फेरस अमोनियम टंगस्टेट कृत्रिम झिल्ली की विद्युत चालकता का अध्ययन

मुहम्मद अयूब अन्सारी[1], प्रशान्त कुमार पाठक[2], एवं रमेश कुमार प्रजापति[3]
[1]रसायन विज्ञान विभाग, बिपिन बिहारी महाविद्यालय, झाँसी–284001, उ0प्र0, भारत
[2]रसायन विज्ञान विभाग, राजकीय एस0एल0पी0 महाविद्यालय, मुरार, ग्वालियर–474006, म0प्र0, भारत
[3]रसायन विज्ञान विभाग, दिगम्बर जैन कॉलेज, बड़ौत, बागपत–250611, उ0प्र0, भारत
ayub67@rediffmail.com; prashant_pathak58@yahoo.com; ks_dadoriya@gmail.com

सार

विभिन्न सान्द्रता वाले लिथियम, सोडियम एवं पोटेशियम क्लोराईड विलयन में भीगी हुई चर्म पत्र आधारित फेरस अमोनियम टंगस्टेट की संवाहकत्वता का मापन विभिन्न तापक्रमों पर किया गया है। $\Delta H^{\#}$ $\Delta F^{\#}$, Ea, $\Delta S^{\#}$ आदि विभिन्न ऊष्मागतिक मानकों को व्युत्पन्न करने हेतु परिशुद्ध प्रतिक्रिया दर सिद्धान्त अपना कर अंतर आयनिक उछाल दूरी (d) का मूल्यांकन किया गया एवं यह 1.8 A^0 पाई गई। यह पाया गया कि संक्रीयण ऊर्जा भेदन प्रजाति के स्थल पर निर्भर करती है, तथा विद्युत अपघट्य विलयन की सांद्रता के बढ़ने के साथ कम होती है। यह निष्कर्ष निकला कि झिल्ली कम आवेशित है एवं जब आयनिक प्रजातियां झिल्ली से व्यापन कर रही हों तो वह स्वयं के जलयोजन कोष को अतिनिम्न आंशिक रूप से परिघृत करती हैं। इसके ऋणात्मक मान दर्शाते हैं कि आयनों का आंशिक स्थिरीकरण, संभवतः झिल्ली कंकाल के स्थाई आवेशित समूह की, आयनिक अंतःक्रिया एवं अंतरकाशीय पारगमन के कारण है।

बीज शब्द : प्रवाहकत्व, उष्मागतिक मानक, फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली।

Electrical Conductance Studies of Ferrous ammonium tungstate Model Membrane

Mohd. Ayub Ansari[1], Prashant Kumar Pathak[2] and Ramesh Kumar Prajapati[3]
[1]Department of Chemistry, Bipin Bihari College, Jhansi-284001, U.P., India
[2]Department of Chemistry, Govt. S.L.P. College, Morar, Gwalior-274001, M.P., India
[3]Departmentof Chemistry, Digambar Jain College, Baraut, Baghpat-250611, U.P., India
ayub67@rediffmail.com; prashant_pathak58@yahoo.com; ks_dadoriya@gmail.com

Abstract

Conductances of parchment supported ferrous ammonium tungstate membrane bathed in lithium, sodium and potassium chloride solutions of different concentrations and at different temperatures have been measured. Absolute reaction rate theory has been applied to derive various thermodynamic parameters, $\Delta H^{\neq}, \Delta F^{\neq}$ Ea and $\Delta S^{\neq}$. The interionic jump distance (d) has also been evaluated and found to be $1.8A^0$. The activation energies are found to depend on the site of penetrant species and decrease with the increase in the concentration of the bathing solutions. It is concluded that the membrane is weakly charged and ionic species retain their hydration shell at least partially, while diffusing through the membrane pores. The values are negative indicating that partial immobilisation of ions takes place probably due to the interstitial permeation and ionic interaction with the fixed charge groups of the membrane skeleton.

Keywords- Conductance, thermodynamic parameters, ferrous ammonium tungstate membrane.

1. प्रस्तावना

कार्बनिक आयन विनियम पदार्थों की अपेक्षा अकार्बनिक–कार्बनिक आयन विनिमय पदार्थ अधिक महत्व रखते हैं क्योकि अकार्बनिक आयन विनिमय पदार्थ अधिक तापमान एवं विकरण पर भी स्थिर[1] रहते हैं। आयन विनिमय क्रिया के मूलभूत उपयोग डोनान झिल्ली संतुलन पर आधारित है। यह विभिन्न पर्यावरणीय समस्याओं के समाधान जैसे मूल्यवान आयनों की पुनः प्राप्ति एवं संवर्धन, अपशिष्ट जल[2] से अवांछनीय आयनों के निष्कासन आदि में बहुत महत्वपूर्ण है। इस पत्र में हमने चर्म पत्र आधारित फेरस अमोनियम झिल्ली द्वारा आयन परिवहन की प्रक्रिया का पता लगाने हेतु एवं अंतर आयनिक उछाल दूरी की गणना करने हेतु विभिन्न तापमानों पर झिल्ली के प्रवाहकत्व आंकड़ों में परिशुद्ध प्रतिक्रिया दर सिद्धांत का वर्णन किया है।

2. सामग्री एवं विधियाँ

चर्म पत्र(अमूल ग्रुप ऑफ कम्पनीज, मुम्बई, भारत) फेरस अमोनियम सल्फेट एवं सोडियम टंगस्टेट के 0.1M जलीय विलयन के उपयोग से अंसारी एवं सहकर्मियों[3] द्वारा सुझाई गई विधि द्वारा फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली बनाई गई। झिल्ली को दो विद्युत अपघट्य सेलों के बीच सील बंद[4] कर दिया जाता है। झिल्ली को लगाने के पहले अर्ध सेलों को विद्युत अपघट्य विलयन (KCl, NaCl या LiCl) से भर दिया गया एवं सतह तरल को बिना हटाए विलयन को स्वच्छ पारे से बदल दिया गया। यदि झिल्ली एवं विलयन के बीच कोई हवा का बुलबुला रह जाता है तो उसे हटा दिया जाता है, ताकि एक समान परिणाम मिल सके। विद्युत प्रवाहित करने हेतु प्लैटिनम इलैक्ट्रोड का प्रयोग किया गया। 10^3 हर्ट्ज आवृत्ति पर प्रत्यक्ष मान चालकता मीटर 303 (सिस्ट्रोनिक्स) द्वारा झिल्ली प्रवाहकत्व को नापा गया। सभी मापन $25^0C, 30^0C, 35^0C, 40^0C, 45^0C, 50^0C\ (\pm 0.1^0C)$ पर किए गए। विद्युत अपघट्य विलयन, ए0आर0 अभिकर्मक एवं विआयनीकृत जल द्वारा तैयार किए गए।

3. परिणाम एवं चर्चा

विभिन्न सांद्रता वाले लिथियम एवं सोडियम क्लोराइड विलयन में भीगी हुई, फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली के विभिन्न तापक्रमों पर मापे गए प्रवाहकत्व को तालिका–1 में दर्शाया गया है एवं पोटेशियम क्लोराइड के विशिष्ट आंकड़े चित्र–1 में दर्शाए गए हैं। यह आंकड़े दर्शाते हैं कि विद्युत अपघट्य की सांद्रता बढ़ने के साथ विशिष्ट प्रवाहकत्व बढ़ता है एवं अधिकतम प्रतिबंधक मान तक पहुंच जाता है। यह, विभिन्न क्षारीय क्लोराइड एवं नाईलोन झिल्ली की, इजिमा एवं उनके साथियों[5] की खोज का समर्थन करता है। समान परिस्थिति में क्षारीय धातु आयन के, झिल्ली प्रवाहकत्व का क्रम $K^+ > Na^+ > Li^+$ है, जो कि इनकी आयनिक त्रिज्या के समान है। अनेक जांचकर्ताओं[6–10] द्वारा कुछ मानव निर्मित झिल्लियों पर किए गए प्रयोगों में एक सा व्यवहार पाया गया। यह क्रम दर्शाता है कि व्यापन प्रक्रिया में आयन का आकार एक महत्वपूर्ण कारक है। झिल्ली से पारगमन करती हुई जलीय प्रजाति के संबंध में झिल्ली–सारंध्रता उपर्लिखित क्रम को निर्धारित करती प्रतीत होती है। यद्यपि जलयोजित विद्युत अपघट्य का आकार निश्चित तौर पर ज्ञात नहीं है, लेकिन कुछ विद्युत अपघट्य के साथ जुड़े जल के अणुओं के आंकड़े[11, 12] ज्ञात हैं। चित्र–2 में झिल्ली में विभिन्न विद्युत अपघट्य (क्लोराइड) के विशिष्ट प्रवाहकत्व एवं धनायन के जलयोजन की अतिरिक्त ऊर्जा का रेखाचित्र दर्शाया गया है[13]। यह देखा गया कि जलयोजन ऊर्जा के बढ़ने के साथ विशिष्ट प्रवाहकत्व कम हो जाता है, अर्थात जल योजन के कारण आकार में बढ़ोत्तरी होती है। यह इस तथ्य को इंगित करता है कि विद्युत अपघट्य, छिद्र या आयाम मार्ग से, इस तरह विसरित होते हैं कि, झिल्ली में प्रवेश कर सके। भेदन करती हुई विद्युत अपघट्य के, जल योजन की स्थिति को, गतिशील अवस्था में, इस तरह से विचारित किया जा सकता है, कि अधिक तापक्रमों पर दिए गए विद्युत अपघट्य का अधिकांश भाग बोल्ट्जमैन वितरण के अनुसार $f = e^{-\Delta Ea/RT}$ (यहाँ R गैस नियतांक है)। प्रतिमोल अधिशेष ऊर्जा(ΔE) रखे। इन परिस्थितियों में ऐसी आयनिक प्रजातियां जिन्होंने पर्याप्त जल योजन की मात्रा को खो दिया है, अतः आकार में झिल्ली–रंध्र से छोटी है, झिल्ली में प्रवेश करेगी। यदि झिल्ली के आकार एवं संरचना में कोई अपरिवर्तनीय परिवर्तन नहीं है तो तापक्रमों के बढ़ने के साथ प्रवाहकत्व बढ़ेगा। चित्र 3 में लघु गणक्य प्रवाहकत्व एवं $1/T$ के मध्य रेखागत ग्राफ दर्शाते हैं कि झिल्ली में इस तरह का कोई परिवर्तन नहीं हुआ है। इस ग्राफ का ढाल आरहीनियस समीकरण के लिए आवश्यक सक्रियण ऊर्जा के मान को दर्शाता है। तालिका 2 से पता चलता है कि विद्युत अपघट्य विलयन की सांद्रता बढ़ने के साथ ही सक्रियण ऊर्जा कम हो जाती है। विभिन्न विद्युत अपघट्य के लिए निश्चित सांद्रता पर सक्रियण ऊर्जा का क्रम $E_ak^+ > E_aN_a^+ > E_aLi^+$ है जो कि क्षारीय धातु, धनायन की क्रिस्टेलोग्राफिक त्रिज्या के क्रम के समान है। जब कोई भेदक, किसी कम जल की मात्रा वाले बहुलक पदार्थ में चालन करता है तो उसकी गति बहुलक की खण्डीय गतिशीलता पर निर्भर करती है। विद्युत अपघट्य की व्याप्तित इस बात पर निर्भर करती है कि खण्ड, भेदक प्रजाति को समायोजित करने हेतु एक बड़ा छिद्र[14] बना दे। इस तरह की प्रणाली में

सक्रियण ऊर्जा भेदक प्रजाति के आकार पर निर्भर करती है, अर्थात सक्रियण ऊर्जा भेदक के आकार के आधार पर बढ़ती है। यदि, यह हमारी प्रणाली का मामला है, तो क्षारीय धातु आयनों के प्रकार पर, सक्रियण ऊर्जा की निर्भरता को, आयनिक क्रिस्टलोग्राफिक त्रिज्या द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। जो कि समान प्रणाली में किए गए व्याप्तिता मापन से प्राप्त निष्कर्ष[1, 15] के समान है।

ऊष्मागतिक मानक एवं $\Delta F^{\#}$ परम अभिक्रिया दर सिद्धांत के प्रयोग द्वारा पता किए गए। आयरिंग[16, 17] के अनुसार

$$\pi = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta H^{\#}/RT} e^{\Delta S^{\#}/R} \quad (1)$$

यहाँ h प्लैंक नियतांक, R गैस नियतांक, N एवोगेड्रो संख्या एवं T परम तापमान हैं। $\Delta F^{\#}$ आयनों के व्यापन की मुक्त सक्रियण ऊर्जा है, जिसे गिब्स हेल्मोट्ज समीकरण (2) के अनुसार दर्शाया गया है।

$$\Delta F^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \quad (2)$$

$\Delta H^{\#}$ निम्न समीकरण के अनुसार आरहीनियस सक्रीयण ऊर्जा Ea से संबंधित है।

$$Ea = \Delta H^{\#} + RT \quad (3)$$

लघु गणक्य प्रवाहकत्व एवं 1/T के मध्य का ग्राफ रेखीय है। इस ग्राफ की रेखा का कटाव एवं ढाल $\Delta H^{\neq}$ एवं $\Delta S^{\neq}$ की गणनायें देता है। इससे जांचे जा रहे निकाय की प्रयुक्त प्रणाली में, समीकरण–1 की प्रायोज्यता की सत्यता का पता चलता है। इससे व्युत्पन्न $\Delta H^{\#}$ एवं $\Delta S^{\#}$ के आंकड़ों का उपयोग समीकरण (2) एवं (3) द्वारा $\Delta F^{\#}$ एवं Ea के मानों का पता लगाने हेतु किया गया। इसके परिणाम इंगित करते हैं कि विद्युत अपघट्य भेदन $\Delta S^{\#}$ के ऋणात्मक मानों को उत्पन्न करते हैं। यह गणनायें झिल्ली में आयनों के आंशिक निसंचालन के लिए उत्तरदायी हो सकती हैं, जो कि मुख्यतः झिल्ली के स्थिर आवेश ग्रुप के साथ अंतरकाशीय भेदन एवं आयनिक अंतःक्रिया के कारण हैं।

दूसरी तरफ, निम्न समीकरण है–

$$\pi = \pi_0 e^{-Ea/RT} \quad (4)$$

एवं $$\pi_0 = 2.72 \left(KTd^2/h\right) e^{\Delta S^{\#}/R} \quad (5)$$

यहाँ K बोल्टमेन नियतांक है एवं d अंतर आयनिक उछाल दूरी है, $d \approx 1.8A^0$ अंतर आयनिक उछाल दूरी, झिल्ली में व्याप्त हो रही प्रजातियों के संतुलन स्थानों के बीच की दूरी है। समीकरण (4) बताता है कि लघु गणक्य प्रवाहकत्व एवं 1/T के मध्यग्राफ रेखीय है, जिससे Ea के मान का पता लगाया जा सकता है। $\Delta S^{\#}$ एवं Ea के मानों को समीकरण (4) एवं समीकरण (5) में रखकर अंतर आयनिक दूरी की गणना करते हैं। अंतर आयनिक दूरी का प्रयोग विभिन्न खोजकर्ताओं द्वारा किया गया एवं यह अनुभवजन्य मान (1–6 A^0) के समान है।

आभार– लेखक आवश्यक अनुसंधान सुविधायें प्रदान करने के लिए महाविद्यालय के प्राचार्य के आभारी हैं।

तालिका–1

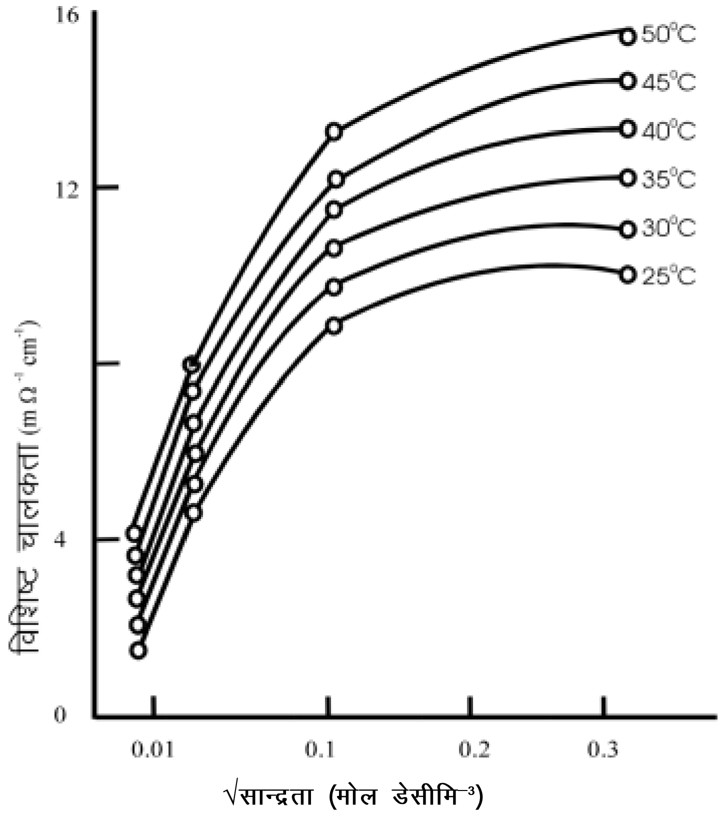
फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली के आर–पार 1:1 विभिन्न विद्युत अपघट्य की सान्द्रता एवं तापक्रम पर विशिष्ट चालकताओं ($m\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) के प्रायोगात्मक मान

विद्युत अपघट्य सान्द्रता (मोल. डेसीमी.$^{-3}$)	तापक्रम (±0.1^0C)					
	25	30	35	40	45	50
NaCl						
0.1	7.96	9.80	9.50	11.90	12.00	13.90
0.01	5.82	7.40	8.12	8.00	9.00	8.70
0.001	5.20	4.80	4.19	5.90	6.80	7.50
0.0001	2.15	2.80	2.90	3.55	3.90	3.80
LiCl						
0.1	4.90	6.50	6.40	8.10	8.80	8.90
0.01	3.50	5.10	5.10	5.80	6.50	5.80
0.001	2.14	2.60	3.10	4.00	4.00	5.00
0.0001	1.15	2.40	2.90	3.80	3.90	4.50

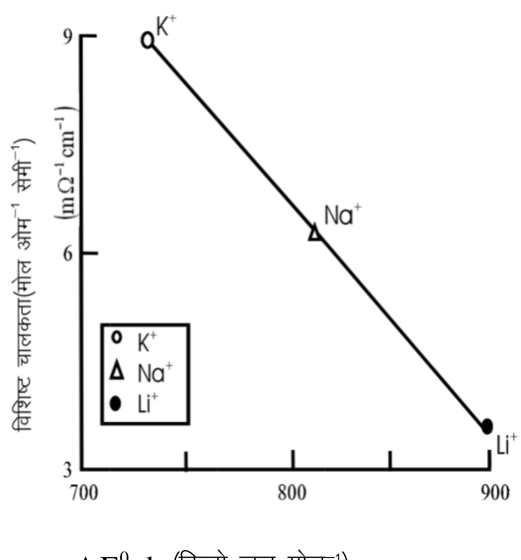
तालिका–2

फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली के सम्र्क में 1:1 विद्युत अपघट्य विलयन की विभिन्न सान्द्रताओं के लिये उष्मागतिक मानक

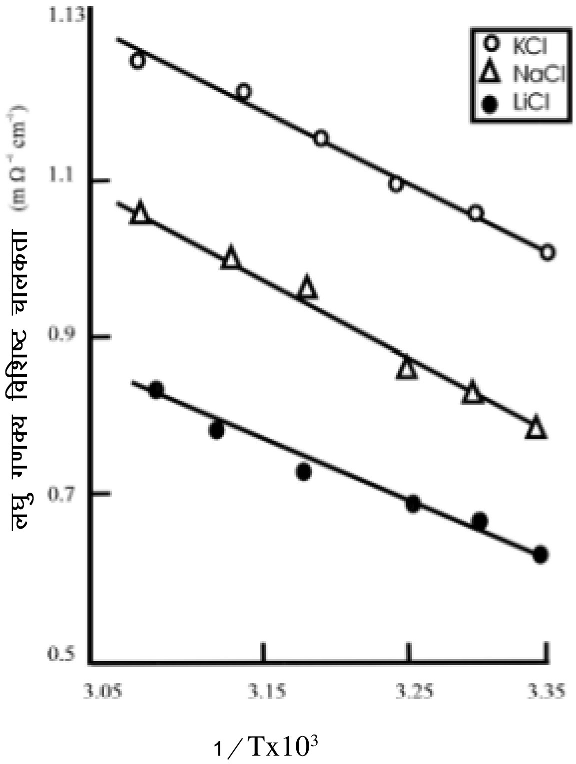
विद्युत अपघट्य सान्द्रता (मोल. डेसीमी.$^{-3}$)	प्राचल (Parameters)			
	Ea (किलो जूल मोल$^{-1}$)	$\Delta H^{\neq}$ (किलो जूल मोल$^{-1}$)	$\Delta F^{\neq}$ (किलो जूल मोल$^{-1}$)	$\Delta S^{\neq}$ (जूल डिग्री मोल$^{-1}$)
KCl				
0.1	10.9	7.8	74.0	224.0
0.01	13.9	8.5	78.1	-234.8
0.001	15.0	11.9	90.5	-234.9
0.0001	23.0	17.3	90.0	-233.9
NaCl				
0.1	10.1	5.5	74.0	-225.0
0.01	13.1	6.7	74.5	-226.9
0.001	15.5	12.3	80.0	-228.0
0.0001	18.9	13.8	83.1	-236.9
LiCl				
0.1	9.9	6.5	74.9	-228.8
0.01	12.8	6.9	75.0	-225.7
0.001	14.0	12.0	78.0	-235.1
0.0001	18.90	8.8	80.50	-237.2



चित्र–1 फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली के लिए KCl का विभिन्न तापक्रम पर विशिष्ट चालकता एवं √सान्द्रता के मध्य आरेख



चित्र–2 फेरस अमोनियम टंगस्टेट झिल्ली के आर–पार 25°C पर विभिन्न 1:1 विद्युत अपघट्य की विशिष्ट चालकता एवं जलयोजन की मुक्त ऊर्जा के मध्य आरेख



चित्र–3 विशिष्ट चालकता के आरहीनियस वक्र

सन्दर्भ

1. एम्फलेट सी0 बी0(1964) ''इनआर्गेनिक आयन एक्सचेंज'', इल्सवीयर, एम्सट्रडम।
2. नवी, एस0 ए0; नौशाद एम0 और इनामुद्दीन(2007) जर्नल ऑफ हजार्ड मेटेरियल, खण्ड 142, पृष्ठ 404।
3. अन्सारी, एम0 ए0; कुमार मनोज; गुप्ता अशोक; श्रीवास्तवा, प्रीती एवं कुशवाहा आर0 एस0(2005) इण्डियन काउन्सिल ऑफ कैमिस्ट, खण्ड 22, पृष्ठ 2331।
4. कुशवाहा, आर0 एस0 और अन्सारी एम0 ए0(2008) प्रोग्रेसिव रिसर्च, खण्ड 3, अंक 1, मु0 पृष्ठ 73–75।
5. टी0 इजिमा एवं टी0 ओवारा(1978) के0 जे0 कोलाइड इन्टरफेस साइन्स, खण्ड–63, पृष्ठ 421।
6. खांन, एम0 एम0 ए0 एवं रफीउद्दीन, इनामुद्दीन(2012) मैटीरियल साइन्स एण्ड इंजीनियरिंग, सी–32, मु0 पृष्ठ 1210–1217।
7. खान, एम0 एम0 ए0 एवं रफीउद्दीन, इनामुद्दीन(2013) मैटीरियल साइन्स एण्ड इंजीनियरिंग, सी–33, मु0 पृष्ठ 2360–2366।
8. अन्सारी एम0 ए0; कुमार, मनोज; सिंह एन0; दादौरिया के0 एस0; कुशवाहा आर0 एस0 एवं एस0 अयूब(2012) एडवान्स एप्लाईड साइन्स रिसर्च, खण्ड–3ए अंक 1, मु0 पृष्ठ 251–260।
9. खान, एम0 आर0 एवं रफीउद्दीन, इनामुद्दीन(2013) डिसेलिनेशन, खण्ड–329, मु0 पृष्ठ 103–114।
10. ओनवाउडी, डी0 सी0; अर्फिन, तनवीर एवं स्ट्रडोम सी0 ए0(2014) इलैक्ट्रो किमिका एक्टा, खण्ड–116, मु0 पृष्ठ 217–223।
11. हारन्ड एस0 एस0(1958) ''द फिजिकल कैमिस्ट्री ऑफ इलैक्ट्रोलाईट सोलूशन'', तीसरा संस्करण (रेनहॉल्ड न्यूयार्क), पृष्ठ 525।
12. मार्कुस, वाई0(1969), आयन एक्सचेंज एण्ड सालवेन्ट एक्ट्रेक्शन ऑफ मेटल काम्पलेक्सेस (इन्टरसाइन्स, न्यूयॉर्क), पृष्ठ 1।
13. क्यूमिन्स, सी0 ए0(1968) ''डिफ्यूजन इन पॉलीमर्स'', एकेडमिक प्रेस, लन्दन, अध्याय–4।
14. सिद्दीकी, एफ0 ए0 एवं बेग एम0 एन0(1978) केनेडियन जर्नल ऑफ केमिस्ट्री, खण्ड–56 पृष्ठ 2206।
15. ज्वलेन्सकी, बी0 जे0; आयरिंग एच0 एवं रीज0 सी0 ई0 (1949)जर्नल ऑफ फिजिकल केमिस्ट्री, खण्ड–53, पृष्ठ 1426।
16. ग्लासटन, एस0 एवं लैडलर के0 जे0(1941) ''द थ्योरी ऑफ रेट प्रोसेसेज'', मेकग्रा–हिल, न्यूयार्क, पृष्ठ–525–544।
17. बेरर, आर0 एम0 एवं रीज, एल0 वी0 सी0(1961) जर्नल ऑफ फिजिकल केमिस्ट्री सॉलिड्स, खण्ड–21, पृष्ठ–12।