

ضمیمہ کے مضمولات (SUPPLEMENTARY MATERIAL)

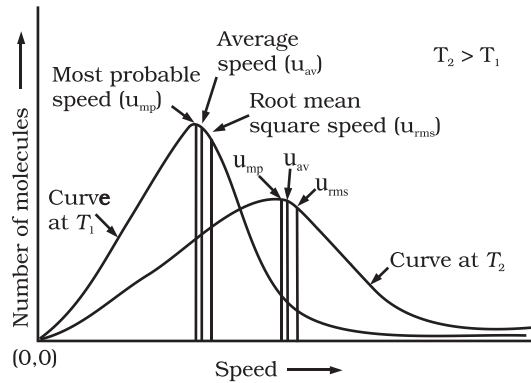
اکائی v: مادہ کی حالتیں

5.7 حرکی توانائی اور سالماتی رفتاریں

گیسوں کے سالمات مسلسل طور پر حرکت میں رہتے ہیں۔ حرکت کے دوران وہ ایک دوسرے سے ٹکراتے رہتے ہیں اور ساتھ ہی برتن کی دیواروں سے بھی متصادم رہتے ہیں۔ نتیجتاً ان کی چال/ رفتار اور توانائی کی باز تقسیم میں تبدیلی آ جاتی ہے۔ لہذا کسی بھی لمحہ میں گیس کے سبھی سالمات کی چال اور توانائی یکساں نہیں ہوتی۔ اس طرح، ہم سالمات کی صرف اوسط چال ہی معلوم کر سکتے ہیں۔ اگر نمونے میں سالمات کی تعداد n اور ان کی انفرادی رفتاریں $u_1, u_2, \dots, u_n$ ہیں تو سالمات کی اوسط چال (رفتار) u_{av} کی تحسیب مندرجہ ذیل طریقے سے معلوم کی جاسکتی ہے۔

$$u_{av} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{n}$$

میکس ویل اور بولٹز مین یہ ثابت کر چکے ہیں کہ سالماتی رفتاروں کی



شکل A(1): رفتاروں کا میکس ویل - بولٹز مین ہٹائو

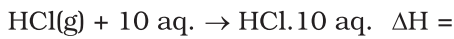
حقیقی تقسیم کا انحصار گیس کے درجہ حرارت اور سالماتی کمیت پر ہوتا ہے۔ مخصوص رفتار کے حامل سالمات کی تعداد معلوم کرنے کے لیے میکس ویل نے ایک فارمولا اخذ کیا۔ شکل A(1) میں دو مختلف درجہ ہائے حرارت T_1 اور T_2 پر (T_2 کی قدر T_1 سے زیادہ ہے) سالمات کی تعداد اور سالماتی رفتار کے مابین کھینچا گیا گراف دکھایا گیا ہے۔ گراف میں دکھائی گئی رفتاروں کی تقسیم (ہٹائو) کو رفتاروں کا میکس ویل - بولٹز مین ہٹائو کہا جاتا ہے۔

جن کی رفتار بہت زیادہ ہے اور ان سالمات کی بھی جن کی چال بہت کم ہے۔ منحنی میں از حد خمیدگی زیادہ سے زیادہ سالمات کی چال کو ظاہر کرتی ہے۔ اس چال کو اغلب ترین چال (Most probable speed) کہتے ہیں اسے u_{mp} سے ظاہر کرتے ہیں۔ یہ سالمات کی اوسط چال کے بہت زیادہ نزدیک ہے۔ درجہ حرارت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ اغلب ترین چال میں بھی اضافہ ہو جاتا ہے۔ ساتھ ہی اونچے درجہ حرارت پر چال ہٹائو منحنی بھی کشادہ ہو جاتا ہے۔ منحنی کا کشادہ ہونا اس بات کو ظاہر کرتا ہے کہ بہت زیادہ رفتار سے حرکت کرنے والے سالمات کی تعداد میں اضافہ ہوا ہے۔ چال ہٹائو کا انحصار سالمات کی کمیت پر ہوتا ہے۔ اسی درجہ حرارت پر زیادہ کمیت والے گیس سالمات کی چال کم کمیت والے سالمات کی چال سے کم ہوتی ہے۔ مثلاً ایک ہی درجہ حرارت پر ہلکے نائٹروجن سالمات بھاری کلورین سالمات کے مقابلے میں زیادہ تیزی سے حرکت کرتے ہیں۔ لہذا کسی بھی دیے ہوئے درجہ حرارت پر نائٹروجن سالمات کی اغلب ترین چال کی قدر کلورین سالمات کے مقابلے میں زیادہ ہوتی ہے۔ شکل A(2) میں دیے ہوئے کلورین اور نائٹروجن کے سالماتی چال ہٹائو منحنی کو دیکھیے۔ حالانکہ ایک مخصوص درجہ حرارت پر سالمات کی انفرادی چال میں تبدیلی واقع ہو رہی ہے جب کہ چالوں کا ہٹائو ایک ہی رہتا ہے۔

اکائی VI حرکیات (Thermodynamics)

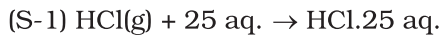
6.5 (e) ڈائی لیوشن کی اینتھالپی

یہ مانا جاتا ہے کہ کسی محلول کی اینتھالپی، مستقل درجہ حرارت اور دباؤ پر محلول کی مخصوص مقدار میں منحل کی مخصوص مقدار کے اضافے سے وابستہ اینتھالپی تبدیلی ہے۔ اس دلیل کا اطلاق معمولی سی تربیم کے ساتھ کسی بھی منحل پر کیا جاسکتا ہے۔ گیس ہائیڈروجن کلورائیڈ کے ایک مول کو پانی کے 10 مول میں حل کرنے کے لیے اینتھالپی تبدیلی کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعے ظاہر کیا جاتا ہے۔ آسانی کے لیے ہم پانی کی جگہ aq. علامت کا استعمال کریں گے۔

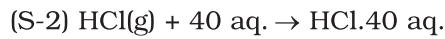


$$-69.01 \text{ kJ / mol}$$

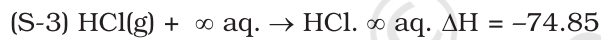
آئیے اینتھالپی تبدیلیوں کے مندرجہ ذیل سیٹ پر غور کریں۔



$$\Delta H = -72.03 \text{ kJ / mol}$$



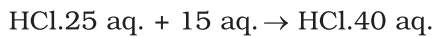
$$\Delta H = -72.79 \text{ kJ / mol}$$



$$\text{kJ / mol}$$

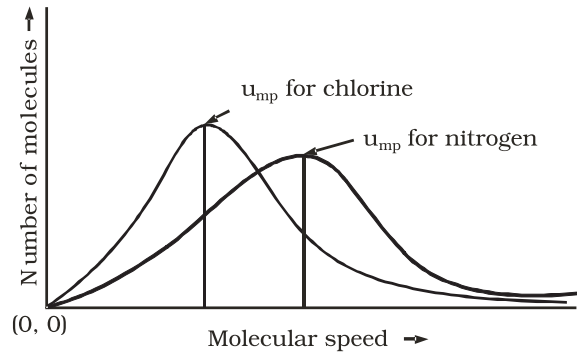
ΔH کی قدریں محلول کی مقدار پر محلول کی اینتھالپی کے عمومی انحصار کو ظاہر کرتی ہیں۔ استعمال ہونے والے محلول کی مقدار میں جیسے جیسے اضافہ ہوتا جاتا ہے محلول کی اینتھالپی ایک تبدیدی قدر کو پہنچ جاتی ہے ہائیڈروکلورک ایسڈ کے لیے ΔH کی یہ قدر مذکورہ بالا مساوات (S - 3) میں دی گئی ہے۔

اگر ہم مذکورہ بالا مساوات کے سیٹ میں پہلی مساوات (S - 1) کو دوسری مساوات میں سے گھٹاتے ہیں تو مندرجہ ذیل نتیجہ حاصل ہوتا ہے۔



$$\Delta H = [-72.79 - (-72.03)] \text{ kJ/mol} = -0.76 \text{ kJ/mol}$$

ΔH کی یہ قدر (-0.76 kJ/mol) ڈائی لیوشن کی اینتھالپی ہے۔



شکل (2) A: 300K پر کلورین اور نائٹروجن کے لیے سالماتی چالوں کا بنائو

ہم جانتے ہیں کہ کسی ذرہ کی توانائی کو مندرجہ ذیل عبارت کے ذریعے ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$\text{Kinetic Energy} = \frac{1}{2} m u^2$$

لہذا، اگر ہم خط مستقیم میں کسی گیس ذرہ کی حرکت کے لیے اوسط تغیر پذیر حرکی توانائی $\frac{1}{2} m \overline{u^2}$ معلوم کرنا چاہتے ہیں تو ہمیں تمام سالمات کی چالوں کے مربع کی اوسط قدر $\overline{u^2}$ درکار ہوگی۔ اسے مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاتا ہے:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{n}$$

اوسط مربع چال گیس سالمات کی اوسط حرکی توانائی کی براہ راست پیمائش ہے۔ اگر ہم چالوں کے مربع کے اوسط کا جذر المربع لیتے ہیں تو ہمیں چال کی ایک ایسی قدر حاصل ہوتی ہے جو اغلب ترین چال اور اوسط چال سے مختلف ہوتی ہے۔ اس چال کو جذر اوسط مربع (Root means square) چال کہتے ہیں اور اسے مندرجہ ذیل عبارت کی شکل میں ظاہر کیا جاتا ہے:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}}$$

جذر اوسط مربع چال، اوسط چال اور اغلب ترین چال کا ایک دوسرے سے مندرجہ ذیل رشتہ ہے۔

$$u_{\text{rms}} > u_{\text{av}} > u_{\text{mp}}$$

تینوں چالوں کے درمیان نسبت ذیل میں دی گئی ہے:

$$u_{\text{mp}} : u_{\text{av}} : u_{\text{rms}} :: 1 : 1.128 : 1.224$$

پوشیدہ ہے کہ اس کے ذریعے صرف حرارتی اعداد و شمار سے خالص شے کی اینٹراپی کی مطلق قدروں کا حساب لگایا جاسکتا ہے۔ معیاری اینٹراپی کا استعمال ہیس (Hess) کے کلیہ کی قسم کی تحسیبات کے ذریعے معیاری اینٹراپی تبدیلی کی پیمائش کے لیے کیا جاتا ہے۔

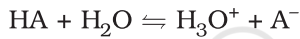
اکائی VII توازن

7.12.1 بفر محلول کی تیاری

pK_b, pK_a اور توازن مستقلہ کی معلومات ہمیں معلوم pH کا بفر محلول تیار کرنے میں مددگار ثابت ہوتی ہے۔

تیزابی بفر محلول کی تیاری

تیزابی pH کا بفر محلول تیار کرنے کے لیے ہم کمزور تیزاب اور قوی اساس میں بنائے گئے اس کے نمک کا استعمال کرتے ہیں۔ ہم pH، کمزور تیزاب کے توازن مستقلہ K_a نیز کمزور تیزاب اور اس کے جفتہ اساس کے ارتکاز کی نسبت کے مابین رشتہ قائم کرتے ہوئے ایک مساوات کی تشکیل کرتے ہیں۔ ایک عام معاملے میں جہاں کمزور تیزاب HA پانی میں آئیونائز ہو جاتا ہے:



جس کے لیے ہم مندرجہ ذیل عبارت لکھ سکتے ہیں:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

عبارت کو از سر نو مرتب کرنے پر

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

دونوں طرف لوگارتم لینے اور ارکان کو از سر نو ترتیب دینے پر

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{یا } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (A-1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Conjugate base}, A^-]}{[\text{Acid}, HA]} \quad (A-2)$$

عبارت (A-2) ہینڈرسن-ہیسل باخ

(Henderson-Hasselbalch) مساوات کہلاتی ہے۔

یہ حرارت کی وہ مقدار ہے جو اطراف سے اس وقت حاصل کی جاتی ہے جب محلول میں اضافی محلول ملایا جاتا ہے۔ محلول کی ڈائی لیوشن کی اینٹھالپی کا انحصار محلول کے اصل ارتکاز اور ملائے جانے والے مخل کی مقدار پر ہوتا ہے۔

6.6 (c) اینٹراپی اور حرکیات کا دوسرا کلیہ

ہم جانتے ہیں کہ آئنولید نظام کے لیے توانائی کی تبدیلی مستقل رہتی ہے۔ لہذا اس قسم کے نظام میں، اینٹراپی میں ہونے والا اضافہ خود بخود ہونے والی تبدیلی کی فطری سمت ہے۔ درحقیقت، یہ حرکیات کا دوسرا قانون (کلیہ) ہے۔ حرکیات کے پہلے قانون کی ہی طرح دوسرے قانون کو بھی کئی طریقوں سے بیان کیا جاسکتا ہے۔ حرکیات کا دوسرا قانون اس بات کی وضاحت کرتا ہے کہ از خود حرارت زات تعاملات اتنے عام کیوں ہیں۔ حرارت زات تعاملات میں تعامل کے ذریعے خارج ہونے والی حرارت اطراف کی بے ترتیبی میں اضافہ کر دیتی ہے اور مجموعی اینٹراپی تبدیلی مثبت ہوتی ہے جو تعامل کو خود بخود واقع ہونے والا بنا دیتی ہے۔

6.6 (d) مطلق اینٹراپی اور حرکیات کا تیسرا قانون

کسی شے کے سالمات یا تو خط مستقیم میں یا پھر کسی بھی سمت میں حرکت کر سکتے ہیں۔ یہ ایک لٹو کی طرح حرکت کرتے ہیں اور سالمات کے بانڈ میں کھنچاؤ اور دباؤ پیدا ہوتا ہے۔ سالمہ کی یہ حرکات بالترتیب تغیر پذیر (Translational)، گردشی (Rotational) اور ارتعازی حرکات کہلاتی ہیں۔ جب نظام کے درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے تو یہ حرکات شدت اختیار کر لیتی ہیں اور اینٹراپی میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ دوسری طرف جب درجہ حرارت میں کمی آتی ہے تو اینٹراپی گھٹنے لگتی ہے۔ کسی بھی خالص کرٹلی شے کی اینٹراپی اس وقت صفر ہو جاتی ہے جب اس کا درجہ حرارت مطلق صفر کو پہنچ جاتا ہے۔ یہ حرکیات کا تیسرا قانون ہے۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ مطلق صفر پر کرٹل میں مکمل ترتیب پائی جاتی ہے۔ یہ بیان صرف خالص کرٹلی ٹھوسوں تک ہی محدود ہے کیونکہ نظریاتی دلائل اور عملی ثبوت یہ ظاہر کرتے ہیں کہ محلولوں اور انتہائی ٹھنڈی (Super Coled) رقیق اشیا کی اینٹراپی OK پر صفر نہیں ہوتی۔ تیسرے قانون کی اہمیت اس حقیقت میں

$$(A-3) \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{Conjugate acid, BH}^+]}{[\text{Base, B}]}$$

بفر محلول کی pH قدر کو مساوات $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ کا استعمال کر کے معلوم کیا جاسکتا ہے۔

ہم جانتے ہیں کہ $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$ اور $\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w$ ان قدروں کو مساوات (A-3) میں رکھنے پر مندرجہ ذیل مساوات حاصل ہوگی:

$$\text{pK}_w - \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Conjugate acid, BH}^+]}{[\text{Base, B}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Conjugate acid, BH}^+]}{[\text{Base, B}]} \quad (A-4) \quad \text{یا}$$

اگر اساس اور اس کے جفتہ تیزاب (کیٹ آئن) کا مولر ارتکاز یکساں ہے تو بفر محلول کی pH قدر اساس کی pK_a قدر کے مساوی ہوگی۔ امونیا کی pK_a قدر 9.25 ہوتی ہے، لہذا ایسا محلول تیار کرنے کے لیے، جس کی pH قدر 9.25 ہے، یکساں مولر ارتکاز والے امونیا اور امونیم کلورائیڈ محلول کا استعمال کیا جاسکتا ہے۔ امونیم کلورائیڈ اور امونیم ہائیڈروکسائیڈ سے بنائے گئے بفر محلول کے لیے مساوات (A-4) مندرجہ ذیل ہو جائے گی۔

$$\text{pH} = 9.25 + \log \frac{[\text{Conjugate acid, BH}^+]}{[\text{Base, B}]}$$

بفر محلول کی pH قدر ڈائی لیوشن سے متاثر نہیں ہوتی ہے کیونکہ لوگارتھی رکن کی تحت نسبت میں کوئی تبدیلی نہیں آتی۔

مقدار $\frac{[A^-]}{[HA]}$ تیزاب کے جفتہ اساس (این آئن) اور آمیزہ میں موجود تیزاب کے ارتکاز کی نسبت ہے۔ چونکہ تیزاب ایک کمزور قسم کا تیزاب ہے لہذا اس کا آئیونائزیشن بہت ہی کم ہوتا ہے اور $[HA]$ کا ارتکاز بفر بنانے کی غرض سے لیے گئے تیزاب کے ارتکاز کا فرق اتنا کم ہوتا ہے کہ اسے نظر انداز کیا جاسکتا ہے۔ علاوہ ازیں زیادہ تر جفتہ اساس، $[A^-]$ تیزاب کے نمک کے آئیونائزیشن سے حاصل ہوتے ہیں۔ لہذا جفتہ اساس کے ارتکاز اور نمک کے ارتکاز میں اتنا کم فرق ہوتا ہے کہ اسے نظر انداز کیا جاسکتا ہے۔ اس طرح تعامل (A^{-2}) مندرجہ ذیل شکل کا ہوگا۔

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

مساوات (A-1) میں، اگر $[A^-]$ کا ارتکاز $[HA]$ کے ارتکاز کے مساوی ہے تو $\text{pH} = \text{pK}_a$ ہے کیونکہ $\log 1$ کی قدر صفر ہوتی ہے۔ اس طرح، اگر ہم تیزاب اور نمک (جفتہ اساس) کا مولر ارتکاز ایک ہی لیتے ہیں تو بفر محلول کا pH تیزاب کے pK_a کے مساوی ہوگا۔ لہذا مطلوبہ pH کا بفر محلول تیار کرنے کے لیے ہم ایسے تیزاب کا انتخاب کرتے ہیں جس کا pK_a مطلوبہ pH کے قریب ترین ہو۔ ایسٹک ایسڈ کی pK_a قدر 4.76 ہے، اس لیے ایسٹک ایسڈ اور سوڈیم ایسٹیٹ کا مساوی مولر ارتکاز لے کر بنائے گئے بفر محلول کی pH قدر تقریباً 4.76 ہوگی۔

کمزور اساس اور اس کے جفتہ تیزاب سے بنائے گئے بفر محلول کا اسی طرح تجزیہ کرنے پر مندرجہ ذیل نتیجہ حاصل ہوگا: