrow\text{TEMPO})}$ = 0.745 V और $E^{\circ}_{(\text{TEMPO}\rightarrow\mathbf{B})}$ = 0.610 V (NHE की तुलना में) ।

**1.2** **A** और **B** की संरचनाएँ बनाइए।

**1.3** TEMPO के **B** में परिवर्तित होने की अर्धअभिक्रिया तथा उससे संबंधित नर्नस्ट (Nernst) समीकरण लिखिए। TEMPO का अपचयन विभव (E), और विलयन के pH के बीच संबंध प्राप्त कीजिए।

अलग-अलग रिडॉक्स स्पीशीज़ के, विशिष्ट विभव और pH पर स्थायित्व को 2-D आरेख के रूप में दिखाया जा सकता है। जैसा यहाँ TEMPO प्रणाली के लिए दिखाया है। इसे पोरबेक्स आरेख कहा जाता है। इस आरेख में, रेखाओं के बीच के श्रेत्र ऐसी परिस्थितियों को दर्शाते हैं जहाँ किसी एक स्पीशीज़ की ऊष्मागतिकी स्थिरता बाकी से अधिक है।




प्रत्येक रेखा मानक परिस्थिति (T = 298.15 K) में दो स्पीशीज़ (species) के बीच (इस प्रणाली में समान सांद्रता पर) साम्य का प्रतिनिधित्व करती है । आड़ी रेखा (रेखा 1) उन स्पीशीज़ के क्षेत्र को अलग करती हैं जिनका संबंध केवल इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरण से होता है। तिरछी रेखाएं उन स्पीशीज़ के क्षेत्र को अलग करती हैं जिनका संबंध प्रोटोन और इलेक्ट्रौन दोनों के स्थानांतरण से है (रेखा 2 और 3)।

**1.4** स्पीशीज़ **C** की संरचना बनाइए। pH = 7.4 पर बनी रेखा 4 के दोनो तरफ की स्पीशीज़ की संरचना के साथ उनकी साम्य अभिक्रिया को लिखिए।

**1.5** नर्नस्ट समीकरण से शुरुआत करते हुए, निम्नलिखित अनुपात की अभिव्यक्ति प्राप्त कीजिए और अनुपात का मूल्य निकालिए।

ढाल (रेखा 3) / ढाल (रेखा 2)

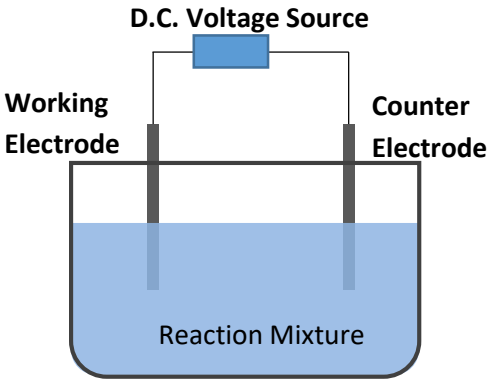
Disproportionation अभिक्रिया वह अभिक्रिया है जिसमें एक ही स्पीशीज़ की दो इकाईयाँ मिलकर एक अपचयित और एक ऑक्सीकृत स्पीशीज़ देती हैं। (इस अभिक्रिया की उल्टी अभिक्रिया को comproportionation अभिक्रिया कहते है।) जब विलयन pH < 3 होता है, तब TEMPO की disproportionation अभिक्रिया होती है जिससे **A** और **C** मिलते है।

**1.6** उपरोक्त disproportionation अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखिए तथा उस अभिक्रिया (मानक तापमान पर) का सामयक स्थिरांक निकालिए। गणना के मुख्य पद (steps) दिखाइए।

## भाग B: TEMPO द्वारा विद्युतअपघटनी ऑक्सीकरण

अभिक्रिया मिश्रणों में विद्युतअपघटनी विभव, विलयन में उपस्थित अभिक्रिया ना करने वाले घटकों (जैसे की कुछ आयनों) पर भी निर्भर करता है। विलयन में बाकी परिस्थितियाँ जैसे की प्रोटोन [$H^+$] की मात्रा भी 1 मोलर के मानक मूल्य से अलग हो सकती हैं। ऐसी परिस्थिति में एक औपचारिक विभव ($E^{\circ\prime}$) परिभाषित किया जाता है, जिसमें कुछ स्पीशीज़ की विशिष्ट सांद्रता होती हैं। निम्नलिखित सभी प्रश्नों में TEMPO स्पीशीज़ की कुल मोलर सांद्रता 1 मिलीमोलर ली गयी है। विलयन का pH हर बार अलग से उल्लेखित है।

**A** के महत्वपूर्ण उपयोगों में से एक है, विद्युत रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्राथमिक और द्वितीयक एल्कोहॉल का हलके क्षारीय जलीय विलयन में ऑक्सीकरण। अभिक्रिया द्वारा एल्डिहाइड/ कीटोन उच्च मात्रा में मिलते हैं। इसके अलावा, **B** विद्युत रासायनिक प्रक्रिया द्वारा फिर से **A** में परिवर्तित हो जाता है।




इस अभिक्रिया के लिए सेल में मुख्यतः होते हैं।

i. "वर्किंग इलेक्ट्रोड"– **A** के विद्युत रासायनिक पुनःपर्जन के लिए

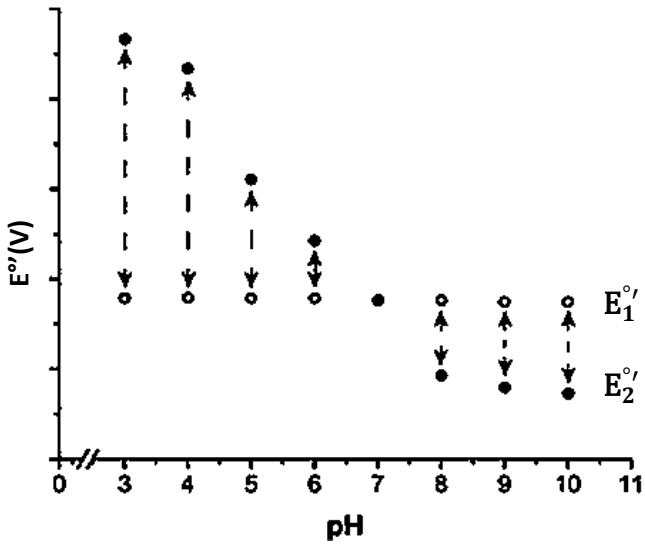
ii. काउन्टर इलेक्ट्रोड– विधुत रासायनिक सर्किट पूर्ण करने के लिए

इनके अलावा, एक "रेफरेन्स इलेक्ट्रोड" – वर्किंग इलेक्ट्रोड और काउन्टर इलेक्ट्रोड के विभव को सुनश्चित करने के लिए इस्तेमाल की जाती है।

**1.7** काउन्टर इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया का समीकरण लिखिए। तथा ऐनोड और कैथोड की पहचान कीजिए।

क्रियाविधि पर शोध करने पर यह पता चला कि एल्कोहॉल का ऑक्सीकरण, **A** पर एल्कोक्साइड के नाभिकरागी आक्रमण से होकर गुज़रता है।

**1.8** नाभिकरागी आक्रमण के बाद बने सबसे अनुकूल मध्यवर्ती की संरचना बनाइए।




**A** के एल्कोहॉल द्वारा **B** में परिवर्तित होने के बाद, **A** का पुनःपर्जन दो चरणों में होता है:

चरण i) **B** का TEMPO में परिवर्तन : यदि विद्युत रासायनिक मार्ग से किया गया, तो न्यूनतम औपचारिक विभव $E_2^{\circ\prime}$ की आवश्यकता होती है।

चरण ii) **A** का TEMPO में परिवर्तन : इसे न्यूनतम औपचारिक विभव $E_1^{\circ\prime}$ की आवश्यकता होती है।

ऊपर विस्तृत सेल में TEMPO के लिए, $E_1^{\circ\prime}$ pH के साथ नहीं बदलता पर $E_2^{\circ\prime}$ का pH के साथ परिवर्तन होता है जैसा आलेख में दर्शाया गया है।

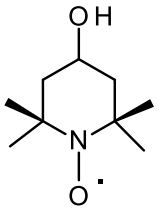
**1.9** यदि वर्किंग ईलेक्ट्रोड विभव $E_1^{\circ\prime}$ पर काम कर रहा है, तो

**a)** **B** के TEMPO में परिवर्तित होने वाले संभव मार्गों का निम्नलिखित दो परिस्थितियों में संतुलित समीकरण लिखिए।

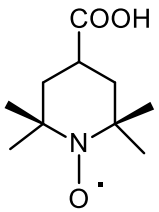
i) pH < 7 ii) pH > 7

**b)** उपर दी गयी जानकारी को ध्यान में रखते हुए, कौन सी परिस्थिति (i या ii), एल्कोहॉल का एल्डीहाइड/कीटोन में (वर्किंग ईलेक्ट्रोड पर उत्पादित प्रति मोल **A** पर) अधिक परिवर्तन देगी?

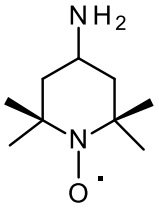
TEMPO के विद्युत रासायनिक गुण को बदलने के लिए क्रियात्मक समूह लगाना सहायक हो सकता है। TEMPO analogs पर प्रतिस्थापियों का, $E_1^{\circ\prime}$ पर प्रभाव समझा गया।



4-hydroxy TEMPO



4-carboxy TEMPO



4-amino TEMPO

**1.10** pH सीमा 2 से 7 में ऊपर दी गई तीन में से कौन सी स्पीशीज़ pH पर निर्भर $E_1^{\circ\prime}$ दिखाएंगी?

**1.11** प्रतिस्थापित TEMPO analogs के विभवो $E_1^{\circ\prime}$का क्रम क्या होगा?

Graphs and diagrams are adapted from ***(Chem. Rev. 2018, 118, 4834−4885)***

## प्रश्न 2 14 marks

## एस्टर्स

कई मीठी गंध वाले यौगिकों में एस्टर क्रियात्मक समूह, R-CO-O-R′ पाया जाता है, जिसमें R, R′ = एलकिल, एरिल समूह हैं। एस्टर की हाइड्रोलिसिस (Hydrolysis) अभिक्रिया काफी विस्तार से समझी गयी अभिक्रियाओं में से एक है।

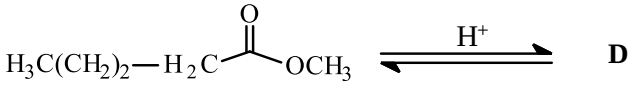
$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH$$

हाइड्रोलिसिस अभिक्रिया अम्ल (A) या क्षार (B) द्वारा उत्प्रेरित की जा सकती है। अभिक्रिया एकअणुक (1) या द्विअणुक (2) हो सकती है, और acyl-O आबंध (AC) या alkyl-O आबंध (AL) टूट कर हो सकती है। इसीलिए, निम्नलिखित 8 भिन्न क्रियाविधियाँ संभव हैं।

| अम्ल द्वारा उत्प्रेरित | | क्षार द्वारा उत्प्रेरित | |
|---|---|---|---|
| एकअणुक | द्विअणुक | एकअणुक | द्विअणुक |
| $A_{AC}1$ | $A_{AC}2$ | $B_{AC}1$ | $B_{AC}2$ |
| $A_{AL}1$ | $A_{AL}2$ | $B_{AL}1$ | $B_{AL}2$ |

किसी भी अभिक्रिया में क्रियाविधि, एस्टर की संरचना और अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करती है।

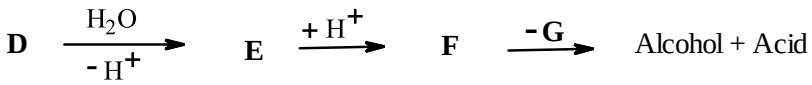
**2.1** मेथिलपेंटेनोएट (methyl pentanoate) की जलीय $H_2SO_4$ में अम्लीय हाइड्रोलिसिस पर विचार करिए।



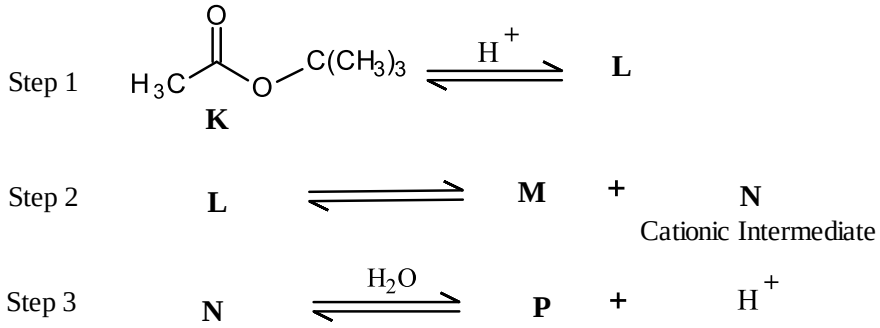
Methyl Pentanoate

i) मेथिलपेंटेनोएट के सबसे स्थायी संयुग्मी अम्ल (**D**) की संरचना बनाइए।

ii) **D** पर पानी के अणु (नाभिकरागी) का आक्रमण होता है और, अभिक्रियाओं की श्रंखला के बाद, कार्बोक्सिलिक अम्ल और एल्कोहॉल में परिवर्तित हो जाता है। species **E** (एक उदासीन अणु), **F** और **G** (दोनों आवेशित स्पीशीज़) की संरचनाएँ बनाइए।



**2.2** **K** की मध्यम सांद्र जलीय $H_2SO_4$ में हाइड्रोलिसिस की मुख्य क्रियाविधि **K** के संयुग्मी अम्ल (**L**) से होकर गुज़रती है। **L** अपघटित होकर एक स्थायी उत्पाद **M** और धनायन **N** बनाता है। **N** पानी के साथ अभिक्रिया करने पर **P** बनाता है।

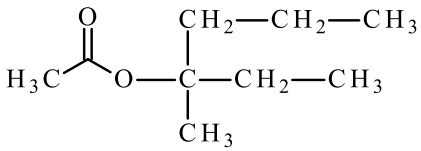


i) **L**, **M**, **N**, और **P** की संरचनाएँ बनाइए।

ii) इस क्रियाविधि में सबसे धीमी गति वाला चरण पहचानिए।

iii) अभिक्रिया की क्रियाविधि को (पृष्ठ 4 पर दी सारणी के अनुसार) क्या नाम दिया जा सकता है?

**2.3** एक ध्रुवण घूर्णक (optically active) एस्टर **Q** जलीय अम्लीय परिस्थितियों में पूर्ण रूप से हाइड्रोलाइज़ हो सकता है।



**Q**

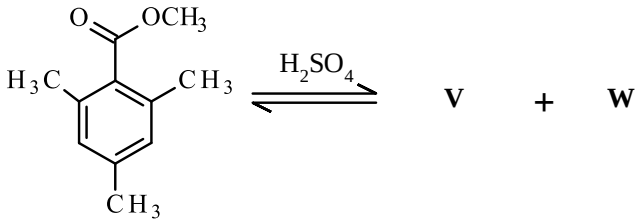
मध्यम सांद्रता के सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग करके हाइड्रोलिसिस करने पर (अपेक्षित एल्कोहॉल और कार्बोक्सिलिक अम्ल के अलावा) दो और यौगिक, **R** और **S** जिनके आण्विक सूत्र समान है, कम मात्रा में बनते हैं।

i) **R** और **S** की संरचनाएँ बनाइए।

ii) जब हाइड्रोलिसिस $H_2SO_4$ के जलीय एथेनॉल के घोल में किया जाता है, एक और यौगिक **T** जो अम्ल/ एल्कोहॉल /एस्टर नहीं है, बनता है। **T** की संरचना बनाइए।

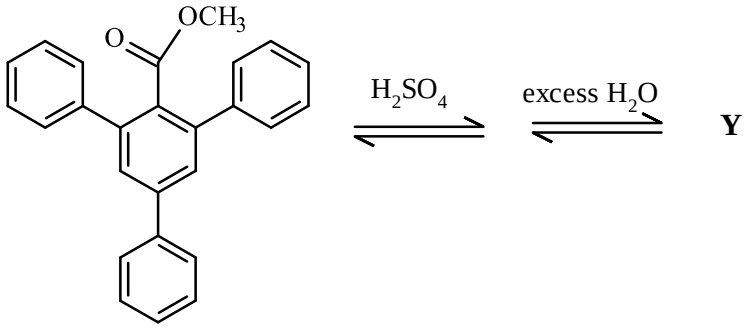
**2.4** सामान्य अभिक्रिया परिस्थितियों में **U** की हाइड्रोलिसिस कठिन है। यह संभवित रूप से कार्बोनिल समूह के निकट बड़े मेथिल समूहों के होने की वजह से है। एस्टर को सांद्र $H_2SO_4$ में घोल कर, अभिक्रिया मिश्रण को अधिक मात्रा में ठंडे पानी में डालकर हाइड्रोलाइज़

किया जाता है। सांद्र अम्ल में बने मध्यवर्ती धनायन (**V**) और उदासीन यौगिक (**W**) की संरचनाएँ बनाइए, जो पानी में डालने से पहले बनते हैं।



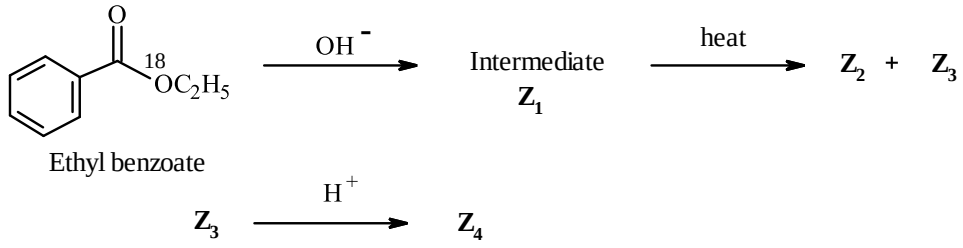

**U**

**2.5** जब एस्टर **X** को सांद्र $H_2SO_4$ में घोल कर, मिश्रण को पानी में डाला जाता है, एक असामान्य उत्पाद **Y** प्राप्त होता है जो के ना तो अम्ल है ना ही एल्कोहॉल है। **Y** की संरचना बनाइए।




**X**

**2.6** एस्टर को जलीय NaOH के साथ गरम करने पर भी हाइड्रोलाइज़ किया जा सकता है। जिसके बाद इस मिश्रण के अम्लन से कार्बोक्सिलिक अम्ल मिलता है। $^{18}O$ परमाणु वाले एथिल बेन्ज़ोएट के क्षारीय हाइड्रोलिसिस के लिए, हाइड्रोलिसिस की दर एस्टर और क्षार दोनों की सांद्रता पर निर्भर करती है।




i) उत्पादों/स्पीशीज़ (**$Z_1$ — $Z_4$**) की संरचनाएँ $^{18}O$ के स्थान के साथ बनाइए।

ii) इस क्रियाविधि को (पृष्ठ 4 पर दी सारणी के अनुसार) क्या नाम दिया जा सकता है?

## प्रश्न 3 16 marks

## क्षोभमंडल (ट्रोपोस्फीयर) में ओज़ोन

पिछले कुछ दशकों में, विशेष रूप से शहरी वातावरण में, ओज़ोन की सांद्रता बढ़ती हुई पाई गई है। 70 ppb (द्रव्यमान द्वारा प्रति अरब भाग) के ऊपर सांद्रता में, ओज़ोन हमारे स्वास्थ्य और पर्यावरण के लिए हानिकारक है। वाहनों से निष्कासित गैसों में कार्बन मोनोऑक्साइड, वाष्पशील कार्बनिक यौगिक, हाईड्रॉक्सिल मूलक और नाइट्रोजन ऑक्साइड् (NOx) आदि प्रमुख घटक हैं। निकट-पराबैगनी सौर किरणों (325 nm से 450 nm तरंगदैर्घ्य) की उपस्थिति में, इन गैसों के बीच अभिक्रियाओं की श्रृंखलाएँ ट्रोपोस्फीयर में ओज़ोन की मात्रा को काफी बढ़ाती है।

**3.1** निम्नलिखित चरणों (i से v) में, इस तरह का एक अभिक्रिया क्रम (सभी गैसीय स्पीशीज़) है। इनमें **a**, **b**, **c**, **d**, **e** स्पीशीज़ लिखें। (दी गई स्पीशीज़ के गुणांको बदलें नहीं।) चरण i से v तक हुई पूर्ण अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखें।

i) $CO + HO^{\bullet} \rightarrow \mathbf{a} + \mathbf{b}$

ii) $\mathbf{b} + \mathbf{c} \rightarrow {}^{\bullet}O_2H$

iii) ${}^{\bullet}O_2H + NO \rightarrow \mathbf{d} + \mathbf{e}$

iv) **d** (325 nm – 450 nm सौरकिरणें) $\rightarrow NO + O$

v) ऑक्सीजन रैडिकल और ऑक्सीजन अणु की अभिक्रिया से ओज़ोन बनता है।

ट्रोपोस्फीयर में बना ओज़ोन निम्नलिखित अभिक्रिया से विघटित भी होता है।

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

यदि वातावरण में ऑक्सीजन रैडिकल हों, तो $NO_2$ का NO में परिवर्तन हो सकता है।

$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

CO, NOx और $O_3$ गैस क्षोभमंडलीय वायु प्रदूषक हैं। किसी भी भौगोलिक स्थान पर उनकी सांद्रता दिन के समय के अनुसार या मौसम के अनुसार बदल सकती है।

उपरोक्त वायुमंडलीय गैसों के बारे में निम्नलिखित तथ्य उपलब्ध हैं।

**तथ्य**

(**R1**) दिन के समय में, रात के समय की तुलना में अधिक फ़्री रैडिकल बनने का प्रमुख कारण सौरकिरणें है, ना कि उच्च तापमान।

(**R2**) ठंड के दिनों में हवा में कम संवहन धाराएं होती हैं और इसलिए, वायुमंडल के विभिन्न परतों और क्षेत्रों में गैसों का एक-दूसरे में मिश्रण और सांद्रता का घटना कम हो जाता है।

(**R3**) सर्दियों के दिनों में गर्मियों की तुलना में कम निरपेक्ष आर्द्रता होने के बावजूद अधिक सापेक्ष आर्द्रता हो सकती है।

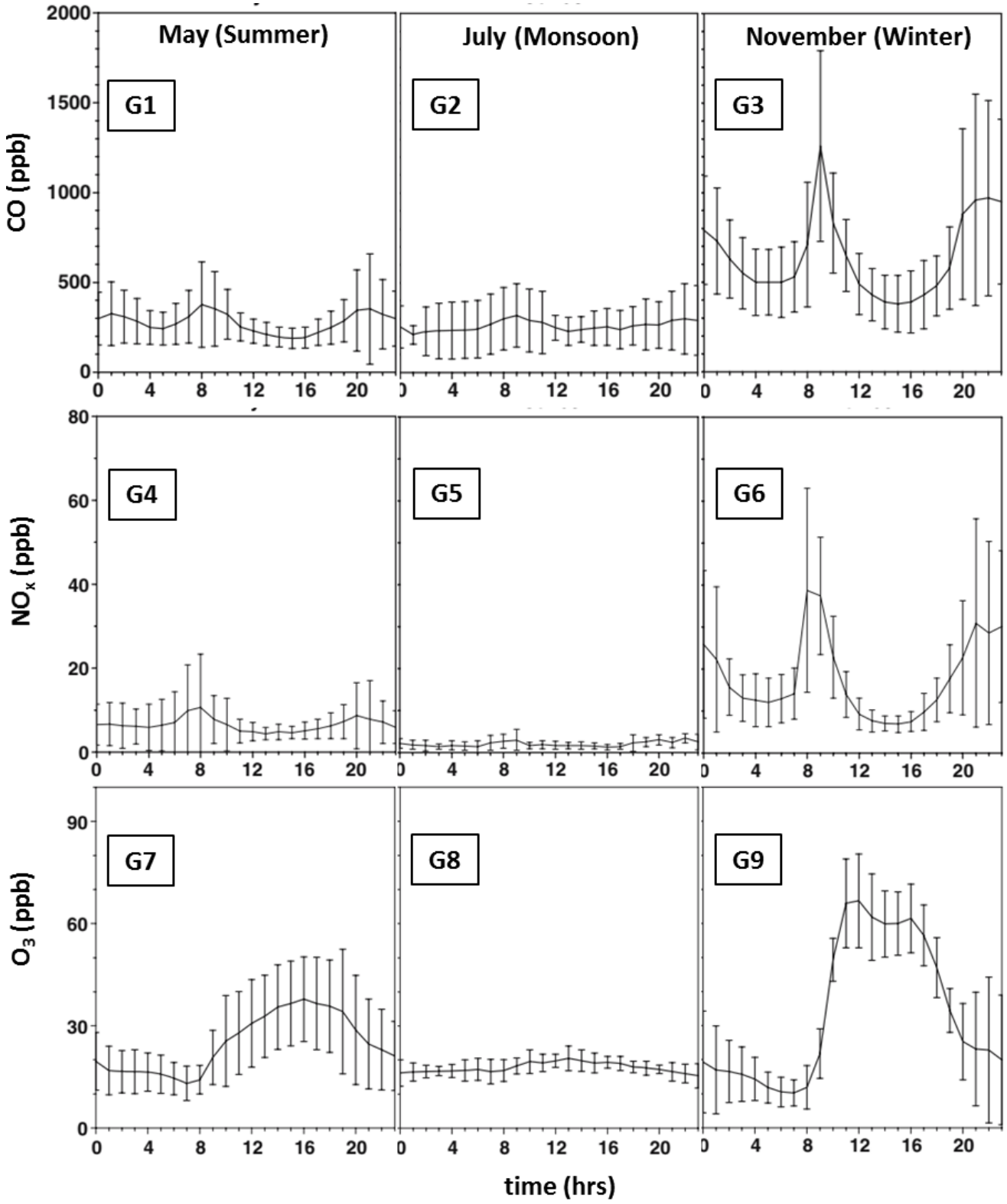
(**R4**) अम्लीय गैसें वायुमंडलीय जल वाष्प के साथ अभिक्रिया करती हैं, और वर्षाजल में घुलकर जमीन पर आ जाती हैं।

(**R5**) NOx ओज़ोन के क्षय में मदद करती हैं।

(**R6**) NOx ओज़ोन के बनने में मदद करती हैं।

(**R7**) एक गैस के लिए सांद्रता बनाम समय के ग्राफ का ढलान उसके उत्पादन दर और क्षय दर में अंतर को दर्शाता है।

निम्न आरेखन भारत के पुणे शहर में दर्ज की गई ट्रोपोस्फीयर में CO, NOx और $O_3$ की सांद्रता (concentration) दर्शाता है। समय 0 मध्यरात्रि को सूचित है। आरेख में लंबवत रेखाएं उस पूरे महीने में उसी समय पर गैसों की सांद्रता में दर्ज की गई भिन्नता दर्शाती हैं।



ऊपर दी गई जानकारी के आधार पर, पुणे स्थान के लिए कुछ कथन दिए गए हैं जो **सही या गलत** हो सकते हैं।

**S1**. हवा में जल वाष्प की मात्रा ओज़ोन की सांद्रता को प्रभावित नहीं करती है।

**S2**. $NO_2$: NO का अनुपात हवा में सुबह 8 बजे की तुलना में रात 8 बजे अधिक होता है।

**S3**. नवंबर के महीने में मई के महीने की तुलना में CO की उच्च सांद्रता, गैसों की उच्च उत्पादन दर का प्रमाण है।

**S4**. तापमान में बढ़ोतरी के साथ ओज़ोन के जमा होने (बढ़ने) की दर में बढ़ोतरी होती है।

**S5**. दिन के समय ओज़ोन का प्रत्यक्ष/ मापित जीवनकाल NOx और CO के जीवनकाल की तुलना में अधिक लंबा है।

**3.2** उपरोक्त कथनों को दो श्रेणियों में (**सही या गलत**) विभाजित कीजिए। इसके लिए, उचित श्रेणी में कथनों के कोड (**S1** — **S5**) लिखिए और प्रत्येक कथन के कोड के आगे उपयुक्त तथ्यों (**R1** — **R7**) और ग्राफ़ (**G1** — **G9**) के कोड लिखिए जो आपके उत्तर को पुष्टि देते हैं।

छात्रों के एक समूह ने क्षोभमंडलीय हवा में ओज़ोन की सांद्रता को मापने के लिए स्कूल प्रयोगशाला में एक उपकरण बनाया। उन्होंने एक छोटे पंप से 10.0 mL घोल (जिसमें 0.06 M KI, 0.1 M बोरिक अम्ल और विआयनीकृत पानी था) में से वायु को गुजारा। प्रयोगशाला में तापमान और दबाव 298 K और 1 atm थे।

जब घोल से 5.0 लीटर हवा गुजरी, तो छात्रों ने ट्राय-आयोडाइड आयन की सांद्रता 2.6 $\mu$mol $L^{-1}$ पाई।

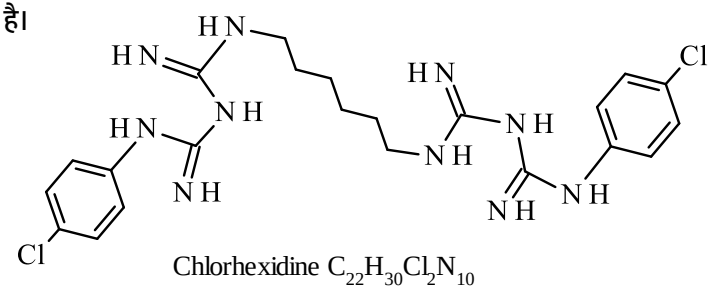
**3.3** ट्राय-आयोडाइड के उत्पादन की रासायनिक अभिक्रिया के लिए संतुलित समीकरण लिखें। हवा में ओज़ोन की सांद्रता (पीपीबी) में: (द्रव्यमान द्वारा प्रति अरब भाग, parts per billion) निकालें। मान लें कि हवा में द्रव्यमान से लगभग 21% ऑक्सीजन और 79% नाइट्रोजन है।

[Adapted from: *Beig, J (2007) Atmospheric Chemistry, 57:239–253*].

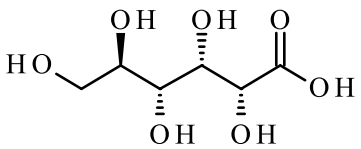
## प्रश्न 4 — 22 marks

## क्लोरहेक्सिडिन

पिछले कुछ दशकों में क्लोरहेक्सिडिन (Ch) का उपयोग विसंक्रामी (disinfectant) के रूप में त्वचा के लिए, शल्य यंत्रों के कीटाणु मारने के लिए, माउथ वॉश (मुंह साफ करने के द्रव्य) में, हाथ के प्रक्षालक (sanitizer) इत्यादि के लिए किया जाता रहा है। इसकी संरचना नीचे दी गयी है।



Chlorhexidine $C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$



Gluconic acid ($C_6H_{12}O_7$)

क्लोरहेक्सिडिन पानी में बहुत कम घुलनशील होता है। इसीलिए यह लवणों (क्लोरहेक्सिडिन डाइहाइड्रोक्लोराइड ($ChH_2Cl_2$), क्लोरहेक्सिडिन डाइएसिटेट ($ChH_2A_2$) और क्लोरहेक्सिडिन डाइग्लूकोनेट ($ChH_2G_2$)) के रूप में बेचा जाता है। ग्लूकोनिक अम्ल की

संरचना ऊपर दी गयी है। लवण के रूप में क्लोरहेक्सिडिन की सतह पर चिपकने की क्षमता अच्छी होती है। यह द्विधनायन रूप के कारण होता है। विशिष्ट रूप से धनायन का एक हिस्सा त्वचा में मौजूद प्रोटीनों/ ऋणायन समूह से आबंध बनाता है और दूसरा हिस्सा जीवाणु की कोशिका-झिल्ली से आबंध बनाने के लिए मुक्त होता है।

***अपने उत्तरो में अवसक्त्या अनुसार Ch में फीनायिल रिंग Ph से दिखा सकते हैं और बीच के एलकिल श्रंखला (chain) को वक्र रेखा से दिखा सकते हैं।***

## भाग A: संश्लेषण

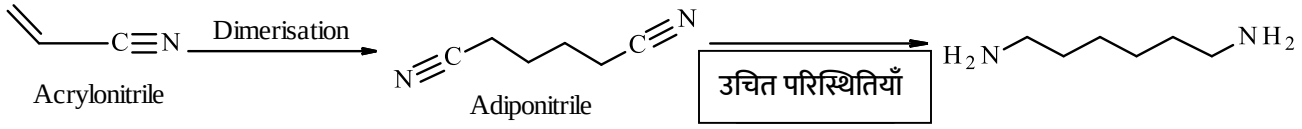
**4.1** क्लोरहेक्सिडिन का सबसे स्थायी द्विधनायनी रूप बनाइए।

क्लोरहेक्सिडिन के संश्लेषण के लिए शुरुआती सामग्री में से दो यौगिक 4-क्लोरोएनिलीन और 1,6-हेक्सामेथिलीन डाईऐमीन है। 4-क्लोरोएनिलीन को क्लोरोबेंज़ीन का उपयोग करके मध्यवर्ती यौगिक '**M**' से प्राप्त किया जा सकता है।

chlorobenzene ⟶ **M** ⟶ 4-chloroaniline

**4.2** '**M**' की संरचना बनाइए।

1,6-हेक्सामेथिलीन डाईऐमीन का संश्लेषण मार्ग संक्षेप में नीचे दिया हुआ है, जिसमें, एक्रिलोनाइट्राइल का हाइड्रोडाइमराइज़ेशन (hydrodimerization) होकर एडिपोनाइट्राइल बनता है। एडिपोनाइट्राइल को 1,6-हेक्सामेथिलीन डाईऐमीन में परिवर्तित किया जा सकता है।




**4.3** एडिपोनाइट्राइल को 1,6-हेक्सामेथिलीन डाईऐमीन में परिवर्तित करने के लिए निम्नलिखित परिस्थितियों में से सबसे आदर्श परिस्थिति पहचानिए। सही विकल्प के लिए X चिन्ह बनाइए।

a. Ni/ $H_2$ /$NH_3$ (80 bar)/110°C
b. $H_2$ (1 atm), Pd/ $BaSO_4$, क्विनोलीन, मेथेनॉल।
c. Na या Li, – 33°C $NH_3$ तरल पर।
d. (I) डाइआइसोब्यूटिल एल्यूमिनियम हाइड्राइड [DIBAL-H /0°C] (II) $CH_3OH$

**4.4** एक सोडियम लवण '**N**', 1,6-हेक्सामेथिलीन डाईऐमीन के साथ अभिक्रिया करके एक मध्यवर्ती उत्पन्न करता है जो 2 तुल्यांक (equivalent) 4- क्लोरोएनिलीन के साथ अभिक्रिया करके क्लोरहेक्सिडिन देता है। '**N**' की संरचना बनाइए।

## भाग B: क्लोरहेक्सिडिन के फार्मूलेशन (मिश्रण)

दिया हुआ है: $K_{sp}$ ($ChH_2Cl_2$) = $2.1 \times 10^{-9}$; $K_{sp}$ ($ChH_2A_2$) = $2.0 \times 10^{-4}$; $K_a$ (acetic acid) = $1.76 \times 10^{-5}$.

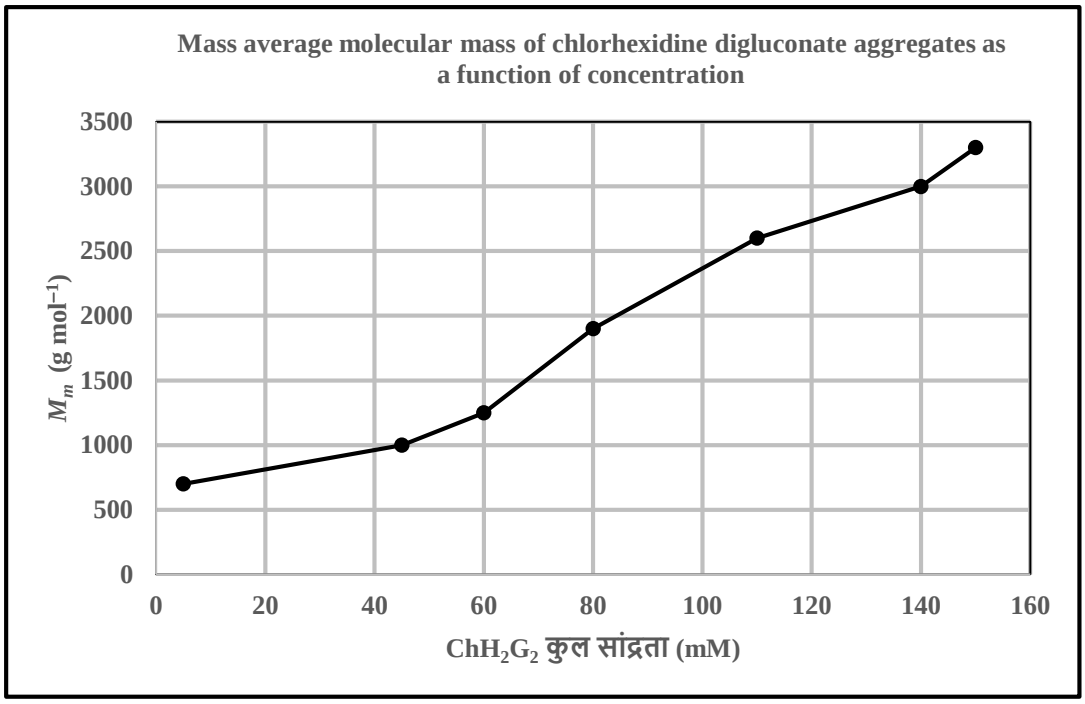
**4.5** डाइएसिटेट लवण ($ChH_2A_2$) की पानी में घुलनशीलता (mol $L^{-1}$ में) निकालिए। लवण से जुड़ी हुई इस घोल में सभी साम्यावस्थाएँ लिखिए और गणना करते समय किए गए अनुमानों/ सरलीकरणों को लिखिए।

क्लोरहेक्सिडिन डाइग्लूकोनेट की घुलनशीलता बाकी दो लवणों से अधिक होती है। तथापि, जैसे ही घोल में $ChH_2G_2$ की सांद्रता 0.011 M से अधिक बढ़ती है, अतिरिक्त $ChH_2G_2$ इकाईयाँ संयुक्त समूह (aggregates) बनाने लगती हैं जो जलीय अवस्था में रहते हैं। असंयुक्त सक्रिय इकाईयों की सांद्रता घोल में मौजूद अन्य स्पीशीज़ पर भी निर्भर करती है।

संयुक्त समूहों के द्रव्यमान औसत आण्विक द्रव्यमान (Mass average molecular weight) को परिभाषित किया जाता है, $M_m = \frac{\sum_i n_i {M_i}^2}{\sum_i n_i M_i}$

जहां $n_i$ आण्विक द्रव्यमान $M_i$ वाले संयुक्त समूहों की संख्या है।

$M_m$ बड़े संयुक्त समूहों के विशिष्ट द्रव्यमान को दर्शाता है (छोटे संयुक्त समूहों का अनुपातानुसार द्रव्यमान अंश कम होता है), और इसका $ChH_2G_2$ की सांद्रता के साथ परिवर्तन नीचे दिये गए आलेख में दिखाया गया है।




व्यवसायिक $ChH_2G_2$ घोल (कीटाणुशोधन उपयोगों हेतु) की सांद्रता 20% (w/v) होती है। 500 mL व्यवसायिक घोल को पानी से तनु करके 1 L घोल बनाया गया।

**4.6** तनु घोल में मौजूद बड़े संयुक्त समूहों में $ChH_2G_2$ इकाईयों की प्ररूपी (typical) संख्या की गणना कीजिए।

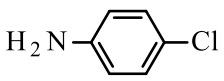
**4.7** तीन लवणों के बारे में ऊपर दी गयी जानकारी को ध्यान में रखते हुए, पता लगाएँ की क्या इस्तेमाल के 5 मिनट (प्रणाली के साम्य पहुंचने के लिए पर्याप्त समय) पहले निम्नलिखित मिश्रणों का बनाना सांद्रता घटाने के अलावा $ChH_2G_2$ घोल की क्रियाशीलता को कम कर सकता है। उचित गणनाओं के साथ दिखाइए।

i) ग़रारा करने के लिए, 1 mL 0.12% $ChH_2G_2$ घोल (माउथ वॉश में प्रायः इस्तेमाल) को 99 mL 1% लवण (NaCl) के पानी के साथ मिलाना।

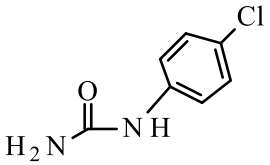
ii) सफाई के लिए, 10 mL 1% $ChH_2G_2$ घोल (बाथरूम की सफाई में प्रायः इस्तेमाल) को 90 mL 1 M सिरके ($CH_3COOH$) के साथ मिलाना।

क्लोरहेक्सिडिन का स्थायित्व सीमित है, क्योंकि यह आसानी से दोनों, अम्लीय और क्षारीय, परिस्थितियों में अपघटित हो जाता है।

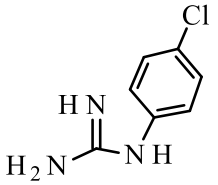
**4.8** पहचानिए कि भिन्न-भिन्न जलीय परिस्थितियों में क्लोरहेक्सिडिन की हाइड्रोलिसिस करने पर कौन कौन से यौगिक (a-f में से) जोड़ी में प्राप्त होते हैं।



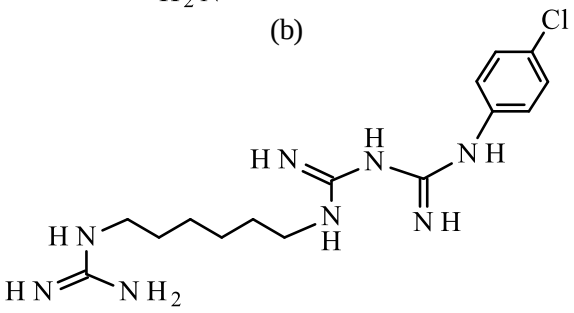
(a)



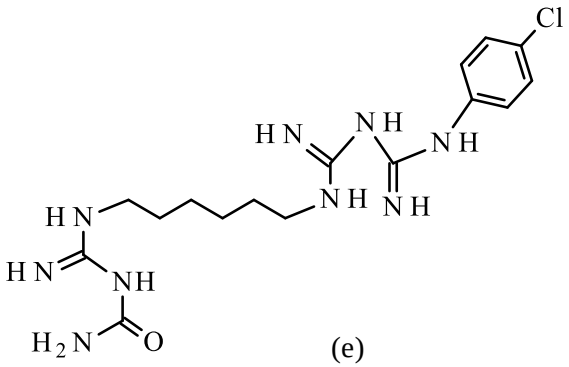
(b)



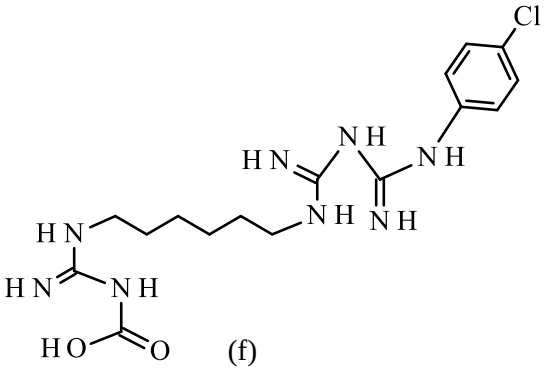
(c)



(d)



(e)



(f)

व्यवसायिक क्लोरहेक्सिडिन डाइग्लूकोनेट घोलों को रखने पर उसमे अनचाहे पदार्थ उत्पन्न हो सकते हैं।

एक ऐसा यौगिक **O** है, जो Ch की क्षारीय हाइड्रोलिसिस से बनता है और जिसका आण्विक द्रव्यमान 61 g $mol^{-1}$ है।

**4.9 O** की संरचना बनाइए।

एक और प्रकार के Ch के संक्रमण धातु आयनों के साथ बने संकुल खोजे जा रहे हैं। क्योंकि संक्रमण धातु आयन भी जीवाणुओं पर घातक प्रभाव डालते हैं।

$CuCl_2$ के एल्कोहॉलिक घोल को $ChH_2A_2$ के एल्कोहॉलिक घोल के साथ 1:1 मोलर अनुपात में मिलाने पर गहरा बैंगनी रंग का यौगिक **P** बनता है जो पानी में आयनीकृत नहीं होता। उसी प्रकार से $Cu(CH_3COO)_2$ के एल्कोहॉलिक घोल को $ChH_2A_2$ के एल्कोहॉलिक घोल के साथ 1:1 मोलर अनुपात में मिलाने पर गुलाबी बैंगनी रंग का संकुल **Q** प्राप्त होता है जो जलीय घोल में आयनीकृत होता है। **P** और **Q** में Cu की ऑक्सीकरण अवस्था समान है, दोनों में Cu का $ChH_2A_2$ के साथ 1:1 संकुल है लेकिन उपसहसंयोजन संख्या (coordination number) अलग हैं।

**4.10 P** और **Q** की संरचनाएँ बनाइए।

जब एल्कोहॉलिक $ChH_2A_2$ को एल्कोहॉलिक $CuCl_2$ के साथ मोलर अनुपात 1:2 में मिलाया जाता है, एक नीला यौगिक **R**, जिसमें Cu:Ch 2:1 अनुपात में हैं, प्राप्त होता है। **R** के घोल की विद्युतीय चालकता काफी कम होती है, जो कम आयनीकरण को दर्शाती है। $ChH_2A_2$ के मुक़ाबले **R** कुछ जीवाणु के विरुद्ध अधिक प्रभावशाली है।

**4.11 R** की संरचना बनाइए।

## प्रश्न ५ 9 marks

## चट्टानों में हीलियम

पृथ्वी में प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले सभी रेडियोधर्मी (radioactive) नाभिकों का निर्माण, तीन मुख्य समस्थानिक नाभिकों $^{238}U$, $^{235}U$ एंव $^{232}Th$ के क्रमिक रेडियोधर्मी श्रय (विघटन) के परिणाम स्वरूप माना जा सकता है। ये तीनों प्रोटोस्टार—वह मेघ जिसके संघनन से अपना सूर्य, पृथ्वी एवं ग्रहों का निर्माण हुआ–में उपस्थित थे।इन तीनों श्रंखलाओं के सदस्य तब तक श्रय (विघटित) होते रहते हैं जब तक कि ये क्रमशः $^{206}Pb$, $^{207}Pb$ एवं $^{208}Pb$ के स्थायी नाभिक उत्पन्न नहीं कर देते है।

उदाहरण के लिए, $^{238}U$ 14 श्रय पदों (जिसमें प्रत्येक पद में $\alpha$- या $\beta$- कणों का उत्सर्जन होता है) के अंत में $^{206}Pb$ देता है।

$$^{238}U \rightarrow {}^{234}Th \rightarrow {}^{234}Pa \rightarrow {}^{234}U \rightarrow {}^{230}Th \rightarrow {}^{226}Ra \rightarrow\rightarrow\rightarrow {}^{206}Pb$$

ध्यान दें कि $^{235}U$ एवं $^{232}Th$ का निर्माण $^{238}U$ के श्रय प्रक्रिया में नहीं होता है। दूसरे शब्दों में, ये तीनों श्रय श्रंखलाएँ परस्पर अतिव्यापी नहीं (नॉन-ओवरलैपिंग) हैं।

पृथ्वी की वर्तमान आयु के साथ इन श्रंखलाओं में नाभिकों ने रेडियोधर्मी साम्यावस्था को प्राप्त कर लिया है जहाँ सभी मध्यवर्ती नाभिकों की उत्पादन एवं श्रय दर लगभग एक समान है। अतः प्रत्येक श्रंखला में, प्रथम कोटी की बलगतिकी (kinetics) का लगभग पालन करते हुए एवं निम्न अर्ध आयु ($t_{1/2}$) के साथ, अंतिम सदस्य को प्रथम सदस्य का सीधा श्रय उत्पाद माना जा सकता है।

$t_{1/2}$ ($^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$) = $4.47 \times 10^9$ वर्ष,

$t_{1/2}$ ($^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$) = $0.707 \times 10^9$ वर्ष,

एवं $t_{1/2}$ ($^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb$) = $1.4 \times 10^{10}$ वर्ष.

रेडियोधर्मी नाभिक से एक $\alpha$- कण के उत्सर्जन के साथ $^4He$ नाभिक का निर्माण होता है। एक $\beta$- कण का उत्सर्जन, बिना किसी अतिरिक्त नाभिक के उत्पादन के साथ, मूल नाभिक में न्यूट्रोन की संख्या में एक की कमी तथा प्रोटोन की संख्या में एक की वृद्धि लाता है।

**5.1** $^{238}U$ नाभिक के $^{206}Pb$ में परिवर्तन में उत्पादित हीलियम नाभिकों की संख्या ज्ञात करें।

**5.2** मृदा के एक नमूने, जिसमे U एवं Th समान मात्रा में उपस्थित हैं, के लिए तीनों नाभिकों ($^{238}U$, $^{235}U$ and $^{232}Th$) से $^4He$ के उत्पादन दर के अनुपात की गणना करें। दिया गया है : प्राकृतिक यूरेनियम में द्रव्यमान अनुपात $^{238}U/^{235}U$ = 138:1 है। गणना के प्रमुख पदों को दिखाएँ।

चट्टानों में उपस्थित U तथा Th के नाभिकों के रेडियोधर्मी श्रय के कारण हीलियम गैस का लगातार उत्पादन होता रहता है। वातावरण में निकास चैनल की अनुपस्थिति में ये गैसें चट्टानों के छिद्रों में एकत्र हो जाती हैं। यदि ये छिद्र जल से भर जाएँ तो हीलियम गैस जल में घुल जाती हैं।

जल से संतृप्त एक छिद्रित चट्टान से STP पर $3.5 \times 10^{-4}$ सेमी$^3$ He / सेमी$^3$ जल प्राप्त हुई। उस चट्टान में 1 ppm (द्रव्यमान के द्वारा दस लाख में एक हिस्सा parts per million) U उपस्थित है जिसमें U एवं Th का द्रव्यमान अनुपात ~ 1:4 है। चट्टान में प्रति इकाई आयतन जल की मात्रा एवं घनत्व क्रमश $2 \times 10^{-3}$ ग्राम जल/सेमी$^3$ एवं 2.9 ग्राम/सेमी$^3$ है।

**5.3** चट्टान में जल का निवास समय (रेसिडेंस टाइम) निकालें यह मानते हुए कि यह समय तीनों मूल रेडियोधर्मी नाभिकों के अर्ध आयु काल की तुलना में काफी कम समय है, अतः उक्त अवधि में उनकी मात्रा 0.1% से भी कम परिवर्तित होती है।