Indian Olympiad Qualifier in Chemistry (IOQC) 2021-2022

conducted jointly by

Homi Bhabha Centre for Science Education (HBCSE-TIFR)

and

Association of Chemistry Teachers (ACT)

Part II: Indian National Chemistry Olympiad (INChO)

Homi Bhabha Centre for Science Education (HBCSE-TIFR)

पूर्णांक : 89 अंक   समय : 2 घंटे

अनुक्रमांक ☐☐☐☐–☐☐☐☐–☐☐☐☐☐☐

कृप्या ध्यान दें:

- अपना अनुक्रमांक ऊपर दिये हुए बक्सों में लिखें।
- जांच लें की इस प्रश्नपत्र में 13 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}
वायु दाब	1 atm = 101325 Pa
पानी का घनत्व	1000 kg m^{-3}
pH = – log [H^+]	pK_a = – log K_a

एथेनॉल की दहन एनथेल्पी = - 1371 kJ mol^{-1},

298 K पर एथेनॉल का संतृप्त वाष्प दाप = 0.08 atm,

हवा के लिए, $\gamma = C_p/C_v = 1.4$

Problem 1 **20 marks**

एपोक्सी रेसिन्स में एक यात्रा

एपोक्सी रेसिन्स एक बहुमुखी रसायनों का समूह हैं जिनके उद्योगों में अनेक उपयोग हैं, विशेषकर इनके मज़बूती से चिपकाने वाले गुणों और कई परिस्थियों जैसे उच्च तापमान, उच्च आद्रता और संक्षारक पर्यावरण में स्थायित्व के कारण है।

उपयोग किए जाने वाले कई रेसिन आधारित पदार्थों की आण्विक स्तर की संरचना चित्र 1 से दर्शायी जा सकती है। इसमें उच्च मोलर द्रव्यमान वाले अणु (गाढ़ी रेखाओं से दर्शाए गए) जो एकलकी, बहुलकी या दो या अधिक यौगिकों के जुड़े हुए उत्पादों का मिश्रण हो सकते हैं । ये अणु एक दूसरे से तिर्यकबंधन शृंखलाओं (ठोस रेखाओं से दर्शायी गयी) और/या अनाबंधी आकर्षण/विकर्षण जैसे कि आवेशित अंतःक्रिया और वान डर वाल्स अंतःक्रिया (टूटी हुई रेखाओं से दर्शाया गया) से जुड़े हुए हैं। रेसिन अणुओं के संकुलन पर निर्भर करते हुए, अणुओं के बीच में खाली स्थान हो सकते हैं । इसमें कुछ अतिरिक्त अणु और आयन भी हो सकते हैं जो इस पदार्थ के बनते समय संरचना में फंस जाते हैं।

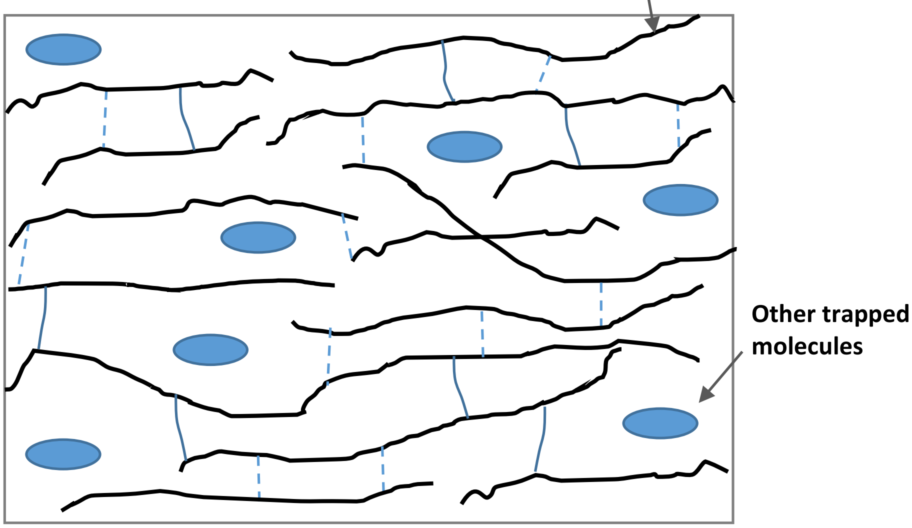


Figure 1: Model of a resin material

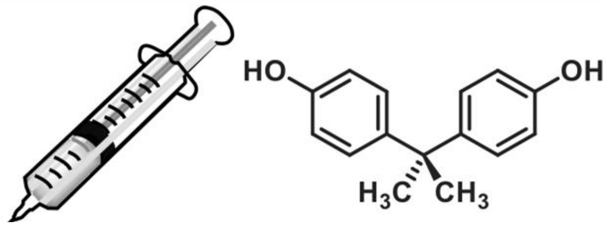
रेसिन पदार्थों के गुण रेसिन अणुओं के बीच अंतःक्रिया के प्रकार (जैसे की तिर्यक बंधन और अनाबंधी अंतःक्रिया) और फंसे हुए अणुओं से होने वाले अंतःक्रिया पर निर्भर करती है। कई बार फंसे हुए अणुओं के बीच अंतःक्रिया भी सामग्री के गुणों पर प्रभाव डालती है।

एक आम तौर पर जाना जाने वाला व्यावसायिक एपोक्सी रेसिन एक ऐसी पिचकारी/ नली में दिया जाता है जिसमें दो प्लंजर (plunger) और दो कक्ष हों (चित्र 2 में दिखाया गया है)। जब पिचकारी में मौजूद द्रवों को मिलाया जाता है, वे अभिक्रिया द्वारा जुड़कर रेसिन बनाते हैं।

अक्सर, पिचकारी के एक कक्ष में एपिक्लोरोहाइड्रिन (Epichlorohydrin, 2 मोलर तुल्यांक) और दूसरी पिचकारी के कक्ष में बिसफेनॉल A (Bisphenol A, 1 मोलर तुल्यांक) और NaOH (2 मोलर तुल्यांक से कम) भरा होता है।

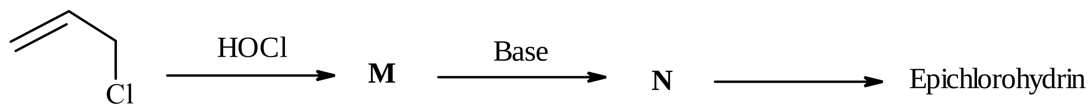
Figure 2: Commercial tube of an epoxy resin

Epichlorohydrin



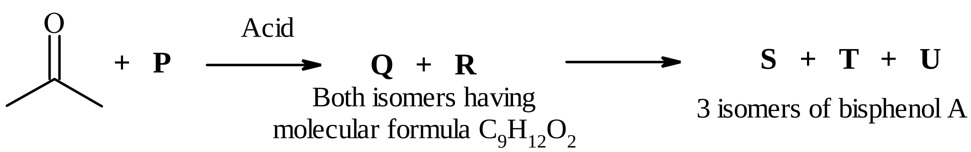
Bisphenol A

1.1. एपिक्लोरोहाइड्रिन का संश्लेषण अलाइल क्लोराइड और हाइपोक्लोरस अम्ल का उपयोग करके किया जाता है जैसा नीचे दिखाया गया है । संश्लेषण प्रक्रिया में M और N की संरचनाएँ बनाइये ।



1.2. अक्सर बिसफेनॉल A खनिज अम्ल की उपस्थिति में एसीटोन और यौगिक P की अभिक्रिया से समावयवियों के मिश्रण के रूप में प्राप्त होता है।

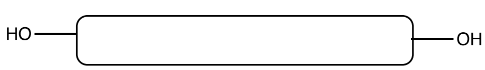
i) इस अभिक्रिया श्रृंखला में P से U तक की संरचनाएँ बनाएँ ।



इस प्रक्रिया में एक समावयवी आसानी से क्रिस्टल के रूप में अवक्षेपित होता है, जबकि बाकी के दो विलयन मे रहते हैं जिन्हें अन्य तरीकों से अलग किया जाता है। इस समावयवी का गलनांक तीनो में सबसे ज़्यादा है जो मज़बूत अंतराणुक आबंधों को दर्शाता है और यह केवल समावयवी है जिसमें ध्रुवण घूर्णकता नहीं पायी जाती है।

ii) इस समावयवी को पहचानिए (S, T या U)।

नीचे दिये गए प्रश्नों में, अगर आप बहुलक की संरचना बना रहे हैं तो पूरे अंक पाने के लिए अंत समूहों को भी बनाए। आसान अंकन के लिए, फेनिल समूहों को “Ph” द्वारा दर्शाया जा सकता है और बिसफेनॉल A अगर अभिक्रिया में अपरिवर्तित है तो निम्न रूप से दर्शाया जा सकता है।



जब पिचकारी में मौजूद दो तरलों को मिलाया जाता है, तो उनकी अभिक्रिया की दर एपिक्लोरोहाइड्रिन और विसफिनॉल A की सांद्रता पर निर्भर करती है, पर NaOH की सांद्रता पर नहीं। एपिक्लोरोहाइड्रिन और विसफिनॉल के रससमीकरणमिति अनुपात के अनुसार विभिन्न अणु प्राप्त होते है।

1.3. i) दो तुल्यांक एपिक्लोरोहाइड्रिन की एक तुल्यांक बिसफेनॉल A के साथ अभिक्रिया करानें पर प्राप्त, मुख्य उत्पाद V की संरचना बनाइए।

ii) जब बिसफेनॉल A की 2 तुल्यांक से कम एपिक्लोरोहाइड्रिन के साथ अभिक्रिया कराने पर प्राप्त उत्पाद W की संरचना बनाइए।

iii) W के दो अणुओं के बीच किस तरह की अंतःक्रिया/एँ संभव है/हैं?

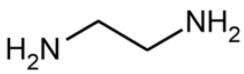
a) आयनिक आबंध b) वान डर वाल्स बंधन c) हाइड्रोजन आबंध d) डाइपोल-डाइपोल अंतःक्रिया

iv) 1.3 (i) और ii) में दी गयी अभिक्रिया की क्रियाविधि पता लगाने के लिए, एक कार्बन की समस्थानिक लेबलिंग की जा सकती है जिसमें एक विशेष कार्बन की जगह ^{13}C लगा दिया जाता है (क्लोरोएथेन के लिए $^{13}CH_3CH_2Cl$ या $CH_3{}^{13}CH_2Cl$) । उपरोक्त अभिक्रिया में सभी ^{13}C लेबल वाले अणुओं की संरचनाएँ बनायें जो अभिक्रिया क्रिया-विधि को जाँचने के लिए उचित हो। (अणु में लेबल वाले कार्बन का स्थान स्पेक्ट्रास्कपी से पता लगा जा सकता है ।) .

रेसीन पदार्थों के यांत्रिक गुण जैसे कि तनन सामर्थ्य उस पदार्थ में आबंधों की ताकत और घनत्व पर निर्भर करते हैं। लचीलापन इस पर निर्भर करता है कि रेसीन और फंसे हुए अणु एक दूसरे के ऊपर फिसल सकते हैं या फिर आण्विक conformation पदार्थ की संरचना और आबंधों को परिवर्तित किए बिना बदल सकते है ।

v) 1.3 i) और ii) में विस्तृत अभिक्रिया में उपोत्पाद क्या बनता है? यदि उसको निकाल नहीं गया तो रेसीन पदार्थ के तनन सामर्थ को बढ़ाएगा या घटाएगा ?

एपॉक्सी रेसिन्स को उनके संरचनात्मक गुणों में परिवर्तन के लिए कभी कभी उप-अभिकारकों जैसे कि अमीन, अमल, थायोल, आदि के साथ मिलाया जाता है। ऐसा ही एक उप-अभिकारक है एथिलीन डाईअमीन (ethylene diamine):



Ethylene diamine

1.4. ध्रुवीय प्रोटिक विलायक में निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पाद की संरचना बनाइए।

i) उच्च तनुता (1000 mL में 1 g) पर V की अभिक्रिया अधिक (>4 तुल्यांक) एथिलीन डाइएमिन के साथ।

ii) कम तनुता (25 mL में 1 g) पर अधिक V (>4 तुल्यांक) की अभिक्रिया एथिलीन डाइएमिन के साथ? (इसमें आवेशित समूहों वाली एक रासायनिक संरचना बनती है।)

iii) 1.4 ii) में दी गई प्रक्रिया रेसिन को (सही विकल्प/विकल्पों पर X लगाएँ)

a) लचीला बनाएगी।

b) अधिक विद्युत चालकता देगी ।

c) तनन सामर्थ्य में वृद्धि देगी।

1.5. एपोक्सी रेसिन्स का उपयोग इनमें से किस/किन सतह के लिए आसंजक (चिपकाने वाले पदार्थ) के रूप में किया जा सकता है? (सही विकल्प/विकल्पों पर X लगाएँ)

i) पॉलीएथीलिन या पॉलीस्टाइरिन से बनी सतह

ii) सतह जिस्में थाइऑल हों

iii) लकड़ी की सेलुलोज़ सतह

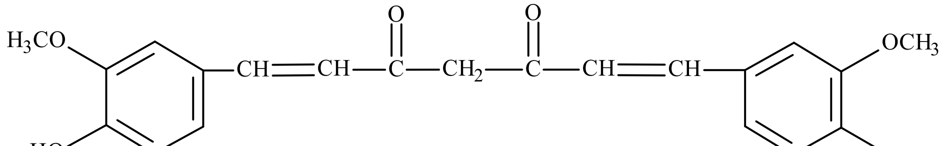
iv) पॉलीएस्टर कपड़ा

Problem 2 19 marks

एक खाद्य यौगिक और रंग कारक

कई प्राकृतिक खाद्य पौधों में पाया जाने वाला एक यौगिक Z रसायन विज्ञान के शोधकर्ताओं के लिए सदियों से एक रोमांचक क्षेत्र रहा है। इसे पहली बार 1815 में जर्मनी में एक पौधे से प्राप्त किया गया था। सौ साल बाद, इसे प्रयोगशाला में संश्लेषित किया गया और इसकी संरचना निम्न जानी गई।

Z



लेकिन विलयनों और ठोसों में Z की त्रिआयामी (3-D) संरचना को समझने में कुछ और दशक लग गए। 1953 में चेन्नई में एक वैज्ञानिक श्रीनिवास ने उसी पादप स्रोत से बेंज़ीन को विलायक लेकर Z को फिर से निकालने की कोशिश की। यह जानने के लिए कि निष्कर्षित उत्पाद में केवल Z है या और भी अवयव हैं, उन्होंने इसे एक वर्णलेखी स्तम्भ में डाला।

वर्णलेखिकी स्तंभ एक बेलनाकार नली होती है जिसमें एक ठोस, जैसे की चूर्ण रूप में सिलिका, स्थिर प्रावस्था के रूप में मौज़ूद होता है। जिस मिश्रण को अलग करना हो उसे ऊपर से डाला जाता है और फिर विलायक डाला जाता है जो गतिमान प्रावस्था के रूप में काम करता है। जैसे जैसे गतिमान प्रावस्था सिलिका से गुज़र कर नली में नीचे जाती है, अपने साथ मिश्रण के अवयवों को ले जाती है। स्थिर और गतिमान प्रावस्थाओं के साथ भिन्न भिन्न आकर्षण क्षमताओं के कारण अवयव बैंडों में अलग हो जाते हैं।

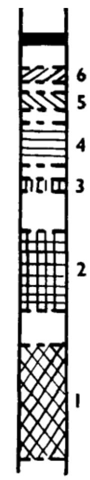


Figure 1: Chromatogram of benzene extract on silica

बेंज़ीन को एक गतिमान प्रावस्था के रूप में उपयोग करते हुए श्रीनिवास ने चित्र 1 में दिखाए अनुसार 6 पृथक बैंड प्राप्त किए जिसमें से तीन बैंड 1, 2 और 4 प्रमुख थे। इन तीनों में से एक बैंड Z का था और बाकी दो बैंड यौगिक Z के समान आण्विक ढांचे वाले Y और X के थे जिनका मोलर द्रव्यमान क्रमशः 338 और 308 था।

अम्लीय $FeCl_3(aq)$ के साथ क्रिया करने पर तीनों यौगिकों ने गहरे लाल रंग दिए जो श्रीनिवास के अनुसार ऊपर दर्शाई गयी संरचना के दो फिनोल समूहों के कारण प्राप्त होने वाले रंग की तुलना में अधिक तीव्र रंग थे। उन्होंने अनुमान लगाया कि **X, Y,** और **Z** के अणुओं में एक और (या अधिक) समूह होना चाहिए जो Fe^{3+} आयनों से आबंध बनाता है। **X, Y,** और **Z** के कई ज्यामितीय समावयवी संभव हैं। श्रीनिवास ने अनुमान लगाया कि **Z, Y,** और **X** में से प्रत्येक के लिए किये गए प्रयोगों में केवल एक-एक ज्यामितीय विन्यास ही प्रमुख पाया जाता है जो कई अंत:परमाणु अंर्तक्रियाओं (inter-atomic interactions) द्वारा संतुलित होता है। बाद में किए गए प्रयोगों से यह पता चला कि उनके सारे अनुमान सही थे।

2.1 श्रीनिवास के निष्कर्षों के आधार पर Z, Y, और X के सबसे स्थायी ज्यामितीय समावयवी बनाइये। प्रत्येक संरचना में सभी अंत:परमाणु अंर्तक्रियाएँ (यदि उपस्थित हों तो) भी दर्शाइए।

2.2 पहचानें कि 1, 2 और 4 में से कौन से बैंड X, Y और Z के हैं।

2.3 जलीय विलयन में Z की विलेयता pH के साथ बढ़ती है, जो साथ में रंग परिवर्तन भी दर्शाती है। Z के उस रूप की संरचना को बनाइये जिसका प्रबल छारीय विलयनों (pH~14) में अस्तित्व रह सके।

निम्न प्रश्न में यदि आयनिक यौगिक की संरचना को पूछा जाता है तो दोनों आयनों को दर्शाइए ।

बीसवीं सदी तक बोरॉन को पादप ऊत्तकों का हिस्सा नहीं माना जाता था क्योंकि इसे मिलीग्राम स्तर से कम मात्रा में पता लगाने के लिए कोई विश्लेषी तरीके मौजूद नहीं थे । बीसवीं सदी की शुरुआत में, बोरिक अम्ल की Z के साथ क्रिया होने पर रंगीन पदार्थ बनना देखा गया और इससे बोरॉन का पादप नमूनों में विस्तृत विश्लेषण का रास्ता खुला।

बोरिक अम्ल - Z की अभिक्रिया का मात्रात्मक विश्लेषण के लिए इस्तेमाल करने में एक चुनौती अभिक्रिया पूर्ण होने के लिए लगने वाला समय कम करना थी। कुछ प्रयोगों से यह संकेत मिला कि बोरिक अम्ल और Z के मिश्रण में ऑक्सेलिक अम्ल अभिक्रिया की शुरुआत में डालने पर रंग जल्द ही (एक घंटे से कम समय में) विकसित हो जाता था । क्रियाविधि का विवेचन करने पर यह पता चला कि बोरिक अम्ल ऑक्सेलिक

अम्ल की पर्याप्त मात्रा के साथ अभिक्रिया करके एक स्पीशीज़ (species) P बनाता है जिसका pKa ऑक्सेलिक अम्ल से काफी ज़्यादा था। P जब Z के साथ अभिक्रिया करता है तो बोरॉन की कम सांद्रता (~1 μM) के विलयन में भी Q के बनने के कारण स्पष्ट रंग देता है।

2.4 P और Q की संरचनाएँ बनाइए।

यद्यपि Z को 1910 में प्रयोगशाला में संश्लेषित कर लिया गया था लेकिन उप-उत्पाद (side products) बनने के कारण यह बहुत कम मात्रा में बनता था। पाबोन के नेतृत्व में उनके समूह द्वारा 1960 में नीदरलैंड में एक संशोधित तथा कुशल संश्लेषण की विधि विकसित की गयी। इस विधि में एसिटाइलएसीटोन (पेंटेन-2,4-डाइओन) के 0.2 मोल को 10 ग्राम (अधिक) बोरिक एनहाइड्राइड (B_2O_3) के साथ फेंटा गया और एक गाढ़ा पेस्ट बन गया जिसमें एक नया आयनिक यौगिक **R** था। **R** को ब्यूटाइलअमीन के साथ मिश्रित किया गया और इस मिश्रण ने N,N-डाइमेथिलफॉर्मामाइड (एक ध्रुवीय, एप्रोटिक/अप्रोटिक विलायक) और ट्राइमेथिल बोरेट (एक निर्जलीकारक) की उपस्थिति में यौगिक S (भोजन में स्वादकारक की तरह उपयोग में आने वाला) से क्रिया करके एक और आयनिक यौगिक T बनाया जिसका मोलर द्रव्यमान **Q** से काफी ज्यादा था। तनु HCl में T के अम्लीय हाइड्रोलिसिस से यौगिक 'Z' तथा एक अकार्बनिक अम्ल प्राप्त होता है।

2.5. R, S और T की संरचनाएँ बनायें।

2.6. इस अभिक्रिया में प्राप्त अन्य सह-उत्पाद क्या हैं ?

बोरिक एनहाइड्राइड कुछ अवांछित यौगिकों को बनने से रोकने के लिए डाला गया था।

2.7. उन दो उप-उत्पादों की संरचनाएँ बनाएँ जो उपरोक्त प्रतिक्रिया में बोरिक एनहाइड्राइड का उपयोग नहीं करने पर बनते (जैसा कि 1910 के संश्लेषण में देखा गया था।)।

Problem 3 31 marks

रासायनिक ऑक्सीजन उत्पादन और ऑक्सीजन सुरक्षा

किसी पदार्थ से रासायनिक अभिक्रिया करके गैसीय O_2 उत्पन्न करने की प्रक्रिया को रासायनिक ऑक्सीजन उत्पादन कहा जाता है। ऐसी जगहों पर जहाँ उच्चदाब वाले सिलिंडरो या टैंको से खतरा हो सकता है, ये पदार्थ जिन्हें रासायनिक ऑक्सीजन उत्पादक (COGs) कहा जाता है, O_2 भंडारण व वितरण में सहायक होते हैं। यह प्रश्न क्लोरेट्स, पेरऑक्साइड्स और सुपरऑक्साइड्स पर है, जो विशेष आवश्यकता होने पर श्वसनीय ऑक्सीजन उत्सर्जन के लिए इस्तेमाल होते हैं।

ऑक्सीजन केंडल

हवाई जहाज़ों, अंतरिक्ष स्टेशनों आदि में आपातकालीन स्थिति में क्लोरेट्स लवण युक्त ऑक्सीजन केंडल ऑक्सीजन गैस उत्पन्न करने के लिए इस्तेमाल की जाती है। आमतौर पर ऑक्सीजन केंडल में $NaClO_3$, BaO_2 और लोहे का चूर्ण होता है। चिंगारी लगाने से लोहे के चूर्ण का ऑक्सीकरण होता है जिससे ऊष्मा उत्सर्जित होती है । उच्च तापमान (~500°C) पर $NaClO_3$ स्वतः अपघटित होकर श्वसनीय ऑक्सीजन उत्पन्न करता है।

हवाई जहाज़ों में आपातकालीन स्थिति में ऑक्सीजन मास्क को पहनने से पहले नीचे खींचने की सलाह दी जाती है। इस खिंचाव से एक कील को छोड़ा जाता है जिससे चिंगारी पैदा होती है। एक बार अभिक्रिया शुरू होने पर ऊष्माक्षेपी होने के कारण स्वतः जारी रहती है।

3.1 श्वसनीय ऑक्सीजन बनाने वाली अभिक्रिया में कोई सह-उत्पाद ज़हरीला नहीं होना चाहिए। नीचे दिये गए समीकरण में उत्पाद लिखिए और समीकरण को संतुलित कीजिए।

$$NaClO_3 \rightarrow ________ + O_2\uparrow$$

अक्सर क्लोरेट के अपघटन के साथ एक दूसरी अभिक्रिया भी होती है, जो ज़हरीली गैस A बनाती है। A को गैसीय मिश्रण से अलग करना बहुत आवश्यक है। ऑक्सीजन केंडल में मौजूद BaO_2 का एक काम A को हटाने का भी है। BaO_2 और गैसीय A में सफल अभिक्रिया से बेरियम लवण B और एक गैस C बनती है।

3.2 A, B और C पहचानिए और निम्न अभिक्रिया को संतुलित कीजिए।

$$BaO_2 + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

सुपरऑक्साइड्स

धातु सुपरऑक्साइड्स (जिन्में O_2^- आयन होती हैं) खनन उद्योग में साँस लेने में तकलीफ होने पर इस्तेमाल किए जाने वाले प्रभावी COGs हैं। जैसा नीचे दी गयी scheme में दिखाया गया है, सुपरऑक्साइड्स का जलीय पीला घोल D, ऑक्सीजन गैस (अपने द्रव्यमान का 33.8 %) और यौगिक E बनाता है। दिलचस्प बात यह है कि E साँस छोड़ने पर निकली हुई CO_2 का इस्तेमाल करके, O_2 उत्पादन प्रक्रिया में बाधा डाले बिना F बना सकता है ।

3.3. D, E और F को पहचानिए। जहाँ आवश्यक हो वहाँ गणना और पदों को दिखाएँ।

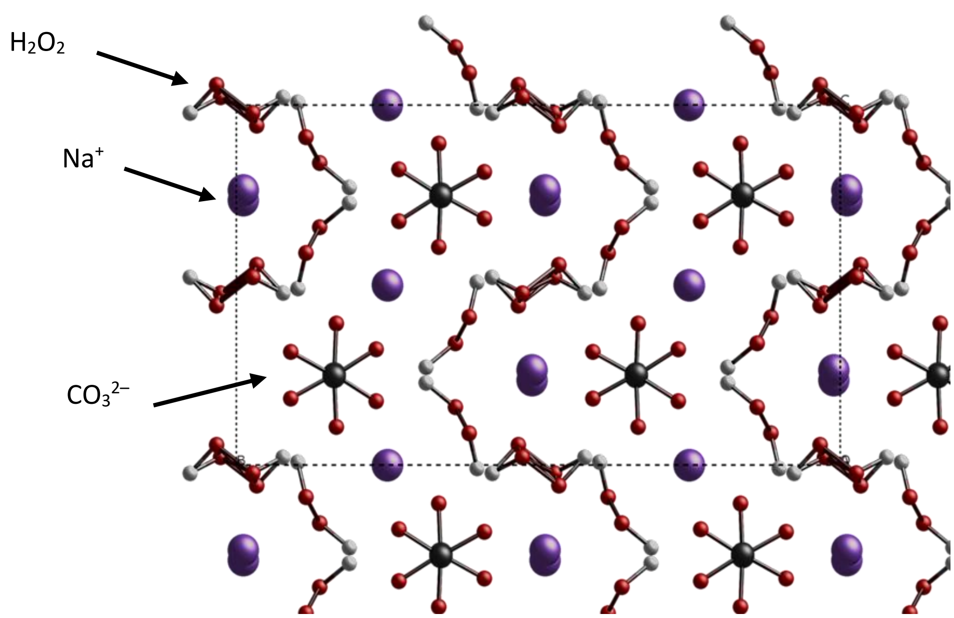
$$\mathbf{D} \xrightarrow[\text{Medium}]{\text{Aqueous}} \mathbf{E} + O_2\uparrow \xrightarrow{CO_2} \mathbf{F}$$

पेरॉक्साइडस

H_2O_2 एक अच्छा COG है, पर इसके भंडारण और लाने ले जाने में अपघटन की समस्या रहती है। सोडियम परकार्बोनेट, H_2O_2 और सोडियम कार्बोनेट का ठोस पदार्थ (solid adduct): $xNa_2CO_3.yH_2O_2$ (x और y क्रमशः रससमीकरणमितियां हैं) पानी की उपस्थिति में H_2O_2 मुक्त करता है।

$$xNa_2CO_3.yH_2O_2 \xrightarrow{\text{water}} xNa_2CO_3 + yH_2O_2$$

इस पदार्थ की क्रिस्टल संरचना की एकक कोष्ठिका (unit cell) नीचे दी गयी है। इस व्यवस्था में हर कार्बोनेट ऑक्सीजन एक नज़दीकी पेरॉक्साइड के –OH के साथ एक H-आबंध बनाता है। [ध्यान दें : एक के ऊपर एक होने पर दो CO_3^{2-} इकाइयाँ जो की एक दूसरे से घूमी हुई हैं द्वि- आयामी चित्र में षटकोणीय होने का भ्रम देती हैं]



3.4. x और y पता लगाइए। उत्तर तक पहुँचने के लिए किए गए गणनाओं और पदों को दिखाइए।

ऐसा ही और एक ठोस पेरऑक्साइड $G.H_2O_2$ है। पानी से मिलने पर यह अपने द्रव्यमान का 17% O_2 देता है।

3.5. G का मोलर द्रव्यमान निकालिए। गणनाओं के पदों को दिखाइए।

एक सौन्दर्य-प्रसाधन कंपनी की अनुसंधान प्रयोगशाला में एक बार एक प्रशिक्षुक को यह पदार्थ बनाने के लिए कहा गया। जब वह सफ़ेद ठोस G को अपनी बेंच पर लेकर जा रहा था तो ठोस अचानक गरम सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन में गिर गया। तुरंत विलयन में गैस के बुलबुले निकलने लगे । बुलबुलों के ऊपर गीला लाल लिटमस पेपर रखने पर तुरंत नीले रंग में बदल गया। यह पुष्टि करने के लिए कौन सी गैस हो सकती है उसने एक आसमानी नीले रंग का लवण H लिया और पानी में मिलाया। आसमानी नीले घोल से गीला किया हुआ फ़िल्टर पेपर को बुलबुलों के ऊपर रखने पर पेपर गहरे नीले रंग का हो गया।

3.6. G और H पहचानिए। H से गीले किये हुए फ़िल्टर पेपर में आसमानी से गहरे नीले रंग बदलाव की कारण अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण लिखिए।

O_2 के उपयोग में शामिल खतरा

ऑक्सीजन गैस ज्वलनशील नहीं है पर दहन में मदद करती है। एलकोहॉल हवा में वाष्पशील और ज्वलनशील होते हैं —21% (v/v) O_2 की उपस्थिति में कमरे के ताप पर आसपास चिंगारी, लौ या ऊष्मा स्रोत होने पर इनमें आग लग सकती है । O_2 की अधिक सांद्रता पर, कम ताप पर भी किसी पदार्थ में आग लग सकती है। इसीलिए ऑक्सीजन की उच्च सांद्रता (~23%) वाले स्थानों पर (विशेष रूप से बंद कमरों में), आग लगने का खतरा बहुत अधिक होता है। अस्पताल में गहन देखभाल कक्ष (Intensive Care Units ICUs) ऐसे स्थान हैं जहां ऊपर दिये गए दोनों खतरों का खास ध्यान रखने की आवश्यकता होती है।

एक 12 m × 7 m × 2.6 m आकार का ICU है जिसमें 12 बिस्तर है। एक दिन में, ICU में 11 मरीज़ वेंटिलेटर के सहारे पर हैं। दुर्भाग्य से किसी का ध्यान नहीं गया कि वायु निष्कासक खराब है जिसके कारण कमरे की हवा पूरी तरह 6 घंटे में बदल रही थी (30 मिनट की बजाय)। वेंटिलेटर की कुछ नालियों से रिसाव होने से ऑक्सीजन की सांद्रता रूम में बढ़कर 23.4% (मोलर अंश) हो गयी थी।

इसी के साथ एक प्रक्षालक जिसमें 70 % w/v एथेनॉल है, ICU में उपयोग किया जा रहा था । प्रति दिन, लगभग 60 mL प्रक्षालक प्रति मरीज़ इस्तेमाल हुआ, और 200 mL प्रक्षालक दिन में चार बार फर्श पर पोंछे के बाद प्रक्षालन करने के लिए इस्तेमाल किया गया । ये सब वाष्पित होकर कमरे की हवा का हिस्सा बन गए।

मान लीजिए की ICU में उपस्थित वायु के लिए-

i) सभी अवयव गैसें आदर्श हैं ।

ii) घनत्व = 1225 g m^{-3}, विशिष्ट ऊष्मा~ 1.01 J g^{-1} K^{-1}

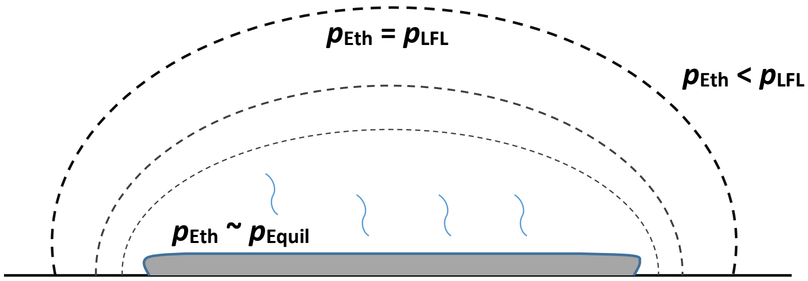
iii) औसत ताप = 298 K

iv) इस प्रश्न में ली गयी सभी गैसों की प्रति इकाई द्रव्यमान विशिष्ट ऊष्मा हवा के समान है ।

3.7 यदि कमरे की हवा में एथेनॉल वाष्प किसी भी समय एकदम से जल जाता है, तो कमरे के ताप में अधिकतम वृद्धि निकालिए । [हिंट: एथेनॉल की कमरे की हवा में किसी भी समय सांद्रता लगभग कमरे में पूरे दिन में वाष्पित कुल एथेनॉल की 6/24 होगी।]

लेकिन ऊपर चर्चित कमरे की हवा में एथेनॉल की कम वाष्प सांद्रता पर इसमें आग नहीं लगेगी। 25 °C ताप पर, एथेनॉल की न्यूनतम ज्वलनशीलता सीमा (LFL) 3.0% है। [LFL: वह वाष्प की न्यूनतम सांद्रता v/v में है जिस पर परिवेश वायु में आग लग सकती है]

अचानक, 500 mL प्रक्षालक बोतल से फर्श पर गिर गया। वाष्पीकरण के समय, द्रव की सतह के नज़दीक एथेनॉल का आंशिक दाब लगभग साम्यावस्था वाष्प दाब के करीब है और सतह से दूर होने पर कम होता है (चित्र में दर्शाया हुआ)। 15 मिनट में, वाष्पित वाष्प फैल जाता है और 1.5 m^3 आयतन के एक खंड (air space) में एथेनॉल की सांद्रता LFL से अधिक पहुँच जाती है।



3.8 निम्न को मानते हुए 1.5 m^3 खंड में ऑक्सीजन की औसत मोल-अंश निकालिए: i) इस कक्ष में औसत वाष्प सांद्रता, न्यूनतम और अधिकतम मात्रा का औसत है ; और ii) इस खंड में औसत दाब 1 atm बना रहता है और जैसे-जैसे एथेनॉल वाष्प बढ़ता है हवा में मौजूद अन्य गैसों (ऑक्सीजन, नाइट्रोजन) का समरूप मिश्रण इस खंड से बाहर प्रसारित होता जाता है।

इस खंड में यदि किसी विद्युत उपकरण से विद्युत चिंगारी निकलती है तो एथेनॉल में आग लग सकती है और पूरा एथेनॉल क्षण के अंशभाग में जल सकता है।

3.9 यह मानें कि यह खंड रुद्धोष्म बंद निकाय की तरह काम करता है और जलने के 0.5 s में दुगने आयतन में फैल जाता है। इस निकाय के लिए 0.5 s के अंत में निम्न राशियों को निकालें । [ध्यान दें की दाब, पैदा हुई ऊष्मा और अणुओं की संख्या में हुई वृद्धि दोनों की वजह से बढ़ता है ।]

i) गैसीय मिश्रण का औसत तापमान

ii) खंड में बची ऑक्सीजन का औसत मोल अंश (जो इस खंड में अन्य पदार्थों को जला सकती है और दहन को जारी रख सकती है)

3.10 कमरे में बढ़े हुए ऑक्सीजन स्तर से आग लगने का खतरा बढ़ जाता है क्योंकि इससे (सही/गलत लिखें)

i) दहन अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है ।

ii) हवा का उच्चतम तापमान बढ़ जाता है (क्योंकि वायु संचार या विसरण के कारण ठंडी धीरे होती है) ।

iii) एथेनॉल का प्रति एकाई द्रव्यमान ऊष्मा उत्सर्जन बढ़ जाता है ।

iv) दहन के दौरान हवा मिश्रण का उच्चतम दाब बढ़ जाता है (और उसको अधिक विस्फोटक बना देता है) ।

v) ईंधन (यदि उपलब्ध है तो) को लंबे समय तक जलाती है ।

3.11 बंद कमरों में बेहतर वायु संचार निम्न में से किसको रोककर आग लगने के खतरे को कम करता है (सही विकल्प/विकल्पों पर X लगाएं)

i) किसी स्थान पर ईंधन के वाष्प का जमा होना

ii) ऑक्सीजन स्तर का एक स्तर से नीचे गिरना

iii) ऑक्सीजन स्तर का एक स्तर से अधिक बढ़ना

iv) किसी भी छोटे वायु खंड (air space) में तापमान में तेज बढ़ाव

Problem 4 19 marks

पॉलीऑक्सोमेटलेट्स

रासायनिकी का एक मज़ेदार पहलू रंगहीन यौगिकों के बीच अभिक्रिया से रंगीन यौगिक प्राप्त करना है । इसी प्रकार की एक अभिक्रिया बेरंग यौगिकों, फॉस्फेट लवण, मॉलिब्डेट लवण, खनिज अम्ल और अपचायक (जैसे कि एस्कोर्बिक अम्ल), को उचित अनुपात में मिलने पर होती है जिसमें एक गहरे नीले रंग का यौगिक मॉलिब्डिनम ब्लू Molybdenum Blue (MB) बनता है। हालांकि अभिक्रिया की जानकारी 18वीं

सदी से थी, और इसे पानी के नमूनों में फॉस्फेट्स के आकलन के लिए उपयोग किया गया है। पर इसकी आण्विक स्तर की समझ 21वीं सदी में विकसित हुई ।

यह प्रश्न MB अभिक्रिया के दो पहलुओं को देखता है : रंगीन स्पीशी की रासायनिक संरचना, और कुछ अभिक्रियाएँ जो प्राकृत पानी के नमूनों में इस अभिक्रिया में दखल दे सकती हैं ।

भाग A- संरचना

ऊपर दी गयी MB अभिक्रिया में रंगीन स्पीशी एक अनोखा मॉलिब्डिनम ऑक्साइड्स का बहुलकी क्लस्टर है जिसके गुणों को नीचे जांचा गया है। समूह VI की संक्रमण धातुओं के ऑक्साइड्स उनकी उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में (MO_3, जहाँ M= Cr/Mo/W) अम्लीय होते हैं और प्रबल जलीय क्षारों में घुल कर $[MO_4]^{2-}$ आयनों को बनाते हैं।

4.1 Mo और W के $[MO_4]^{2-}$ आयन आसानी से अपचयित नहीं होते लेकिन Cr के आसानी से अपचयित होते हैं। इसका संभावित कारण है (सही विकल्प/विकल्पों पर X लगाएँ) -

i) ऑक्सीजन अपनी उच्च विद्युत ऋणातमकता के कारण धातुओं को उनकी उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत कर सकती है।

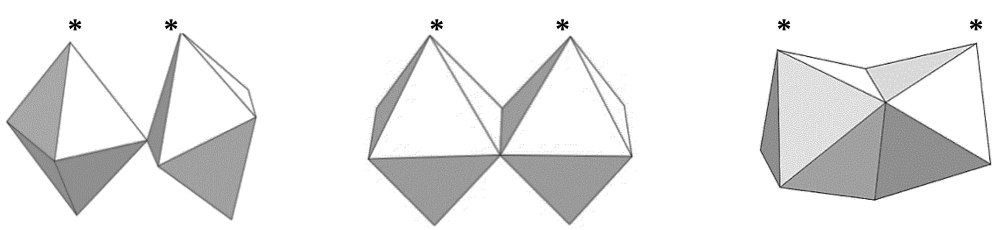
ii) संक्रमण शृंखलाओं के भारी सदस्यों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अधिक स्थायी होती हैं।

iii) Mo और W लेंथनाइड संकुचन का प्रभाव दिखाते हैं।

iv) d- कक्षकों पर नाभिकीय आवेश का प्रभाव समूह में नीचे जाने पर कम होता है, जिससे वह आबंध बनाने के लिए अधिक उपलब्ध होते हैं।

अम्लीय परिस्थितियों में, $[MO_4]^{2-}$ आयन प्रोटोनेट हो जाते हैं और pH पर निर्भर करते हुए, बहुलक बनाते हैं या वापिस MO_3 ठोस बनाते हैं। $CrO4^{2-}$ इकाईयाँ डाइक्रोमेट के आगे कम ही बहुलकन करती हैं। लेकिन $[MO_4]^{2-}$ के प्रोटोनीकरण से समन्वय मंडल में वृद्धि से $[MoO_3(OH_2)_3]$ जैसी अष्टफलकीय इकाइयाँ बनती हैं जो बहुलकन से क्लस्टर बनाती हैं।

दो अष्टफलकीय इकाइयां तीन भिन्न तरीकों से जुड़ सकती हैं । जहाँ O हर सिरों पर होता है और धातु आयन हर अष्टफलक के मध्य में होती हैं ।



Corner shared   Edge shared   Face shared

4.2 यह मानकर कि धातु-ऑक्सीजन आबंध की लंबाई तीनों बहुफलकों (polyhedra) में समान है, नीचे दिये गए वाक्यों में से सही है/हैं- (सही विकल्प के आगे X लगाएँ)

i) किनारा-सहभाजित बहुफलक में आयन के चारों ओर प्रभावी ऋणावेश कोना-सहभाजित बहुफलक से कम होगा।

ii) किनारा-सहभाजित बहुफलक में दो मॉलिब्डिनम आयनों के बीच की दूरी कोना-सहभाजित बहुफलक से कम होगी ।

iii) फलक सहभाजित बहुफलक में शीर्ष स्थान पर उपस्थित O परमाणु (*) एक दूसरे से सबसे अधिक दूरी पर होते हैं जिसके कारण यह सबसे स्थायी संरचना बनती है।

iv) कोना-सहभाजित बहुफलक किनारा-सहभाजित बहुफलक से अधिक स्थायी संरचनाएँ बनायेंगे।

हल्की अम्लीय परिस्थितियों (pH = 5-6) में, मॉलिब्डेट आयन आसानी से जुड़कर हेपटा मॉलिब्डेट आयन बनाते हैं जिसमें सात अष्टफलक इकाईयाँ होती हैं, जहां हर एक अष्टफलक 3 किनारे अपने निकटवर्ती के साथ सहभाजित करता है।

4.3 इस परिवर्तन का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

$7[MoO_4]^{2-}$ + ____$H^+ \rightarrow$ ________________ + _________

PO_4^{3-} की उपस्थिति में (और अम्लीय परिस्थितियों में), मॉलिब्डेट सामान्य सूत्र $[PMo_qO_r]^{n-}$ वाले क्लस्टर बना सकते हैं । सबसे पहले ऐसे क्लस्टर की संरचना (Z चित्र 1 में दर्शाया गया) की खोज जेम्स केगिन ने X-रे क्रिस्टलोग्राफी का उपयोग करके की इसलिए इन्हे केगिन संरचना कहा जाता है।

4.4 Z $[PMo_qO_r]^{n-}$ की केगिन संरचना की उपइकाइयों (जिनके आवेश दिखाये नहीं गए हैं) को बनाते हुए चरणबद्ध तरीके से बनाने का प्रयास करते है।

i) मान लीजिए कि तीन अष्टफलक जुड़कर एक बहुफलक $[Mo_3O_x]$ बनाते हैं, जहाँ हर MoO_6 इकाई बाकी दो इकाइयों के साथ एक किनारा सहभाजित करती है। दिये गए सूत्र में x निकालें।

ii) मान लीजिए कि चार $[Mo_3O_x]$ कोना-सहभाजित ऑक्सीजन द्वारा आपस में जुड़कर नया बहुफलक $[Mo_{12}O_y]$ बनाते हैं। दिये गए सूत्र में y निकालें।

संरचना Z में (नीचे दर्शाया हुआ), फॉस्फेट इकाई के चारों ओर $[Mo_{12}O_y]$ ढांचा बना है, जहाँ P चार ऑक्सीजन परमाणुओं से आबंध बनाता है और ये चार ऑक्सीजन चार $[Mo_3O_x]$ उप-इकाइयों से आये हैं।

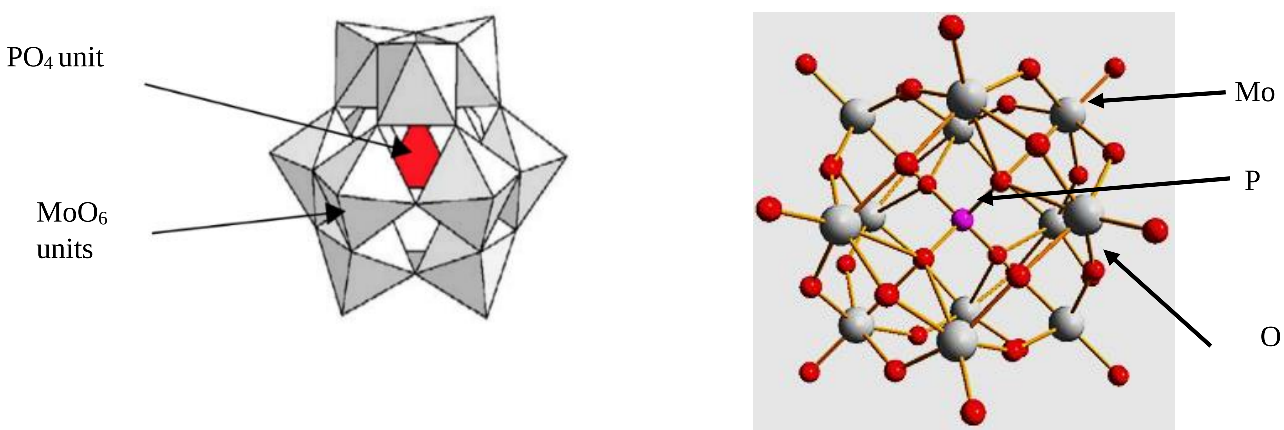


Figure 1*: Keggin structure of **Z** in a) polyhedral notation* *b) ball and stick notation*

Z में चार तरह के ऑक्सीजन परमाणु होते हैं, जिनका विवरण निम्न है :

O_a - दो MoO_6 अष्टफलक इकाइयों के सहभाजित किनारे पर ऑक्सीजन (केवल $[Mo_3O_x]$ इकाइयों के अंदर Mo को जोड़ते हुए)

O_b - दो MoO_6 अष्टफलक इकाइयों के सहभाजित कोनों पर ऑक्सीजन (अलग $[Mo_3O_x]$ इकाइयों के)

O_p - MoO_6 अष्टफलक और PO_4 इकाई के बीच सहभाजित ऑक्सीजन

O_t - अंतिम स्थान पर ऑक्सीजन (अन्य अष्टफलक से असहभाजित)

iii) ऊपर दी गयी संरचना में O_a, O_b और O_p परमाणुओं की संख्या निकालिए।

4.5 ऊपर दर्शाई गई स्पीशी Z हल्के पीले रंग का है (प्रत्येक Mo +6 ऑक्सीकरण अवस्था बनाए रखे हुए)। Z देने वाली रासायनिक समीकरण को पूर्ण कीजिए।

PO_4^{3-} + 12]$MoO_4]^{2-}$ + ___H^+ → ____________ + __________

4.5 में वर्णित अभिक्रिया मिश्रण में अपचायक डालने पर Z का 4 e^- अपचयन होकर गहरे नीले रंग की स्पीशी Z_{red} उत्पन्न होती है। Z के कुछ ऑक्सीजन परमाणुओं का प्रोटोनीकरण अपचयन में सहायक होता है। अपचयन के समय जोड़े गए इलेक्ट्रॉन्स किसी एक Mo परमाणु में नहीं जुड़ते हैं, बल्कि अनेक Mo परमाणुओं पर घूमते रहते हैं। Z_{red} का रंग d-d संक्रमण से नहीं बल्कि एक Mo(V) और निकटवर्ती Mo(VI) के बीच इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के कारण होता है।

4.6 चार प्रकार के ऑक्सीजन में से, एक प्रकार के परमाणुओं का प्रोटोनीकरण अनुकूल है जो निकटवर्ती Mo आयनों के बीच तेज़ इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण में सहयोग देता है और इससे Z के अपचयन में मदद करता है। यह ऑक्सीजन प्रकार है (सही विकल्प के आगे X लिखें)

i) O_a **ii)** O_b **iii)** O_t **iv)** O_c

भाग B- फॉस्फेट का विश्लेषण

प्रायः प्रदूषित पानी में फॉस्फेट का स्तर ~0.1 mM रहता है। MB परीक्षण में, पानी के नमूने को अभिकर्मकों (Na_2MoO_4, अम्ल और अपचायक) के साथ मिलाया जाता है और प्राप्त नीली स्पीशीज़ Z_{red} के रंग की तीव्रता को नापा जाता है (जो फॉस्फेट की उपस्थित मात्रा के समानुपातिक है)।

4.7 100 mL प्रदूषित पानी के नमूने में फॉस्फेट का आंकलन करने के लिए, 10 mM Na_2MoO_4 विलयन की उचित मात्रा जो डाली जानी चाहिए वह है :

i) 10 mL **ii)** 100 mL **iii)** 200 mL **iv)** 25 mL **v)** 75 mL

प्राकृतिक पानी के नमूनों में कभी कभी सिलिकेट्स, फ्लोराइड्स और कार्बनिक अम्ल जैसे स्पीशीज़ होते हैं जो कुछ अभिकर्मक, जिनका MB परीक्षण में उपयोग होता है, के साथ अभिक्रिया करते है और फॉस्फेट के विश्लेषण में विभिन्न तरीकों से दखल देते हैं।

पानी में उपस्थित सिलिकेट्स ($Si(OH)_4$) मॉलिब्डेट के साथ उदासीन या क्षारीय परिस्थितियों में अभिक्रिया करके रंगीन केगिन आयन R (Z के समान) बनाता है। इसलिए यदि मॉलिब्डेट लवण को अम्ल के पहले डाला जाए तो सिलिकेट के कारण फॉस्फेट के विश्लेषण में त्रुटि आ सकती है ।

4.8. ऊपर दी गयी परिस्थिति में सिलिकेट्स से R के बनने का संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

फ्लोराइड (F^-) भी यदि उपस्थित हो तो सिलिकेट्स के साथ अम्लीय परिस्थितियों में अभिक्रिया कर सकती है ।

4.9 पानी में अम्ल डालने पर सिलकेट्स और फ्लोराइड्स के बीच संभव अभिक्रिया (याओं) के संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए।

लेकिन F^- खुद Mo(VI) के साथ आबंध बनाकर MB परीक्षण में दखल देता है। H_3BO_3 MB परीक्षण में F^- के दखल को बचाने में प्रभावी है।

4.10 अम्लीय परिस्थितियों में फ्लोराइड्स F^- और H_3BO_3 के बीच अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखिए।

ओक्सेलिक अम्ल मॉलिब्डेट के साथ अभिक्रिया करके फॉस्फेट के विश्लेषण में दखल देता है जब्कि फॉरमिक अम्ल नहीं करता है।

4.11 ऑक्सेलिक अम्ल और मॉलिब्डेट की अभिक्रिया से बनने वाली स्पीशीज़ की संरचना बनाइए।

4.12 MB परीक्षण में अम्लीय परिस्थितियों में अधिक Na_2MoO_4 का उपयोग करके निम्न में से किससे आने वाली त्रुटियों को कम किया जा सकता है? (सही विकल्प/विकल्पों के आगे X चिन्ह बनाइए):

i) सिलिकेट्स **ii)** फ्लोराइड्स **iii)** ऑक्सेलेट