# 6

# अध्याय

## तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धांत एवं प्रक्रम

## Principles & Processes of Isolation of Elements

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**प्रश्न 1. उन अयस्कों के नाम बताइए, जिन्हें चुम्बकीय पृथक्करण विधि द्वारा सांद्रित किया जा सकता है?**

**हल** चुम्बकीय पृथक्करण से उन अयस्कों का सान्द्रण किया जाता है जिनमें एक घटक (अयस्क या गैंग) चुम्बकीय गुणों वाला होता है।

**उदाहरण** मेग्नेटाइट ($Fe_3O_4$), हेमेटाइट ($Fe_2O_3$), सिडेराइट ($FeCO_3$)।

**प्रश्न 2. ऐलुमिनियम के निष्कर्षण में निक्षालन का क्या महत्व है?**

**हल** इस विधि में बॉक्साइट अयस्क में उपस्थित अशुद्धियों जैसे $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$ आदि को विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा अवक्षेप रूप में या घुलनशील रूप में दूर किया जाता है।

**प्रश्न 3. अभिक्रिया $Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr$; ($\Delta G° = -421$ kJ) के गिब्स ऊर्जा मान से लगता है कि अभिक्रिया ऊष्मागतिकी के अनुसार संभव है, परन्तु यह कक्ष ताप पर सम्पन्न क्यों नहीं होती है?**

**हल** इस अभिक्रिया में अभिक्रियक ठोस है, अतः ये कक्ष ताप पर अभिक्रिया नहीं कर सकते हैं। ऊष्मागतिकी रूप से सुसंगत कुछ अभिक्रियाओं के लिए भी निश्चित मात्रा में सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिसके लिए तापन आवश्यक है।

**प्रश्न 4. क्या यह सत्य है कि कुछ विशिष्ट परिस्थितियों में मैग्नीशियम, $Al_2O_3$ को अपचयित कर सकता है और Al, MgO को भी? वे परिस्थितियाँ कौन-सी हैं?**

**हल** हमें एलिंघम आरेख देखने पर ज्ञात होता है कि Al और Mg वक्र एक-दूसरे को 1350°C (1623 K) पर काटते हैं इस ताप से नीचे के ताप पर Mg, $Al_2O_3$ को अपचयित कर सकता है तथा इससे अधिक ताप पर Al, MgO का अपचयन कर सकता है।

# अभ्यास

**प्रश्न 1. कॉपर का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा किया जाता है, परन्तु जिंक का नहीं। व्याख्या कीजिए।**

**हल** $Zn^{2+}/Zn$ के लिए $E°$ का मान (– 0.76 V), $Cu^{2+}/Cu$ के लिए $E°$ के मान (+ 0.34 V) से कम है अतः जिंक प्रबल अपचायक है। जिसके कारण यह घुलनशील संकर में से $Cu^{2+}$ आयनों को आसानी से प्रतिस्थापित कर देता है।

$$\underset{\text{घुलनशील संकर}}{[Cu(CN)_2]} + Zn \longrightarrow [Zn(CN)_2] + \underset{\text{अवक्षेप}}{Cu\downarrow}$$

अतः जिंक का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा तभी किया जा सकता है जब जिंक से प्रबल अपचायक जैसे Ca, Mg, Al आदि उपस्थित हो। परन्तु ये सभी जल से अभिक्रिया करके $H_2$ गैस उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार ये धातुएँ उद्देश्य को पूरा नहीं करती और जिंक का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा नहीं किया जा सकता।

**प्रश्न 2. फेन प्लवन विधि में अवनमक की भूमिका क्या है?**

**हल** फेन प्लवन विधि में अवनमकों का उपयोग दो सल्फाइड अयस्कों को पृथक करने में किया जाता है। अवनमक एक प्रकार के सल्फाइड अयस्क को फेन में आने से रोकता है जबकि दूसरे प्रकार के सल्फाइड अयस्क को फेन में आने देता है। उदाहरणस्वरूप, NaCN एक अवनमक है। यह चयनित रूप से ZnS को फेन में आने से रोकता है परन्तु PbS को फेन में आने देता है।

**प्रश्न 3. अपचयन द्वारा ऑक्साइड अयस्कों की अपेक्षा पाइराइट से ताँबे का निष्कर्षण अधिक कठिन क्यों हैं?**

**हल** $CS_2$ और $H_2S$ की तुलना में $Cu_2S$ के लिए $\Delta_f G°$ का मान अधिक होता है। अतः $Cu_2S$ (पायराइट्स) कार्बन या हाइड्रोजन द्वारा अपचयित नहीं हो सकता है।

$$2\,Cu_2S + C \longrightarrow 4\,Cu + CS_2 \quad \text{(स्वतः प्रवर्तित)}$$

$$Cu_2S + H_2 \longrightarrow Cu + H_2S \quad \text{(अस्वतः प्रवर्तित)}$$

जबकि $CO_2$ की तुलना में कॉपर ऑक्साइड के लिए $\Delta_f G°$ का मान कम है। अतः सल्फाइड अयस्क को पहले भर्जन द्वारा ऑक्साइड अयस्क में परिवर्तित करते हैं तत्पश्चात् इसका अपचयन करते हैं।

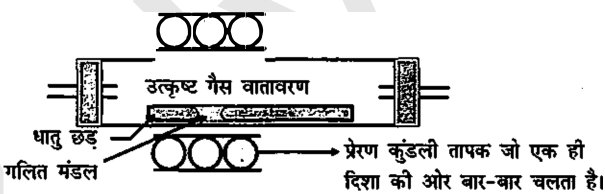
eVidyarthi

$$2Cu_2S + 3O_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{भर्जन}} 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$2Cu_2O + C \longrightarrow 4Cu + CO_2 \quad \text{(स्वतः प्रवर्तित)}$$

**प्रश्न 4.** व्याख्या कीजिए
(i) **मंडल परिष्करण** (ii) **स्तंभ वर्णलेखिकी**

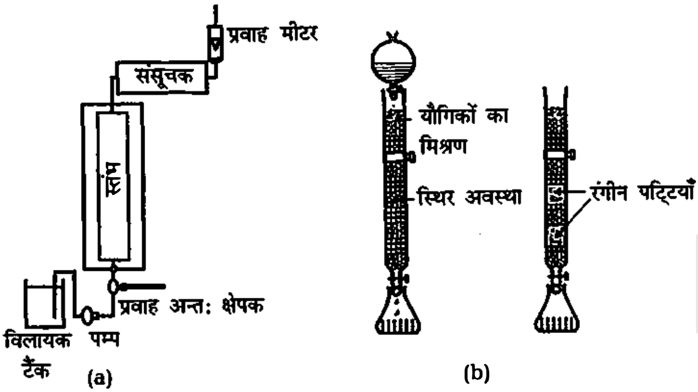
**हल** (i) **मंडल परिष्करण** यह अशुद्ध धातुओं के शोधन की विधि है। इस विधि का सिद्धान्त यह है कि अशुद्धियों की विलेयता धातु की ठोस अवस्था की अपेक्षा गलित अवस्था में अधिक होती है। इस विधि में, अशुद्ध धातु की छड़ के एक किनारे पर वृत्ताकार गतिशील तापक लगा रहता है। गलित मंडल तापक के साथ अग्र दिशा में गतिशील रहता है। शुद्ध धातु तापक से पीछे रहकर क्रिस्टलित हो जाती है जबकि अशुद्धियाँ संलग्न गलित मंडल में चली जाती है। इस प्रक्रिया को समान दिशा में कई बार दोहराया जाता है। अंत में अशुद्धियाँ छड़ के एक किनारे पर एकत्रित हो जाती हैं। इसे काटकर अलग कर लिया जाता है। यह विधि मुख्य रूप से अति उच्च शुद्धता वाले अर्द्धचालकों तथा अन्य अति शुद्ध धातुओं; जैसे जर्मेनियम, सिलिकॉन, बोरॉन, गैलियम तथा इंडियम को प्राप्त करने के लिए बहुत उपयोगी है।




**मंडल परिष्करण प्रक्रम**

(ii) **स्तम्भ वर्णलेखिकी** यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि अधिशोषक पर मिश्रण के विभिन्न घटकों का अधिशोषण अलग-अलग होता है। मिश्रण को द्रव या गैसीय माध्यम में रखा जाता है जो अधिशोषक में से गुजरता है। स्तम्भ में विभिन्न घटक भिन्न-भिन्न स्तरों पर अधिशोषित हो जाते हैं। बाद में अधिशोषित घटकों को उपयुक्त विलायकों द्वारा निक्षालित कर लिया जाता है। इस प्रकार की एक विधि में काँच की नली में $Al_2O_3$ का एक स्तम्भ बनाया जाता है एवं गतिशील माध्यम जिसमें घटकों का विलयन उपस्थित होता है, द्रव प्रावस्था में होता है।

यह विधि सूक्ष्म मात्रा में पाए जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण और शुद्ध किए जाने वाले तत्व तथा अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता न होने की स्थिति में, शुद्धिकरण के लिए अत्यधिक उपयोगी है।




स्तम्भ वर्णलेखिकी का व्यवस्थात्मक चित्र

**प्रश्न 5. 673 K ताप पर C तथा CO में कौन-सा अच्छा अपचायक है?**

**हल** एलिंघम आरेख के अनुसार CO($CO \longrightarrow CO_2$) तथा C($C \longrightarrow CO_2$) के लिए, $\Delta_f G°$ तथा $T$ के मध्य दिये गए वक्र एक दूसरे को 983 K ताप पर काटते हैं। ($C \longrightarrow CO_2$) के लिए, $\Delta G°$ के मान से ($CO \longrightarrow CO_2$) के लिए $\Delta G°$ का मान अधिक है। इसका अर्थ है, 983 K ताप पर या इससे अधिक ताप पर कोक (C) एक अच्छा अपचायक है जबकि इससे निम्न ताप पर CO अच्छा अपचायक है। अतः 673 K ताप पर CO, C की तुलना में अच्छा अपचायक है।

**प्रश्न 6. कॉपर के वैद्युत-अपघटन शोधन में ऐनोड पंक में उपस्थित सामान्य तत्वों के नाम दीजिए। वे वहाँ कैसे उपस्थित होते हैं?**

**हल** कम क्रियाशील तथा कीमती धातुएँ जैसे एन्टीमनी, सिलीनियम, टेल्यूरियम, चाँदी, सोना तथा प्लेटिनम ऐनोड पंक में पाई जाती हैं। इसका कारण यह है कि कम क्रियाशील होने के कारण ये ऐनोड पर इलेक्ट्रॉन नहीं खो सकती है तथा ऐनोड के नीचे ऐनोड पंक के रूप में जमा हो जाती हैं। ऐनोड पर कॉपर धातु सामान्य रूप से इलेक्ट्रॉन खोकर $Cu^{2+}$ आयन बनाती है।

ऐनोड पर,
$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + (aq) + 2e$$
नोबल धातुएँ ⟶ कोई अभिक्रिया नहीं

**प्रश्न 7. आयरन (लोहे) के निष्कर्षण के दौरान वात्या भट्टी के विभिन्न क्षेत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं को लिखिए।**

**हल** वात्या भट्टी में होने वाली अभिक्रियाओं को संक्षेप में निम्नानुसार लिखा जा सकता है।
वात्या भट्टी में निम्न ताप परिसर पर (500 – 800 K)

(i) $3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$
(ii) $Fe_3O_4 + 4CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$

(i) $Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,FeO + CO_2$

वात्या भट्टी में उच्च ताप परिसर पर (900 – 1500 K)

(iv) $C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$

(v) $FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$

**प्रश्न 8. जिंक ब्लेंड से जिंक के निष्कर्षण में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखिए।**

**हल** जिंक ब्लेंड से जिंक के निष्कर्षण में होने वाली अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं

(i) भर्जन $2Zns + 3\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 2ZnO + 2\,SO_2$

(ii) अपचयन $ZnO + \underset{\text{कोक}}{C} \xrightarrow{\Delta} Zn + CO$

**प्रश्न 9. कॉपर के धातुकर्म में सिलिका की भूमिका समझाइये।**

**हल** कॉपर के धातुकर्म में सिलिका अम्लीय गालक का कार्य करती है। यह गैंग (आयरन की अशुद्धियों) के साथ मिलकर धातुमल बनाती है। कॉपर सल्फाइड अयस्क में FeS अशुद्धि के रूप में होता है।

$$\underset{\text{गैंग}}{2\,FeS} + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,FeO + 2\,SO_2$$

$$\underset{\text{गैंग}}{FeO} + \underset{\text{गालक}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{आयरन सिलिकेट (धातुमल)}}{FeSiO_3}$$

**प्रश्न 10. वर्णलेखिकी पद का क्या अर्थ है?**

**हल** वर्ण लेखन क्रोमैटोग्राफी शब्द (Greek; Chroma = रंग या वर्ण, graphy=लेखन) का अर्थ है रंग लेखन। प्रारम्भ में इस विधि का उपयोग केवल रंगीन कार्बनिक यौगिकों के शोधन तथा पृथक्करण के लिए किया जाता था लेकिन आजकल इसका उपयोग दूसरे रंगहीन कार्बनिक यौगिकों के लिए भी किया जाता है।

**प्रश्न 11. वर्णलेखिकी में स्थिर प्रावस्था के चयन में क्या मापदण्ड अपनाये जाते हैं?**

**हल** सामान्यत: वर्णलेखिकी में अधिशोषक ठोस रूप में स्थिर प्रावस्था का कार्य करता है। इसमें निम्न गुण होने चाहिये

(i) इसकी अधिशोषण क्षमता वरणात्मक होनी चाहिए।

(ii) स्थिर प्रावस्था को गतिशील प्रावस्था या मिश्रण में उपस्थित किसी घटक के साथ अभिक्रिया नहीं करनी चाहिए।

(iii) यह आसानी से उपलब्ध होती हो।

**प्रश्न 12. निकैल शोधन की विधि समझाइये।**

**हल मॉन्ड प्रक्रम** इस प्रक्रम में निकैल को कार्बनॉक्साइड के प्रवाह में गर्म करने से वाष्पशील निकैल टेट्राकार्बोनिल संकुल बन जाता है।

$$\underset{\text{अशुद्ध धातु}}{Ni} + 4\,CO \xrightarrow{330\text{-}350K} \underset{\text{निकैल टेट्राकार्बोनिल}}{[Ni(CO)_4]}$$

इस कार्बोनिल को और अधिक ताप पर गर्म करते हैं जिससे यह विघटित होकर शुद्ध धातु दे देता है।

$$[Ni(CO)_4] \xrightarrow{450\text{-}470\ K} \underset{\text{शुद्ध धातु}}{Ni} + 4CO$$

**प्रश्न 13. सिलिका युक्त बॉक्साइट अयस्क में से सिलिका को ऐलुमिना से कैसे अलग करते हैं? यदि कोई समीकरण हो तो दीजिए।**

**हल** बॉक्साइट अयस्क के सान्द्रण के लिए प्रायः निक्षालन का उपयोग करते हैं।

बॉयर प्रक्रम इनमें से एक है।

(a) बॉक्साइट में अधिकांशतः $SiO_2$, आयरन ऑक्साइड तथा टाइटेनियम ऑक्साइड ($TiO_2$) की अशुद्धियाँ होती हैं। चूर्णित अयस्क को ४७३-५२३ ताप तथा 35-36 bar दाब पर सांद्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन से पाचित्र कर सांन्द्रि करते हैं। इस प्रकार $Al_2O_3$ सोडियम ऐलुमिनेट के रूप में ($SiO_2$ भी सोडियम सिलिकेट के रूप में) निक्षालित हो जाता है तथा अशुद्धियाँ शेष रह जाती हैं।

$$\underset{\text{बॉक्साइट से}}{Al_2O_3(s)} + 2\,NaOH\,(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{सोडियम ऐलुमिनेट}}{2\,Na[Al\,(OH)_4]\,(aq)}$$

(b) अब विलयन में $CO_2$ गैस प्रवाहित करते हैं एवं इसमें कुछ मात्रा ताजा बने जलयोजित ऐलुमिनियम ऑक्साइड की मिलाते हैं जो कि अवक्षेपण को प्रेरित करता है।

$$2\,Na\,[Al(OH)_4]\,(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Al_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 2\,NaHCO_3(aq)$$

(c) सिलिका अशुद्धि विलयन में ही रह जाती है (सोडियम सिलिकेट के रूप में) तथा जलयोजित ऐलुमिना के अवक्षेप को छानकर, धोकर, सुखाकर तथा गर्म करके पुनः शुद्ध $Al_2O_3$ प्राप्त करते हैं।

$$Al_2O_3 \cdot xH_2O(s) \xrightarrow{1470\ K} Al_2O_3(s) + xH_2O(g)$$

**प्रश्न 14. उदाहरण देते हुए भर्जन व निस्तापन में अन्तर बताइये।**

**हल**

| क्र.सं. | भर्जन | निस्तापन |
|---|---|---|
| 1. | अयस्क को वायु या ऑक्सीजन की अधिकता में गर्म करते हैं। | अयस्क को वायु या ऑक्सीजन की अनुपस्थिति या सीमित आपूर्ति के साथ गर्म करते हैं |
| 2. | इसका उपयोग सल्फाइड अयस्कों के लिए किया जाता है। | इसका उपयोग कार्बोनेट अयस्कों के लिए किया जाता है। |
| 3. | धातु ऑक्साइड के साथ $SO_2$ उत्पन्न होती है। | धातु ऑक्साइड के साथ $CO_2$ उत्पन्न होती है। |
| 4. | **उदाहरण** $2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$ | **उदाहरण** $ZnCO_3 \xrightarrow{\Delta} ZnO + CO_2\uparrow$ |

**प्रश्न 15. ढलवाँ लोहा कच्चे लोहे से किस प्रकार भिन्न होता है?**

**हल कच्चा लोहा (पिग लोहा)** वात्या भट्टी से प्राप्त लोहे के इस रूप में लगभग 4% कार्बन तथा अन्य अशुद्धियाँ जैसे S, P, Si, Mn आदि सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित होती है।

**ढलवाँ लोहा** लोहे के इस रूप को, कच्चे लोहे को रद्दी लोहे एवं कोक के साथ गर्म हवा के झोकों द्वारा पिघलाकर प्राप्त किया जाता है। इसमें थोड़ा कम कार्बन (लगभग 3%) होता है। यह अति कठोर और भंगुर होता है।

**प्रश्न 16. अयस्कों और खनिजों में अन्तर स्पष्ट कीजिए।**

**हल**

| क्र.सं. | खनिज | अयस्क |
|---|---|---|
| 1. | भूपर्पटी में प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले रासायनिक पदार्थ (धातु विशेष के), जिनमें धातु उपस्थित होती है, खनिज कहलाते हैं। | जिन खनिजों से धातु का पृथक्करण तथा निष्कर्षण, सुगमता से तथा आर्थिक रूप से लाभदायक हो, किया जा सकता हो, उसे अयस्क कहते हैं। |
| 2. | सभी खनिज अयस्क नहीं है। | सभी अयस्क खनिज है। |
| 3. | **उदाहरण** बॉक्साइट, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ एवं मिट्टी (केयोलिनाइट), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | **उदाहरण** बॉक्साइट, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ |

**प्रश्न 17. कॉपर मेट को सिलिका की परत चढ़े हुए परिवर्तक में क्यों रखा जाता है?**

**हल** कॉपर मेट में मुख्यत: $Cu_2S$ और FeS होता है। आयरन सल्फाइड, FeS अशुद्धि को दूर करने के लिए कॉपर मेट को सिलिका परत चढ़े बैसेमर परिवर्तक में रखकर गर्म वायु के झोंके प्रवाहित करते हैं। सिलिका गालक का कार्य करती है तथा गैंग FeO से संयोग कर धातुमल बनाती है।

$$\underset{\text{गैंग}}{2\,FeS} + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,FeO + 2\,SO_2$$

$$\underset{\text{गैंग}}{FeO} + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{धातुमल (आयरन सिलिकेट)}}{FeSiO_3}$$

**प्रश्न 18. ऐलुमिनियम के धातुकर्म में क्रायोलाइट की क्या भूमिका है?**

**हल** ऐलुमिनियम धातु प्राप्त करने के लिए गलित ऐलुमिना का अपचयन वैद्युत-अपघटन द्वारा किया जाता है (हॉल हेरॉल्ट प्रक्रम)। शुद्ध ऐलुमिना का गलनांक उच्च (2323 K) होता है। ऐलुमिना में क्रायोलाइट ($Na_3AlF_6$) तथा/या फ्लोरस्पार ($CaF_2$) मिलाया जाता है क्योंकि

(i) यह मिश्रण के गलनांक को कम कर देता है।

(ii) यह मिश्रण को विद्युत का अधिक सुचालक बनाता है।

**प्रश्न 19.** निम्न कोटि के कॉपर अयस्कों के लिए निक्षालन क्रिया को कैसे किया जाता है?

**हल** निम्न कोटि (अपकृष्ट) अयस्कों से कॉपर का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा करते हैं। इसे अम्ल या जीवाणु के उपयोग से निक्षालित करते हैं तथा $Cu^{2+}$ आयन युक्त विलयन की रद्दी लोहे या $H_2$ से क्रिया कराते हैं।

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$$

**प्रश्न 20.** CO का उपयोग करते हुए अपचयन द्वारा जिंक ऑक्साइड से जिंक का निष्कर्षण क्यों नहीं किया जाता है ?

**हल** Zn को ZnO में परिवर्तित करने के लिए $\Delta_f G°$ का मान – 650 kJ तथा CO तथा $CO_2$ में परिवर्तित करने के लिए $\Delta_f G°$ का मान – 450 kJ है। अतः

$$2Zn + O_2 \longrightarrow 2ZnO; \qquad \Delta G° = -650KJ$$

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2; \qquad \Delta G° = -450KJ$$

अतः $$2\,ZnO + 2\,CO \longrightarrow 2\,Zn + 2\,CO_2; \qquad \Delta G° = +200\,kJ$$

$\Delta_f G°$ का धनात्मक मान इंगित करता है कि अभिक्रिया स्वतः परिवर्तित नहीं है। यही कारण है कि CO का उपयोग करते हुए अपचयन द्वारा जिंक ऑक्साइड द्वारा जिंक का निष्कर्षण नहीं किया जा सकता है।

**प्रश्न 21.** $Cr_2O_3$ के विरचन के लिए $\Delta_f G°$ का मान – 540 kJ mol $^{1}$ है तथा $Al_2O_3$ के लिए – 827 kJmol$^{-1}$ है। क्या $Cr_2O_3$ का अपचयन Al से सम्भव है?

**हल** दोनों ऊष्मारासायनिक समीकरणों को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है।

(i) $\frac{4}{3}Cr(s) + O_2(g) \longrightarrow \frac{2}{3}Cr_2O_3(s) \qquad \Delta_f G° = -540\,kJ$

(ii) $\frac{4}{3}Al(s) + O_2(g) \longrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3(s) \qquad \Delta_f G° = -827\,kJ$

समीकरण (i) को समीकरण (ii) से घटाने पर, हम प्राप्त करते हैं

$$\frac{2}{3}Cr_2O_3(s) + \frac{4}{3}Al(s) \longrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3(s) + \frac{4}{3}Cr(s) \quad \Delta_f G° = -287\,kJ$$

$\Delta_f G°$ का ऋणात्मक मान इंगित करता है कि अभिक्रिया स्वतः परिवर्तित है, अतः ऐलुमिनियम का उपयोग $Cr_2O_3$ के अपचयन के लिए किया जा सकता है।

**प्रश्न 22.** C व CO में से ZnO के लिए कौन-सा अपचायक अच्छा है?

**हल** अभिक्रिया होने के लिए $\Delta_f G°$ का मान ऋणात्मक होना चाहिये।

**प्रथम अभिक्रिया** $ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$; जब $T$ 1120 K से अधिक है होता है तो इस अभिक्रिया के लिए। $\Delta_f G°$ का मान काफी कम हो जाता है

**द्वितीय अभिक्रिया** $ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$; जब $T$ 1323 K से अधिक होता है तो इस अभिक्रिया के लिए $\Delta_f G°$ का मान काफी कम हो जाता है।

प्रथम अभिक्रिया के लिए, कम ताप पर $\Delta_f G°$ का मान ऋणात्मक हो जाता है। अत: अभिक्रिया प्रथम सम्भव है, अर्थात् C, ZnO के लिए एक अच्छा अपचायक है, CO नहीं।

**प्रश्न 23. किसी विशेष स्थिति में अपचायक का चयन ऊष्मागतिकी कारकों पर आधारित है। आप इस कथन से कहाँ तक सहमत है? अपने मत के समर्थन में दो उदाहरण दीजिए।**

**हल** दिया गया कथन सही है। निम्न संबंधों पर विचार करते हैं

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$
$$\Delta G° = -RT \ln K$$

कोई विशेष पदार्थ जो धातु ऑक्साइडों के अपचयन में अपचायक का कार्य करता है, के लिए

(i) $\Delta G$ का मान ऋणात्मक होना चाहिए।

(ii) $\Delta S$ का मान धनात्मक होना चाहिये।

(iii) एलिंघम आरेख में नीचे रखे गये धातु ऑक्साइडों का अपचयन उन धातुओं द्वारा सम्भव नहीं है जिन धातुओं के ऑक्साइड ऊपर रखे गये हैं।
(उदाहरण के लिए प्रश्न 21 और 22 के उत्तर देखें।)

**प्रश्न 24. उस विधि का नाम लिखिए जिसमें क्लोरीन सहउत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। क्या होगा यदि NaCl के जलीय विलयन का वैद्युत-अपघटन किया जाए।**

**हल** (i) **डाउन प्रक्रम (सोडियम धातु का औद्योगिक निर्माण)** में क्लोरीन सह उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। गलित NaCl का वैद्युत-अपघटन होने पर क्लोरीन ऐनोड पर तथा सोडियम कैथोड पर प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{गलित}}{2\,NaCl(l)} \xrightarrow{\text{वैद्युत-अपघटन}} 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$$

ऐनोड पर $\qquad 2\,Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2\,Na(s)$

कैथोड पर $\qquad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

(ii) NaOH **का निर्माण** NaCl के जलीय विलयन का वैद्युत-अपघटन करने पर कैथोड पर $Na^+$ आयनों की तुलना में $H^+$ आयनों का अपचयन होता है तथा कैथोड पर $H_2$ गैस प्राप्त होती है। $Na^+$ आयन विलयन में रहते हैं तथा $OH^-$ आयनों के साथ NaOH बनाते हैं। क्लोरीन गैस सहउत्पाद के रूप में ऐनोड पर प्राप्त होती है।

$$NaCl\,(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+\,(aq) + OH^-(aq)$$

**कैथोड पर** $\qquad 2\,H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$

**ऐनोड पर** $\qquad Cl^-(aq) \longrightarrow Cl(g) + e^-$

$$2\,Cl(g) \longrightarrow Cl_2(g)$$

विलयन में $Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NaOH(aq)$

**प्रश्न 25. ऐलुमिनियम के वैद्युत धातुकर्म में ग्रेफाइट छड़ की क्या भूमिका है?**

**हल** ऐलुमिना (गलित) के अपचयन के वैद्युत-अपघटन प्रक्रम (हॉल-हेरॉल्ट प्रक्रम) में ग्रेफाइट छड़ ऐनोड का कार्य करती हैं। ऐनोड पर उत्पन्न ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन से संयोग करके $CO_2$ गैस उत्पन्न करती है। इस प्रकार ऐलुमिनियम के प्रत्येक किलोग्राम के उत्पादन के लिए कार्बन ऐनोड का लगभग 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है।

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}$$

कैथोड पर $\quad Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

ऐनोड पर $\quad 3\,O^{2-} \longrightarrow 3[O] + 6e \quad ] \times 2$

या $\quad 3\,O + 3\,O \longrightarrow 3\,O_2$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2(g)$$

**प्रश्न 26. निम्नलिखित विधियों द्वारा धातुओं के शोधन के सिद्धान्तों की रूपरेखा दीजिए।**

**(i) मंडल परिष्करण**

**(ii) वैद्युत-अपघटन परिष्करण**

**(iii) वाष्प प्रावस्था परिष्करण**

**हल** (i) **मंडल परिष्करण** यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि अशुद्धियों की विलेयता धातु की ठोस अवस्था की अपेक्षा गलित अवस्था में अधिक होती है।

(ii) **वैद्युत-अपघटन परिष्करण** इस विधि का उपयोग कम क्रियाशील धातुओं के लिए किया जाता है। इसमें अशुद्ध धातु का ऐनोड और उसी धातु की शुद्ध धातु पट्टी को कैथोड की तरह प्रयुक्त करते हैं। विद्युत प्रवाहित करने पर ऐनोड से धातु घुल जाती है तथा शुद्ध धातु कैथोड पर जमा हो जाती है।

ऐनोड पर $\quad \underset{\text{अशुद्ध धातु}}{M} \longrightarrow M^{n+} + ne^-$

कैथोड पर $\quad M^{n+} + ne^- \longrightarrow \underset{\text{शुद्ध धातु}}{M}$

(iii) **वाष्प प्रावस्था परिष्करण** इस विधि के लिए निम्नलिखित दो आवश्यकताएँ होती हैं

(a) उपलब्ध अभिकर्मक के साथ धातु वाष्पशील यौगिक बनाती हो तथा

(b) वाष्पशील पदार्थ आसानी से विघटित हो सकता हे। जिससे धातु आसानी से पुनः प्राप्त की जा सके।

**प्रश्न 27. उन परिस्थितियों का अनुमान लगाइये जिनमें Al, MgO को अपचयित कर सकता है।**

**हल** Al और Mg दोनों के ऑक्साइड बनने की समीकरण निम्न प्रकार है।

$$\frac{4}{3}Al(s) + O_2(g) \longrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3(s)$$

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

एलिंघम आरेख देखने पर ज्ञात होता है कि $Al_2O_3$ और MgO दोनों के वक्र एक दूसरे को एक निश्चित बिन्दु पर काटते हैं। ऐलुमिनियम धातु द्वारा MgO के अपचयन के लिए इसके संगत $\Delta G°$ का मान शून्य हो जाता है।

$$2\,MgO(s) + \frac{4}{3}Al(s) \rightleftharpoons 2\,Mg(s) + \frac{2}{3}Al_2O_3(s)$$

इसका अर्थ है कि 1665 K से कम ताप पर MgO का अपचयन, Al द्वारा नहीं हो सकता है। परंतु लेकिन 1665 K से कम ताप पर Mg, $Al_2O_3$ का अपचयन कर सकता है।

Al धातु 1665 K से अधिक ताप पर MgO को Mg में अपचयित कर सकता है क्योंकि MgO की तुलना में $Al_2O_3$ के लिए $\Delta_f G°$ का मान कम है।

$$3\,MgO(s) + 2\,Al\,(s) \xrightarrow{T > 1665\,K} Al_2O_3(s) + 2\,Mg(s)$$

eVidyarthi