R.K.
GROUP OF COLLEGE

Behind Kalwar Police Station, Kalwar, Jaipur (Raj.)

ASSIGNMENT

Scanned with CamScanner

R.K. VIGYAN P.G. MAHAVIDHYALAYA

Affiliated to University of Rajasthan, Approved by Govt. of Raj.)

Kalwar Road, Kalwar, Jaipur (Raj.)

Website : rkgroupofcollege.com , Mob. No. : 9314501146

E-mail : hrshreebalajieducationsamiti@gmail.com

B.A. / B.Sc. / B.Com.

ASSIGNMENT WORK / MIDTERM TEST

Chemistary

Session 20 24 **- 20** 25

Semester IVth

Name of Student Amita choudhary **Father's Name** ....

Roll No. .... **Enrollment No.** ....

Year .... **Semester** IVth Semester

FLP-II nd

PAGE NO. .... DATE ....

Unit-I

(1) संक्रमण तत्व परिवर्तनशील ~~परिवर्तन~~ ऑक्सीजन अवस्था प्रदर्शित करते है समझाइए प्रथम श्रृंखला के तत्वो की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओ को समझाइए।

(2) द्वितीय श्रृंखला के तत्वो के लिए ऑक्सीकरण अवस्थाओ का विवेचन कीजिए तथा उनकी अपने संवर्गीय हल्के तत्वो से तुलना कीजिए।

Unit-II

1. (i) निम्न को समझाइए-

(a) क्युमिन से फिनॉल किस प्रकार प्राप्त करोगे।

(b) निम्नलिखित की संरचना दीजिए- (i) फैनोलफ्थालीन (ii) फ्लुओरेसीन

(c) आर्थो और पैरा नाइट्रोफैनालॅ एल्कोहॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होता है क्यो?

(d) एथेनॉल का क्वथनांक मैथॉक्सी मीथेन के क्वथनांक से अधिक होता है क्यो?

(e) प्रोपीन की तनु H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया।

Unit-III

1. ~~एस्टर~~ निम्न को समझाइए।

(a) एस्टर के अम्ल उत्प्रेरित जल बढाने की क्रियाविधि लिखिए।

(b) रिफार्मेस्टकी अभि. की क्रियाविधि लिखिए।

(c) ~~जब~~ एसिटिल क्लोराइड का रोजैन मुoड अपचयन किया जाता है तो क्या होता है।

Teacher's Signature.......................................

PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

(d) एसिटिल एनहाइड्राइड को एथेनॉल के साथ गर्म करते हैं तो क्या होता है

Unit - IV

2. (a) ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की क्या सीमाएँ हैं ऊष्मागतिकी के द्वितीयक नियम की आवश्यकता क्यों पड़ी।
(b) अवशिष्ट एन्ट्रापी से आप क्या समझते हैं
गिब्स हेल्महोल्टज समीकरण को उत्पन्न कीजिए।
(c)

PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

Ans.1 संक्रमण तत्व परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है। इसका प्रमुख कारण है कि इन तत्वो के (n-1)d तथा ns कक्षको के मध्य उर्जा अन्तर कम होने के कारण इन कक्षको से e- आसानी से निकल जाते है जिस कारण से ये विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है।

प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वो की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्था निम्न है :-

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
(+2)	+2	+2	(+1)	+2	+2	+2	+2	+1	+2
+3	+3	+3	+2	+3	+3	+3	(+3)	+2	
	+4	+4	+3	+4	(+4)	(+4)	(+4)		
		+5	(+4)	(+5)	(+5)	(+5)			
			(+5)	(+6)	(+6)	(+6)			
			+6	+7					

Note - ( ) की संख्या असामान्य ऑक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करती है।

→ इसके Mn तक जाने पर अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था की संख्या बढती जाती है क्योंकि d कक्षक मे अयुग्मित e- की संख्या बढती जाती है।

Scanned with CamScanner

Sc^{+3} ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है इसका कार्य 3d व 4S कक्षकों के मध्य ऊर्जा अन्तर कम होने पर द्वितीय व तृतीय आयनन विभव का मान कम होता है और $3d^1, 4S^2$ के तीनो e- बाहर निकल जाता है।

→ Sc के अलावा सभी तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है जबकि Cr व Cu^{+1} ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है लेकिन Cu^{+1} मे स्थाई होता है व Cr अस्थाई होता है।

→ प्रथम संक्रमण श्रेणी मे बाए से दाए जाने पर उच्च ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायीतत्व घटता है अतः Sc^{+3}, Ti^{+4}, V^{+5} आदि अधिक स्थाई होते है लेकिन Cr^{+5}, Mn^{+5}, Mn^{+6} तथा Fe^{+6} अस्थाई होते है।

→ Ti^{+4} व Mn^{+2} तथा Mn^{+7}, Cr^{+6} अधिक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है क्योंकि यहाँ रिक्त d^0 व अर्द्धपूर्णपुरित ds e- विन्यास पाया जाता है। Cu^+ की तुलना मे Cu^{+2} का स्थायीतत्व अधिक होता है कॉपर के e- विन्यास मे $3d^{10}, 4S^0$, e- पाए जाते है जबकि Cu^{+2} के e- विन्यास $3d^9, 4S^0$ होता है। अतः ये अस्थाई होता।

PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

PAGE NO. .... DATE ....

अतः अपेक्षा तो यह की जाती है कि Cu^{+} का स्थाई का अधिक होना चाहिए, लेकिन Cu^{+2} की उच्च जलयोजन ऊर्जा के कारण Cu^{+2} का स्थायीत्व Cu^{+} से अधिक होता है Cu^{+2}

→ निम्न ऑक्सीकरण अवस्था मे यह यौगिक आयनिक यौगिको की भांति व्यवहार करते है।

Ex. MnO, FeO, ZnO।

→ उच्च ऑक्सीकरण अवस्था मे यह यौगिक सहसंयोजक यौगिको की भांति व्यवहार करते है क्योंकि आवेश का मान बढ जाने से सहसंयोजक गुणो मे वृद्धि होती है।

अतः इस कारण इनके अम्लीय गुण बढ जाते है।

Ex. MnO_4, TiO_3, V_2O_5, MnO_3

Teacher's Signature..

PAGE NO. .... DATE ....

(2) ऑक्सीकरण अवस्था -

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	3	2	2	2	2	2	2	1	2
	4	3	3	3	3	3		2	
		4	4	4					
		5	6	6					
				7					

प्रथम संक्रमण श्रेणी तत्वों की तरह द्वितीय व तृतीय श्रेणी के संक्रमण तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के लिए भी पिरैमिड प्राप्त होते है। लेकिन ये प्रथम के समान नहीं होते।

(i) द्वितीय व तृतीय श्रेणी के संक्रमण तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की तुलना मे अधिक स्थायी होते है एक वर्ग मे ऊपर से नीचे जाने वाले उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं का स्थायित्व बढता है।

(ii) आयरन वर्ग मे द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था आठ है जबकि आयरन की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था 8 है

(iii) द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों की उच्चतम ऑ. अवस्थाएँ अधिक ऋणविद्युती तत्वों (F, O, Cl) वाले यौगिकों मे होती है

उदा. - RuO_4, OsO_4, WCl_6, PtF_6 ।

Teacher's Signature..

PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

(iv) द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों के e- विन्यास, प्रथम श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, प्रथम श्रेणी के तत्वों से भिन्न होते है।

उदा- 10 वें वर्ग [Ni] के विन्यास निम्न है-

$Ni = 3d^8 4s^2$

$Pd = 4d^{10} 5s^2$

$Pt = 5d^9 6s^1$

यद्यपि Cu, Pd व Au में d कक्षक पूर्ण रूप से भरे हुए है तब ये संक्रमण तत्वों की तरह व्यवहार करते है। इसका कारण यह है कि अपनी सर्वाधिक ऑक्सीकरण अवस्था में इनके कक्षक अपूर्ण रूप से भरे होते है।

Cu (II) में 9 तथा Pd (II) व Au में कक्षकों में 8e- है।

(v) प्रथम श्रेणी के निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले संकुलों व जलयोजित आयन रासायनिक दृष्टि से काफी महत्वपूर्ण है।

(vi) स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था वाले आयन ऑक्साइड फ्लुओराइड, क्लोराइड, ब्रोमाइड व आयोडाइड बनाते है। प्रबल अपचायक अवस्थाए है, फ्लोराइड बनती है।

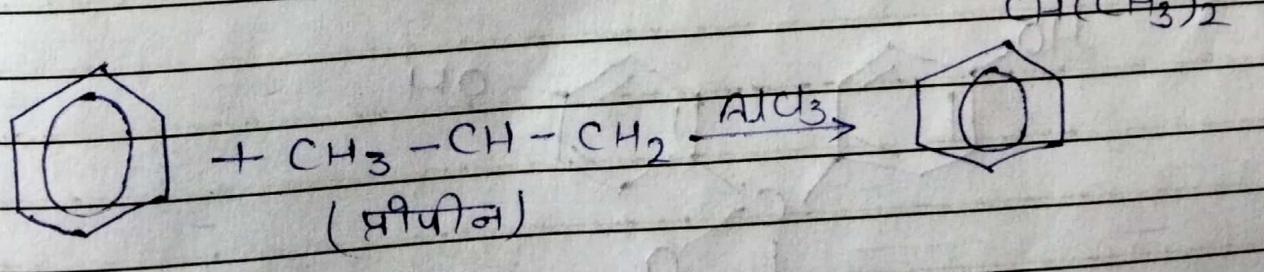
PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

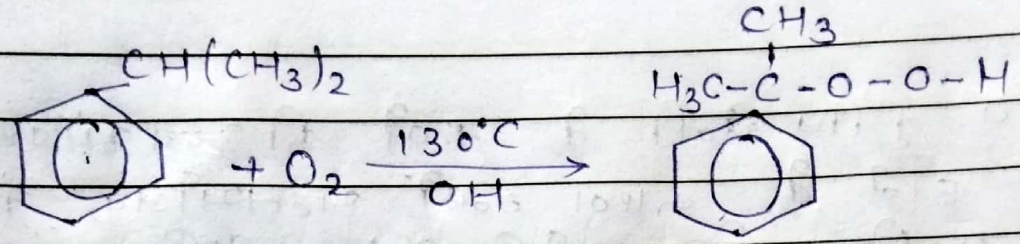
(vii) द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ होने के कारण इनमें सहसंयोजक बंध बनाने की प्रवृति अधिक होती है। क्योंकि उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं के इन आयनों का आकार छोटा होता है। जिससे इनका ध्रुवीकरण क्षमता अधिक होती है।

Ans.2 (i) क्यूमीन से फीनॉल निम्न प्रकार प्राप्त कर सकते हैं -

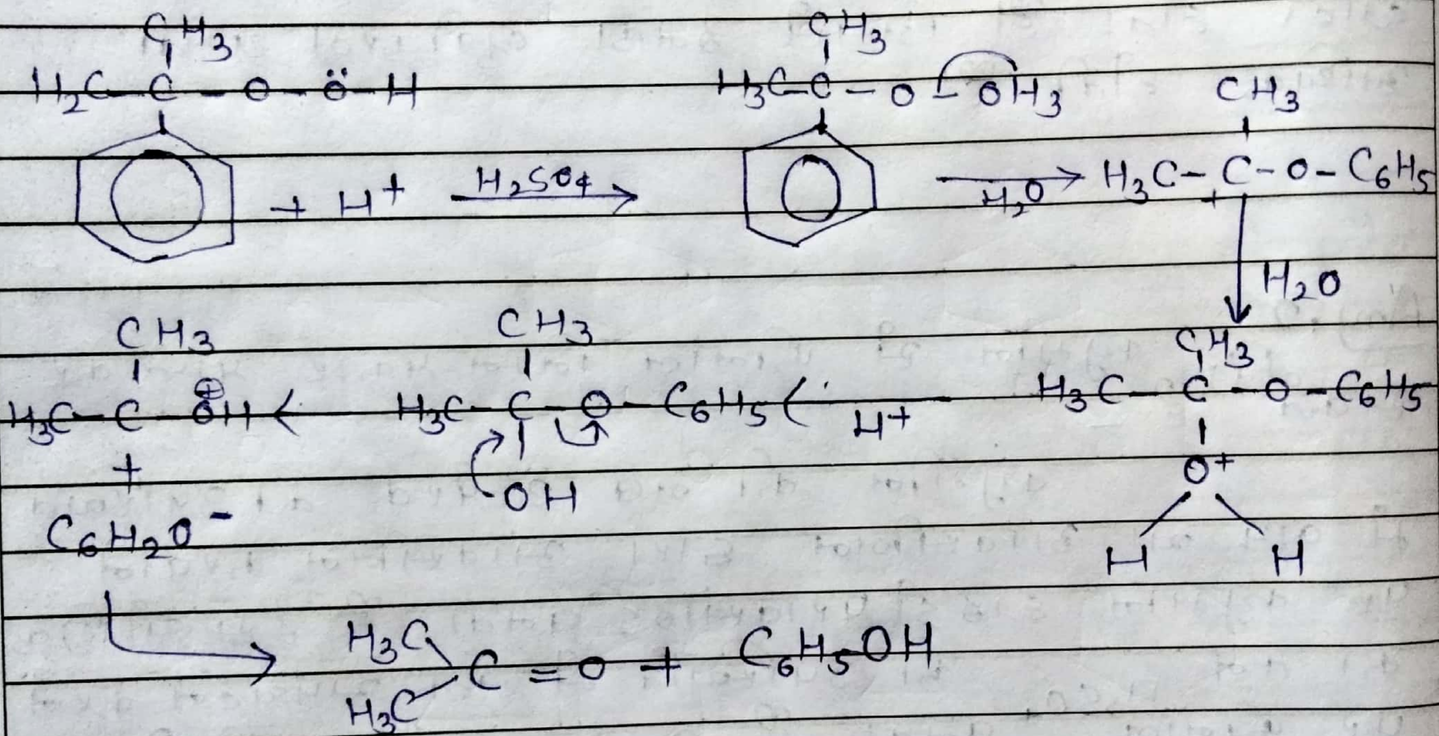
क्यूमीन को जब उत्प्रेरक की उपस्थित मे वायु या ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीजन करवाने पर क्यूमीन हाइड्रोपरॉक्साइड बनता है इस यौगिक का तनु H_2SO_4 की उपस्थिति मे जल अपघटन करने पर फीनॉल बनता है व साथ मे एसीटोन भी बनता है। क्यूमीन को फ्रीनॉल क्राफ्ट अभिक्रिया द्वारा बेंजीन से बनाया जाता है।



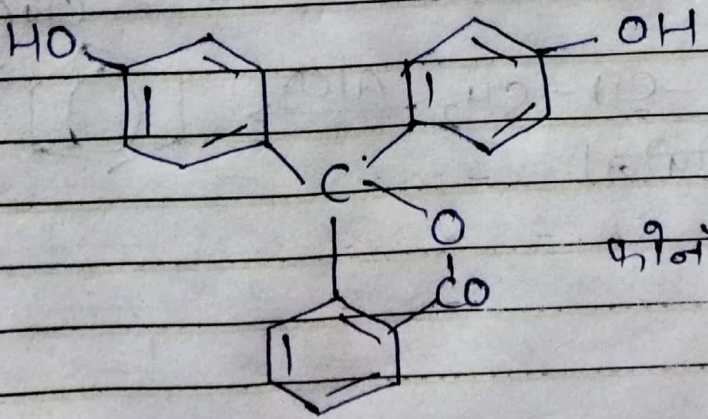
Scanned with CamScanner



क्युमीन हाइड्रोपरॉक्साइड



(b) (i) फीनॉल्फ्थलीन –

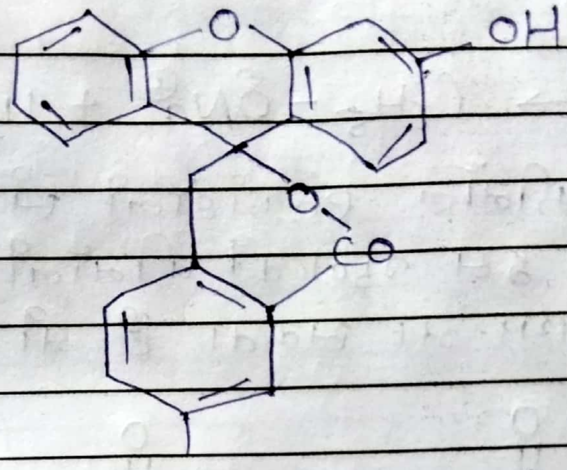


फीनॉल्फ्थलीन (रंगहीन)

PRIYANSHU

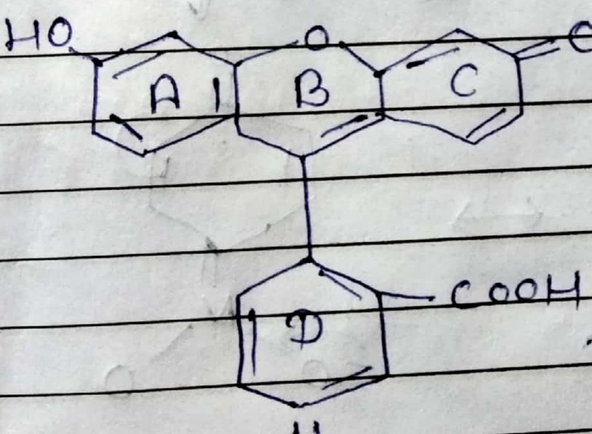
Scanned with CamScanner

(ii)

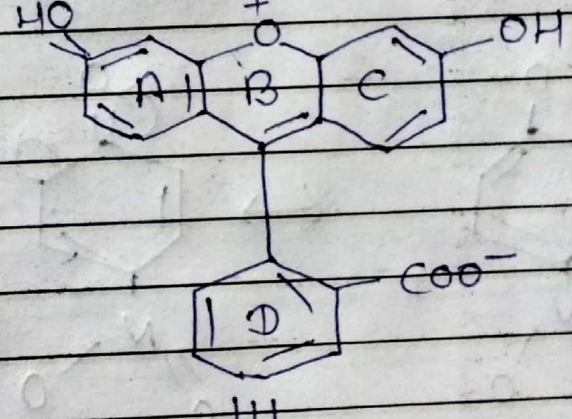


फ्लुओरेसीन

फ्लुओरेसीन की निम्न दो क्विनाइड संरचनाएँ भी हैं-



II



III

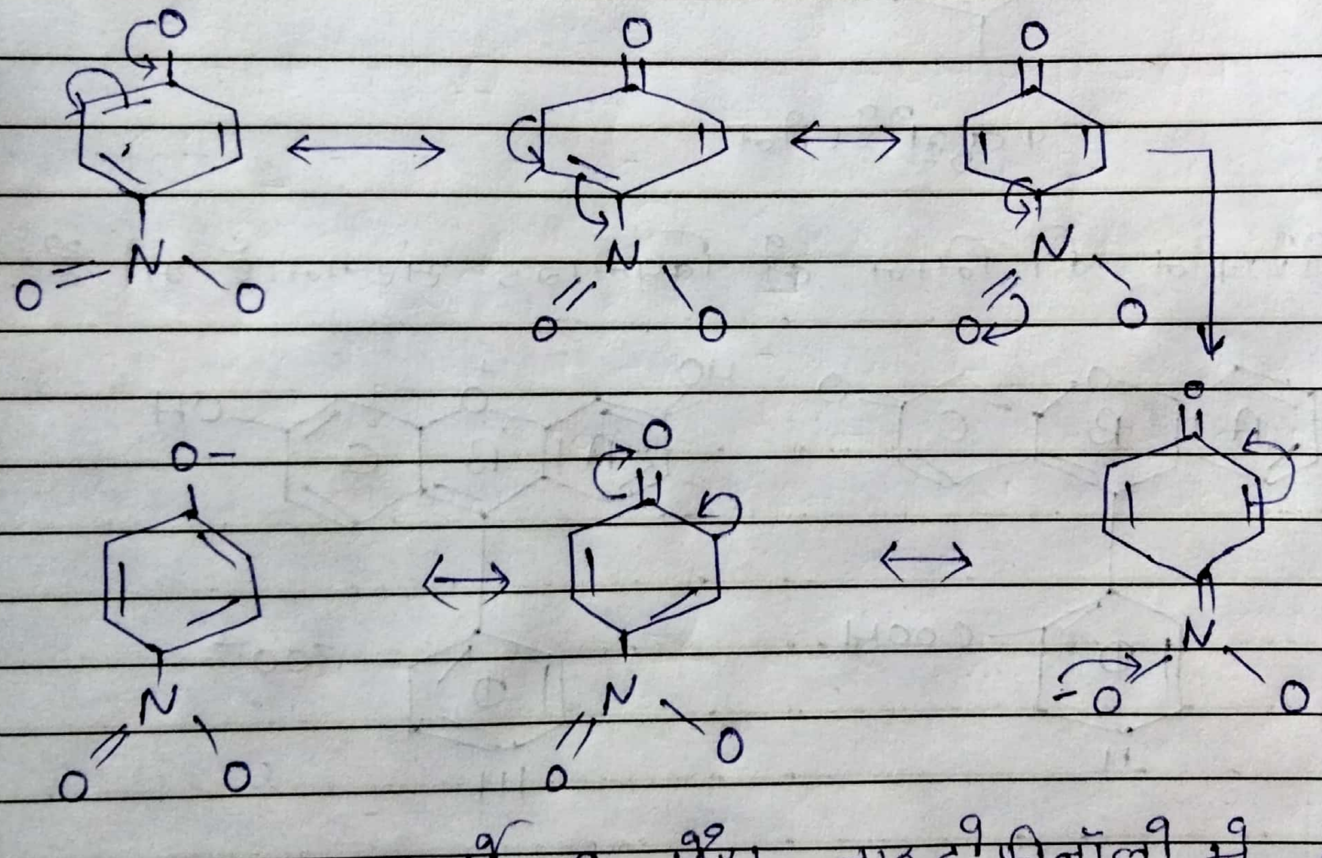
(C) आर्थो और पैरा नाइट्रोफीनॉल एल्कोहॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं क्योंकि आर्थो और पैरा नाइट्रोफीनॉल सामान्य रूप से दुर्बल अम्लीय स्वभाव के होते हैं क्योंकि इनमें हाइड्रॉक्सिल समूह ऐसे कार्बन परमाणु पर जुड़ा है जिस पर असंतृप्त है जैसा कि इनोली (C=C-OH)

Scanned with CamScanner

मे होता है।

$C_6H_5-OH + NaOH \rightarrow C_6H_5-\overset{\ominus}{O}Na^{\oplus} + H_2O$

आर्थो और नाइट्रो फीनॉल एल्कोहॉलो से अधिक प्रबल अम्ल होते है। इस गुण को फीनॉलो मे अनुनाद के आधार पर समझाया जा सकता है जो भिन्न है-



इस प्रकार आर्थो व पैरा - नाइट्रोफीनॉलो मे -M प्रभाव के कारण फीनॉक्साइड आयन स्थायी हो जाता है। अतः o व p - नाइट्रो फीनॉल आसानी से प्रोटॉन त्यागकर फीनॉक्साइड आयनो मे परिवर्तित हो जाते है फलतः ये प्रबल अम्लीय व्यवहार प्रदर्शित करते है।

PAGE NO. .... DATE ....

(d) एथेनॉल का क्वथनांक मेथॉक्सीमेथेन के क्वथनांक से अधिक होता है क्योंकि एथेनॉल से हाइड्रोजन बंध पाया जाता है जिसके कारण अणुओं का संगुणन होता है H- बंध के कारण ही इसका क्वथनांक अधिक होता है जबकि मेथॉक्सी मेथेन मे H बंध नही पाया जाता है तथा इनमे अणुओ का संगुणन नही होता है संगुणन की कमी के कारण इनका घनत्व भी काफी कम होता है।
अतः मेथॉक्सी मेथेन का क्वथनांक भी कम होता है।

(e) जब प्रोपीन की तनु H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया
एल्कीनो को जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करते है तो एल्कीनो का जलयोजन हो जाता है और एल्कोहॉल बनते है इस विधि से तृतीयक एल्कोहॉल द्वितीयक एल्कोहॉलो की तुलना से अधिक बनते है तथा प्राथमिक एल्कोहॉल मे केवल एथेनॉल ही बना सकते है

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{[H_2SO_4]} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

2 - प्रोपेनॉल (2°)

Teacher's Signature..............................

PRIYANSHU PUBLICATION

Scanned with CamScanner

Ans. 3
(a) ऐस्टर के अम्ल उत्प्रेरित जल बढाना :-

अम्ल की उपस्थिती मे एस्टर जल-अपघटित होकर कार्बोक्सिलक अम्ल व एल्कोहॉल अम्ल व एल्कोहॉल देते है।

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR' + H_2O \underset{H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH + R'-OH$$

क्रियाविधि - अम्ल की उपस्थिति मे एस्टर के जल-अपघटन की क्रियाविधि फिशर एस्टरीकरण क्रियाविधि के बिलकुल विपरित होती है।

→ एस्टर के कार्बोनिल ऑक्सीजन का प्रोटोनीकृत होना। जिसके कारण कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकस्नेही के आक्रमण की संवेदनशीलता बढ जाती है।

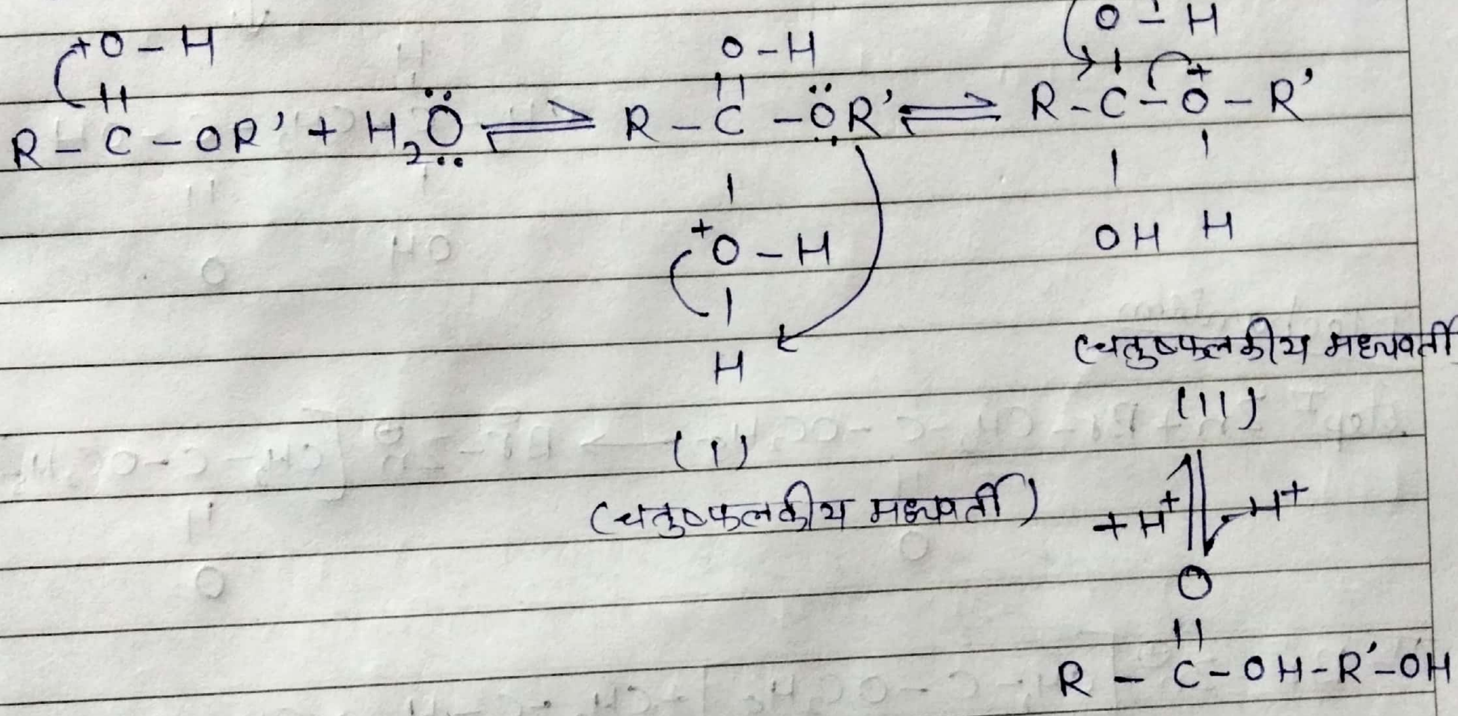
$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-R' + H^+ \underset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{+O-H}{||}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-R'$$

कार्बोनिल ऑक्सीजन पर e- घनत्व अधिक होने के कारण कार्बोनिल ऑक्सीजन ही प्रोटोनीकृत होता है जैसा कि अनुनादी संरचनाओ से स्पष्ट है-

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-R' \longleftrightarrow R-\overset{\overset{:\ddot{O}:^-}{|}}{\underset{+}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-R' \longleftrightarrow R-\overset{\overset{:\ddot{O}:^-}{||}}{C}-\overset{+}{\underset{..}{O}}-R'$$

→ प्रोटॉनीकृत कार्बोनिल समूह के कार्बन पर नाभिकस्नेही (H_2O) का आक्रमण तथा चतुष्फलकीय मध्यवर्ती (I) का बनना –

→ अम्ल उत्प्रेरक के पुनर्उत्पादन के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल का निर्माण –



(b) रिफार्मेस्टकी की अभिक्रिया :– जब एल्डिहाइड की अभि. जिंक की उपस्थिति मे ब्रोमो एथिल एस्टर ($BrCH_2C(=O)-OC_2H_5$) से करवाते है तो β- हाइड्रोक्सी एस्टर का निर्माण होता है जिसका जल अपघटन करवाने पर β- हाइड्रोक्सी कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है यह अभिक्रिया रिफार्मेस्टकी अभिक्रिया कहलाती है

PRIYANSHU
Scanned with CamScanner

$$CH_3-C(=O)-H + CH_2(Br)-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3-C(H)(OH)-CH(H)-C(=O)-OC_2H_5$$

$$\downarrow H^+/OH^-,\ H_2O$$

$$CH_3-C(H)(OH)-CH_2-C(=O)-OH$$

Mechanism

step I $$Zn + Br-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \longrightarrow Br^{\ominus}-Zn^{\oplus}[CH_2-C(=O)-OC_2H_5]$$

II $$Br^{\ominus}-Zn^{\oplus}[CH_2-C(=O)-OC_2H_5] + CH_3-C(=O)-H \rightarrow CH_3-C(OH)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$$

$$\downarrow H^+/OH^-,\ H_2O$$

$$CH_2-CH(OH)-CH_2-C(=O)-OH \xleftarrow{H_2O/H^+/OH^-} CH_3-C(H)(OH)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$$

Scanned with CamScanner

(C) रोजेन मुण्ड अपचयन :— एसाइल क्लोराइड की अभि. $Pd/BaSO_4/H_2$ के साथ करवाने पर एल्डीहाइड का निर्माण होता है यह अभि. रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाती है।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{Pd/BaSO_4/H_2} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + HCl$$

(d) एसीटिक एनहाइड्राइड को एथेनॉल के साथ गर्म करने पर एथिल एसीटेट बनता है।

$$C_2H_5OH + CH_3CO-O-COCH_3 \rightarrow \underset{\text{एथिल एसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5} + CH_3COOH$$

Ans.4 ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की सीमाएँ.

(a) (i) ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम तंत्र द्वारा अवशोषित ऊष्मा व किए गए कार्य के बारे मे बताता है लेकिन ऊष्मा प्रवाह के बारे मे जानकारी नही देता है।

(ii) ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम बताता है कि किसी विलगित तंत्र की अवस्था परिवर्तन मे उसकी उर्जा स्थिर रहती है लेकिन इस बात की जानकारी नही देता कि अवस्था परिवर्तन स्वत: होता अथवा अस्वत: ।

PRIYANSHU PUBLICATION
Scanned with CamScanner

PAGE NO. .... DATE ....

(iii) ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम बताता है कि एक प्रकार की ऊर्जा की समान मात्रा में दूसरे प्रकार की ऊर्जा में बदला जा सकता है लेकिन वास्तव में ऊर्जा को जब एक रूप से दूसरे रूप में बदला जाता है तो उसका कुछ भाग ऊष्मा के रूप में वातावरण में चला जाता है

→ ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम की कमियों को दूर करने के लिए ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम की आवश्यकता पड़ी।

(b) अवशिष्ट एन्ट्रॉपी :- ऊष्मागतिकी का तृतीय नियम उन पदार्थों के लिए लागु होता है जिनका परम ताप पर पूर्णतया व्यवस्थित विन्यास होता है। इस नियम के अनुसार शुद्ध क्रिस्टल की एन्ट्रॉपी का मान सदैव शून्य होता है। विभिन्न प्रायोगिक विधियों द्वारा किसी भी ठोस पदार्थ की एन्ट्रॉपी का मान निकाला जा सकता है तथा ऊष्माधारिता के मान के आधार पर सैद्धान्तिक मान का भी परिकलन कर सकते हैं

प्रायोगिक एन्ट्रॉपी का मान कम होने के निम्न कारण है—

(1) प्रायोगिक एन्ट्रॉपी के निर्धारण में ठोस की प्रावस्था संक्रमण को शामिल किया जाना संभव नही है और इसके कारण एन्ट्रॉपी का मान कम होता है।

Teacher's Signature....................

PAGE NO. .... DATE ....

(ii) शून्य ताप पर भी क्रिस्टल संरचना अव्यवस्थित हो सकती है और क्रिस्टल एक से अधिक समान ऊर्जा वाली स्थितियो मे रह सकता है

(C) गिब्स - हैल्महोल्ट्ज समी. :—

गिब्स के अनुसार गिब्ज ऊर्जा की परिभाषा $G = H - TS$ से ΔG, ΔH व ΔS मे सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है व हैल्महोल्ट्ज ऊर्जा की परिभाषा $A = U - TS$ से ΔA, ΔV व ΔS मे सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है इन्ही समी. के सम्बन्धो को गिब्स हैल्महोल्ट्ज समी. कहते है

मानाकि किसी तंत्र की प्रारंभिक अवस्था मे उसकी ऊर्जा, एन्थैल्पी व एन्ट्रॉपी के मान क्रमश: G_1, H_1 तथा S है। स्थिर ताप T पर किए गए किसी परिवर्तन के बाद क्रमश: G_2, H_2 व S_2 है।

→ हम जानते है कि—

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{---} (1)$$

यदि $\Delta G = G_2 - G_1$ --- (2) तथा $\Delta S = S_2 - S_1$ --- (3) हो तो उपर्युक्त दोनो समी. से—

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \text{---} (4)$$

PRIYANSHU PUBLICATION
Scanned with CamScanner

PAGE NO. .... DATE ....

गिब्स उर्जा की परिभाषा से – $G = H - TS$

अथवा $\Delta G = \Delta H - \Delta TS$

समी. 4 व 5 से –

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right) \quad \text{--- (6)}$$

→ यह समी. गिब्स हेल्महोल्ट्ज समीकरण कहलाता है।