भारतीय वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान पत्रिका
वर्ष 8 अंक 1 जून 2000 पृ.26-29

1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन तथा 1-एल्केनालों के द्विअंगी मिश्रणों का ध्वनिकीय अध्ययन

ए. पी. मिश्र एवं एस. के. गौतम

रसायन विभाग, डॉ. हरीसिंह गौड़ विश्वविद्यालय, सागर 470 003

प्राप्तः 27 अक्टूबर 1999; स्वीकृतः 24 जनवरी 2000

सारांश — इस शोध पत्र में मोलीय ध्वनि वेग (molar sound velocity) मोलीय आयतन (molar volume) और प्राप्य आयतन (available volume) परिकलित किये गये हैं तथा विलयनों में पाई जाने वाली आण्विक अन्योन्य क्रियाओं (molecular interactions) के सन्दर्भ में व्याख्यायित किये गये हैं। 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन और 1-एल्केनाल के पराध्वनिक वेगों (ultrasonic velocities) को आदर्श द्रव मिश्रण तथा नोमोटो (Nomoto) सम्बन्धों की सहायता से मूल्यांकित कर इसकी तुलना प्रायोगिक मानों से की गई है।

प्रस्तावना

गत वर्षों में शोधार्थियों द्वारा ऊष्मा गतिकीय (thermodynamic) गुणों जो कि ध्वनि वेग और घनत्व के आँकड़ों से प्राप्त किये गये हैं, द्विअंगी (binary) द्रव मिश्रण में होने वाली अन्तरा-आण्विक अन्योन्य क्रिया (intermolecular interaction) के अध्ययन में सफलतापूर्वक प्रयोग किया गया है[1-3]।

पराध्वनिक वेग और सम्बन्धित ध्वनिकाय परिमापों जैसे मोलीय आयतन (molar volume), प्राप्य आयतन (available volume) और मोलीय ध्वनि वेग (molar sound velocity) के आण्विक अन्योन्य क्रिया (molecular interaction) की गुणात्मक व्याख्या के लिए प्रभावशाली साधन के रूप में प्रमाणित किया गया है। नोमोटो (Nomoto) और आदर्श द्रव मिश्रण संबंधों का प्रयोग करते हुए द्विअंगी (binary) द्रव मिश्रण में पराध्वनिक वेगों को कई लेखकों[4,5] द्वारा परिकलित किया गया है। हाल ही में पाण्डेय और उनके सहयोगियों[6] ने पराध्वनिक वेग और घनत्व के आँकड़ों का उपयोग द्विअंगी द्रव मिश्रणों में अन्तरा-अणुक अन्योन्य क्रिया को प्रतिपादित करने हेतु किया है। वर्तमान शोध का लक्ष्य 1, 2-डाईक्लोरोबेन्जीन और 1-एल्केनॉल द्रव मिश्रण के पराध्वनिक वेग का मूल्यांकन कर प्रायोगिक एवं सैद्धान्तिक वेगों की तुलना करना था। इसके अलावा विभिन्न ऊष्मागतिकीय परिमापों (thermodynamic parameter) की सहायता से विलयनों में पाई जाने वाली आण्विक अन्योन्य क्रिया का अन्वेषण करना था।

इस अध्ययन के लिए आयतन प्रभाज (volume fraction) को मोल प्रभाज (mole fraction) में बदलने के बाद विचार किया गया है। उपरोक्त शोध के लिए प्रायोगिक ध्वनि वेग तथा ध्वनि आंकड़े सम्बन्धित विषय साहित्य से लिये गये हैं[7]।

सैद्धान्तिक

मोलीय ध्वनि वेग, प्राप्य आयतन तथा मोलीय आयतन समीकरणों (1) तथा (2) का प्रयोग करते हुए परिकलित किये गये:

$$R = \frac{M}{\rho} U^{1/3} \quad \ldots(1)$$

$$V = \frac{M}{\rho} \left(1 - \frac{U}{U_\infty}\right) \quad \ldots(2)$$

जहाँ M आण्विक द्रव्यमान और U_∞ = 1600 m/s, R, V, Va तथा U क्रमशः मोलीय ध्वनि वेग, मोलीय आयतन और पराध्वनिक वेग हैं। वानडील तथा वैन्जील[8] ने द्रव मिश्रणो

सारणी 1 — द्विअंगी द्रव मिश्रणों के पराध्वनिक गुण

X_1 = 1,2-डाइक्लोरोबेन्जीन का मोल प्रभाज, तन्त्र 1 : 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - ब्यूटेनाल

X_1	ρ g/cm^3	पराध्वनिक वेग m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) m/s	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) / पराध्वनिक वेग, %	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) / पराध्वनिक वेग, %	मोलीय ध्वनि वेग × 10^6 m^{3}mol^{-1} (m/s)$^{1/3}$	मोलीय आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}	प्राप्य आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}
0.0000	0.8017	1227	1227	1227	0.0	0.00	989.7	92.4	21.55
0.1007	0.8620	1233	1231	1202	-0.16	-2.54	1013.2	94.4	21.67
0.2050	0.9223	1234	1235	1184	0.08	-4.00	1033.9	96.4	22.05
0.3098	0.9797	1238	1238	1173	0.073	-5.20	1059.6	98.6	22.32
0.4335	1.0435	1237	1243	1168	0.52	-5.56	1087.3	101.3	22.98
0.5896	1.1069	1246	1248	1173	0.20	-5.81	1138.2	105.7	23.40
0.6356	1.1409	1241	1250	1177	0.72	-5.12	1134.2	105.5	23.68
0.7343	1.1857	1243	1253	1191	0.82	-4.18	1157.3	107.6	24.02
0.8194	1.2229	1250	1255	1207	0.46	-3.44	1178.9	109.4	23.94
1.0000	1.2992	1261	1261	1261	0.0	0.00	122.4	113.1	23.97

सारणी 2 — द्विअंगी द्रव मिश्रणों के पराध्वनिक गुण

तन्त्र 2 : 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1-पेन्टेनाल

X_1	ρ g/cm^3	पराध्वनिक वेग m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) m/s	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) / पराध्वनिक वेग, %	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) / पराध्वनिक वेग, %	मोलीय ध्वनि वेग × 10^6 m^{3}mol^{-1} (m/s)$^{1/3}$	मोलीय आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}	प्राप्य आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}
0.0000	0.80764	1265	1265.0	1265.0	0.0	0.00	1180.36	109.14	22.85
0.1212	0.86998	1264	1264.5	1247.0	0.04	-1.34	1184.16	109.52	22.99
0.1947	0.90732	1258	1264.2	1238.8	0.53	-1.52	1185.09	109.78	23.46
0.2735	0.94713	1255	1263.8	1231.9	0.70	-1.84	1187.16	110.06	23.73
0.3888	1.00452	1250	1263.4	1225.6	1.07	-1.95	1190.65	110.53	24.18
0.4825	1.05014	1251	1263.6	1221.4	0.96	-2.20	1195.81	110.98	24.20
0.5903	1.10304	1250	1262.6	1224.2	0.85	-2.22	1200.77	111.41	24.23
0.6964	1.15402	1255	1262.2	1228.4	0.57	-2.12	1207.01	111.90	24.13
0.8532	1.22889	1263	1261.6	1241.3	0.11	-1.71	1217.08	112.59	23.71
1.0000	1.29920	1261	1261.0	1261.0	0.0	0.00	1222.44	113.15	23.97

में ध्वनि वेग के लिए समीकरण (3) दिया था:

$$\frac{1}{[X_1M_1 + (1-X_1)M_2]U^2_{im}} = \frac{X_1}{M_1U_1^2} + \frac{(1-X_1)}{M_2U_2^2} \quad \ldots(3)$$

समीकरण (3) में अनुलग्नक 1 और क्रमशः पहले तथा दूसरे घटक को निरूपित करते हैं। द्विअंगी द्रव मिश्रणों में पराध्वनिक वेग के लिए दूसरा मूलानुपातू सूत्र नोमोटो[9] द्वारा दिया गया जो मोलीय ध्वनि वेग की रेखीय निर्भरता की संकल्पना पर आधारित [समीकरण (4)] :

$$U_{Nomoto} = \left(\frac{[X_1R_1 + (1-X_1)R_2]}{[X_1V_1 + (1-X_1)V_2]}\right)^3 \quad \ldots(4)$$

परिणाम तथा व्याख्या

वर्तमान अध्ययन में निम्न तन्त्रों पर विचार किया गया था:

(1) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - ब्यूटेनाल
(2) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - पेन्टेनाल
(3) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - हेक्सेनाल
(4) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - हेप्टेनाल
(5) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1 - आक्टेनाल

नोमोटो और आदर्श द्रव मिश्रणों से परिकलित ध्वनि वेग के प्रतिशत विचलन के मान, मोलीय आयतन, प्राप्य आयतन तथा मोलीय ध्वनि वेग सारणी 1 से सारणी 5 में दिये गये हैं। ध्वनि वेग तथा घनत्व आँकड़ों से परिकलित परिमापों का प्रयोग द्विअंगी द्रव मिश्रणों में पाई जाने वाली अन्योन्य क्रियाओं को समझने में किया जा सकता है।

सारणी 3 — द्विअंगी द्रव मिश्रणों के पराध्वनिक गुण
तन्त्र 3 : 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1-हेक्सेनाल

X_1	ρ g/cm^3	पराध्वनिक वेग m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) m/s	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) / पराध्वनिक वेग, %	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) / पराध्वनिक वेग, %	मोलीय ध्वनि वेग × 10^6 m^{3}mol^{-1} (m/s)$^{1/3}$	मोलीय आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}	प्राप्य आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}
0.0000	0.81205	1286	1286.0	1286.0	0.0	0.00	1368.35	125.83	24.69
0.1212	0.86625	1315	1283.2	1274.6	-2.41	-3.07	1361.58	124.28	24.02
0.2014	0.90302	1305	1281.0	1278.6	-1.84	-2.02	1345.77	123.15	23.98
0.3055	0.94989	1294	1279.0	1262.2	-1.16	-2.45	1329.23	121.98	23.76
0.3904	0.99150	1285	1276.2	1258.3	-0.69	-2.07	1312.22	120.70	23.32
0.5157	1,05161	1278	1273.7	1254.4	-0.34	-1.85	1292.90	119.14	22.70
0.6902	1,13409	1262	1269.2	1252.8	-0.57	-0.73	1268.42	117.30	22.72
0.8017	1,19049	1264	1266.4	1254.1	0.19	-0.78	1254.44	116.02	24.36
0.9013	1,24609	1260	1265.0	1265.9	0.39	-0.25	1235.83	114.42	24.31
1.0000	1,29920	1261	1261.0	1261.0	0.0	0.00	1222.44	113.15	23.97

सारणी 4 — द्विअंगी द्रव मिश्रणों के पराध्वनिक गुण
तन्त्र 4 : 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1-हेप्टेनाल

X_1	ρ g/cm^3	पराध्वनिक वेग m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) m/s	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) / पराध्वनिक वेग, %	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) / पराध्वनिक वेग, %	मोलीय ध्वनि वेग × 10^6 m^{3}mol^{-1} (m/s)$^{1/3}$	मोलीय आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}	प्राप्य आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}
0.0000	0.81572	1314	1314.0	1314.0	0.0	0.00	1560.25	142.45	26.98
0.1476	0.87474	1299	1307.5	1302.7	0.65	0.28	1506.17	138.04	26.39
0.3132	0.94539	1283	1299.8	1291.6	1.30	0.67	1446.39	133.11	26.38
0.4306	0.99792	1274	1293.0	1284.7	1.50	0.84	1408.43	129.46	26.37
0.5286	1.04462	1267	1288.0	1279.4	1.66	0.98	1372.20	126.82	25.96
0.6379	1.09833	1251	1282.9	1274.2	2.55	1.85	1332.65	123.88	25.90
0.7038	1.13176	1260	1279.2	1231.3	1.52	0.89	1315.76	121.82	25.89
0.7933	1.17948	1259	1273.9	1267.8	1.12	0.69	1287.44	119.23	25.41
0.8915	1.23432	1260	1253.8	1264.3	-0.17	0.34	1257.10	116.39	25.73
1.0000	1.29920	1261	1261.0	1261.0	0.0	0.00	1222.44	113.15	23.97

सारणी 5 — द्विअंगी द्रव मिश्रणों के पराध्वनिक गुण
तन्त्र 5 : 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन + 1-आक्टेनाल

X_1	ρ g/cm^3	पराध्वनिक वेग m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) m/s	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) m/s	पराध्वनिक वेग (नोमोटो) / पराध्वनिक वेग, %	पराध्वनिक वेग (आदर्श मिश्रण) / पराध्वनिक वेग, %	मोलीय ध्वनि वेग × 10^6 m^{3}mol^{-1} (m/s)$^{1/3}$	मोलीय आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}	प्राप्य आयतन × 10^6 m^{3}mol^{-1}
0.0000	0.82188	1314	1314	1314.0	0.0	0.00	1725.49	158.45	28.32
0.0923	0.85443	1287	1310.3	1308.5	1.81	1.67	1677.62	154.23	30.17
0.1994	0.89443	1286	1305.9	1302.4	1.55	1.27	1624.01	149.34	29.30
0.2849	0.92822	1281	1302.1	1297.6	1.65	1.29	1579.55	145.44	28.99
0.4454	0.99642	1277	1294.3	1288.8	1.40	0.92	1499.25	138.19	27.90
0.1652	1.07627	1272	1285.6	1279.9	1.07	0.62	1414.94	130.59	26.77
0.7926	1.17029	1266	1275.0	1270.9	0.71	0.39	1327.25	122.69	25.61
0.8664	1.21343	1262	1270.4	1267.1	0.66	0.40	1289.22	119.30	25.20
0.9215	1.24751	1263	1266.8	1264.7	0.30	0.13	1262.32	116.78	24.59
1.0000	1.29920	1261	1261.0	1261.0	0.0	0.00	1222.44	113.15	23.97

यह भली भाँति विदित है कि 1-एल्केनाल हाईड्रोजन बन्धन के द्वारा स्वयं संगुणित है जबकि 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन की प्रकृति द्विध्रुवी (μ = 2.26) है अतः द्विध्रुव-द्विध्रुव (dipole-dipole interaction) अन्योन्य क्रिया भी एल्केनाल के गुणों को प्रभावित करती है। सारणी 1 का अवलोकन करने पर यह प्रदर्शित होता है कि मोलीय आयतन और प्राप्य आयतन पहले दो निकायों (systems) के लिए 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन की सान्द्रता बढ़ने के साथ बढ़ता है। इसका कारण दो असमान अणुओं के लिए प्रतिक्षेपक अन्योन्य क्रिया (repulsive interaction) को माना जा सकता है जो द्विध्रुव-द्विध्रुव तथा द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया (dipole-induced dipole) के कारण होता है। इसके अतिरिक्त उपरोक्त निकायों के लिए पराध्वनिक वेग में वानडील तथा वैनजील सम्बन्ध से वृहत विचलन (deviation) भी ध्रुवीय-ध्रुवीय अन्योन्य क्रिया की पुष्टि करता है। निकायों 3,4 और 5 का निरीक्षण करने पर यह प्रतिबिम्बित होता है कि मोलीय आयतन और प्राप्य आयतन का परिमाण 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन की सान्द्रता बढ़ने से घटता है जिसका कारण अणुओं का सघन संकलन (close packing) अथवा संगुणित अन्योन्य क्रिया (associative interaction) हो सकता है। इसके अलावा कुछ दूसरे विश्वसनीय कारक भी हैं जो इनके मानों को प्रभावित करते हैं, जैसेः

(i) घटक अणुओं (component molecules) के आपेक्षिक आकारों में अंतर
(ii) एल्केनालों का स्व-संगुणन (self-association)
(iii) हाइड्रोजन बन्ध की शक्ति और मात्रा में अंतर
(iv) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन द्वारा 1-एल्केनालों की संरचना का विघटन (disruption) तथा
(v) 1,2-डाईक्लोरोबेन्जीन का एल्केनाल संरचनाओं के अन्दर अन्तरालीय समायोजन (interstitial accommodation)।

निष्कर्ष

उपरोक्त व्याख्या के आधार पर यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि नोमोटो और वानडील संबंधों से मूल्यांकित ध्वनि वेगों का प्रायोगिक वेग के मानों के साथ अच्छा संबंध है तथा प्राप्त आँकड़ों और निष्कर्षों का अच्छा उपयोग विलायक, विलयन तथा उनमें होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं के गुणात्मक और मात्रात्मक व्यवहार को सुस्पष्ट करने में हो सकता है।

संदर्भ

1. पाण्डेय जे डी और श्रीवास्तव एस एन, *एकास्टिक लैटर्स*, **6** (19820 6.
2. प्रिगोजीन आई, *मॉलिकुलर थ्योरी ऑफ साल्यूशन* (नार्थ हालैण्ड पब्लिकेशन कम्पनी, एमस्टर्डम) 1959.
3. तोमर जे एस, गौर एस एन और वर्मा आर पी, *इण्डियन जर्नल ऑफ प्योर एण्ड एप्लाइड फिजिक्स*, **24** (1986) 602.
4. मिश्रा ए पी और द्विवेदी डी, *जर्नल ऑफ प्योर एण्ड एप्लाइड अल्ट्रासोनिक्स*, **19** (1997) 11.
5. पाण्डेय जे डी, मिश्रा आर एल और दुबे पी, *एकॉस्टिक लैटर्स*, **2** (1978) 77
6. पाण्डेय जे डी, राय आर डी और शुक्ला आर के, *कैनेडियन जर्नल ऑफ कैमीस्ट्री*, **67** (1986) 437.
7. विजयलक्ष्मी टी एस और नायडू पी आर, *इण्डियन जर्नल ऑफ प्योर एण्ड एप्लाइड फिजिक्स*, **28** (1990) 215.
8. वानडील डब्ल्यू और बेन्जील ई, *प्रोसीडिंग्स, फर्स्ट इनटरनेशनल कान्फ्रेंस ऑन कलरीमेट्री एण्ड थर्मोकैमीस्ट्री*, (1969) 555.
9. नोमोटो ओ, *जर्नल ऑफ फिजिकल सोसायटी ऑफ जापान*, **13** (1958) 1528.
10. गौर एस एन, तोमर टी एस और वर्मा आर पी, *इण्डियन जर्नल ऑफ प्योर एण्ड एप्लाइड फिजिक्स*, **24** (1986) 602.