

आयरन टंगस्टेट झिल्ली का वैद्युत रासायनिक अध्ययन

पी०के० पाठक^१, साधना श्रीवास्तव^१, मुहम्मद अयूब अन्सारी^२ एवं रमेश कुमार प्रजापति^३
^१रसायन विज्ञान विभाग, राजकीय एस०एल०पी० महाविद्यालय, मुरार, ग्वालियर-474006, म०प्र०, भारत
^२रसायन विज्ञान विभाग, बिपिन बिहारी महाविद्यालय, झाँसी-284001, उ०प्र०, भारत
^३रसायन विज्ञान विभाग, दिगम्बर जैन कॉलेज, बड़ौत, बागपत-250611, उ०प्र०, भारत
 ayub67@rediffmail.com; rameshkrpr@yahoo.com

प्राप्त तिथि-26.05.2015, स्वीकृत तिथि-20.06.2015

सार

इस अध्ययन में विभिन्न सान्द्रता वाले पोटेशियम, सोडियम एवं अमोनियम नाइट्रेट विलयन में भीगी हुई चर्म पत्र आधारित आयरन टंगस्टेट की चालकता का मापन विभिन्न तापक्रमों पर किया गया है। ΔH^\ddagger , ΔF^\ddagger , E_a , ΔS^\ddagger आदि विभिन्न ऊष्मागतिक मानकों को व्युत्पन्न करने हेतु परिशुद्ध प्रतिक्रिया दर सिद्धान्त अपनाया गया है। यह देखा गया है कि संक्रियण ऊर्जा भेदन प्रजाति के स्थल पर निर्भर करती है, तथा विद्युत अपघट्य विलयन की सांद्रता के बढ़ने के साथ कम होती है। इससे निष्कर्ष निकला कि झिल्ली कम आवेशित है एवं जब आयनिक प्रजातियाँ झिल्ली से व्यापन कर रही हों तो वह स्वयं के जलयोजन कोश को अतिनिम्न आंशिक रूप से परिधृत करती हैं। Δs^\ddagger के 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— आयनिक चालकता, उष्मागतिक मानक, आयरन टंगस्टेट झिल्ली।

Electrochemical studies on Iron Tungstate membrane

P. K. Pathak¹, Sadhna Shrivastava¹, M.A. Ansari² and R.K. Prajapati³

¹Department of Chemistry, Govt. S.L.P. College, Morar, Gwalior-474006, M.P., India

²Department of Chemistry, Bipin Bihari College, Jhansi-284001, U.P., India

³Department of Chemistry, Digambar Jain College, Baraut, Baghpat-250611, U.P., India

ayub67@rediffmail.com; rameshkrpr@yahoo.com

Abstract

In current study, the conductance's of parchment supported iron tungstate membrane bathed in potassium, sodium and ammonium nitrate solutions of different concentrations have been measured at different temperatures. Absolute reaction rate theory has been applied to derive various thermodynamic parameters, ΔH^\ddagger , ΔF^\ddagger , E_a and ΔS^\ddagger . The activation energies are found to depend on the site of penetration in a species which 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 of Δs^\ddagger are negative indicating that partial immobilization of ions takes place probably due to the interstitial permeation and ionic interaction with the fixed charge groups of the membrane skeleton.

Keywords- Ionic conductance, thermodynamic parameters, iron tungstate membrane.

प्रस्तावना

अकार्बनिक अवक्षेपित कृत्रिम झिल्ली उच्च तापमान तथा आक्रामक प्रतिकूल वातावरण में भी उचित ढंग से प्रयुक्त होने की वजह से औद्योगिक अनुप्रयोगों के लिये बहुत महत्व की है¹। आयन विनिमय क्रिया के मूलभूत उपयोग डोनान झिल्ली संतुलन पर आधारित हैं। यह विभिन्न पर्यावरणीय समस्याओं के समाधान जैसे मूल्यवान आयनों की पुनः प्राप्ति एवं संवर्धन, अपशिष्ट जल से अवांछनीय आयनों के निष्कासन आदि में बहुत महत्वपूर्ण है। इस शोध पत्र में हमने चर्म पत्र आधारित आयरन टंगस्टेट झिल्ली द्वारा आयन परिवहन की प्रक्रिया का पता लगाने हेतु विभिन्न तापमानों पर झिल्ली के प्रवाहकत्व आंकड़ों में परिशुद्ध प्रतिक्रिया दर सिद्धांत का वर्णन किया है।

सामग्री एवं विधियाँ

आयरन टंगस्टेट की झिल्ली चर्म पत्र (अमूल ग्रुप ऑफ कम्पनीज, मुम्बई, भारत) फेरस अमोनियम सल्फेट एवं सोडियम टंगस्टेट के 0.2एम जलीय विलयन के उपयोग से अंसारी एवं सहकर्मियों² द्वारा सुझाई गई विधि द्वारा आयरन टंगस्टेट झिल्ली बनाई गई। झिल्ली को दो विद्युत अपघट्य सेलों के बीच सील बंद कर दिया जाता है। झिल्ली को लगाने के पहले अर्ध सेलों को विद्युत अपघट्य विलयन (KNO₃, NaNO₃ or NH₄NO₃) से भर दिया गया एवं सतह तरल को बिना हटाए विलयन को स्वच्छ पारे से बदल दिया जाता है। यदि झिल्ली एवं विलयन के बीच कोई हवा का बुलबुला रह जाता है तो उसे भी हटा दिया गया, ताकि एक समान परिणाम मिल सकें। विद्युत प्रवाहित करने हेतु प्लैटिनम इलेक्ट्रोड का प्रयोग किया गया। 10³ हर्ट्ज आवृत्ति पर प्रत्यक्ष मान चालकता मीटर 303 (सिस्ट्रोनिक्स) द्वारा झिल्ली प्रवाहकत्व को नापा गया। सभी मापन 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C (±0.1°C) पर किए गए। विद्युत अपघट्य विलयन, प्रयोगात्मक अभिकर्मक एवं विआयनीकृत जल द्वारा तैयार किए गए।

परिणाम एवं विवेचना

विभिन्न सांद्रता वाले पोटेशियम, सोडियम एवं अमोनियम नाइट्रेट विलयन में भीगी हुई, आयरन टंगस्टेट झिल्ली के विभिन्न तापक्रमों पर मापे गए प्रवाहकत्व को तालिका-1 में दर्शाया गया है एवं पोटेशियम नाइट्रेट 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 नाइट्रेट एवं नाईलोन झिल्ली की, इजिमा एवं उनके साथियों³ की खोज का समर्थन करता है। समान परिस्थिति में क्षारीय धातु आयन के, झिल्ली प्रवाहकत्व का क्रम $K^+ > Na^+ > NH_4^+$ है, जो कि इनकी आयनिक त्रिज्या के समान है। अनेक जांचकर्ताओं⁴⁻¹⁰ द्वारा कुछ मानव निर्मित झिल्लियों पर किए गए प्रयोगों में एक सा व्यवहार पाया गया है। 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-सारंघता उपलिखित 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 (नाइट्रेट) के विशिष्ट प्रवाहकत्व एवं धनायन के जलयोजन की अतिरिक्त ऊर्जा को रेखाचित्र में दर्शाया गया है¹³। यह देखा गया कि जलयोजन ऊर्जा के बढ़ने के साथ विशिष्ट प्रवाहकत्व कम हो जाता है, अर्थात् 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 सकें। 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 बोल्ट्समेन वितरण के अनुसार $f = e^{-\Delta E_a / RT}$ (यहाँ R गैस नियतांक है)। प्रतिमोल अधिशेष ऊर्जा (ΔE) रखें। इन परिस्थितियों में ऐसी आयनिक प्रजातियां जिन्होंने पर्याप्त जल योजन की मात्रा को खो दिया है, अतः आकार में झिल्ली-रंघ से छोटी हैं, 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 ग्राम दर्शाते हैं कि झिल्ली में इस तरह का कोई परिवर्तन नहीं हुआ है। इस ग्राफ का ढाल आरहीनियस समीकरण के लिए आवश्यक संक्रियण ऊर्जा के मान को दर्शाता है। तालिका 2 से पता चलता है कि विद्युत अपघट्य विलयन की सांद्रता बढ़ने के साथ ही संक्रियण ऊर्जा कम हो जाती है। विभिन्न विद्युत अपघट्य के लिए निश्चित सांद्रता पर संक्रियण ऊर्जा का क्रम $E_a K^+ > E_a Na^+ > E_a NH_4^+$ 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 व्यापित इस बात पर निर्भर करती है कि खण्ड, भेदक प्रजाति को समायोजित करने हेतु एक बड़ा छिद्र¹⁴ बना दे। इस तरह की प्रणाली में संक्रियण ऊर्जा भेदक प्रजाति के आकार पर निर्भर करती है, अर्थात् संक्रियण ऊर्जा भेदक के आकार के आधार पर बढ़ती है। यदि, यह हमारी प्रणाली का मामला है, तो क्षारीय धातु आयनों के प्रकार पर, संक्रियण ऊर्जा की निर्भरता को, आयनिक क्रिस्टेलोग्राफिक त्रिज्या द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। जो कि समान प्रणाली में किए गए व्यापिता मापन से प्राप्त निष्कर्ष^{1,15} के समान है।

ऊष्मागतिक मानक ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger एवं ΔF^\ddagger परम अभिक्रिया दर सिद्धांत के प्रयोग द्वारा पता किए गए। आयरिंग^{16,17} के अनुसार

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

यहां h प्लैंक नियतांक, R गैस नियतांक, N एवोगेड्रो संख्या एवं T परम तापमान है। ΔF^\ddagger आयनों के व्यापन की मुक्त सक्रियण ऊर्जा है, जिसे गिब्स हेल्मोल्ज समीकरण (2) के अनुसार दर्शाया गया है।

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (2)$$

ΔH^\ddagger निम्न समीकरण के अनुसार आरहीनियस सक्रियण ऊर्जा E_a से संबंधित है।

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (3)$$

लघु गणक्य प्रवाहकत्व एवं $1/T$ के मध्य का ग्राफ रेखीय है। इस ग्राफ की रेखा का कटाव एवं ढाल ΔH^\ddagger एवं ΔS^\ddagger 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 ΔH^\ddagger एवं ΔS^\ddagger के आंकड़ों का उपयोग समीकरण (2) एवं (3) द्वारा ΔF^\ddagger एवं E_a के मानों का पता लगाने हेतु किया गया। इसके परिणाम इंगित करते हैं कि विद्युत अपघट्य भेदन ΔS^\ddagger 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 होता है।

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

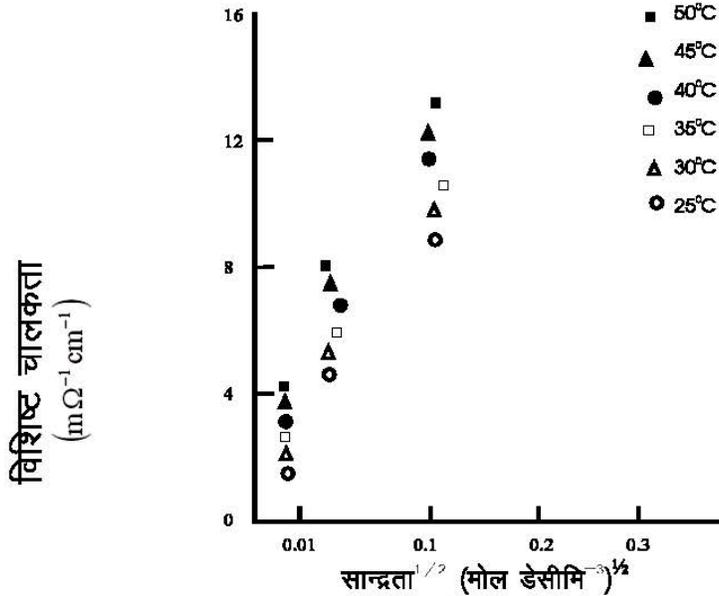
तालिका-1

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

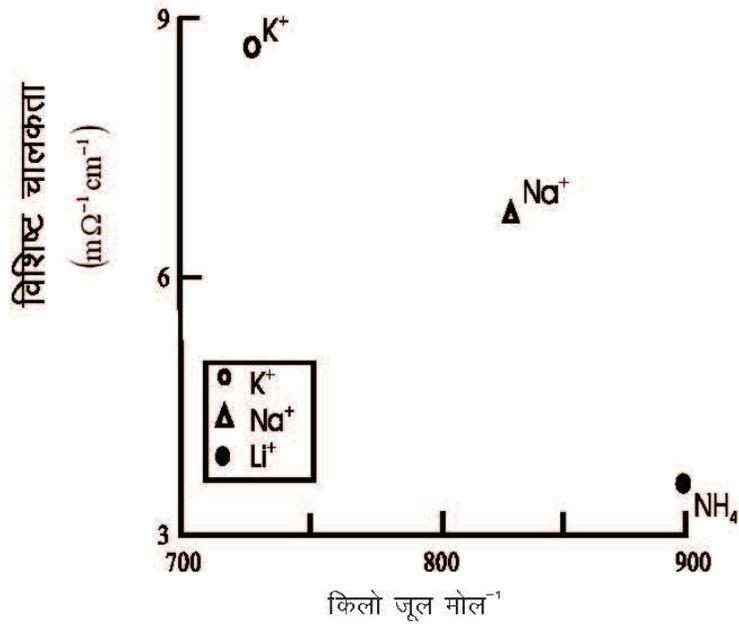
विद्युत अपघट्य सान्द्रता (मोल. डेसीमी. ³)	तापक्रम ($\pm 0.1^\circ C$)					
	25	30	35	40	45	50
KNO₃						
0.1	10.12	12.12	13.12	16.12	20.10	24.12
0.01	9.25	11.25	13.10	15.98	19.25	23.75
0.001	8.95	10.91	12.25	14.25	18.25	22.25
0.0001	7.15	9.25	11.18	13.10	17.12	21.17
NaNO₃						
0.1	8.28	10.12	10.12	12.12	13.10	14.20
0.01	6.88	7.45	9.12	9.14	9.55	9.60
0.001	6.21	5.10	5.25	6.25	7.10	8.10
0.0001	3.15	3.10	3.12	4.12	4.50	4.30
NH₄NO₃						
0.1	4.90	6.30	6.85	8.85	9.10	9.12
0.01	4.60	6.15	6.12	5.91	7.85	6.30
0.001	2.59	2.80	4.10	4.55	4.59	6.10
0.0001	2.05	2.80	3.12	4.20	4.22	5.11

तालिका-2
आयरन टंगस्टेट झिल्ली के सम्पर्क में 1:1 विद्युत अपघट्य विलयन की विभिन्न सान्द्रताओं के लिये उष्मागतिक मानक

विद्युत अपघट्य सान्द्रता (मोल. डेसीमी. ⁻³)	कारक			
	Ea (किलो जूल मोल ⁻¹)	ΔH^\ddagger (किलो जूल मोल ⁻¹)	ΔF^\ddagger (किलो जूल मोल ⁻¹)	ΔS^\ddagger (जूल डिग्री मोल ⁻¹)
NaNO ₃				
0.1	11.00	8.90	75.10	223.00
0.01	12.10	9.20	85.10	-235.80
0.001	16.00	12.10	95.50	-236.90
0.0001	23.10	17.30	91.00	-238.90
KNO ₃				
0.1	11.20	6.120	75.00	-227.00
0.01	14.20	6.90	76.50	-228.90
0.001	16.50	12.90	82.00	-229.00
0.0001	19.10	14.10	84.10	-237.90
NH ₄ NO ₃				
0.1	10.10	7.10	75.10	-229.80
0.01	13.10	7.20	76.20	-226.70
0.001	15.00	13.00	79.30	-237.10
0.0001	18.90	9.20	81.20	-238.20

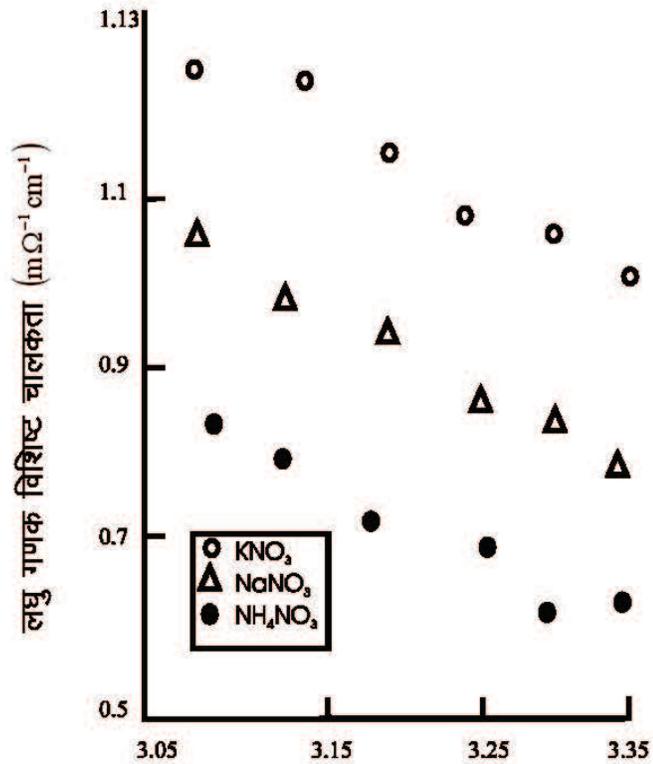


चित्र-1
आयरन टंगस्टेट झिल्ली के लिए KNO₃ की विभिन्न तापक्रम पर विशिष्ट चालकता एवं सान्द्रता के मध्य आरेख



चित्र- 2

आयरन 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. कनाटजीडिस, एम0 जी0 एवं वू, सी0 जी0(1989) जर्नल आफ अमेरिकन केमिकल सोसाइटी, खण्ड-111, मु0पू0 4139-4141 ।
2. नवी, एस0 ए0; नौशाद, एम0 एवं इनामुद्दीन, रफीउद्दीन(2007) जर्नल ऑफ हजार्ड मेटेरियल, खण्ड-142, पृ0 404 ।
3. अन्सारी, एम0 ए0; कुमार, मनोज; गुप्ता, अशोक; श्रीवास्तव, प्रीती एवं कुशवाहा आर0 एस0(2005) इण्डियन काउन्सिल ऑफ कैमिस्ट, खण्ड-22, पृ0 2331 ।
4. कुशवाहा, आर0 एस0 एवं अन्सारी, एम0 ए0(2008) प्रोग्रेसिव रिसर्च, खण्ड-3, अंक-1, मु0पू0 73-75 ।
5. इजिमा, टी0 एवं ओवारा, टी0(1978) के0 जे0 कोलाईड इन्टरफेस साइन्स, खण्ड-63, पृ0 421 ।
6. खान, एम0 एम0 ए0 एवं इनामुद्दीन, रफीउद्दीन(2012) मेटेरियल साइन्स एण्ड इंजीनियरिंग, सी-32, मु0पू0 1210-1217 ।
7. खान, एम0 एम0 ए0, इनामुद्दीन, रफीउद्दीन(2013) मेटेरियल साइन्स एण्ड इंजीनियरिंग, सी-33, मु0पू0 2360-2366 ।
8. अन्सारी एम0 ए0; कुमार मनोज; सिंह एन0; दादौरिया के0 एस0; कुशवाहा आर0 एस0 एवं अयूब, एस0(2012) एडवान्स एप्लाइड साइन्स रिसर्च, खण्ड-3, अंक-1, मु0पू0 251-260 ।
9. पाठक, पी0 के0; प्रजापति, आर0 के0; दादौरिया, के0 एस0 एवं अन्सारी, एम0 ए0(2013) अनुसंधान(विज्ञान शोध पत्रिका), खण्ड-1, अंक-1, मु0पू 17-25 ।
10. ओनवाउडी, डी0 सी0; तनवीर, अर्फिन एवं स्ट्रडोम सी0 ए0(2014) इलैक्ट्रो केमिका0 एक्टा, खण्ड-116, मु0पू0 217-223 ।
11. हारन्ड, एस0 एस0(1958) द फिजिकल कैमिस्ट्री ऑफ इलैक्ट्रोलाइट सोल्यूशन, तीसरा संस्करण, रेनहॉल्ट, न्यूयार्क, पृ0 525 ।
12. मार्कुस, वाई(1969) आयन एक्सचेंज एण्ड सोल्वेन्ट एक्ट्रैक्शन ऑफ मेटल काम्प्लेक्सस, इन्टरसाइन्स, न्यूयार्क, पृ0 13 ।
13. क्यूमिन्स, सी0 ए0(1968) डिफ्यूजन इन पॉलीमर्स, एकेडमिक प्रेस, लन्दन, चेप्टर-4 ।
14. सिद्दीकी, एफ0 ए0 एवं बेग, एम0 एन0(1978) केनेडियन जर्नल ऑफ कैमिस्ट्री, खण्ड-56 पृ0 2206 ।
15. ज्वलेन्सकी बी0 जे0; आयरिंग, एच0 एवं रीज, सी0 ई0(1949) जर्नल ऑफ फिजिकल कैमिस्ट्री, खण्ड-53, पृ0 1426 ।
16. ग्लासटन, एस0 एवं लैडलर के0 जे0(1941) द थ्योरी ऑफ रेट प्रोसेसेज, मेकग्रॉ हिल, न्यूयार्क, पृ0 525-544 ।
17. बेरर, आर0 एम0 एवं रीज, एल0 वी0 सी0(1961) जर्नल ऑफ फिजिकल कैमिस्ट्री सॉलिड्स, खण्ड-21, पृ0 12 ।