इकाई 2

विलयन

[SOLUTION]

अति लघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1. वाण्ट हॉफ घटक (i) को निर्धारित करने वाला सूत्र क्या है ? (म. प्र. 2018)

उत्तर—$$\text{वाण्ट हॉफ घटक } (i) = \frac{\text{अणुसंख्यक गुण का प्रेक्षित मान}}{\text{अणुसंख्यक गुण का गणना से प्राप्त मान}}$$

(संगुणन या वियोजन का न होना मानकर)

प्रश्न 2. वाण्ट हॉफ समीकरण लिखिए। इसकी सहायता से अणुभार ज्ञात करने का सूत्र लिखिए।

उत्तर—वाण्ट हॉफ समीकरण, $\pi V = nRT$

या $$\pi = \frac{nRT}{V}$$

या $$\pi = \frac{WRT}{MV}, \qquad \left(\because n = \frac{W}{M}\right)$$

$\therefore$ $$M = \frac{WRT}{\pi V}.$$

प्रश्न 3. नॉर्मलता की परिभाषा लिखिए।

उत्तर—नॉर्मलता (Normality)—**"किसी विलयन की नॉर्मलता उसके एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय के ग्राम-तुल्यांकों की संख्या है।"** इसे N द्वारा दर्शाते हैं। यदि किसी विलयन के एक लीटर में विलेय पदार्थ का एक ग्राम-तुल्यांक विलेय हो, तो उस विलयन की नॉर्मलता 1 N होगी। उसी प्रकार यदि किसी विलयन के 1 लीटर में 0·5 ग्राम-तुल्यांक विलेय पदार्थ विलेय हो, तो उसकी नॉर्मलता 0·5 N होगी।

$$\text{नॉर्मलता} = \frac{\text{विलयन के ग्राम प्रति लीटर में विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का ग्राम तुल्यांक द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{\text{विलेय का भार}}{\text{विलेय का ग्राम तुल्यांक भार}} \times \frac{1000}{\text{ml में आयतन}}.$$

प्रश्न 4. मोलरता व मोललता में अंतर स्पष्ट कीजिए।

उत्तर—मोलरता तथा मोललता में अन्तर—

क्र.	मोलरता	मोललता
1.	मोलरता में विलयन के आयतन पर विचार करते हैं।	मोललता में विलायक के द्रव्यमान पर विचार करते हैं।
2.	मोलरता किसी विलयन के 1 ली. में घुले विलेय पदार्थों के मोलों की संख्या है।	मोललता विलयन के प्रति 1000g विलायक में घुले विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या है।
3.	मोलरता में विलायक के भार का कोई महत्व नहीं होता है।	मोललता में विलयन के आयतन का कोई महत्व नहीं होता है।
4.	इसे 'M' द्वारा प्रदर्शित करते हैं।	इसे 'm' द्वारा प्रदर्शित करते हैं।
5.	मोलरता तापक्रम पर निर्भर करती है।	मोललता तापक्रम के साथ परिवर्तित नहीं होती है।

Scanned with CamScanner

प्रश्न 5. पार्ट्स प्रति मिलियन को परिभाषित कीजिए।

उत्तर—पार्ट्स प्रति मिलियन (ppm)—जब विलयन में विलेय का सान्द्रण बहुत कम हो तब इस इकाई का प्रयोग करते हैं। अंश या भाग आयतन या द्रव्यमान के रूप में हो सकते हैं।

$$ppm = \frac{\text{घटक A का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान}} \times 10^6.$$

प्रश्न 6. ऋणात्मक विचलन वाले विलयन के दो-दो उदाहरण लिखिए।

उत्तर— $CHCl_3 + CH_3COCH_3$, $CHCl_3 + C_2H_5OC_2H_5$

$CHCl_3 + C_6H_6$, $CH_3COOH + C_6H_5N$

ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कारक हैं।

प्रश्न 7. धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन के दो उदाहरण लिखिए।

(म. प्र. 2001 सेट C_1)

उत्तर—धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन—

(i) CCl_4 और $CHCl_3$ का मिश्रण,

(ii) CCl_4 और $C_6H_5CH_3$ (टॉलुईन) का मिश्रण।

प्रश्न 8. हेनरी के नियम को लिखिए।

उत्तर—हेनरी का नियम—स्थिर ताप पर किसी विलायक के निश्चित आयतन में विलेय गैस का द्रव्यमान गैस के दाब के समानुपाती होता है, जिसके साथ वह विलायक साम्यावस्था में है।

यदि विलायक आयतन में विलेय गैस का द्रव्यमान m तथा साम्य दाब p हो, तो

$m = kp$ (जहाँ, k एक स्थिरांक है।)

प्रश्न 9. अणुसंख्यक गुणधर्म किसे कहते हैं ?

उत्तर—विलयन के वे भौतिक गुण जो विलयन में उपस्थित कुल कणों की संख्या तथा विलेय के कणों की संख्या के अनुपात पर निर्भर करते हैं, न कि विलेय कणों की प्रकृति पर इन्हें अणुसंख्यक गुण कहते हैं।

कुछ महत्वपूर्ण अणुसंख्यक गुणधर्म निम्नलिखित है—

(1) वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन, (2) क्वथनांक में उन्नयन, (3) हिमांक में अवनमन (4) परासरण दाब।

प्रश्न 10. मोल प्रभाज को स्पष्ट कीजिए। (म. प्र. 2004 सेट A_2, B_1, 05 सेट B_1, 19, 20)

उत्तर—मोल प्रभाज (Mole fraction)—किसी विलयन में उपस्थित किसी अवयव (विलायक या विलेय) के मोलों की संख्या तथा विलयन में उपस्थित कुल मोलों की संख्या के अनुपात को मोल प्रभाज कहते हैं।

यदि विलेय के मोलों की संख्या n व विलायक के मोलों की संख्या N हो, तो

$$\text{विलेय का मोल प्रभाज} = \frac{n}{n+N}$$

$$\text{विलायक का मोल प्रभाज} = \frac{N}{n+N}.$$

प्रश्न 11. बेंजीन में एथेनॉइक अम्ल को घोलने पर एथेनॉइक अम्ल का प्रायोगिक अणुभार सामान्यतः दुगुना पाया जाता है, क्यों ?

उत्तर—एथेनॉइक अम्ल को बेंजीन में घोलने पर हाइड्रोजन बंध बनने के कारण इसका द्वितयीकरण हो जाता है। अतः इसका प्रायोगिक अणुभार दुगुना पाया जाता है।

प्रश्न 12. वाष्पदाब किसे कहते हैं ? इस पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है ?

उत्तर—वाष्प द्वारा द्रव की सतह पर आरोपित दाब वाष्पदाब कहलाता है। ताप बढ़ाने पर वाष्पदाब बढ़ता है।

Scanned with CamScanner

प्रश्न 13. फॉर्मलता की परिभाषा एवं सूत्र लिखिए। **(म. प्र. 2017**

उत्तर—फॉर्मलता (Formality)—किसी भी विलेय के ग्राम सूत्र भार की संख्या जो एक लीटर विलायक में उपस्थित हो फार्मलता (F) कहलाती है। यह उस विलयन में प्रयुक्त होती है, जहाँ विलेय का संगुणन होता है।

$$\text{फॉर्मलता (F)} = \frac{\text{पदार्थ का ग्राम सूत्र भार}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}}$$

$$\text{ग्राम सूत्र भार} = \frac{\text{पदार्थ का भार}}{\text{पदार्थ का सूत्र भार}}.$$

प्रश्न 14. सड़कों से बर्फ हटाने में $CaCl_2$ का प्रयोग क्यों किया जाता है ?

उत्तर— $CaCl_2$ मिलाने से जल का हिमांक घट जाता है। इसलिए सड़कों से बर्फ हटाने में $CaCl_2$ का प्रयोग करते हैं।

प्रश्न 15. आदर्श विलयन एवं अनादर्श विलयन में अंतर लिखिए। **(म. प्र. 2020)**

उत्तर—आदर्श विलयन एवं अनादर्श विलयन में अंतर—

क्र.	आदर्श विलयन	अनादर्श विलयन
1.	ताप एवं दाब की सम्पूर्ण परास में राउल्ट के नियम का पालन करते हैं।	ताप एवं दाब की सम्पूर्ण परास में राउल्ट के नियम का पालन नहीं करते हैं।
2.	एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta H_{mix} = 0$.	एन्थैल्पी परिवर्तन $\Delta H_{mix} \neq 0$.
3.	आयतन परिवर्तन $\Delta V_{mix} = 0$.	आयतन परिवर्तन $\Delta V_{mix} \neq 0$.

प्रश्न 16. मोलरता एवं मोललता की परिभाषा लिखिए। **(म. प्र. 2014, 19, 20)**

उत्तर—मोलरता (Molarity)—"किसी विलयन की मोलरता उसके एक लीटर में घुले विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या है।" इसे M द्वारा दर्शाते हैं।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{विलेय के ग्राम अणुओं की संख्या (या मोलों की संख्या)}}{\text{विलयन का लिटर में आयतन}}$$

मोललता (Molality)—"किसी विलयन की मोललता प्रति 1000 ग्राम विलायक में घुले विलेय पदार्थ के मोलों की संख्या है।" इसे *m* द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

$$\text{मोललता } (m) = \frac{\text{प्रति एक किलोग्राम विलायक में विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का आण्विक द्रव्यमान}}.$$

लघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1. राउल्ट का नियम क्या है ?

उत्तर—राउल्ट के नियमानुसार "स्थिर ताप पर वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन, विलयन में उपस्थित विलेय के मोल प्रभाज के बराबर होता है।"

गणितीय रूप में, $$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = X_B$$

जहाँ, P_A° = शुद्ध विलायक का वाष्पदाब

P_A = विलयन में उपस्थित विलायक का वाष्पदाब

X_B = विलेय का मोल प्रभाज।

Scanned with CamScanner

उदाहरण—एसीटोन + CS_2, C_2...

(ii) **उच्च क्वथन स्थिरक्वाथी मिश्रण**—वे विलयन जो राउल्ट के नियम से ऋणात्मक ... करते हैं, उनका वाष्पदाब अपेक्षाकृत कम व क्वथनांक उच्च होता है। **उदाहरण**—एसीटोन + क्लोरोफॉर्म, ईथर + क्लोरोफॉर्म।

प्रश्न 3. आदर्श और अनादर्श विलयन किसे कहते हैं ? उदाहरण देकर समझाइये।

उत्तर—आदर्श विलयन—आदर्श विलयन ऐसे विलयन को कहते हैं, जिस पर राउल्ट का नियम विलयन की सभी सान्द्रताओं तथा सभी ताप की स्थिति में पूर्ण रूप से लागू होता है।

आदर्श विलयन बनाने की शर्तें इस प्रकार हैं—

(i) $\Delta V_{mixing} = 0$, (ii) $\Delta H_{mixing} = 0$.

उदाहरण—$C_2H_5Br + C_2H_5Cl$.

अनादर्श विलयन—अनादर्श विलयन ऐसे विलयन हैं, जिन पर राउल्ट का नियम विलयन की सभी सान्द्रताओं तथा तापों की स्थिति में पूर्ण रूप से लागू नहीं होता है।

इन विलयनों के लिए $\Delta V_{mixing} \neq 0$ एवं $\Delta H_{mixing} \neq 0$ होता है।

उदाहरण—बेंजीन + ऐसीटोन।

प्रश्न 4. वॉण्ट हॉफ विलयन समीकरण स्थापित कीजिए।

उत्तर— "किसी अवाष्पशील विलेय के तनु विलयन का परासरण दाब (π), विलयन के परमताप (T) के समानुपाती होता है, जब विलयन का सान्द्रण (C) स्थिर हो।" इसे वॉण्ट हॉफ नियम कहते हैं।

$$\therefore \quad \pi \propto T \text{ (C स्थिर है)} \quad ...(1)$$

व्युत्पत्ति—π परासरण दाब विलयन के मोलर सान्द्रण (C) के समानुपाती होता है।

$$\therefore \quad \pi \propto C \text{ (T स्थिर है)} \quad ...(2)$$

समी. (1) एवं समीकरण (2) से,

$$\pi \propto CT$$

या $\pi = CRT$ (वॉण्ट हॉफ समीकरण) ...(3)

जहाँ, R = गैस स्थिरांक

$$\because \quad C = \frac{1}{V}$$

$$\pi = \frac{RT}{V}$$

$$\text{या} \quad \pi V = RT \quad ...(4)$$

इसे वॉण्ट हॉफ आदर्श विलयन समीकरण कहते हैं। ...(5)

Scanned with CamScanner

इकाई 4

रासायनिक बलगतिकी

[CHEMICAL KINETICS]

वस्तुनिष्ठ प्रश्न

प्रश्न 1. सही विकल्प चुनकर लिखिए—

1. अधिकांश अभिक्रियाओं का ताप गुणांक किसके मध्य स्थित होता है—
(a) 1 तथा 3 (b) 2 तथा 3 (c) 1 तथा 4 (d) 2 तथा 4.

2. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ का मान होता है—
(a) $\frac{0.693}{k}$ (b) $\frac{2.303}{k}$ (c) $\frac{0.303}{k}$ (d) $\frac{0.693}{t}$.

3. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया 32 मिनट में 75% पूर्ण होती है, 50% पूर्ण होने में लगा समय होगा—
(a) 24 मिनट (b) 16 मिनट (c) 8 मिनट (d) 4 मिनट।

4. इक्षु शर्करा का ग्लूकोज एवं फ्रक्टोज में अभिक्रिया—
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
इक्षु शर्करा ग्लूकोज फ्रक्टोज
के अनुसार प्रतिलोमन होना एक उदाहरण है—
(a) प्रथम कोटि अभिक्रिया का (b) द्वितीय कोटि अभिक्रिया का
(c) तृतीय कोटि अभिक्रिया का (d) शून्य कोटि अभिक्रिया का।

5. अर्द्ध-आयुकाल प्रथम कोटि अभिक्रिया हेतु होगा, जबकि $K = 5.5 \times 10^{-14} s^{-1}$ हो— (म. प्र. 2020)
(a) 1.26×10^{13}s (b) 0 (c) 1.16×10^{10}s (d) 1.91×10^{6}s.

6. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए विशिष्ट अभिक्रिया स्थिरांक निर्भर करता है—
(a) अभिकारकों की सान्द्रता पर (b) उत्पाद की सान्द्रता पर
(c) समय पर (d) ताप पर।

Scanned with CamScanner

सां SO_4 - Mol/L

प्रश्न 6. दर निर्धारक पद को समझाइए।

उत्तर—कुछ रासायनिक अभिक्रियाएँ एक से अधिक पदों में संपन्न होती है। अभिक्रिया की दर निर्धारण सबसे धीमी गति से होने वाले पद द्वारा होता है, जिसे दर निर्धारक पद (Rate determining step) कहते हैं।

प्रश्न 7. यदि वेग स्थिरांक की इकाई लीटर/मोल/सेकण्ड हो, तो अभिक्रिया की कोटि क्या होगी?

उत्तर—अभिक्रिया की कोटि = 2।

प्रश्न 8. एक अभिक्रिया की कोटि शून्य है। क्या इसकी आण्विकता शून्य हो सकती है ?

उत्तर—अभिक्रिया की आण्विकता सदैव पूर्णांक होती है। अतः यह शून्य नहीं हो सकती है।

प्रश्न 9. विशिष्ट अभिक्रिया दर किसे कहते हैं ?

उत्तर—किसी अभिक्रिया की विशिष्ट अभिक्रिया दर दिये गये ताप पर अभिक्रिया की उस दर के बराबर होती है, जब प्रत्येक अभिकारक का सान्द्रण इकाई में लिया गया हो।

अभिक्रिया $A_{2(g)} + B_{2(g)} \longrightarrow 2AB_{(g)}$

अभिक्रिया दर $\propto [A_2][B_2]$

$= K[A_2][B_2]$

यदि, $[A_2] = [B_2] = 1$ हो, तो

अभिक्रिया दर $= K$

जहाँ, K विशिष्ट अभिक्रिया दर-स्थिरांक हैं।

प्रश्न 10. अभिक्रिया की औसत दर का मान कब उसकी तात्कालिक अभिक्रिया दर के बराबर हो जाता है ?

उत्तर—जब समय अंतराल Δt का मान लगभग शून्य हो जाता है या जब समय अनंत रूप से सूक्ष्म होता है, तब अभिक्रिया की औसत दर उसकी तात्कालिक अभिक्रिया दर के तुल्य हो जाती है। अतः अभिक्रिया की तात्कालिक दर $\frac{dx}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ होती है।

प्रश्न 11. छद्म एकाणुक अभिक्रिया को उदाहरण सहित समझाइए।

उत्तर—कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी होती है, जिनकी अणुसंख्यता दो होती है किन्तु उनका गतिक अध्ययन करने पर ज्ञात होता है कि उनकी अभिक्रिया कोटि एक है। ऐसी अभिक्रियाएँ को छद्म एकाणुक अभिक्रियाएं कहते हैं।

उदाहरण— $\underset{\text{सुक्रोज}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लुकोज}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$

उपर्युक्त अभिक्रिया द्विअणुक है, लेकिन जल की सान्द्रता अभिक्रिया की दर को प्रभावित नहीं करती है। अतः अभिक्रिया की दर केवल शर्करा की सान्द्रता के समानुपाती होती है।

$$\text{दर} = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

अतः शर्करा का प्रतिलोमन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इसे छद्म एकाणुक अभिक्रिया कहते हैं।

प्रश्न 12. तापमान गुणांक किसे कहते हैं ?

उत्तर—कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं में केवल ताप में 10°C वृद्धि करने पर अभिक्रिया दर दो गुना या तीन गुना हो जाता है।

ताप के इस प्रभाव को तापमान गुणांक द्वारा दर्शाते हैं,

$$\boxed{\frac{k_t + 10}{k_t} \approx 2,3}$$ इसे तापमान गुणांक कहते हैं।

विभिन्न समय पर अभिक्रिया दर का अनुपात जिनके मध्य 10°C ताप का अंतर हो, उसे तापमान गुणांक कहते हैं।

Scanned with CamScanner

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$ (द्विअणुक अभिक्रिया)

प्रश्न 5. अभिक्रिया की आण्विकता और अभिक्रिया की कोटि में चार अन्तर लिखिए।

उत्तर—अभिक्रिया की आण्विकता और अभिक्रिया की कोटि में अन्तर— **(म. प्र. 2018)**

क्र.	अणुसंख्यता/आण्विकता	अभिक्रिया की कोटि
1.	अभिक्रिया में भाग लेने वाले कुल अणुओं की संख्या है।	अभिक्रिया में भाग लेने वाले उन अणुओं की संख्या है जिनका सान्द्रण परिवर्तित होता है।
2.	यह केवल सैद्धान्तिक पद है।	इसे प्रयोग द्वारा ज्ञात कर सकते हैं।
3.	यह हमेशा पूर्णांक होता है।	यह प्रभाज (Fraction) भी हो सकता है।
4.	इसका मान शून्य नहीं होता।	इसका मान शून्य हो सकता है।
5.	इससे अभिक्रिया की क्रियाविधि के सम्बन्ध में कोई जानकारी नहीं मिलती।	इससे अभिक्रिया की क्रियाविधि के सम्बन्ध में जानकारी मिलती है।

प्रश्न 6. रासायनिक अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले किन्हीं चार कारकों को संक्षेप में समझाइए।

उत्तर—किसी रासायनिक अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक निम्नलिखित हैं—

(i) अभिकारकों का सान्द्रण—किसी भी अभिक्रिया का वेग क्रियाकारकों की सान्द्रता के समानुपाती होता है। अभिकारकों का सान्द्रण बढ़ाने पर अभिक्रिया की दर में वृद्धि हो जाती है। समय के साथ क्रियाकारकों का सान्द्रण कम होने पर अभिक्रिया की दर भी कम हो जाती है।

(ii) अभिक्रिया का ताप—ताप वृद्धि का अभिक्रिया की दर पर अत्यधिक प्रभाव पड़ता है। उच्च ताप पर अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

(iii) उत्प्रेरक की उपस्थिति—उत्प्रेरक अभिक्रिया की दर को बढ़ा या घटा देते हैं। धनात्मक उत्प्रेरक क्रिया की दर में वृद्धि करते हैं तथा ऋणात्मक उत्प्रेरक क्रिया की दर घटा देते हैं।

(iv) क्रियाकारकों की प्रकृति—क्रियाकारकों की प्रकृति का भी अभिक्रिया की दर पर बड़ा प्रभाव पड़ता है। किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में कुछ पुराने बन्ध टूटते हैं व नये बन्ध बनते हैं। अतः अणु जितने सरल होंगे उतने ही उसमें कम बन्ध टूटेंगे और अभिक्रिया की गति तेज हो जाएगी जबकि जटिल अणुओं में अधिक बन्ध टूटेंगे अतः उनका वेग कम हो जाएगा।

(v) विकिरण का प्रभाव—कुछ अभिक्रियाओं का वेग विशिष्ट विकिरणों के अवशोषण से भी बढ़ जाता है। उदाहरणार्थ, प्रकाश की अनुपस्थिति में हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के मध्य अभिक्रिया धीमी गति से होती है, किन्तु प्रकाश की उपस्थिति में यह अभिक्रिया तीव्र गति से होती है।

Scanned with CamScanner

$$\log_{10}\frac{\quad}{k_1} = \frac{\quad}{2\cdot303R}\left[\frac{\quad}{T_1T_2}\right]$$

प्रश्न 9. अभिक्रिया की दर तथा दर-स्थिरांक में अंतर दीजिए। **(म. प्र. 2018)**

उत्तर—अभिक्रिया की दर तथा दर-स्थिरांक में अंतर—

क्र.	अभिक्रिया की दर	दर-स्थिरांक
1.	इकाई समय में क्रियाकारक के सान्द्रण में कमी या उत्पादक के सान्द्रण में वृद्धि को व्यक्त करता है।	दर समीकरण में समानुपातिक स्थिरांक होता है।
2.	अभिक्रिया की दर अभिकारक के सान्द्रण पर निर्भर करती है।	दर $^{-1}$ स्थिरांक का मान अभिकारक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है।
3.	साम्य अवस्था पर अग्र व पश्च अभिक्रिया का वेग बराबर होता है।	साम्य अवस्था पर अग्र व पश्च अभिक्रिया के वेग नियतांकों का अनुपात ही साम्य स्थिरांक होता है।
4.	इसकी इकाई मोल$^{-1}$ लीटर$^{-1}$ समय$^{-1}$ होती है।	इसकी इकाई अभिक्रिया की कोटि पर निर्भर करती है।

प्रश्न 10. सिद्ध कीजिए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया का अर्द्ध-आयुकाल अभिकारक के

Scanned with CamScanner

दीर्घ उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1. शून्य-कोटि की अभिक्रिया के लिए दर-स्थिरांक का व्यंजक ज्ञात कीजिए।

उत्तर—यदि किसी अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता तो उसे शून्य कोटि की अभिक्रिया कहते हैं।

माना शून्य कोटि की अभिक्रिया निम्न है—

$$A \longrightarrow B$$

जहाँ, A तथा B अभिकारक तथा उत्पाद की सान्द्रता हैं। इस प्रकार की अभिक्रिया में अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता, अभिकारक की सान्द्रता में परिवर्तन की दर स्थिर रहती है।

अभिक्रिया की दर = स्थिरांक

अभिकारक A की प्रारंभिक सान्द्रता a मोल/लीटर है। t समय में A का x मोल उत्पाद में परिवर्तित होता है। अत: t समय बाद A की सान्द्रता $(a-x)$ मोल/लीटर रह जाती है।

$$-\frac{d[A]}{dt} \text{ या } \frac{dx}{dt} \propto (a-x)^0$$

या

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)^0 \quad \ldots(1)$$

जहाँ, k_0 = शून्य कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है।

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \quad \ldots(2)$$

या

$$dx = k_0 dt \quad \ldots(3)$$

समीकरण (3) का समाकलन करने पर,

$$x = k_0 t + C \quad \ldots(4)$$

जहाँ, C = समाकलन स्थिरांक (Integration constants) है।

जब $t = 0$ तब $x = 0$ होता है। यह मान समीकरण (4) में रखने पर,

$$0 = k_0 \times 0 + C$$

Scanned with CamScanner

अतः $$C = 0$$

समीकरण (5) का मान समीकरण (4) में रखने पर,

$$x = k_0 t$$

या $$k_0 = \frac{x}{t}$$

समीकरण (7) शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए दर-स्थिरांक का व्यंजक है।

k की इकाई—

$$k_0 = \frac{x}{t} = \frac{\text{मोल / लीटर}}{\text{सेकण्ड}} = \text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}\ \text{है।}$$

प्रश्न 2. आर्हीनियस समीकरण को सीधी रेखा के समीकरण के रूप में लिखिए। इस समीकरण ग्राफ का ढाल क्या होगा ? किसी अपघटन अभिक्रिया के अपघटन के लिए $\frac{1}{T}$ तथा $\log k$ के खींचे गये ग्राफ से वक्र का ढाल –9920 प्राप्त हुआ। क्रिया के सक्रियण ऊर्जा की गणना कीजिए।

उत्तर—**आर्हीनियस समीकरण**—आर्हीनियस ने समांगी गैसीय अभिक्रियाओं में ताप से होने व परिवर्तन से वेग स्थिरांक k में होने वाले परिवर्तन को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दर्शाया—

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

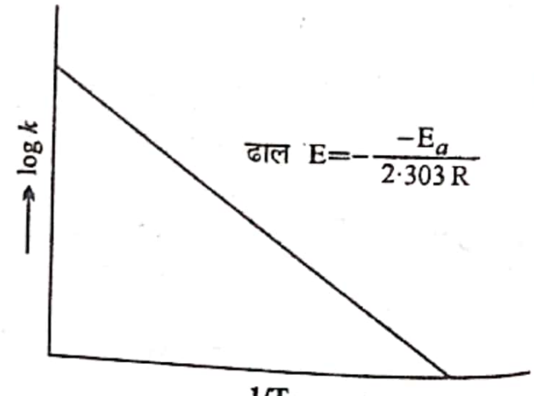
इसे आर्हीनियस का समीकरण कहते हैं।

जहाँ, A = आवृत्ति कारक, E_a = सक्रियण ऊर्जा तथा T = परम ताप है।

समीकरण का लॉगरिथ्म लेने पर,

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

या $$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{\cdot}303RT}$$



चित्र—$\log_{10} k$ और 1/T का ग्राफ

यह एक सरल रेखा का समीकरण है। यदि भिन्न-भिन्न तापों पर $\log_{10} k$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य ग्राफ खींचें तो एक सरल रेखा प्राप्त होगी, जिसका ढाल (Slope) = $\frac{-E_a}{2{\cdot}303R}$ होगा। ग्राफ द्वारा ढाल = $\frac{-E_a}{2{\cdot}303R}$ का मान ज्ञात करके सक्रियण ऊर्जा E_a का मान ज्ञात किया जा सकता है।

$$\text{ढाल} = \frac{-E_a}{2{\cdot}303R}\ \text{(सक्रियण ऊर्जा)}$$

या $$E_a = \text{ढाल} \times 2{\cdot}303 \times R$$

या $$E_a = -9920 \times 2{\cdot}303 \times (-4{\cdot}58)$$

$\therefore$ $$E_a = 104633{\cdot}5808\ \text{कैलोरी प्रति ग्राम अणु।}$$

प्रश्न 3. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक का व्यंजक ज्ञात कीजिए। (म.प्र. 2020)

उत्तर—वे अभिक्रियाएँ, जिनमें अभिक्रिया का वेग केवल एक अणु के सान्द्रण पर निर्भर करता है प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। मानलो प्रथम कोटि की सामान्य अभिक्रिया इस प्रकार है—

$$A \longrightarrow \text{Product}$$

माना अभिकारक A का प्रारम्भिक सान्द्रण a ग्राम अणु है। t सेकण्ड पश्चात् x ग्राम अणु, क्रिया कर लेते हैं तो शेष पदार्थ की मात्रा $(a-x)$ ग्राम अणु होगी।

अतः t समय पश्चात् अभिक्रिया की दर A की सान्द्रता ...

अर्थात् $$\frac{dx}{dt} \propto A$$

या $$\frac{dx}{dt} \propto a-x, \qquad [A=(a-x)]$$

या $$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

या $$\frac{dx}{(a-x)} = k.dt \qquad ...(1)$$

सम्पूर्ण क्रिया का वेग ज्ञात करने के लिए समी. (1) का समाकलन करने पर,

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k.dt$$

$$-\ln(a-x) = kt + c, \qquad \text{(यहाँ } c \text{ समाकलन स्थिरांक है)} \; ...(2)$$

यदि $t=0$ है, तो $x=0$ होगा, अतः ये मान [illegible] (2) में रखने पर,

$$-\ln a = c \qquad ...(3)$$

समी. (3) से c का मान समी. (2) में रखने पर,

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

या $$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

या $$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

अतः $$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

log का आधार e से 10 करने पर,

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक k का व्यंजक है।

प्रश्न 4. सिद्ध कीजिए कि शून्य कोटि की अभिक्रिया का अर्द्ध-आयुकाल अभिकारक के प्रारम्भिक सान्द्रण के समानुपाती होता है।

उत्तर—किसी अभिक्रिया का अर्द्ध-आयुकाल वह समय है, जिसमें किसी अभिकारक का सान्द्रण घटकर अपने प्रारम्भिक सान्द्रण का आधा रह जाता है।

किसी अभिक्रिया का अर्द्ध-आयुकाल अर्थात् वह समय है जिस पर आधी अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है। अर्द्ध-आयुकाल को $t_{1/2}$ से प्रदर्शित करते हैं।

शून्य कोटि अभिक्रिया के समी. के अनुसार

$$k = \frac{1}{t}[A_0] - [A]$$

Scanned with CamScanner

इकाई 10

ऐल्कोहॉल, फीनॉल तथा ईथर

[ALCOHOL, PHENOL AND ETHER]

लघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1. ल्युकास अभिकर्मक क्या है ? इससे प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल की पहचान किस प्रकार करेंगे ? वर्णन कीजिए।

उत्तर—निर्जल $ZnCl_2$ तथा सान्द्र HCl का मिश्रण ल्युकास अभिकर्मक कहलाता है।

ल्युकास अभिकर्मक से ऐल्कोहॉलों की पहचान इस प्रकार की जाती है—

1. तृतीयक ऐल्कोहॉल—सामान्य ताप पर यदि ऐल्कोहॉल में ल्युकास अभिकर्मक मिलाने से तुरंत एल्किल क्लोराइड्स का सफेद तेलीय अवक्षेप बनता है, तो ऐल्कोहॉल, तृतीयक ऐल्कोहॉल होगा।

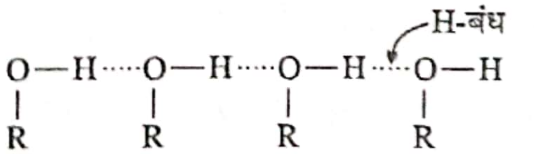
2. द्वितीयक ऐल्कोहॉल—सामान्य ताप पर यदि ऐल्कोहॉल में ल्युकास अभिकर्मक मिलाने से 5 मिनट पश्चात् सफेद तेलीय एल्किल क्लोराइड का अवक्षेप प्राप्त होता है, तो ऐल्कोहॉल द्वितीयक ऐल्कोहॉल होगा।

3. प्राथमिक ऐल्कोहॉल—सामान्य ताप पर यदि ऐल्कोहॉल ल्युकास अभिकर्मक के साथ कोई अभिक्रिया नहीं दर्शाता, तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल होगा।

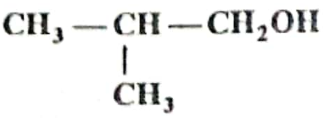
प्रश्न 2. ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक ईथरों की तुलना में उच्च होते हैं, क्यों ? (म. प्र. 2018)

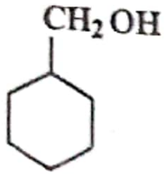
***अथवा*, C_2H_5OH तथा CH_3OCH_3 दोनों का अणु सूत्र C_2H_6O है, किन्तु ऐल्कोहॉल का क्वथनांक 78·4°C तथा ईथर का क्वथनांक –240°C है। कारण समझाइए।**

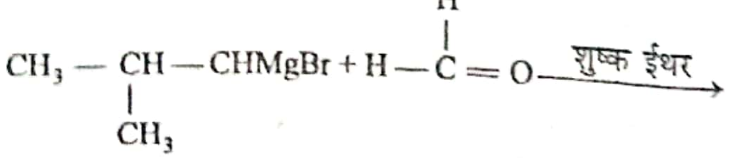
उत्तर—एथिल ऐल्कोहॉल में उसके अनेक अणु आपस में H-बन्ध द्वारा संगुणित (जुड़े) रहते हैं। इस प्रकार के अणुओं को वाष्पित करने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। ईथर के अणु एकल अवस्था में ही रहते हैं। अत: इसका क्वथनांक कम होता है।

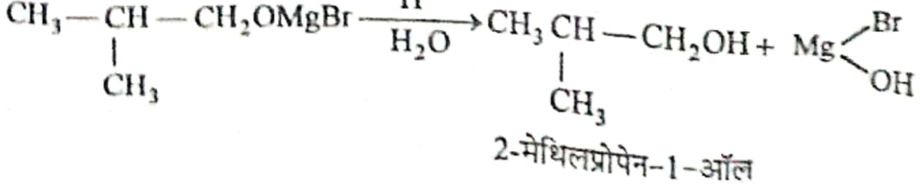


प्रश्न 3. दर्शाइए कि किस प्रकार निम्न एल्कोहॉल मेथेनल पर उपयुक्त ग्रिगनार्ड अभिकर्मक की क्रिया द्वारा बनाये जाते हैं — (NCERT)

(i) 

(ii) 

उत्तर—(i) 

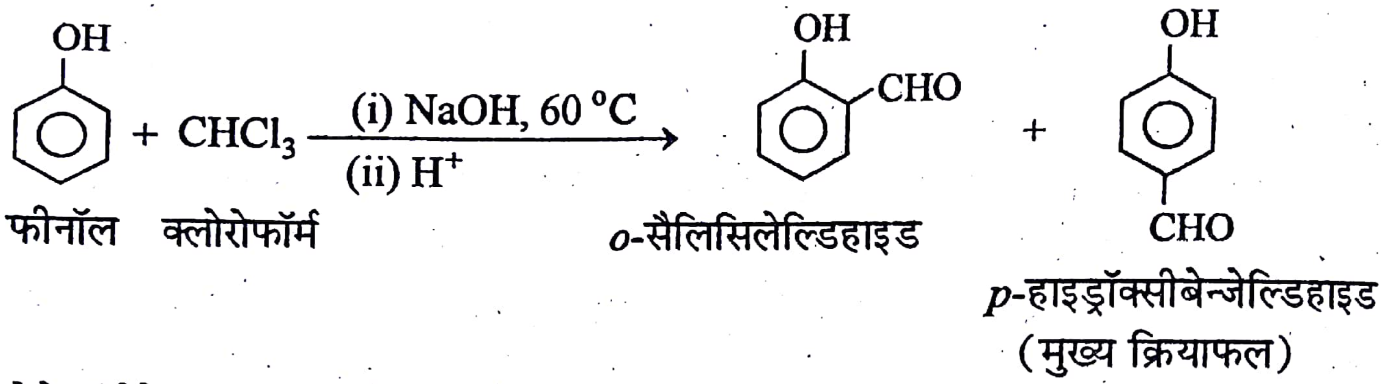


2-मेथिलप्रोपेन-1-ऑल

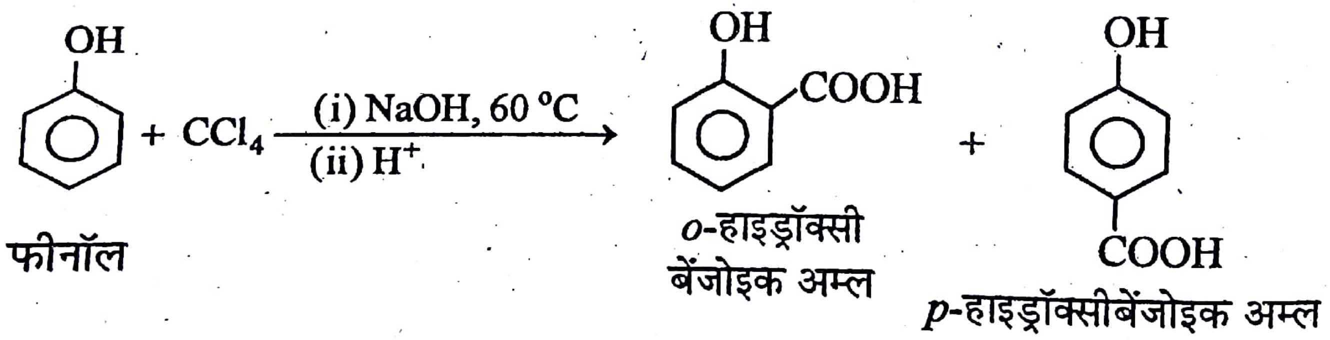
प्रश्न 5. निम्न अभिक्रियाओं में शामिल समीकरण लिखिये— (NCERT)

(i) रीमर-टीमैन अभिक्रिया, (ii) कोल्बे अभिक्रिया। (म. प्र. 2020)

उत्तर—(i) रीमर-टीमैन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann reaction)—क्षार NaOH की उपस्थिति में फीनॉल का उपचार क्लोरोफॉर्म के साथ करके अम्लीकृत किये जाने पर —CHO समूह मुख्यतः *ऑर्थो* स्थान पर प्रवेश करता है।

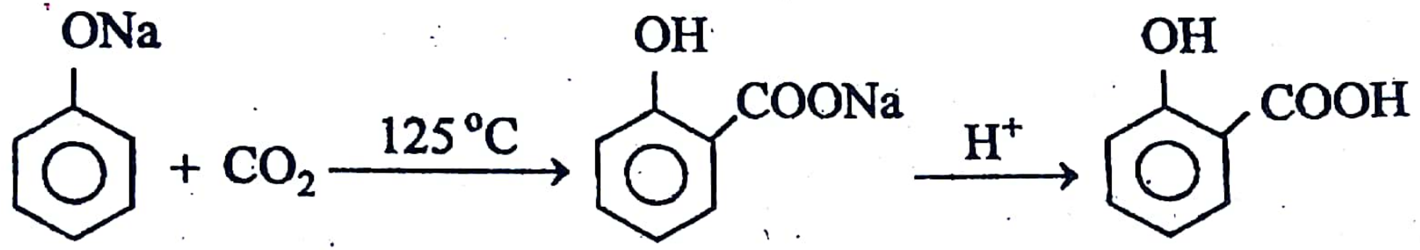


क्लोरोफॉर्म के स्थान पर कार्बन टेट्राक्लोराइड (CCl_4) के साथ उपचार करने पर मुख्य क्रियाफल सैलिसिलिक अम्ल होता है।



(ii) कोल्बे अभिक्रिया (Kolbe reaction)—जब CO_2 प्रवाहित करते हुए सोडियम फिनॉक्साइड को गर्म किया जाता है तब कार्बोक्सीकरण प्रक्रिया होती है। *p*-हाइड्रॉक्सी बेंजोइक अम्ल की सूक्ष्म मात्रा के साथ मुख्य क्रियाफल के रूप में *o*-हाइड्रॉक्सी-बेंजोइक अम्ल (सैलिसिलिक अम्ल) का निर्माण होता है।

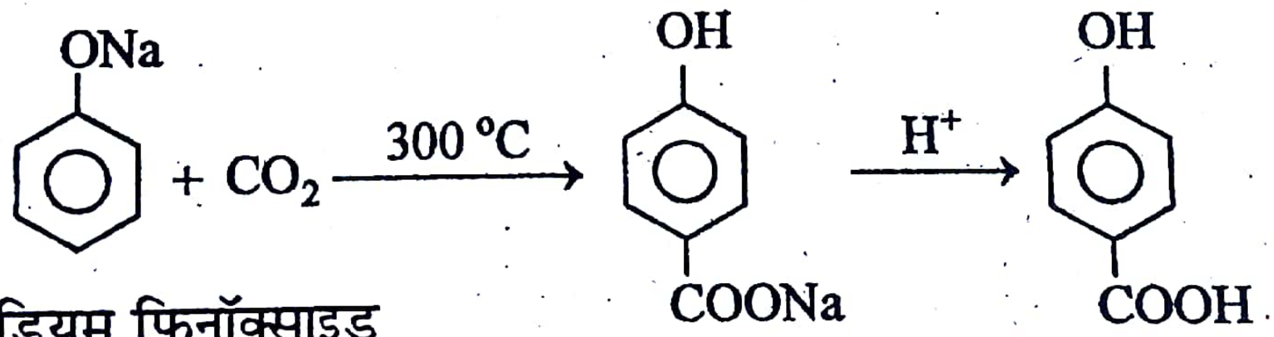
Scanned with CamScanner



सोडियम फिनॉक्साइड

o-हाइड्रॉक्सीबेंजोइक अम्ल
(सैलिसिलिक अम्ल)

उच्च ताप पर *p*-व्युत्पन्न बनता है।



सोडियम फिनॉक्साइड

p-हाइड्रॉक्सीबेंजोइक अम्ल

Scanned with CamScanner

प्रतिस्थापन मुख्यतः ऑर्थो तथा पैरा स्थिति पर होता है।

प्रश्न 8. प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में विभिन्नता दर्शाने वाली विक्टर मेयर विधि लिखिए। **(NCERT)**

उत्तर—प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों में विभिन्नता—

परीक्षण	प्राथमिक ऐल्कोहॉल	द्वितीयक ऐल्कोहॉल	तृतीयक ऐल्कोहॉल
विक्टर मेयर विधि— (i) लाल फॉस्फोरस व आयोडीन या HI की क्रिया से ऐल्कोहॉल ऐल्किल आयोडाइड बनाता है। (ii) ऐल्किल आयोडाइड पर $AgNO_2$ की क्रिया से नाइट्रो ऐल्केन बनता है। (iii) नाइट्रोऐल्केन पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया कराते हैं। (iv) विलयन को क्षारीय बनाकर रंग देखते हैं।	RCH_2OH $\downarrow HI$ RCH_2I $\downarrow AgNO_2$ $R.CH_2NO_2$ $\downarrow HONO$ $R-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-NO_2$ **नाइट्रोलिक अम्ल—** यह क्षार के साथ लाल रंग देता है।	R_2CHOH $\downarrow HI$ R_2CHI $\downarrow AgNO_2$ R_2CHNO_2 $\downarrow HONO$ $R_2\underset{\underset{N=O}{\vert}}{C}-NO_2$ **स्यूडो नाइट्रॉल—** यह क्षार के साथ नीला रंग देता है।	R_3COH $\downarrow HI$ R_2CI $\downarrow AgNO_2$ R_3CNO_3 $\downarrow HONO$ कोई क्रिया नहीं। **क्षार (NaOH) के साथ—** कोई रंग नहीं देता।

प्रश्न 9. क्यूमीन से फ़िनॉल ...

Scanned with CamScanner

क्यूमान

प्रश्न 10. फीनॉल और ऐल्कोहॉल में अन्तर स्पष्ट कीजिए। (म. प्र. 2019, 20)

अथवा, सारिणी बनाकर फीनॉल एवं ऐल्कोहॉल में कोई छः अन्तर लिखिए तथा फीनॉल से सम्बन्धित लीबरमान अभिक्रिया लिखिए।

उत्तर—फीनॉल और ऐल्कोहॉल में अन्तर—

क्र.	फीनॉल	ऐल्कोहॉल
1.	फीनॉलिक गन्ध आती है।	मीठी गन्ध आती है।
2.	अम्लीय है तथा क्षारों में घुलकर लवण बनाते हैं।	उदासीन हैं तथा क्षारों के साथ क्रिया नहीं करते।
3.	ऑक्सीकरण करने पर संकर रंगीन उत्पाद बनते हैं।	सरलतापूर्वक ऐल्डिहाइडों अथवा कीटोनों में ऑक्सीकृत किये जा सकते हैं।

Scanned with CamScanner

4.	फेरिक क्लोराइड के साथ अभिलाक्षणिक रंग उत्पन्न करते हैं।	फेरिक क्लोराइड के साथ क्रिया नहीं करते।
5.	हैलोजन अम्ल के साथ क्रिया नहीं होती।	ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं।
6.	PCl_5 के साथ मुख्य रूप से ट्राइएरिल फॉस्फेट बनते हैं।	ऐल्किल क्लोराइड बनते हैं।

लीबरमान क्रिया—फीनॉल में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ बूँदें और थोड़ा सोडियम नाइट्राइट मिलाने से पहले गहरा नीला रंग उत्पन्न होता है। इसमें जल मिलाने पर रंग लाल हो जाता है तथा क्षारीय करने पर लाल रंग पुन: नीले रंग में बदल जाता है।

प्रश्न 11. परिशुद्ध ऐल्कोहॉल क्या है ? इसे कैसे बनाया जाता है ?

उत्तर—100% एथेनॉल को परिशुद्ध (विशुद्ध) ऐल्कोहॉल कहते हैं। परिशोधित स्पिरिट में बेंजीन मिलाकर प्रभाजी आसवन करते हैं। 64·8% पर जल 7·4%, ऐल्कोहॉल 18·5% और बेंजीन 74·1% का स्थिर क्वथनांकी (Azeotropic) मिश्रण आसवित होता है। जल के दूर हो जाने के बाद 68·2°C पर ऐल्कोहॉल (32·4%) व बेंजीन (67·6%) का द्विअंगी मिश्रण आसवित होता है। जब सम्पूर्ण बेंजीन निकल जाती है, तो 78·1°C पर विशुद्ध ऐल्कोहॉल आसवित होता है। इसमें 100% ऐल्कोहॉल होता है।

प्रश्न 12. स्टार्च से एथिल ऐल्कोहॉल बनाने की विधि का समीकरण दीजिए एवं एन्जाइमों के नाम लिखिए।

उत्तर—

$$\underset{\text{स्टार्च}}{2(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow[50\text{-}60^\circ C]{\text{डायस्टेज}} \underset{\text{मॉल्टोज}}{n(C_{12}H_{22}O_{11})}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{मॉल्टेज}} \underset{\text{ग्लूकोज}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{जाइमेज}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

एन्जाइम—(1) डायस्टेज, (2) माल्टेज, (3) जाइमेज।

प्रश्न 13. भाप अंगार गैस से CH_3OH का निर्माण किस प्रकार किया जाता है ?

उत्तर—भाप गैस से मेथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण जलवाष्प के रक्त तप्त कोयले पर प्रवाहित करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन गैस का मिश्रण प्राप्त होता है जिसे भाप अंगार गैस (Water gas) कहते हैं।

$$C + \underset{\text{वाष्प}}{H_2O} \longrightarrow \underbrace{CO + H_2}_{\text{भाप अंगार गैस}}$$

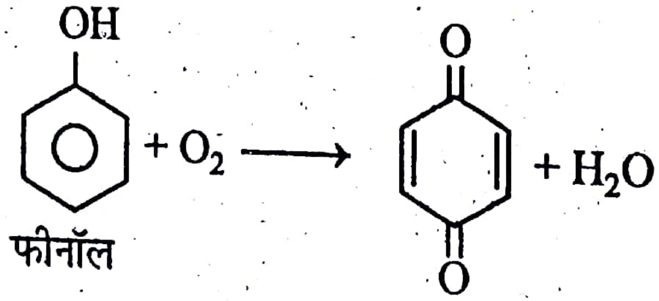
भाप अंगार गैस में हाइड्रोजन गैस 2 : 1 के अनुपात में मिलाकर मिश्रण को 200 वायुमण्डलीय दाब पर 300°C ताप पर Cu, Zn व Cr के ऑक्साइडों (उत्प्रेरक) पर प्रवाहित करने पर मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता

Scanned with CamScanner

प्रश्न 14. शुद्ध फीनॉल रंगहीन ठोस होता है, परन्तु कुछ समय पश्चात् वह गुलाबी रंग देता है, क्यों ?
(म. प्र. 2018)

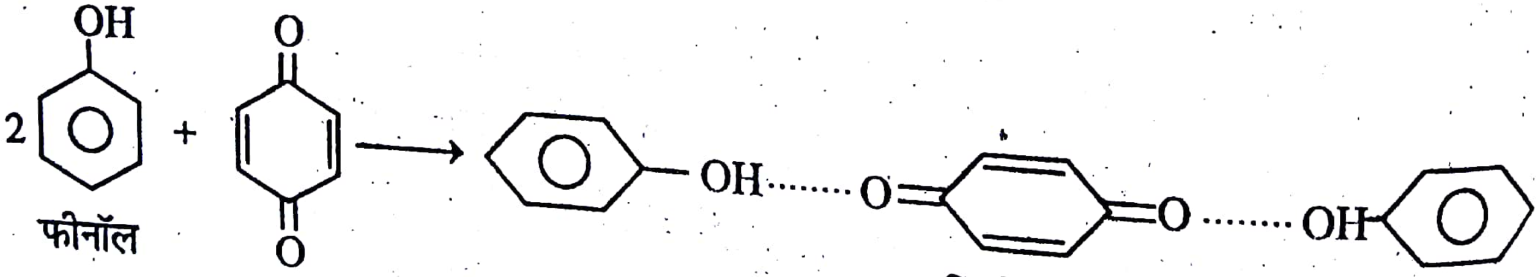
अथवा, **ऑक्सीजन की उपस्थिति में फीनॉल किस रंग का होता है ? अभिक्रिया सहित समझाइए।**
(म. प्र. 2011)

उत्तर—फीनॉल वायु के सम्पर्क में आने पर गुलाबी रंग का हो जाता है, क्योंकि वह वायु की O_2 से ऑक्सीकृत होकर क्विनोन बनाता है—



फीनॉल क्विनोन

यह क्विनोन पुनः फीनॉल के दो अणु के साथ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ जाता है जिससे गुलाबी रंग का फिनोक्विनोन बनता है।



फीनॉल क्विनोन फिनोक्विनोन

प्रश्न 15. हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीकरण अभि...

Scanned with CamScanner

$CH_2CH_3 + SO_2 + HCl$

OH

Cl

2-क्लोरो-2-मेथिलब्यूटेन

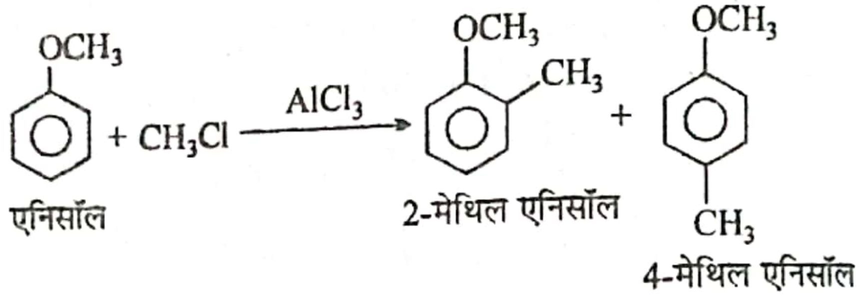
प्रश्न 4. प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद की ऑक्सीकरण एवं विहाइड्रोजनीकरण विधि को समझाइये।

उत्तर— **(1) ऑक्सीकरण विधि**—इसे निम्न सारिणी द्वारा दर्शा सकते हैं—

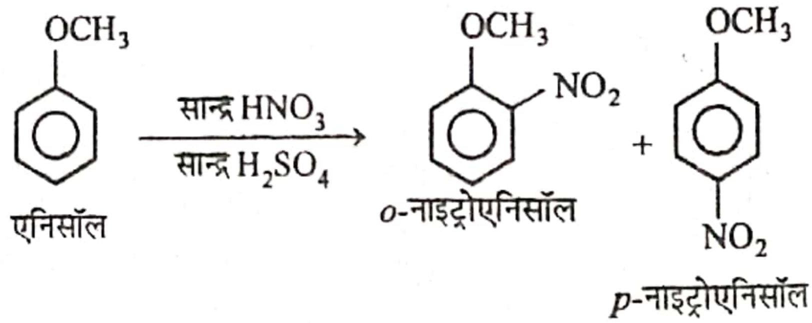
प्राथमिक ऐल्कोहॉल	द्वितीयक ऐल्कोहॉल	तृतीयक ऐल्कोहॉल
प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर पहले ऐल्डिहाइड देते हैं, जो पुनः ऑक्सीकरण से अम्ल देते हैं। इसमें C परमाणु की संख्या मूल यौगिक के बराबर होती है। उदाहरण— CH_3CH_2OH (2C परमाणु) $\downarrow K_2Cr_2O_7 + [O],\ H_2SO_4$ CH_3CHO $\downarrow [O]$ (2C परमाणु) CH_3-COOH (2C परमाणु)	द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर बराबर कार्बन परमाणु वाला कीटोन बनाता है, जो कठिनाई से ऑक्सीकृत होकर कम C परमाणु युक्त अम्ल देते हैं। उदाहरण— $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CHOH$ (3 C परमाणु) [O] $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=O$ $\downarrow [O]$ (3C) परमाणु $CH_3COOH + H_2O$ $+ CO_2$ (2C परमाणु)	तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकरअम्ल एवं कीटोन का मिश्रण बनाते हैं जिनमें C परमाणुओं की संख्या मूल यौगिक से कम होती है। उदाहरण— $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C-H$ (4 C परमाणु) [O] $K_2Cr_2O_7$ $+ H_2SO_4$ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C=O$ (3C परमाणु) $\downarrow [O]$ $CH_3COOH + H_2O$ $+ CO_2$ (2C परमाणु).

उत्तर (i) फ्रीडल-क्रॉफ्ट अभिक्रिया—एनिसॉल में फ्रीडल-क्रॉफ्ट अभिक्रिया अर्थात् एल्किल या एरिल समूह *o*, *p*-स्थिति पर एल्किल या एरिल हैलाइड की निर्जल $AlCl_3$ (लूईस अम्ल) एक उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रवेश करता है—

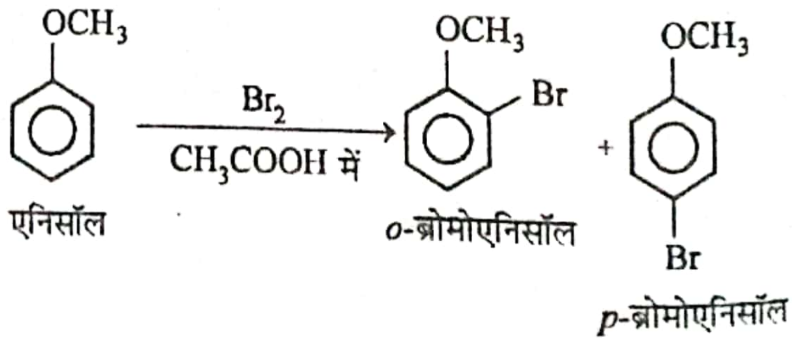
ऐल्किलीकरण—



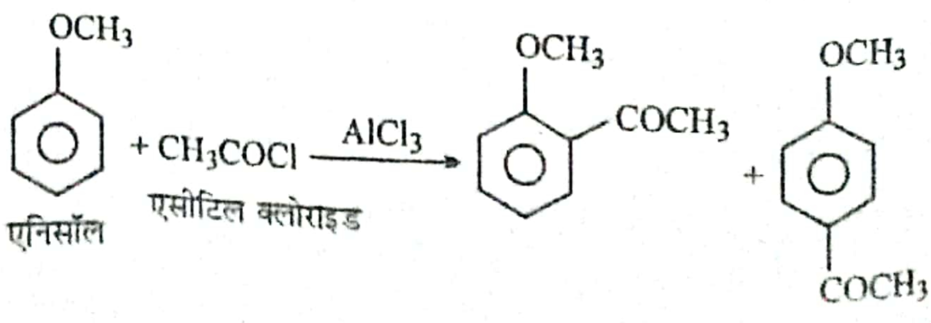
(ii) एनीसॉल का नाइट्रीकरण—नाइट्रीकरण पर *o*-तथा *p*-नाइट्रोएनिसॉल बनता है।



(iii) एनीसॉल का एथेनोइक अम्ल माध्यम में ब्रोमीनीकरण—एनिसॉल में ब्रोमीनीकरण CH_3COOH में बने Br_2 द्वारा होता (आयरन-III ब्रोमाइड उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में) है तथा पैरा-समावयवी 90% बनता है।



(iv) एनीसॉल का फ्रीडल-क्रॉफ्ट एसिलीकरण—



इकाई 11

ऐल्डिहाइड्स, कीटोन्स तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल

[ALDEHYDES, KETONES AND CARBOXYLIC ACID]

लघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1. निम्नलिखित यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये— CH_3CHO, CH_3CH_2OH, CH_3OCH_3, $CH_3CH_2CH_3$. (NCERT)

उत्तर—$CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$

इस क्रम की भविष्यवाणी इनके बीच कार्य कर रहे अन्त: आण्विक आकर्षण बल के आधार पर की जा सकती है। जैसा इसमें तुलनात्मक अणुभार होता है। एल्कोहॉल में प्रबल H-बंध होता है। CH_3OCH_3 तथा CH_3CHO में द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्त:आण्विक आकर्षण बल होता है। जबकि CH_3CHO, CH_3OCH_3 से ज्यादा ध्रुवीय होता है। इसलिये, इनके क्वथनांक CH_3OCH_3 से ज्यादा होते हैं। प्रोपेन अध्रुवीय होता है। इसलिये इसमें दुर्बल वाण्डरवाल्स बल कार्य करता है।

प्रश्न 2. (i) कीटोन ऐल्डिहाइड से कम क्रियाशील होते हैं, क्यों ?

(ii) बेन्जैल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड से कम क्रियाशील है, क्यों ?

उत्तर—(i) कीटोन की ऐल्डिहाइड की तुलना में, कम क्रियाशीलता उसमें उपस्थित दो ऐल्किल समूह द्वारा उत्पन्न धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I) के कारण होती है, जो कार्बोनिल कार्बन के धन आवेश में कमी कर देती है; फलत: इसकी नाभिकस्नेही अभिकर्मक के प्रति सुग्राहिता घट जाती है।

ऐल्डिहाइड में केवल एक ऐल्किल समूह होता है। अत: ये कीटोन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होते हैं।

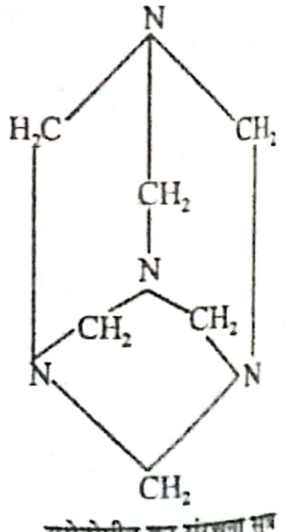
(ii) बेंजैल्डिहाइड का —CHO समूह के बेंजीन चक्र में अनुनाद द्वारा स्थायी हो जाता है जबकि ऐसीटैल्डिहाइड में अनुनाद नहीं पाया जाता है। बेंजैल्डिहाइड ऐरोमेटिक होता है व ऐल्डिहाइड एलीफैटिक होता है।

प्रश्न 3. फॉर्मेल्डिहाइड से यूरोट्रोपीन कैसे प्राप्त करेंगे ? यूरोट्रोपीन का संरचना सूत्र लिखिये।

उत्तर—फॉर्मेल्डिहाइड और अमोनिया की क्रिया से यूरोट्रोपीन बनता है।

$$6HCHO + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{यूरोट्रोपीन}}{(CH_2)_6N_4} + 6H_2O$$

या हेक्सामेथिलीन टेट्राऐमीन



यूरोट्रोपीन का संरचना सूत्र

प्रश्न 4. टॉलेन अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

***अथवा,* टॉलेन अभिकर्मक क्या है ? इसकी ऐसिटैल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया लिखिए।**

***अथवा,* ऐल्डिहाइड की पहचान हेतु रजत दर्पण परीक्षण लिखिए।** (म.प्र. 2020)

उत्तर—**टॉलेन अभिक्रिया**—अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट का विलयन टॉलेन अभिकर्मक कहलाता है। जब टॉलेन अभिकर्मक को ऐल्डिहाइड के साथ गरम किया जाता है, तो ऐल्डिहाइड Ag^+ आयन को Ag में अपचयित कर देता है और परखनली की दीवार पर चमकदार रजत दर्पण बनाता है।

$$\underset{\text{टॉलेन अभिकर्मक}}{2[Ag(NH_3)_2]^+} + \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{RCHO} + 3OH^- \longrightarrow RCOO^- + \underset{\text{रजत दर्पण}}{2Ag\downarrow} + 4NH_3 + 2H_2O$$

कीटोन यह परीक्षण नहीं देता है।

Scanned with CamScanner

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Cu^{2+} + 5OH \longrightarrow RCOO^{-} + \underset{\text{लाल अवक्षेप}}{Cu_2O\downarrow} + 3H_2O$$

कीटोन यह परीक्षण नहीं देता है।

प्रश्न 7. निम्न को कैसे प्राप्त करेंगे— **(म. प्र. 2011)**

(a) एसीटिल क्लोराइड से ऐसीटैल्डिहाइड **(म. प्र. 2015)**

(b) कैल्सियम ऐसीटेट से ऐसीटोन

(c) एथिल ऐसीटेट से एसीटिक अम्ल।

उत्तर—(a) एसीटिल क्लोराइड में **Pd** युक्त $BaSO_4$ की उपस्थिति में H_2 गैस प्रवाहित करने पर ऐसीटैल्डिहाइड बनता है। **(म. प्र. 2016)**

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=O+H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4} CH_3-CHO+HCl$$

ऐसीटैल्डिहाइड

ऐसीटिल क्लोराइड

(b) कैल्सियम ऐसीटेट का शुष्क आसवन करने पर एसीटोन बनता है।

$$\begin{matrix}CH_3COO \\ CH_3COO\end{matrix}\Big\rangle Ca \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle C=O+CaCO_3$$

कैल्सियम ऐसीटेट ऐसीटोन

(c) एथिल एसीटेट से एसीटिक अम्ल प्राप्त करने हेतु अम्लीय माध्यम में जल-अपघटन किया जाता है।

$$CH_3COOC_2H_5+HOH \xrightarrow{HCl} CH_3COOH+C_2H_5OH$$

एथिल एसीटेट ऐसीटिक अम्ल एथिल एल्कोहॉल

प्रश्न 8. फॉर्मेल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड और ऐसीटोन में से कौन-सा यौगिक सबसे अधिक क्रियाशील है और क्यों ?

उत्तर—HCHO, CH_3CHO और CH_3COCH_3 की क्रियाशीलता का निर्धारण कार्बोनिल समूहों के साथ जुड़े हुए समूहों की प्रकृति के आधार पर होता है। कार्बोनिल समूहों के कार्बन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन की कमी होने के कारण यौगिक अत्यधिक क्रियाशील होते हैं। यदि >C=O समूह के साथ इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाले –I प्रभाव वाले समूह जुड़े होंगे तो वे कार्बोनिल समूह वाले कार्बन की इलेक्ट्रॉन न्यूनता को और बढ़ा देंगे जिससे यौगिक बहुत अधिक क्रियाशील हो जायेगा। इसके विपरीत यदि कार्बोनिल समूह के साथ इलेक्ट्रॉन देने वाले (+ I प्रभाव वाले) समूह जुड़े हों तो वे कार्बोनिल समूह की क्रियाशीलता को कम कर देंगे। CH_3 समूह का +I प्रभाव होता है। अत: उपर्युक्त तीन यौगिकों की क्रियाशीलता का क्रम निम्नानुसार होगा—

$$\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\rangle C=O > \begin{matrix}CH_3 \\ H\end{matrix}\Big\rangle C=O > \begin{matrix}H_3C \\ H_3C\end{matrix}\Big\rangle C=O$$

प्रश्न 9. एसीटिक अम्ल, फॉर्मिक अम्ल तथा क्लोरोऐसीटिक अम्ल की अम्लीय शक्ति की तुलना कीजिए।

उत्तर—एसीटिक अम्ल में उपस्थित एक ऐल्किल समूह के धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव के कारण हाइड्रॉक्सिल ऑक्सीजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ता है, जो अम्ल की प्रबलता को कम करता है। फॉर्मिक अम्ल में एक भी ऐल्किल समूह नहीं होता। फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीजन पर धन आवेश होने के कारण O—H बंध का इलेक्ट्रॉन युग्म ऑक्सीजन की ओर विस्थापित होता जाता है, फलस्वरूप O—H बंध का हाइड्रोजन प्रोटॉन के रूप में सरलता से अलग हो जाता है और फॉर्मिक अम्ल एक अम्ल के समान कार्य करता है, जबकि क्लोरोऐसीटिक अम्ल में उपस्थित क्लोरीन परमाणु प्रबल ऋणात्मक प्रेरणिक प्रभाव प्रदर्शित करता है, जिससे अम्ल में O—H बंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर सरलता से विस्थापित हो जाते हैं, जिससे सरलता से H^+ आयन मुक्त होता है। अत: क्लोरोऐसीटिक अम्ल फॉर्मिक अम्ल और ऐसीटिक अम्ल से अधिक प्रबल होता है।

सूत्र के द्वारा तुलना— $ClCH_2COOH > HCOOH > CH_3COOH$

प्रश्न 10. (i) हेल-वोल्हार्ड जेलेन्स्की (HVZ) अभिक्रिया क्या है ?

(ii) फॉर्मिक अम्ल को गर्म करने पर क्या होता है ?

उत्तर—(i) हेल-वोल्हार्ड जेलेन्स्की (HVZ)—कार्बोक्सिलिक अम्लों की फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्लोरीन या ब्रोमीन की अभिक्रिया से α– हैलोजनीकृत अम्ल प्राप्त होते हैं यह अभिक्रिया हेल-वोल्हार्ड जेलेन्स्की अभिक्रिया कहलाती है।

Scanned with CamScanner

(i) गर्म करने पर, (ii) अम्लीय $KMnO_4$ से क्रिया, (iii) Ca लवण का आसवन करने पर, (iv) अमोनियामय $AgNO_3$ विलयन के साथ क्रिया, (v) PCl_5 से क्रिया।

उत्तर—फॉर्मिक अम्ल और ऐसीटिक अम्ल में अंतर—

क्र.	गुण	फॉर्मिक अम्ल (HCOOH)	ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH)
(i)	गर्म करने पर	CO_2 तथा H_2 में अपघटित होता है । $HCOOH \longrightarrow CO_2+H_2$	कोई प्रभाव नहीं पड़ता ।
(ii)	अम्लीय $KMnO_4$ से क्रिया	रंगहीन हो जाता है ।	कोई प्रभाव नहीं पड़ता ।
(iii)	Ca लवण का आसवन करने पर	फॉर्मेल्डिहाइड बनता है । $[HCOO]_2Ca \longrightarrow CaCO_3+HCHO$	ऐसीटोन बनता है । $[CH_3COO]_2Ca \longrightarrow CaCO_3+CH_3COCH_3$
(iv)	अमोनियामय $AgNO_3$ के साथ क्रिया	अपचयन से सिल्वर का काला अवक्षेप या रजत दर्पण देता है । $\underset{\text{(अमो.)}}{Ag_2O}+HCOOH \longrightarrow 2Ag+CO_2+H_2O$	कोई अभिक्रिया नहीं होती।
(v)	PCl_5 से क्रिया	अस्थायी फॉर्मिल क्लोराइड बनाता है, अपघटित होता है।	ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है।

प्रश्न 14. स्टीफेन अभिक्रिया और बेंजोइन संघनन को उदाहरण एवं समीकरण द्वारा समझाइए।

(म. प्र. 2019)

उत्तर—स्टीफेन अभिक्रिया—ऐल्किल सायनाइड को ईथर या एथिल ऐसीटेट में विलेय कर उसका $SnCl_2$ व HCl द्वारा अपचयन करके भाप आसवन करने पर ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है। यह स्टीफेन अभिक्रिया कहलाती है।

$$R—C\equiv N \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{ईथर}} [R—C=NH]^+Cl^- \xrightarrow{SnCl_2/HCl} [R—CH=NH_2]_2SnCl_2$$

$$\downarrow H_2O$$

$$RCHO+NH_4Cl+SnCl_4$$

बेंजोइक संघनन—दीर्घ उत्तरीय प्रश्न क्र. 6 का (ii) देखें।

प्रश्न 15. (i) पर्किन अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(ii) क्या होता है, जब ऐसीटोन को H_2SO_4 के साथ गर्म करते हैं ?

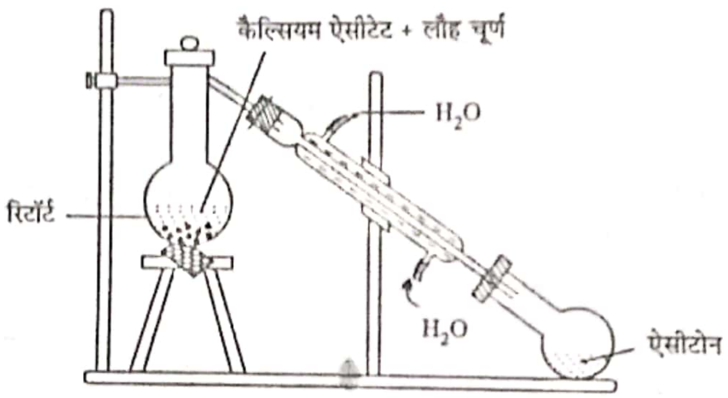
Scanned with CamScanner

$$\underset{\text{सोडियम एसीटेट}}{CH_3COONa} + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

प्रश्न 3. प्रयोगशाला में ऐसीटोन बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। नामांकित चित्र एवं रासायनिक समीकरण भी दीजिए।

उत्तर—ऐसीटोन बनाने की प्रयोगशाला विधि (Laboratory method)—प्रयोगशाला में ऐसीटोन निर्जल कैल्सियम ऐसीटेट के शुष्क आसवन से बनाया जाता है।

$$\underset{\text{कैल्सियम एसीटेट}}{(CH_3COO)_2Ca} \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} \underset{\text{एसीटोन}}{CH_3COCH_3} + CaCO_3$$



चित्र—ऐसीटोन बनाने की प्रयोगशाला विधि

चित्रानुसार उपकरण तैयार करके काँच या धातु के रिटॉर्ट में निर्जल कैल्सियम ऐसीटेट लेकर गर्म करते हैं। ऐसीटोन की वाष्प बनती है, जो संघनित्र में संघनित होकर ग्राही में एकत्रित हो जाती है। यह ऐसीटोन अशुद्ध होता है। इसे सन्तृप्त $NaHSO_3$ विलयन के साथ हिलाकर 4-5 घण्टे के लिए रख देते हैं, जिससे ऐसीटोन सोडियम बाइसल्फाइट के क्रिस्टल बनते हैं। इन्हें पृथक् करके Na_2CO_3 विलयन के साथ मिलाकर आसवन करते हैं। शुद्ध ऐसीटोन प्राप्त होता है। इसमें थोड़ा जल अभी भी होता है। इसलिए इसे निर्जल $CaCl_2$ से सुखाकर पुन: आसवन करते हैं। $56°C$ पर शुष्क ऐसीटोन आसवित होता है।

$$(CH_3)_2C{=}O + NaHSO_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)SO_3Na$$

$$2(CH_3)_2C(OH)SO_3Na + Na_2CO_3 \longrightarrow 2(CH_3)_2C{=}O + 2Na_2SO_3 + H_2O + CO_2$$

प्रश्न 4. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उदाहरण देकर समीकरण सहित लिखिए—
(a) आयोडोफॉर्म अभिक्रिया, (b) टिशेन्को अभिक्रिया, (c) गाटरमान कोच अभिक्रिया, (d) रोजेनमुण्ड अभिक्रिया (म. प्र. 2019), (e) इटार्ड अभिक्रिया (म. प्र. 2020)।

उत्तर—**(a) आयोडोफॉर्म (हैलोफॉर्म) अभिक्रिया**—ऐसीटैल्डिहाइड या मेथिल कीटोन को आयोडीन तथा क्षार के साथ अभिक्रिया कराने पर पीले रंग का आयोडोफॉर्म (CHI_3) का अवक्षेप आता है, इसे आयोडोफॉर्म परीक्षण कहते हैं।

$$2NaOH + I_2 \longrightarrow NaI + NaOI + H_2O$$

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3NaOH \longrightarrow CH_3{-}COONa + CHI_3 + 2NaOH$$

Scanned with CamScanner

$$\begin{matrix} CI_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa$$

$$3NaOH + 3HI \longrightarrow 3NaI + 3H_2O$$

सम्पूर्ण अभिक्रियाएँ—

$$CH_3 - CO - CH_3 + 3I_2 + 4NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O$$

(b) टिशेन्को अभिक्रिया (Tishchenko reaction)—CH_3—CHO या C_6H_5CHO को ऐल्युमिनियम आइसो प्रोपॉक्साइड और निर्जल $AlCl_3$ या $ZnCl_2$ के साथ गर्म करने से एस्टर बनते हैं।

$$2CH_3-CHO \xrightarrow[AlCl_3]{Al(CH_3)_2CHO} CH_3-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

एथिल एथेनोएट

$$2C_6H_5CHO \xrightarrow[AlCl_3]{Al(CH_3)_2CHO} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2-C_6H_5$$

बेंजिल बेन्जोएट

(c) गाटरमान कोच ऐल्डिहाइड संश्लेषण—CO और HCl के मिश्रण को निर्जल $AlCl_3$ और CuCl (अल्प भाग) की उपस्थिति में उच्च दाब पर बेंजीन ईथर विलयन में प्रवाहित करने पर C_6H_5CHO बनता है।

$$\underset{\text{बेंजीन}}{C_6H_6} + CO + HCl \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{AlCl_3} \underset{\text{बेंजैल्डिहाइड}}{C_6H_5CHO} + HCl$$

(d) रोजेनमुण्ड अभिक्रिया—ऐसिल क्लोराइड के उबले जाइलीन में बने विलयन का पैलेडियमयुक्त बेरियम सल्फेट की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा अपचयन करने पर ऐल्डिहाइड बनता है। यह अभिक्रिया रोजेनमुण्ड अभिक्रिया कहलाती है ।

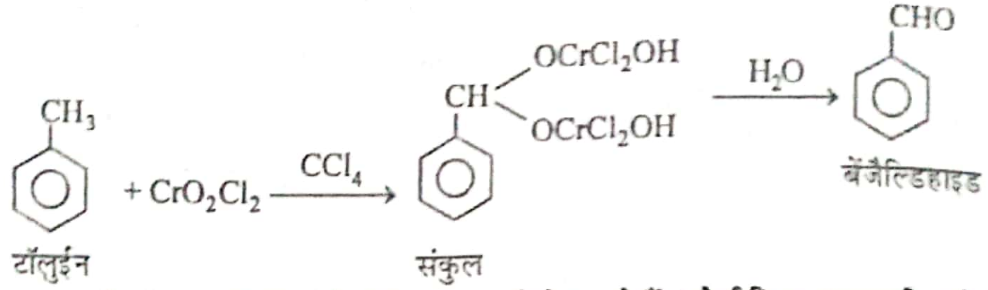
$$R-COCl + H_2 \xrightarrow[\text{उबले जाइलीन से}]{Pd-BaSO_4} R-CHO + HCl$$

$$\underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3-COCl} + H_2 \xrightarrow{Pd-BaSO_4} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{CH_3-CHO} + HCl$$

$BaSO_4$ अभिक्रिया में Pd उत्प्रेरक के लिए विष का कार्य करता है। इसकी उपस्थिति ऐल्डिहाइड का ऐल्कोहॉल में अपचयन रोकती है।

(e) इटार्ड अभिक्रिया—कार्बन टेट्राक्लोराइड या CS_2 में विलेय टॉलुईन को क्रोमिल क्लोराइड के साथ क्रिया कराने पर जटिल यौगिक बनता है, जो जल-अपघटन पर बेंजैल्डिहाइड देता है।

Scanned with CamScanner



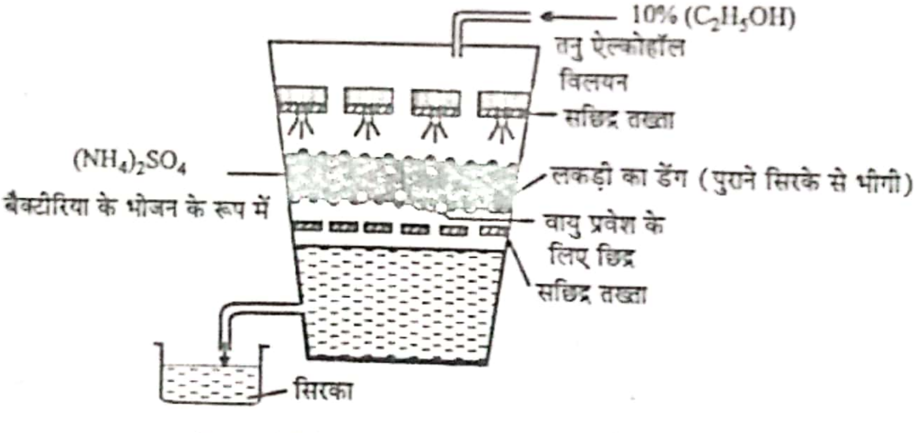
प्रश्न 5. शीघ्र सिरका विधि से ऐसीटिक अम्ल कैसे बनाते हैं ? ऐसीटिक अम्ल की क्लोरीन तथा फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से अभिक्रिया रासायनिक समीकरण देकर समझाइये।

***अथवा,* ऐसीटिक अम्ल बनाने की शीघ्र सिरका विधि को सचित्र समझाइये। इसके दो प्रमुख गुण और उपयोग बताइये।**

उत्तर—शीघ्र सिरका विधि—इस विधि में ऐल्कोहॉल के तनु विलयन का ऑक्सीकरण वायु के द्वारा ***माइकोडर्मा ऐसीटी*** बैक्टीरिया की उपस्थिति में किया जाता है।

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{माइकोडर्मा ऐसीटी}]{[O]} CH_3COOH + H_2O$$

इस विधि में एक बाल्टीनुमा पात्र में जिसके निचले भाग में कई छेद हों पुराने सिरके से भीगी लकड़ी की छीलन भरकर ऊपर से एथिल ऐल्कोहॉल का 10% विलयन (जिसमें थोड़ा अमोनियम सल्फेट मिला हो) धीरे-धीरे नीचे गिराते हैं। इसमें अमोनियम सल्फेट बैक्टीरिया के भोजन के रूप में कार्य करता है। तब नीचे तनु ऐसीटिक अम्ल या सिरका एकत्रित हो जाता है। इस तरह प्राप्त अम्ल को तब तक कई बार ऊपर से डालते हैं जब तक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण पूर्ण न हो जाये। इस प्रकार ऐसीटिक अम्ल का सान्द्रण भी हो जाता है।



चित्र—ऐसीटिक अम्ल निर्माण की शीघ्र सिरका विधि

रासायनिक गुण—(i) Cl_2 से क्रिया—ऐसीटिक अम्ल क्लोरीन, सूर्य प्रकाश या उच्च ताप पर लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्रिया करके मोनो, डाइ एवं ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल बनाते हैं।

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} CH_2ClCOOH + HCl$$

$$CH_2ClCOOH + Cl_2 \xrightarrow{P} CHCl_2COOH + HCl$$

$$CHCl_2COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} CCl_3COOH + HCl$$

(ii) PCl_5 से क्रिया—

$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

Scanned with CamScanner