शोध पत्र / Research Paper

विभिन्न तापमानों पर 1–ओक्टेनॉल के साथ एथिल एसीटेट के बाइनरी तरल मिश्रण में ऊष्मागतिकीय गुणों का अध्ययन

Study on Thermodynamic Properties of Ethyl Acetate with 1–Octanol at Different Temperatures in the Binary Liquid Mixture

धीरेंद्र कुमार शर्मा, चंद्र पाल प्रजापति, रविकांत मिश्रा और सुनील कुमार

Dhirendra Kumar Sharma, Chandra Pal Prajapati, Ravi Kant Mishra and Suneel Kumar

Department of Chemistry, Institute of Basic Science,
Bundelkhand University, Jhansi (Uttar Pradesh)
dhirendra.dr@rdiffmail.com, chandrapalprajapati6@gmail.com, mishraravikant77@gmail.com,
suneelkuar203@gmail.com

https://doie.org/10.0228/VP.2025296929

सारांश

द्विआधारी मिश्रण एथिल एसीटेट (1) + 1– ओक्टेनॉल (2) के लिए पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) के प्रायोगिक मानों को वायुमंडलीय दाब तथा तापमान T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर इनकी संपूर्ण संरचना परास पर मापा गया। प्रयोगात्मक डाटा द्वारा अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E), अतिरिक्त श्यानता (η^E), अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) और अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E) की गणना की गई। इन परिणामों को रेडलिच–किस्टर बहुपद समीकरण में फिट किया गया। प्रयोगात्मक डाटा द्वारा अतिरिक्त श्यानता (η^E), अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) और अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E), सभी तापमानों के लिए नकारात्मक पाए गए। अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E), अतिरिक्त श्यानता (η^E), अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) और अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E) को 295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K पर इनकी संपूर्ण संरचना परास पर एथिल एसीटेट के मोल अंश के सापेक्ष ग्राफ द्वारा चित्रित किया गया है। इन मिश्रणों में अंतर–आणविक अंतःक्रिया की प्रकृति और बल पर चर्चा करने के लिए उनका विश्लेषण किया गया है।

Abstract

Experimental values of ultrasonic velocity (u), density (ρ) and viscosity (η) for the binary mixture Ethyl acetate (1) + 1-Octanol (2) were measured over the whole composition range at different temperatures T = (295.15K, 298.15K, 301.15K and 305.15K) at the atmospheric pressure. From the experimental data excess sound velocity (u^E), excess viscosity (η^E), excess free volume (V_f^E) and excess internal pressure (P_i^E) were calculated. These results have been fitted to the Redlich-Kister polynomial equation. Excess viscosity (η^E), excess free volume (V_f^E) and excess internal pressure (P_i^E) found to be negative for all temperatures. Excess sound velocity (u^E), excess viscosity (η^E), excess free volume (V_f^E) and excess internal pressure (P_i^E) are plotted against the mole fraction of ethyl acetate over the whole composition range at 295.15K, 298.15K, 301.15K and 305.15 K. The given mixture have been analysed to discuss the nature and strength of intermolecular interactions in these mixtures.

मुख्य शब्द – पराध्वनिक वेग, घनत्व, श्यानता, द्विआधारी तरल मिश्रण, आंतरिक दाब

Keywords: Ultrasonic Velocity, Density, Viscosity, Binary Liquid Mixtures, Internal Pressure

प्रस्तावना

प्रस्तुत शोध पत्र एथिल एसीटेट युक्त द्विआधारी तरल मिश्रण के भौतिक गुणों को मापने और उनके अतिरिक्त गुणों को ज्ञात करने के लिए किये जा रहे शोध कार्यक्रमों के अंतर्गत आते है (1)। हाल के वर्षों में, द्विआधारी तरल मिश्रण में मुक्त आयतन और आंतरिक दाब द्वारा परस्पर आणविक क्रिया के अध्ययन में महत्वपूर्ण वृद्धि हुई है। द्विआधारी तरल मिश्रण के पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) व्यावहारिक और महत्वपूर्ण हैं। सैद्धांतिक रूप से तरल और तरल मिश्रण की मुक्त आयतन और आंतरिक दाब की गणना करने के लिए कई प्रयास किए गए हैं। प्रस्तुत शोध पत्र मे विभिन्न तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15 K और 305.15 K) और वायुमंडलीय दाब पर एथिल एसीटेट (1) ऑक्टेनॉल (2) में मुक्त आयतन और आंतरिक दाब का अनुमान लगाने के लिए सैद्धांतिक तरीकों का उपयोग किया गया है। द्विआधारी मिश्रण एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) के लिए पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) को विभिन्न तापमानों T = (295.15K , 298.15K, 301.15 K और 305.15 K) पर सम्पूर्ण संरचना परास पर मापा गया है और वायुमंडलीय दाब पर एथिल एसीटेट अत्यधिक घुलनशील वृद्धि दर्शाता है। मुक्त आयतन और आंतरिक दाब आदि से सम्बंधित शोधो में रसायनज्ञों, भौतिकविदों और रासायनिक इंजीनियरों द्वारा गहन अध्ययन किया गया है। क्योंकि यह आणविक अंतःक्रियाओं, आंतरिक संरचना, क्लस्टरिंग घटना और द्विध्रुवीय अंतःक्रियाओं को समझाने का कार्य करता है (2–3)। तरल पदार्थ और तरल मिश्रण के आंतरिक दाब की गणना करने के लिए कई शोधकर्ताओं द्वारा अनेक प्रयास किए गए हैं (4)।

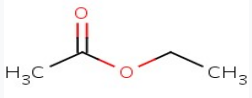
प्रायोगिक अनुभाग

एथिल एसीटेट और 1–ऑक्टेनॉल, नामक रसायनों को मर्क केम लिमिटेड भारत से >99% शुद्धता के साथ प्राप्त किया गया है। तालिका–1 में, दोनों तरल पदार्थों का उपयोग बिना अधिक शुद्धिकरण के किया जाना दर्शाया गया है। विभिन्न तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर शुद्ध तरल पदार्थों के पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) के प्रयोगात्मक मानों की तुलना शोध निष्कर्षों में उपलब्ध मान से की और इन्हें सूची बद्ध किया गया है (5–22)। ये विभिन्न मान तालिका–2 में दर्शाए गये है।

उपकरण और प्रक्रिया

एथिल एसीटेट और ऑक्टेनॉल के दोनों मिश्रण शुद्ध घटकों के ज्ञात द्रव्यमान अनुपात 10–5 ग्राम में मिलाकर तैयार किए गए हैं। तथा इन्हे एक अंकीय आणविक तुला (Digital Electronic Balance), सिटीजन स्केल (आई) प्राइवेट लिमिटेड, मुंबई, भारत द्वारा निर्मित का उपयोग कर मापा गया है। मोल अंशों में प्रयोगात्मक अनिश्चितता ± 0.0005 से अधिक नहीं पायी गयी है। सभी ज्ञात द्रव्यमान अनुपात द्वारा तैयार किए गए है साथ ही वायु–रोधी डाट मापने वाले फ्लास्क में संग्रहीत किए गए है।

तालिका 1. प्रयुक्त रासायनिक यौगिकों का विस्तृत विवरण

रासायनिक नाम	सूत्र	संरचनात्मक सूत्र	आपूर्तिकर्ता फर्म / मैक	द्रव्यमान अंश शुद्धि	शुद्धिकरण विधि
एथिल एसीटेट	$C_4H_8O_2$		मर्क केम लिमिटेड भारत	>99%	कोई नहीं

ऑक्टेनॉल	$C_8H_{24}O$	CH_3-$(CH_3)_6$-CH_2OH	मर्क केम लिमिटेड भारत	>99%	कोई नहीं

तालिका 2. तापमान T = 298.15K **और वायुमंडलीय दाब पर उपलब्ध सैद्धांतिक मानों के साथ शुद्ध घटकों के प्रायोगिक और सैद्धांतिक मानों की तुलना।**

यौगिक	**घनत्व** (ρ) / ($g.cm^{-3}$)		**ध्वनिवेग** u / ($m.s^{-1}$)		**श्यानता** η / (mPa s)	
	प्रायोगिक मान	**सैद्धांतिक मान**	**प्रायोगिक मान**	**सैद्धांतिक मान**	**प्रायोगिक मान**	**सैद्धांतिक मान**
Ethyl acetate	0.8820	0.8885	1125	1115	0.4402	0.4000
		0.8941		1138		0.4570
		0.8940		1138.62		0.4233
		0.8943		1144		0.4280
		0.8949		NA		NA
n-Octanol	0.8242	0.8187	1327	1330	7.8512	7.6630
		0.8220		1346		7.661
		0.8216		1347		7.663
		0.8217		1347		7.5981

माप

घनत्व

शुद्ध तरल और उसके मिश्रण का घनत्व ± 0.01 $kg.m^{-3}$ की शुद्धता के साथ सापेक्ष माप विधि द्वारा 25 मिली लीटर विशिष्ट गुरुत्व बोतल का उपयोग करके मापा गया। प्रायोगिक मिश्रण के साथ विशिष्ट गुरुत्व बोतल को तापमान नियंत्रित जल पात्र (एम. एस. आई. गोयल वैज्ञानिक, मेरठ, यूपी, भारत) में जलमग्न किया गया है, जबकि ± 0.1ºC की शुद्धता के साथ −10ºC से 85ºC के तापमान श्रेणी में काम कर रहा था।

ध्वनि वेग

पराध्वनिक वेग को मापने हेतु 3 मेगा हर्ट्ज पर काम करने वाले बहु–आवृत्ति व्यतिकरणमापी (Multi–frequency Interferometer) (मॉडल एफ – 80 डी), मित्तल एंटरप्राइज, नई दिल्ली, का उपयोग किया गया है । पराध्वनिक व्यतिकरणमापी को पानी और बेंजीन से अंशांकित किया गया था। पराध्वनिक व्यतिकरणमापी के माध्यम से ध्वनि वेग को मापने वाले सेल में क्वार्ट्ज क्रिस्टल द्वारा उत्पादित ज्ञात आवृत्ति की पराध्वनिक तरंगों की तरंग दैर्ध्य के सटीक निर्धारण पर आधारित है। व्यतिकरण सेल को परीक्षण तरल से भर दिया गया था, और इस के चारों ओर पानी प्रसारित किया गया था अनिश्चितता का अनुमान 0.1 ms^{-1} था। शुद्ध एथिल एसीटेट और 1–ऑक्टेनॉल के पराध्वनिक वेग के प्रायोगिक मान संबंधित मानक मानों के साथ संतोषप्रद तुलना करते हैं। तुलनात्मक मान तालिका–2 में दर्शाए गये हैं।

श्यानता

शुद्ध तरल पदार्थ और तरल मिश्रण की श्यानता को मापने हेतु ओस्टवाल्ड श्यानतामापी यंत्र (Viscometer) का उपयोग किया गया है। लगभग 15 मिली लीटर की क्षमता और लगभग 90 मिमी की लंबाई और 0.5 मिमी आंतरिक व्यास वाले केशिका युक्त इस श्यानतामापी यंत्र का उपयोग शुद्ध तरल पदार्थ और तरल मिश्रण के प्रवाह समय को मापने के लिए किया गया है श्यानतामापी यंत्र को दो बार आसुत जल और बेंजीन के साथ

अंशांकित किया गया था। शुद्ध तरल पदार्थ और तरल मिश्रण का प्रवाह समय मापने हेतु प्रयोग को पांच बार दोहराया गया। प्रवाह समय को एक इलेक्ट्रॉनिक स्टॉप वॉच (रेसर) के साथ (± 0.015) मापा गया हैं, और औसतन कम से कम पांच प्रवाह समय माप ली गई हैं। माप के दौरान वाष्पीकरण के कारण होने वाले नुकसान को रोकने के लिए श्यानतामापी यंत्र के मुख पर ग्लास स्टॉपर लगाया गया हैं। श्यानता की अनिश्चितता ± 0. 005 $\times 10^{-3}$ m Pas थी। शुद्ध एथिल एसीटेट और 1–ऑक्टेनॉल की श्यानता का मान संबंधित शोध संदर्भ मान के साथ तुलना की गई है। तुलनात्मक मान तालिका–2 में दर्शाए गये हैं।

सैद्धांतिक

शोधार्थियों द्वारा मुक्त आयतन शोध विषय के अंतर्गत तरल श्यानता ज्ञात करने हेतु अध्ययन किया गया है। सूर्यनारायण और अन्य (23) द्वारा मुक्त आयतन ज्ञात करने के लिए स्थिति के एक आयामी विश्लेषण के आधार पर सूत्र का प्रतिपादन किया जिसमें पराध्वनिक तरंग, एक तरल माध्यम से गुजरती है।

$$V_f = (MU / k\eta)^{3/2} \qquad ...(1)$$

जहां, M आणविक भार है, u पराध्वनिक वेग है, η श्यानता है, V_f, मुक्त आयतन मिली लीटर प्रति मोल में है और k एक स्थिरांक है, जो कि तापमान से स्वतंत्र है और इसका मान सभी तरल पदार्थो के लिए 4.28×10^9 है।

सूर्यनारायण और कुप्पुस्वामी (6–7) ने पराध्वनिक वेग u, घनत्व ρ और श्यानता η के अध्ययन से आंतरिक दाब के मूल्यांकन हेतु विधि का प्रतिपादन किया, प्रस्तावित संबंध को निम्न सूत्र द्वारा व्यक्त किया गया है

$$p_i = bRT\left(\frac{k\eta}{u}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho^{2/3}}{M_{eff}^{7/6}} \qquad ...(2)$$

जहां b पैकिंग कारक है, जिसे सभी तरल पदार्थो के लिए 2 माना जाता है। k एक स्थिरांक है, जो तापमान से स्वतंत्र है और सभी तरल पदार्थों के लिए इसका मान 4.28×10^9 है, R सार्वभौमिक गैस स्थिरांक हैऔर T पूर्ण तापमान है।

पराध्वनिक संबंधित माप दंडों के अतिरिक्त मान की गणना निम्नलिखित सूत्र का उपयोग करके की गई है।

$$A^E = A_{exp.} - (X_1A_1 + X_2A_2) \qquad ...(3)$$

जहां A अंतर–आण्विक मुक्त लंबाई, माओलर आयतन, आइसेंट्रोपिक पीड़ितता, श्यानता और आंतरिक दाब जैसे प्राचलों का प्रतिनिधित्व करता है और X_1 और X_2 उन घटकों के मोल अंश हैं जिनके ये प्राचल हैं।

परिणाम और चर्चा

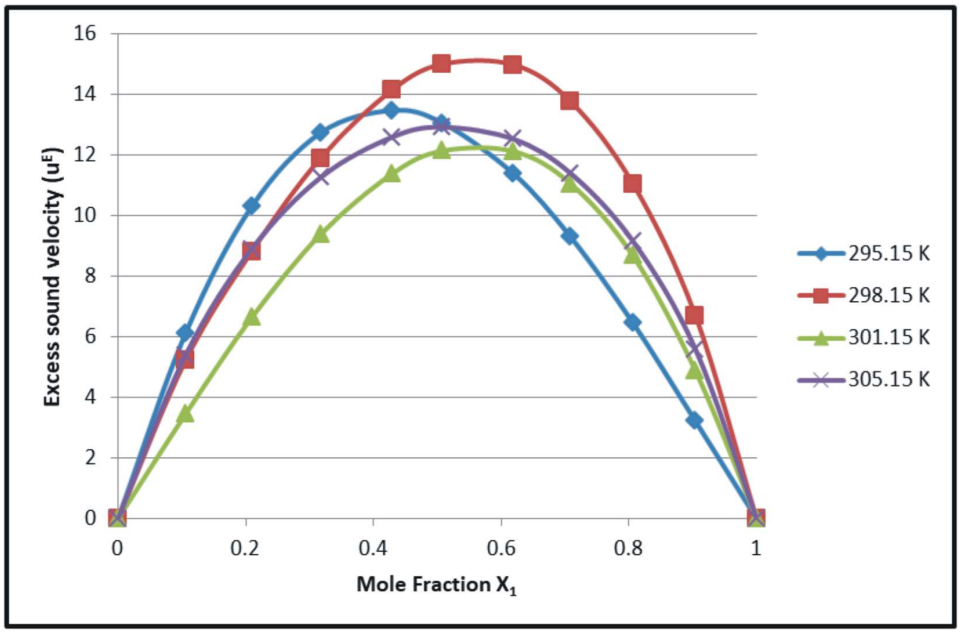
द्विआधारी मिश्रण एथिल एसीटेट (1) और 1–ऑक्टेनॉल (2) के लिए विभिन्न तापक्रम क्रमशः T = (295. 15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) और वायुमंडलीय दाब पर पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) के प्रयोगात्मक मान, एथिल एसीटेट मोल अंश (x_1) के एक कार्य के रूप में तालिका–3 में बताये गए है तथा इनके अतिरिक्त मान को तालिका–4 मे दर्शाया गया है।

तालिका 3: विभिन्न तापमान पर एथिल एसीटेट + 1–ऑक्टेनॉल के द्विआधारी तरल मिश्रण के लिए घनत्व, ध्वनि वेग, श्यानता, मुक्त आयतन और आंतरिक दाब गुणों का मान।

एथिल एसीटेट का मोल अंश (X_1)	घनत्व (ρ) $g.cm^{-3}$	ध्वनि वेग (u) $m.s^{-1}$	श्यानता (η) m.Pa.s	मुक्त आयनत (V_f) m^3mol^{-1}	आंतरिक दाब ($p_i \times 10^4$) N m^{-2}
295.15 K तापमान पर					
0.0000	0.8242	1327	7.8512	0.01165	0.66872
0.1056	0.8259	1312	4.7776	0.02292	0.55668
0.2095	0.8300	1294	3.2258	0.03838	0.49024
0.3174	0.8318	1275	2.2206	0.06206	0.43728
0.4286	0.8387	1239	1.5414	0.09634	0.37509
0.5083	0.8400	1225	1.2853	0.11928	0.38467
0.6196	0.8444	1214	0.9417	0.17562	0.35719
0.7090	0.8586	1192	0.8858	0.17723	0.37519
0.8064	0.8651	1164	0.6239	0.27175	0.34396
0.9044	0.8716	1148	0.5565	0.29587	0.35364
1.0000	0.8820	1125	0.4402	0.38161	0.34494
298.15 K तापमान पर					
0.0000	0.8225	1310	7.8502	0.01132	0.66572
0.1056	0.8232	1308	4.7745	0.02185	0.55452
0.2095	0.8316	1282	3.2212	0.03785	0.49002
0.3174	0.8386	1265	2.2156	0.06179	0.43652
0.4286	0.8452	1224	1.5315	0.09529	0.37450
0.5083	0.8462	1216	1.2752	0.17356	0.38356
0.6196	0.8536	1182	0.9325	0.17652	0.35625
0.7090	0.8623	1145	0.8832	0.27150	0.37425
0.8064	0.8726	1130	0.6186	0.29456	0.34285
0.9044	0.8821	1122	0.5521	0.29125	0.35225
1.0000	0.8895	1115	0.4830	0.38056	0.34332
301.15 K तापमान पर					
0.0000	0.8185	1308	7.8500	0.02132	0.66021
0.1056	0.8192	1306	4.5625	0.05412	0.60213
0.2095	0.8205	1290	3.2145	0.06524	0.54214
0.3174	0.8245	1250	2.2130	0.10231	0.41235
0.4286	0.8336	1225	1.5021	0.12561	0.40021
0.5083	0.8350	1201	1.2785	0.13524	0.38561
0.6196	0.8362	1189	0.9421	0.14286	0.37452
0.7090	0.8486	1145	0.8898	0.16542	0.36021
0.8064	0.8564	1110	0.6215	0.17451	0.35854
0.9044	0.8615	1105	0.5565	0.28523	0.35121
1.0000	0.8890	1103	0.4845	0.38098	0.34856

305.15 K तापमान पर					
0.0000	0.8172	1308	7.7721	0.02325	0.65215
0.1056	0.8200	1302	4.4445	0.06123	0.64214
0.2095	0.8236	1295	3.1952	0.06852	0.63541
0.3174	0.8257	1265	2.1956	0.11421	0.62589
0.4286	0.8324	1245	1.4852	0.12854	0.60213
0.5083	0.8421	1236	1.2045	0.13452	0.59457
0.6196	0.8498	1190	0.9410	0.14872	0.57461
0.7090	0.8542	1175	0.9345	0.15871	0.48521
0.8064	0.8612	1160	0.8562	0.16214	0.40125
0.9044	0.8745	1124	0.5210	0.24521	0.38785
1.0000	0.8856	1100	0.4810	0.38102	0.34125

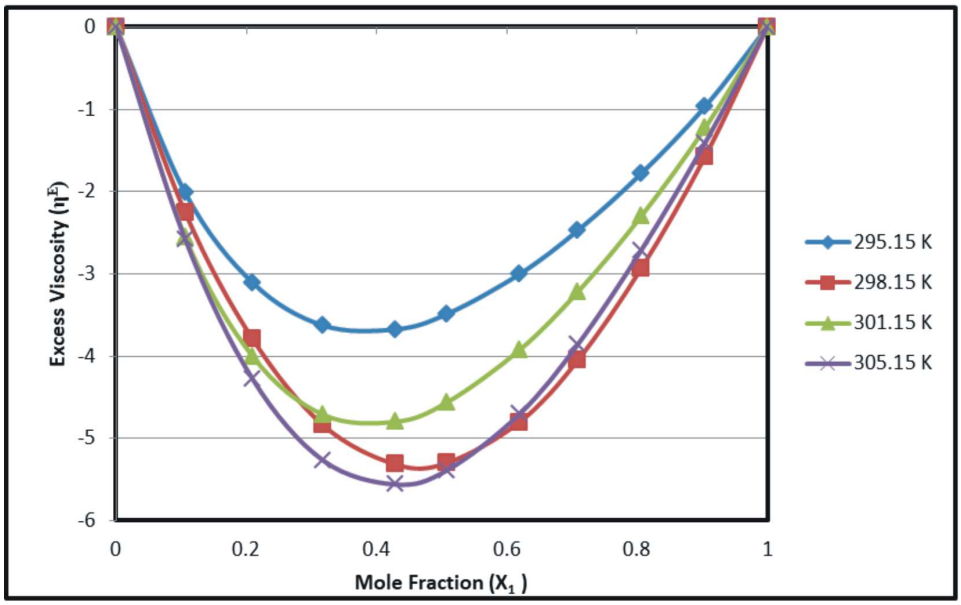
मिश्रण के घनत्व के परिणाम बताते हैं कि यह तापमान के साथ बढ़ता है और एथिल एसीटेट मोल अंश के साथ बढ़ता है, लेकिन निर्धारित मुक्त आयतन, तापमान और एथिल एसीटेट, मोल अंश के साथ बढ़ता है। यह इंगित करता है कि जटिल गठन और अंतर–आणविक कमजोर लगाव हाइड्रोजन बन्ध गठन (8) के कारण हो सकता है। द्विआधारी तरल मिश्रण एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) के लिए, प्राप्त अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) मान विभिन्न तापमान T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर संपूर्ण संरचना सीमा पर धनात्मक हैं जैसा कि चित्र–1 मे दर्शाया गया है।



चित्र–1. अतिरिक्त ध्वनि वेग u^E के ग्राफ एथिल एसीटेट x_1 के मोल अंश के सापेक्ष, द्विआधारी मिश्रण (एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) के लिए अलग–अलग तापमान पर।

किसी मिश्रण में पराध्वनिक वेग मुख्य रूप से उसके आणविक गुण से प्रभावित होता है। चित्र–1 में दर्शाए गए अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) के परिणाम अध्ययन किए किए गऐ सभी चार तापमानों के लिए धनात्मक हैं।

अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) में धनात्मक रुझान देखा गया हैं। अतिरिक्त ध्वनि वेग में देखी गई धनात्मक प्रवृत्तियों से संकेत मिलता है कि मिश्रण के घटकों की स्व–संबद्ध संरचना के टूटने के कारण होने वाला प्रभाव हाइड्रोजन बंधन और विपरीत अणुओं के बीच द्विध्रुव–द्विध्रुवीय अंतःक्रिया के प्रभाव पर हावी होता है। अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) का धनात्मक मान तापमान में वृद्धि के साथ बढ़ता है जो मिश्रण में सभी चार तापमानों के साथ वृद्धि को इंगित करता है। अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) का उच्च धनात्मक मान 298.15K पर देखा जाता है। धनात्मक अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E) स्पष्ट रूप से बताता है कि सभी चार तापमानों के अणुओं के बीच मजबूत आणविक संपर्क मौजूद है। विभिन्न तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर द्विआधारी तरल मिश्रण एथिल एसीटेट (1) + ऑक्टेनॉल (2) की श्यानता एथिल एसीटेट के मोल अंश में वृद्धि के साथ रैखिक रूप से घटती है। संपूर्ण मोल अंश सीमा पर सभी चार तापमान T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) के लिए अतिरिक्त श्यानता (η^E) मान ऋणात्मक हैं जैसा निम्न चित्र–2 द्वारा प्रदर्शित है।



चित्र–2. अतिरिक्त श्यानता (η^E) के ग्राफ एथिल एसीटेट x_1 के मोल अंश के सापेक्ष, द्विआधारी मिश्रण (एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2)) के लिए अलग–अलग तापमान पर।

अतिरिक्त श्यानता मान, जो मोल अंश पर द्विआधारी मिश्रण के η_{exp} की निर्भरता से विचलन का प्रतिनिधित्व करते हैं, का उपयोग मिश्रण घटक के अंतर–आणविक संपर्क को समझाने के लिए किया गया है। प्रारंभिक चरणों में अपेक्षाकृत बड़े η^E मान, द्विआधारी मिश्रण घटकों के बीच अंतर–आणविक हाइड्रोजन बंधन का संकेत देते है । अतिरिक्त श्यानता η^E मानों के ऋणात्मक परिमाण ने आवेश स्थानान्तरण की गैर–मौजूदगी या मजबूत हाइड्रोजन बन्ध परस्पर क्रिया की अनुपस्थिति की भी पुष्टि की है जिसके परिणाम स्वरूप द्विआधारी मिश्रण घटकों के बीच जटिलता होगी। ऋणात्मक η^E मान यह संकेत दे सकते हैं कि एल्केन –1–ओएल और एथिल एसीटेट के बीच परस्पर साहचर्य की औसत डिग्री धीरे–धीरे कम हो गई क्योंकि एल्केन–1–ओएल की श्रंखला की लंबाई बढ़ गई। इस प्रकार, लंबी श्रृंखला वाले एल्केन –1–ओएल वाले सिस्टम के लिए बड़े ऋणात्मक विचलन ने इस सिस्टम में मजबूत फैलाव बलों की पुष्टि की। चित्र–2 से यह देखा जा सकता है कि मिश्रण में तापमान बढ़ाने पर $\Delta\eta$ का निरपेक्ष मान घट जाता है। तापमान में वृद्धि से शुद्ध घटक का स्व–संबद्धता कम हो जाता है और विपरीत अणुओं के बीच विषम–संबद्धता भी कम हो जाती है, ऐसा तापीय ऊर्जा में वृद्धि के कारण होता है। इससे तापमान बढ़ने

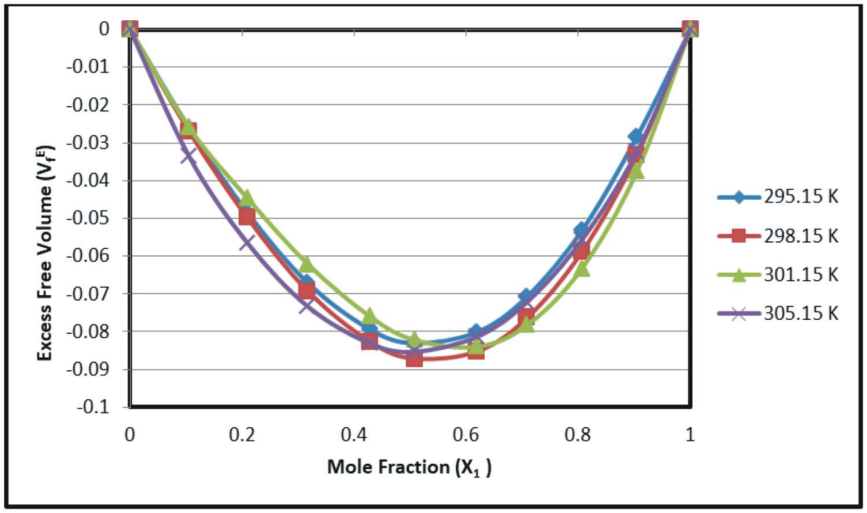
पर $\Delta\eta$ का नकारात्मक मान कम हो जाता है, जैसा कि वर्तमान द्विआधारी मिश्रण में देखा गया है। कई शोधार्थियों (9–10) द्वारा इसी तरह के व्यवहार की पुष्टि की गई है। जबकि $\Delta\eta$ का ऋणात्मक मान फैलाव माध्यम को इंगित करता है। एथिलएसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) मिश्रण में देखे गए अतिरिक्त श्यानता (η^E) के ऋणात्मक मान मिश्रण घटकों के बीच मजबूत अंतर आणविक संपर्क की उपस्थिति का संकेत देते हैं। सभी के लिए अतिरिक्त श्यानता का मान (η^E) आयरिंग और हिर्शफेल्डर द्वारा दी गई मुक्त आयतन की परिभाषा से पता चलता है कि आदर्श व्यवहार से मुक्त आयतन में विचलन घटकों के अणुओं के बीच आणविक अंतःक्रिया का संकेत है। मिश्रण के ऊष्मागतिकीय गुणों की कई तरह से व्याख्या की गई है। जिसमे मुख्य रूप से हाइड्रोजन बॉन्डिंग, द्विध्रुव–द्विध्रुव क्षण, आवेश स्थानांतरण, आणविक बन्ध आदि हैं जो विभिन्न ऊष्मागतिकीय मापदंडों के अतिरिक्त मान में ऋणात्मक योगदान देते हैं। ये ऋणात्मक मान मिश्रण के घटकों के बीच मजबूत अंतःक्रिया का संकेत देते हैं।

तालिका 4: विभिन्न तापमानों पर एथिल एसीटेट + 1–ऑक्टेनॉल के द्विआधारी तरल पदार्थ मिश्रण के लिए अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E), अतिरिक्त श्यानता (η^E), अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) और अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E) गुणों के मान।

एथिल एसीटेट का मोल अंश (X_1)	अतिरिक्त ध्वनि वेग (u^E)	अतिरिक्त श्यानता (η^E) N Sm^{-2}	अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) (m^3) mol^{-1}	अतिरिक्त आंतरिक दाब ($p_i^E \times 10^4$) m^{-2}
295.15 K तापमान पर				
0.0000	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
0.1056	+6.36	-2.2921	-0.0278	-0.0778
0.2095	+9.36	-3.0735	-0.0508	-0.1106
0.3174	+12.14	-3.2790	-0.0670	-0.1286
0.4286	+13.42	-3.4681	-0.0738	-0.1548
0.5083	+14.73	-4.2162	-0.0804	-0.1694
0.6196	+12.18	-2.7995	-0.0967	-0.1194
0.7090	+8.25	-2.3178	-0.0652	-0.1109
0.8064	+5.07	-1.7108	-0.0503	-0.0632
0.9044	+3.72	-1.1250	0.0315	-0.0222
1.0000	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
298.15 K तापमान पर				
0.0000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1056	+6.38	-2.8542	-0.0352	-0.0845
0.2095	+10.45	-3.2145	-0.0452	-0.1002
0.3174	+11.54	-4.7852	-0.0640	-0.1258
0.4286	+12.84	-5.2142	-0.0854	-0.1387
0.5083	+13.45	-5.8989	-0.0974	-0.1542
0.6196	+15.87	-4.8745	-0.0810	-0.1701
0.7090	+13.54	-3.4578	-0.0745	-0.1542
0.8064	+12.45	-2.9856	0.0578	-0.1365
0.9044	+6.85	-1.8745	-0.0381	-0.1025
1.0000	0.00	0.0000	0.0000	0.000
301.15 K तापमान पर				
0.0000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1056	+6.12	-2.8745	-0.0385	-0.0945

0.2095	+9.78	-3.4217	-0.0487	-0.1065
0.3174	+10.25	-4.9874	-0.0578	-0.1285
0.4286	+11.85	-5.023	-0.0687	-0.1475
0.5083	+13.45	-4.5235	-0.0789	-0.1700
0.6196	+14.45	-3.7412	-0.0954	-0.1523
0.7090	12.85	-3.1245	-.07998	-0.1278
0.8064	+10.45	-2.4521	-0.0612	-0.1085
0.9044	+0.747	-1.2584	-0.0421	-0.8524
1.0000	0.00	0.000	0.0000	0.0000
305.15 K तापमान पर				
0.0000	0.00	0.0000	0.0000	0.0000
0.1056	+6.05	-2.9745	-0.0452	-0.8798
0.2095	+8.65	-3.5689	-0.0542	-0.1085
0.3174	+10.32	-4.8752	-0.0651	-0.1278
0.4286	+12.45	-5.9874	-0.0796	-0.1387
0.5083	+14.75	-6.4521	-0.0985	-0.1545
0.6196	12.02	-4.2153	-0.0845	-0.1725
0.7090	+10.75	-3.4541	-0.0641	-0.1463
0.8064	+0.8421	-2.4215	-0.0521	-0.1287
0.9077	+0.6887	-1.8542	-0.0410	-0.0978
1.0000	0.00	0.000	0.0000	0.0000

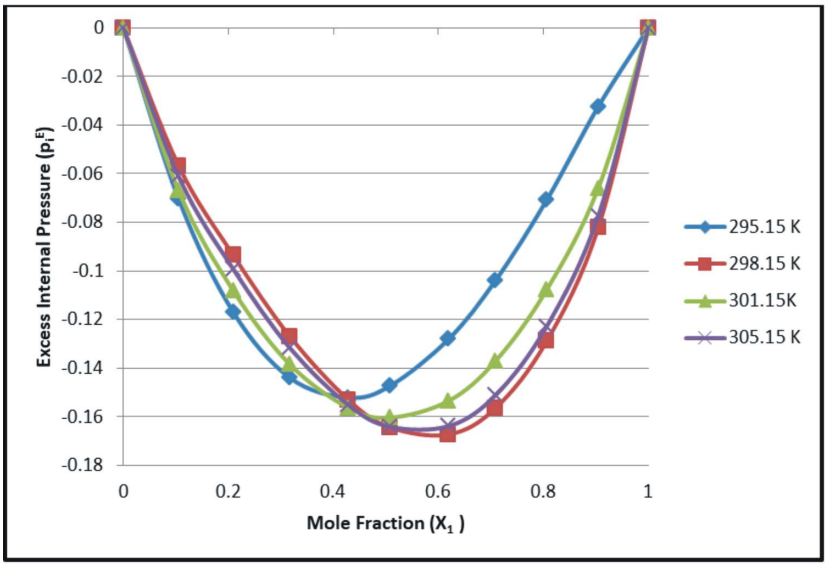
किसी भी प्रणाली में एक से अधिक प्रकार की अंतःक्रिया का संबंध हो सकता है। हालाँकि, फोर्ट और मूर ने अपने द्वारा अध्ययन की गई प्रणालियों के लिए अतिरिक्त संपीड़न के आधार पर तरल मिश्रण के व्यवहार की व्याख्या की। वर्तमान कार्य में, अतिरिक्त मुक्त आयतन का उपयोग किया गया है। परिणाम चित्र –3 में आलेख के रूप में प्रस्तुत किए गए हैं। जहां सिस्टम के लिए अतिरिक्त मुक्त आयतन को मिश्रण के घटकों में से एक के मोल अंश के सापेक्ष ग्राफ बनाया गया है। अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) मोल अंश (x_1) के परिणाम एथिल एसीटेट की संपूर्ण संरचना परास और सभी चार तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।



चित्र –3. अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) के ग्राफ एथिल एसीटेट x_1 के मोल अंश के सापेक्ष, द्विआधारी मिश्रण (एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2)) के लिए अलग–अलग तापमान पर।

ऋणात्मक अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) से आयतन में कमी आती है। ऐसा नये बंध के बनने के कारण हो सकता है। हालाँकि एथिल एसीटेट (1) ऑक्टेनॉल (2) के द्विआधारी मिश्रण के लिए ऋणात्मक अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) मान को आणविक जटिलता के लिए निर्दिष्ट नहीं किया जा सकता है। ये ऋणात्मक मान इस तथ्य पर आधारित हैं कि बढ़ते एल्कनॉल आकार के साथ, अंतरालीय समायोजन तेजी से बढ़ता है और इसलिए अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) लंबे समय तक 1–अल्कनॉल (11) के लिए ऋणात्मक हो जाती है। अतिरिक्त मुक्त आयतन (V_f^E) का मान घटक (12) के विपरीत अणु के बीच मजबूत द्विध्रुव–द्विध्रुवीय अंतःक्रिया द्वारा किए गए योगदान को इंगित करता है।

आंतरिक दाब एक संसजक बल है, जो अणुओं के बीच आकर्षक और प्रतिकारक बलों का परिणाम है। आकर्षक बलों में मुख्य रूप से हाइड्रोजन बंधन, द्विध्रुव–द्विध्रुव और फैलाव अंतःक्रियाएं शामिल हैं। बहुत कम अंतर–आणविक दूरी पर कार्य करने वाली प्रतिकारक शक्तियां सामान्य परिस्थितियों में सामंजस्य प्रक्रिया में एक छोटी भूमिका निभाती हैं। रैखिक रूप से तरल मिश्रण का अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E), मिश्रण प्रक्रिया के दौरान संरचना और एक जुट बलों में परिवर्तन को दर्शाता है। आंतरिक दाब (P_i^E) केअतिरिक्त मान संपूर्ण संरचना सीमा पर और सभी चार तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) के लिए ऋणात्मक हैं। परिणाम चित्र– 4 में ग्राफ़ के रूप में प्रदर्शित किए गए हैं। जहां सिस्टम के लिए अतिरिक्त आंतरिक दाब तथा मिश्रण के घटकों में से एक के मोल अंश के सापेक्ष ग्राफ़ बनाया गया है। अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E) मोल अंश (x_1) के परिणाम एथिल एसीटेट की पूरी संरचना सीमा और सभी चार तापमानों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305.15K) पर ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।



चित्र –4. अतिरिक्त आंतरिक दाब (p_i^E) के ग्राफ एथिल एसीटेट x_1 के मोल अंश के सापेक्ष, द्विआधारी मिश्रण (एथिल एसीटेट (1) + 1– ऑक्टेनॉल (2)) के लिए अलग–अलग तापमान पर।

चित्र –4, मिश्रण के घटकों के बीच कमजोर अंतःक्रिया को दर्शाता है। एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) मिश्रण में एथिल एसीटेट (x_1) के मोल अंश में वृद्धि के साथ आंतरिक दाब कम हो जाता है। जो अंतर–आणविक संपर्क में कमी का संकेत देता है। अतिरिक्त आंतरिक दाब (P_i^E) में यह ऋणात्मक प्रवृत्ति को इंगित करता है। जोकि एक फैलाव अंतःक्रिया और द्विध्रुवीय बल विशिष्ट परस्पर क्रिया की पूर्ण अनुपस्थिति के साथ काम कर रहे हैं। यह एथिल एसीटेट (1) + 1–ऑक्टेनॉल (2) के बीच परस्पर क्रिया के बढ़ते परिमाण को दर्शाता है।

निष्कर्ष

प्रस्तुत शोध पत्र में द्विआधारी मिश्रण एथिल एसीटेट (1) + ऑक्टेनॉल (2) के लिए विभिन्न तापक्रमों T = (295.15K, 298.15K, 301.15K और 305. 15K) पर संपूर्ण संरचना सीमा पर पराध्वनिक वेग (u), घनत्व (ρ) और श्यानता (η) को मापा गया है। अतिरिक्त ध्वनि वेग, श्यानता में विचलन, अतिरिक्त मुक्त आयतन और द्विआधारी मिश्रण के लिए अतिरिक्त आंतरिक दाब की गणना की गई है। प्राप्त मानों को रेडलिच–किस्टर समीकरण में प्रतिस्थापित किया गया है। प्रस्तुत शोध से स्पष्ट है कि, मिश्रण के घटकों के बीच आणविक संपर्क मौजूद है। द्विध्रुव–द्विध्रुव जैसी विशिष्ट कमजोर आणविक अंतःक्रिया में, मिश्रण के घटकों के बीच द्विध्रुव–प्रेरित द्विध्रुव और फैलाव बल पाए गए हैं।

आभार

लेखक शोध हेतु मूल भूत सुविधायें उपलब्ध कराने हेतु माननीय कुलपति, प्रो. मुकेश पांडे, बुन्देलखण्ड विश्वविद्यालय, झाँसी (यू.पी.) के प्रति आभार ज्ञापित करते हैं |

सन्दर्भ

1. Sharma, D. K., Agarwal, S. (2022). Free Volume and Internal Pressure of Binary Liquid Mixtures from Ultrasonic Velocity at 303.15 K. International Journal of Thermodynamics. 25: 016-022.
2. Narendra, K., Srinivasu, Ch., Fakruddin, Sk. and Murthy, P.N. (2011). Excess parameters of binary mixtures of anisaldehyde with o-cresol, m-cresol and p-cresol at T = (303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K. The Journal of Chemical Thermodynamics. Vol. 43: no. 11, pp. 1604–1611.
3. Ali, A., Yasmin, A. and Nain, A.K. (2002). Study of intermolecular interactions in binary liquid mixtures through ultrasonic speed measurement. Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 40: no. 5, pp. 315–322.
4. Mehra R. and Israni, R. (2000). Effect of temperature on excess molar volumes of binary mixtures of hexadecane and butanol. Indian Journal of Pure and Applied Physics. Vol. 38: no. 2, pp. 81–83.
5. Prasad, N. and Rajendra, H. (2003). Excess free volume and internal pressure of binary solution of N, N-dimethyl aniline and halomethanes. J.Pure Appl. Ultrsonics. 25: 25.
6. Suryanarayana, C.V., and Kuppusami, J. (1977). Indian J Acoust Soc.India. 102: 5:p. https://www.google.com/ search ?q=J.+Kuppusami%2C+C.V.+ Suryanarayana %2C+ Indian+J+ Acoust+ Soc.Indi a%2C++ 1977.
7. Suryanarayana, C.V. and Kuppusami, J. (1976). Indian J Acoust Soc.India. 76: 4: p. https://scholar.google.co.in/scholar?q=C.V.+Suryanarayana, +J.+ Kuppusami, +Indian+J+Acoust +Soc.India
8. Jong-Rim Vae, (2006). Journal of the Korean Physical Society, 48(3: 490).
9. Victor, P.J., Das, D., Hazra, D.K. (2004). Excess molar volumes, viscosity deviations and isentropic compressibility changes in binary mixtures of N,N-dimethylacetamide with 2-methoxy ethanol and water in the temperature range 298.15 to 318.15 K. J. Indian Chem. Soc. 81: 1045-1050.
10. Trenzado, J.L., Matos, J.S., Alcalde, R. (2002). Volumetric properties and viscosities of methyl butanoate + n heptanes + cyclo-octane ternary system at 283.15 and 313.15 K and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K.Fluid Phase Equilib. 200: 295.
11. Kiyohera, O. & Berson, G.C. (1976). J. Chem. Thermodyn. 11: 861.
12. Thirumaran, S., Sudha, S. (2010). J. Chem. Pharm. Res. 2(1): 327-337.