اکائی 6

حرحرکیات
(Thermodynamics)

"یہ کائناتی مواد کا وہ واحد طبیعی نظریہ ہے، جس کے بارے میں مجھے پورا یقین ہے کہ اس کے بنیادی تصورات کے اطلاق کے دائرہ عمل سے اسے کبھی خارج نہیں کیا جائے گا۔"

(البرٹ آئنسٹائن)

مقاصد

اس سبق کو پڑھنے کے بعد آپ اس لائق ہو جائیں گے کہ:

- اصطلاحات: نظام اور اطراف کی تعریف کرسکیں۔
- بند، کھلے ہوئے اور منفرد نظاموں میں فرق کرسکیں۔
- اندرونی توانائی، کام اور حرارت کی وضاحت کرسکیں۔
- حرحرکیات کا پہلا قانون بیان کرسکیں اور ریاضیاتی شکل میں اس کا اظہار کرسکیں۔
- کیمیائی نظاموں میں کام اور حرارت کے تعاون کے طور پر توانائی کی تبدیلیوں کا حساب لگاسکیں۔
- حالت تفاعلات: U، H کی وضاحت کرسکیں۔
- ΔU اور ΔH کی ہم رشتگی بتاسکیں۔
- ΔU اور ΔH کی تجربوں کے ذریعے پیمائش کرسکیں۔
- ΔH کے لیے معیاری حالتوں کی تعریف کرسکیں۔
- مختلف قسم کے تعاملات کے لیے اینتھالپی تبدیلیوں کا حساب لگاسکیں۔
- مستقل حرارتی مجموعہ کا ہیس کا قانون بیان کرسکیں اور اس کا اطلاق کرسکیں۔
- وسیع اور شدید خاصیتوں میں فرق کرسکیں۔
- ازخود اور غیر ازخود عملوں کی تعریف کرسکیں۔
- حرحرکیاتی حالت تفاعل کے طور پر اینٹراپی کی وضاحت کرسکیں اور
- گبس توانائی تبدیلی ΔG کی وضاحت کرسکیں۔
- ΔG اور خودروی میں، ΔG اور توازن مستقل میں رشتہ قائم کرسکیں۔

سالمات کے ذریعے جمع شدہ کیمیائی توانائی تعاملات کے دوران، جب ایک ایندھن جیسے میتھین، کھانا پکانے کی گیس یا کوئلہ ہوا میں جلتے ہیں، حرارت کی شکل میں خارج ہوسکتی ہے۔ کیمیائی توانائی، میکانیکی کام کرنے کے لیے بھی استعمال کی جاسکتی ہے جیسے ایک انجن میں ایندھن جلتا ہے اور برقی توانائی مہیا کرنے کے لیے بھی استعمال کی جاسکتی ہے جیسے ایک گیلوینک سیل (Galvanic Cell) مثلاً خشک سیل کے ذریعے۔ اس طرح، توانائی کی مختلف شکلوں کے مابین آپسی رشتے ہیں اور انھیں، خاص شرائط کے ساتھ، ایک شکل سے دوسری شکل میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔ توانائی کی ان تبدیلیوں کا مطالعہ، حرحرکیات کا موادِ مضمون تشکیل دیتا ہے۔ حرحرکیات کے قوانین کا اطلاق کلاں نظاموں، (جن میں سالمات کی ایک بڑی تعداد شامل ہوتی ہے) میں ہونے والی توانائی کی تبدیلیوں پر ہوتا ہے، خردبینی نظاموں، جن میں چند سالمات شامل ہوتے ہیں ان پر نہیں۔ حرحرکیات کا اس سے کوئی سروکار نہیں کہ یہ توانائی تبدیلیاں کیسے اور کس شرح سے ہورہی ہیں بلکہ جو نظام تبدیل ہورہا ہے، اس کی آغازی اور اختتامی حالتوں پر منحصر ہے۔ حرحرکیات کے قوانین کا اطلاق صرف اسی وقت ہوتا ہے، جب ایک نظام توازن میں ہو یا ایک توازن حالت سے دوسری توازن حالت میں حرکت کرے۔ حالتِ توازن میں ایک نظام کی کلاں خاصیتیں، جیسے دباؤ، درجہ حرارت وغیرہ، وقت کے ساتھ تبدیل نہیں ہوتیں۔ اس اکائی میں، ہم حرحرکیات کے ذریعے کچھ اہم سوالات کے جواب حاصل کرنا چاہیں گے:

© NCERT not to be republished

ایک کیمیائی تعامل / عمل میں شامل توانائی کی تبدیلیوں کو ہم کیسے معلوم کرتے ہیں؟ یہ ہوں گی یا نہیں؟

ایک کیمیائی تعامل/عمل کو کون آگے بڑھاتا ہے؟

کیمیائی تعاملات کس حد تک جاری رہتے ہیں؟

6.1 حرحرکیاتی حالت (Thermodynamic State)

ہماری دلچسپی کیمیائی تعاملات اور ان تعاملات میں ہونے والی توانائی کی تبدیلیوں سے ہے۔ ان توانائی تبدیلیوں کو مقداری شکل میں ظاہر کرنے کے لیے ہمیں اس نظام کو جس کا مشاہدہ کیا جارہا ہے، کائنات کے باقی حصّے سے علیحدہ کرنا ہوگا۔

6.1.1 نظام اور ماحول (The System and the Surrounding)

حرحرکیات میں **نظام** (System) سے مطلب، کائنات کا وہ حصّہ ہے، جس میں مشاہدات کیے جارہے ہیں اور باقی کائنات، **اطراف** (Surroundings) کی تشکیل کرتی ہے۔

اطراف + نظام = کائنات

لیکن، نظام کے علاوہ پوری کائنات، نظام میں ہورہی تبدیلیوں سے متاثر نہیں ہوتی۔ اس لیے، تمام عملی مقاصد کے لیے اطراف باقی کائنات کا وہ حصہ ہے جو نظام سے باہم عمل کرسکتا ہے۔ نظام کے گردوپیش میں اسپیس (Space) کا خطّہ اس کا اطراف تشکیل دیتا ہے۔

مثال کے طور پر، اگر ہم ایک بیکر میں رکھی ہوئی دواشیا A اور B کے مابین ہونے والے تعامل کا مطالعہ کررہے ہیں تو وہ بیکر جس میں تعامل آمیزہ (Reaction Mixture) رکھا ہوا ہے، نظام ہے اور وہ کمرہ جس میں بیکر رکھا ہے، اطراف ہے (شکل 6.1)۔

شکل 6.1 نظام اور ماحول

نوٹ کریں کہ نظام کی تعریف طبیعیاتی حدود، جیسے بیکر یا ٹیسٹ ٹیوب، کے ذریعے کی جاسکتی ہے یا نظام کو سادہ طور سے معرف کرنے کے لیے کارتیزی مختصات (Cartesian Coordinate) کا ایک سیٹ اسپیس (Space) میں ایک مخصوص حجم متعین کرکے، بھی استعمال کیا جاسکتا ہے۔ یہ ضروری ہے کہ تصور کیا جائے کہ نظام، ماحول سے کسی قسم کی دیوار کے ذریعے علیحدہ ہے جو حقیقی بھی ہوسکتی ہے اور خیالی بھی۔ وہ دیوار جو نظام کو ماحول سے علیحدہ کرتی ہے، **سرحد** (Boundary) کہلاتی ہے۔ یہ دیوار اس لیے ڈیزائن کی جاتی ہے کہ ہم مادہ اور توانائی کے نظام کے اندر داخل ہونے اور نظام سے باہر نکلنے پر قابو پاسکیں اور اس کی خبر رکھ سکیں۔

6.1.2 نظاموں کی قسمیں (Types of the System)

ہم نظام میں مادہ اور توانائی کے داخل ہونے اور اس سے باہر نکلنے کی بنیاد پر، نظام کی مزید درجہ بندی کرسکتے ہیں:

1. کھلا نظام *(Open System)*

ایک کھلے نظام (Open System) میں، نظام اور اطراف کے مابین مادے اور توانائی کا مبادلہ (Exchange) ہوتا ہے [شکل (a) 6.2]۔ ایک کھلے ہوئے بیکر میں متعاملات (Reactiants) کی موجودگی، کھلے نظام* کی ایک مثال ہے۔ جہاں سرحد ایک خیالی سطح ہے جو بیکر اور متعاملات کو گھیرے ہوئے ہے۔

2. بند نظام *(Closed System)*

ایک بند نظام میں نظام اور اطراف کے درمیان مادہ کا کوئی مبادلہ ممکن نہیں ہے لیکن توانائی کا مبادلہ ممکن ہے [شکل (b)6.2]۔ ایصالی مادہ سے بنے ہوئے بند برتن بنا ہوا ہو جیسے تانبہ یا اسٹیل جیسے کسی میں تعاملات کی موجودگی، بند نظام کی ایک مثال ہے۔

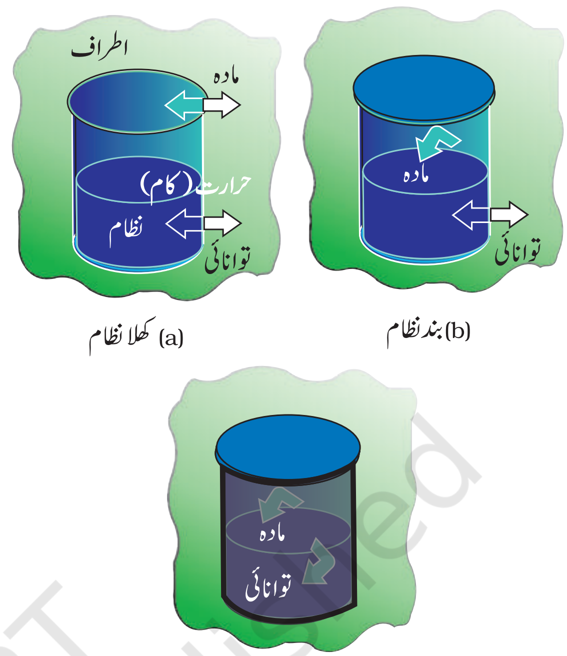
3. منفرد نظام *(Isolated System)*

ایک منفرد نظام میں، نظام اور اطراف کے درمیان توانائی یا مادہ کا کوئی مبادلہ نہیں ہوتا شکل [(c)6.2]۔ ایک تھرمس فلاسک یا اور کسی بند، حاجز (Insulated) برتن، میں متعاملات کی موجودگی، منفرد نظام (Isolated System) کی مثال ہے۔

---

* ہم صرف متعاملات کو ہی نظام منتخب کرسکتے تھے، ایسی صورت میں بیکر کی دیواریں بہ طور سرحد کام کرتیں۔

© NCERT not to be republished



(a) کھلا نظام (b) بند نظام

(c) منفرد نظام

شکل 6.2 کھلے، بند اور منفرد نظام

6.1.3 نظام کی حالت (The State of the System)

کوئی بھی بامعنی تحسیب کرنے کے لیے، ایک نظام کو اس کے دباؤ (p)، حجم (v)، درجہ حرارت (T) جیسی خاصیتوں اور نظام کے اجزائے ترکیبی (Composition) کی مقداری شکل کے تعین کے ذریعے بیان کرنا لازمی ہے۔ ہمیں ان سب کو تبدیلی ہونے سے پہلے اور تبدیلی ہونے کے بعد متعین کرنا ہوگا۔ آپ اپنے طبیعیات کے نصاب کو یاد کریں تو آپ پائیں گے کہ میکانیات میں ایک نظام، کسی دیے ہوئے لمحہ وقت پر، نظام کے ہر ایک کمیت نقطہ کے مقام اور رفتار سے متعین ہوتا ہے۔ حرحرکیات میں، ایک نظام کی حالت کا ایک مختلف اور سادہ تصور متعارف کرایا جاتا ہے۔ اس میں ہر ذرہ کی حرکت کی تفصیلی معلومات نہیں درکار ہوتی، کیونکہ ہم نظام کی قابلِ پیمائش خاصیتوں کا اوسط استعمال کرتے ہیں۔ ہم ایک نظام کی حالت کو **حالت تفاعلات** یا **حالت تغیرات** (State Varibales) کے ذریعے واضح کرتے ہیں۔

ایک حرحرکیات نظام کی **حالت** اس کی قابلِ پیمائش یا کلاں (Bulk) خاصیتوں کے ذریعے بیان کی جاتی ہے۔ ہم ایک گیس کی حالت، اس کے دباؤ (p)، حجم (V)، درجہ حرارت (T) مقدار (n) وغیرہ کو بتا کر بیان کر سکتے ہیں۔ T، V، p جیسے متغیرات، **حالت متغیرات** یا **حالت تفاعلات** کہلاتے ہیں کیونکہ ان کی قدریں نظام کی حالت پر منحصر ہیں، اس بات پر نہیں کہ اس حالت پر نظام کیسے پہنچا۔ ایک نظام کی حالت کو مکمل طور پر معرف کرنے کے لیے ضروری نہیں کہ نظام کی تمام خاصیتوں کی تعریف کی جائے، کیونکہ خاصیتوں کی ایک مخصوص تعداد کو ہی آزادانہ طور پر تبدیل کیا جاسکتا ہے۔ یہ تعداد نظام کی طبع پر منحصر ہے۔ جب ایک مرتبہ ان کلاں خصوصیات کی کم سے کم تعداد متعین ہوجاتی ہیں تو باقی کی قدریں اپنے آپ متعین ہوجاتی ہیں۔

اطراف کی حالت کو کبھی بھی مکمل طور پر متعین نہیں کیا جاسکتا۔ خوش قسمتی سے اس کی ضرورت ہی نہیں ہوتی۔

6.1.4 داخلی توانائی بہ طور حالت تفاعل (The Internal Energy as a State Function)

جب ہم اپنے کیمیائی نظام کی توانائی کھونے یا توانائی حاصل کرنے کی بات کرتے ہیں، تو ہمیں ایک ایسی مقدار کو متعارف کرانے کی ضرورت پیش آتی ہے جو نظام کی کل توانائی کو ظاہر کرتی ہو۔ یہ کیمیائی، میکانیکی، برقی یا اور کسی بھی قسم کی توانائی (جو آپ سوچ سکتے ہوں) ہوسکتی ہے ان سب کا حاصل جمع نظام کی توانائی ہے۔ ہم حرحرکیات میں اسے نظام کی داخلی توانائی (Internal Energy) 'U' کہتے ہیں، جو تبدیل ہوسکتی ہے، اگر:

- حرارت نظام میں داخل ہو یا نظام سے باہر نکلے۔
- نظام پر یا نظام کے ذریعے کام کیا جائے۔
- مادہ نظام میں داخل ہو یا نظام سے باہر نکلے۔

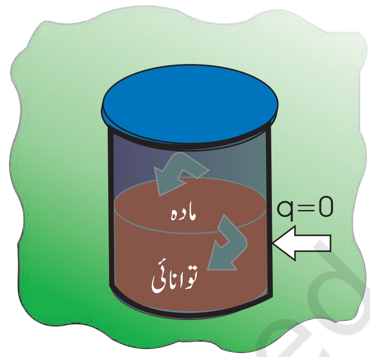
ان نظاموں کی درجہ بندی اسی کے مطابق کی جاتی ہے، جیسا کہ آپ سیکشن 6.1.2 میں پڑھ چکے ہیں۔

(a) کام (Work)

آیئے، پہلے ہم داخلی توانائی میں تبدیلی کو، کام کرنے کے ذریعے، دیکھیں۔ ہم ایک نظام لیتے ہیں، جس میں پانی کی کچھ مقدار ایک تھرمس فلاسک یا ایک ذخیرہ کیے ہوئے بیکر میں ہے۔ یہ نظام اور اطراف کے درمیان اپنی سرحدوں کے ذریعے، حرارت کا مبادلہ ہونے دے گا اور ہم ایسے نظام کو **ایڈیابیٹک نظام** (Adiabatic System) کہتے ہیں۔ وہ انداز جس سے ایسے نظام کی حالت کو تبدیل کیا جاسکے، ایڈیابیٹک عمل کہلائے گا۔

© NCERT not to be republished

ایڈیاباٹک عمل وہ عمل ہے، جس میں نظام اور اطراف کے درمیان حرارت کا کوئی مبادلہ نہیں ہوتا۔ یہاں وہ دیوار جو نظام اور اطراف کو ایک دوسرے سے علیحدہ کرتی ہے، ایڈیاباٹک دیوار کہلاتی ہے (شکل 6.3)۔



شکل 6.3 ایک ایڈیاباٹک نظام جو اپنی سرحدوں کے ذریعے حرارت کی منتقلی نہیں ہونے دیتا۔

آیئے اس نظام پر کچھ کام کرکے اس کی داخلی توانائی میں تبدیلی لائیں۔ آیئے ہم نظام کی آغازی حالت کو حالت A کہتے ہیں، اور اس کے درجہ حرارت کو T_A۔ فرض کیجیے حالت A میں نظام کی داخلی توانائی U_A ہے۔ ہم نظام کی حالت دو مختلف طریقوں سے تبدیل کر سکتے ہیں:

پہلا طریقہ: ہم چھوٹے پیڈلوں کے ایک سیٹ کو گھما کر پانی متھتے ہیں اور کچھ میکانیکی کام، فرض کیجیے 1 جول، کرتے ہیں۔ فرض کیجیے نئی حالت کو B کہتے ہیں اور اس کے درجہ حرارت کو (T_B)۔ یہ دیکھا گیا ہے کہ $T_B > T_A$ اور درجہ حرارت میں تبدیلی ($\Delta T = T_B - T_A$)۔ فرض کیجیے حالت B میں نظام کی داخلی توانائی U_B ہے، اور داخلی توانائی میں تبدیلی:

$$\Delta U = U_B - U_A$$

دوسرا طریقہ: اب ہم ایک ایمرشن راڈ (پانی گرم کرنے کی چھڑ) کی مدد سے، اتنی ہی مقدار میں 1kJ برقی کام کرتے ہیں اور درجہ حرارت کی تبدیلی نوٹ کرتے ہیں۔ ہم پاتے ہیں کہ درجہ حرارت میں تبدیلی، پہلے طریقے میں آئی درجہ حرارت کی تبدیلی کے مساوی ہے، یعنی کہ $T_B - T_A$۔

دراصل، جے پی جول (J.P. Joule) نے 1840-1850 کے درمیان مندرجہ بالا طور پر تجربات کیے تھے اور وہ یہ ثابت کرنے میں کامیاب رہے تھے کہ اگر ایک نظام پر ایک دی ہوئی مقدار میں کام کیا جائے، چاہے وہ کام کیسے بھی کیا جائے (Irrespretive of path) تو یکساں حالت کی تبدیلی پیدا ہوگی، جسے نظام کے درجہ حرارت میں آئی تبدیلی کے ذریعے ناپا جا سکتا ہے۔

اس لیے یہ مناسب معلوم ہوتا ہے کہ ایک مقدار، داخلی توانائی U، کی تعریف کی جائے، جس کی قدر نظام کی حالت کی خصوصیت ہو۔ حالت میں تبدیلی لانے کے لیے درکار ایڈیاباٹک کام W_{ad} ایک حالت میں U کی قدر اور دوسری حالت میں U کی قدر کے فرق ΔU کے مساوی ہو۔ یعنی کہ

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad}$$

اس لیے، ایک نظام کی داخلی توانائی ایک حالت تفاعل ہے۔

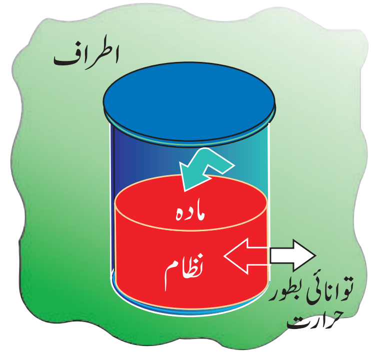
مثبت علامت ظاہر کرتی ہے کہ W_{ad} مثبت ہے، جبکہ کام نظام پر کیا گیا ہے۔ اسی طرح اگر کام نظام کے ذریعے کیا جائے تو W_{ad} منفی ہوگا۔

کیا آپ کچھ اور ایسے حالت تفاعلات کے نام بتا سکتے ہیں، جن سے آپ واقف ہوں؟ کچھ دوسرے عام حالت تفاعلات ہیں: V، p اور T۔ مثال کے طور پر، اگر ہم ایک نظام کا درجہ حرارت 25 °C سے 35°C تک تبدیل کریں، تو درجہ حرارت میں تبدیلی ہے: 35°C – 25°C = +10°C، اب چاہے ہم سیدھے ہی 35°C تک جائیں یا پہلے نظام کو کچھ ڈگری تک ٹھنڈا کریں اور پھر نظام کو اختتامی درجہ حرارت پر لے جائیں۔ اس لیے T ایک حالت تفاعل ہے اور درجہ حرارت میں تبدیلی، اختیار کیے گئے راستے سے مبرا ہے۔ مثال کے طور پر ایک تالاب میں پانی کا حجم بھی حالت تفاعل ہے، کیونکہ اس کے حجم میں تبدیلی اس راستہ سے مبرا ہے جو پانی بھرنے کے لیے اختیار کیا جاتا ہے، تالاب میں پانی چاہے بارش سے بھرے یا ٹیوب ویل کے ذریعے بھرا جائے، یا دونوں طریقے استعمال کیے جائیں، حجم میں تبدیلی، ان طریقوں سے مبرا ہے۔

(b) حرارت (Heat)

ہم ایک نظام کی داخلی توانائی، اطراف سے نظام میں حرارت کی منتقلی، (یا اس کے برخلاف) کے ذریعے بھی، بنا کام کیے، تبدیل کر سکتے ہیں۔ یہ توانائی کا مبادلہ، جو درجہ حرارت فرق کا نتیجہ ہے، حرارت V کہلاتا ہے۔ فرض کیجیے ہم درجہ حرارت میں وہی فرق [یکساں آغازی اور اختتامی حالتیں جو پہلے سیکشن (a)6.14 میں تھیں]، حرارتی ایصالی دیواروں سے حرارت کی منتقلی کے ذریعے لانا چاہتے ہیں ایڈیاباٹک دیواروں کے ذریعے نہیں (شکل 6.4)۔

© NCERT not to be republished



شکل 6.4 ایک نظام جو اپنی سرحدوں کے ذریعے حرارت کی منتقلی ہونے دیتا ہے

ہم ایک برتن میں، جس کی حرارتی ایصالی دیواریں ہیں، فرض کیجیے کہ یہ تانبہ کا بنا ہوا ہے، میں پانی لیتے ہیں جس کا درجہ حرارت T_A ہے اور اسے ایک بہت بڑے حرارتی حوض (Heat reservoir) میں بند کردیجیے، جس کا درجہ حرارت T_B ہے۔ نظام (پانی) کے ذریعے جذب کی گئی حرارت q درجہ حرارت فرق: $T_B - T_A$ کی شکل میں ناپی جاسکتی ہے۔ اس صورت میں، اندرونی توانائی میں تبدیلی $\Delta U = q$، جب کہ، مستقل حجم پر، کوئی کام نہیں کیا گیا ہے۔

جب اطراف سے نظام میں حرارت منتقل ہوتی ہے تو q مثبت ہوتا ہے اور جب نظام سے اطراف میں حرارت منتقل ہوتی ہے تو q منفی ہوتا ہے۔

(c) عمومی صورت (The General Case)

آیئے ایک عمومی صورت حال ملاحظہ کریں، جس میں حالت کی تبدیلی، دونوں طریقوں سے کام کرنے کے ذریعے اور حرارت کی منتقلی کے ذریعے، سے لائی جاتی ہے۔ ہم اس صورت میں داخلی توانائی کی تبدیلی مندرجہ ذیل طریقے سے لکھتے ہیں:

$$\Delta U = q + w \qquad (6.1)$$

ایک دی ہوئی حالت میں تبدیلی کے لیے، q اور w تبدیل ہوسکتے ہیں، جو اس بات پر منحصر ہے کہ تبدیلی کیسے لائی گئی ہے۔ لیکن $q + w = \Delta U$ صرف آغازی اور اختتامی حالت پر منحصر ہوگا۔ یہ اس طریقے پر منحصر نہیں ہوگا، جس کے ذریعے تبدیلی لائی گئی ہے۔ اگر کام یا حرارت کے طور پر کوئی توانائی کی منتقلی نہیں ہورہی ہے (منفرد نظام)، یعنی کہ اگر $w = 0$ اور $q = 0$، تب $\Delta U = 0$

مساوات 6.1 یعنی کہ: $\Delta U = q + w$، **حرحرکیات کے پہلے قانون** کا ریاضیاتی بیان ہے۔ اس قانون کا بیان ہے کہ:

ایک منفرد نظام کی توانائی مستقل ہوتی ہے۔

اسے عام طور سے ''توانائی کی بقا کے قانون'' کے طور پر بیان کیا جاتا ہے۔ یعنی کہ توانائی کی نہ تو تخلیق کی جاسکتی ہے اور نہ ہی اسے فنا کیا جاسکتا ہے۔

نوٹ: حرحرکیاتی خاصیت توانائی اور ایک میکانیکی خاصیت جیسے حجم کے کردار میں قابلِ لحاظ فرق ہے۔ ہم ایک مخصوص حالت میں ایک نظام کے حجم کی ایک مطلق قدر متعین کرسکتے ہیں، لیکن داخلی توانائی کی مطلق قدر نہیں۔ ہاں، ہم نظام کی داخلی توانائی کی صرف تبدیلیاں ناپ سکتے ہیں۔

مسئلہ 6.1

ایک نظام کی داخلی توانائی میں تبدیلی ظاہر کیجیے، جبکہ

(i) نظام کے ذریعے اطراف سے کوئی حرارت جذب نہیں کی گئی ہے، لیکن نظام پر کام (w) کیا گیا ہے۔ نظام کی دیواریں کس قسم کی ہیں؟

(ii) نظام پر کوئی کام نہیں کیا گیا ہے لیکن نظام سے q مقدار کی حرارت باہر نکال کر اطراف کو دی گئی ہے۔ نظام کی دیواریں کس قسم کی ہیں؟

(iii) نظام کے ذریعے w مقدار کا کام کیا جاتا ہے اور نظام کو q مقدار کی حرارت مہیا کی جاتی ہے۔ یہ نظام کس قسم کا ہوگا؟

حل:

(i) $\Delta U = w_{ad}$ دیوار ایڈیابیٹک ہے

(ii) $\Delta U = -q$ حرارتی ایصالی دیواریں

(iii) $\Delta U = q - w$ بند نظام

6.2 استعمال (Applications)

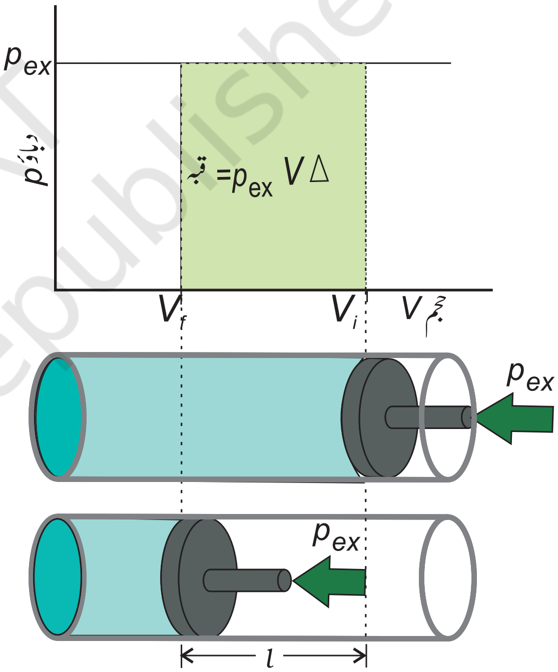
بہت سے کیمیائی تعاملات میں گیسوں کا بننا، جو کہ میکانیکی کام کرسکتی ہیں، یا حرارت کا پیدا ہونا شامل ہوتا ہے۔ ہمارے لیے اہم ہے کہ ہم ان تبدیلیوں کی مقدار معلوم کرسکیں اور اس کا اندرونی توانائی کی تبدیلی سے رشتہ معلوم کرسکیں۔ آیئے دیکھیں، یہ کیسے کیا جاتا ہے۔

© NCERT not to be republished

6.2.1 کام (Work)

آیئے سب سے پہلے اپنی توجہ اس کام کی فطرت پر مرکوز کریں جو ایک نظام کرسکتا ہے۔ ہم صرف میکانیکی کام ہی لیں گے، جیسے کہ دباؤ۔ حجم کام۔

دباؤ۔ حجم کام کو سمجھنے کے لیے ایک سلنڈر پر غور کریں، جس میں ایک مول مثالی گیس بھری ہوئی ہے اور ایک بے رگڑ پسٹن لگا ہوا ہے۔ گیس کا کل حجم V_i ہے اور سلنڈر کے اندر گیس کا دباؤ p ہے۔ اگر پسٹن پر بیرونی دباؤ p_{ex} ڈالا جائے، جو p سے زیادہ ہے، تو پسٹن اندر کی طرف حرکت کرے گا، جب تک کہ اندر بھی دباؤ p_{ex} کے مساوی نہ ہوجائے۔ فرض کیجیے یہ تبدیلی ایک ہی قدم میں حاصل ہوجاتی ہے اور اختتامی حجم V_f ہے۔



شکل 6.5(a): ایک سلنڈر میں بھری ہوئی مثالی گیس پر کیا گیا کام، جبکہ اسے ایک مستقل باہری دباؤ p_{ex} کے ذریعے دبایا جاتا ہے۔ (ایک واحد قدم میں)، سایہ دار رقبے کے مساوی ہے۔

اس دبانے کے عمل (Compression) کے دوران، فرض کیجیے، پسٹن فاصلہ 'l' طے کرتا ہے اور پسٹن کے کراس سیکشن کا رقبہ A (Cross- Sectional Area) ہے [شکل 6.5 (a)]۔ تب

حجم میں تبدیلی $= l \times A = \Delta V = (V_f - V_i)$

ہم جانتے ہیں کہ دباؤ = قوت / رقبہ

اس لیے پسٹن پر لگ رہی قوت = $p_{ex}.A$

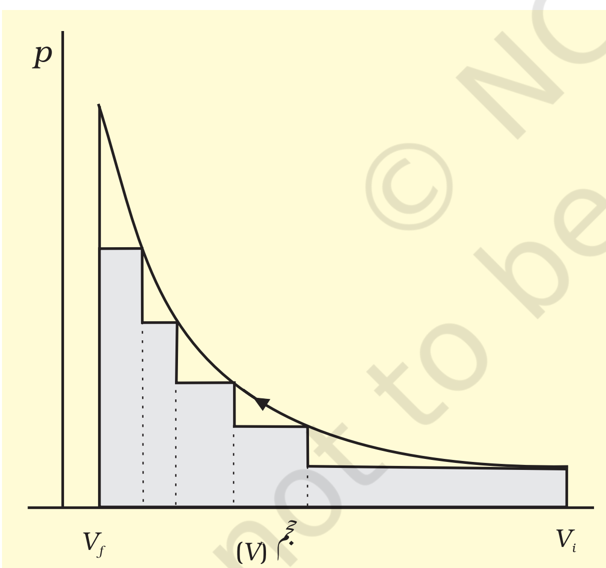
اگر پسٹن کی حرکت کے ذریعے، نظام پر w کام ہوا ہے، تب

w = قوت × فاصلہ $= P_{ex} . A .l$

$$= p_{ex}.(-\Delta V) = -p_{ex}\ \Delta V = -p_{ex}(V_f - V_i) \qquad (6.2)$$

اس عبارت کی منفی علامت، w کے لیے رسمی علامت حاصل کرنے کے لیے ضروری ہے، جو کہ مثبت ہوگی۔ یہ نشاندہی کرتی ہے کہ دبائے جانے کے عمل میں، نظام پر کام کیا گیا ہے۔ یہاں $(V_f - V_i)$ منفی ہوگا، اور منفی، منفی سے ضرب ہوکر مثبت ہوجائے گا۔ اس لیے کام کے لیے حاصل ہونے والی علامت مثبت ہوگی۔

اگر دبانے کے عمل کے دوران ہر ایک اسٹیج پر دباؤ مستقل نہیں ہے بلکہ اقدام کی متناہی تعداد میں تبدیل ہوتا ہے، تو گیس پر کیا گیا کام، ہر قدم میں کیے گئے کاموں کا مجموعہ ہوگا اور : $-\sum p\Delta V$ کے مساوی ہوگا [شکل 6.5(b)]۔



شکل 6.5(b): pV گراف، جبکہ دباؤ مستقل نہیں ہے اور آغازی حجم V_i سے اختتامی حجم V_f تک دبانے کے عمل کے دوران متناہی اقدام میں تبدیل ہوتا ہے۔ گیس پر کیا گیا کام شیڈ کیے گئے رقبہ سے ظاہر کیا گیا ہے۔

اگر دباؤ مستقل نہیں ہے بلکہ دبانے کے عمل کے دوران اس طرح تبدیل ہوتا ہے کہ یہ ہمیشہ گیس کے دباؤ سے لا انتہائی خفیف

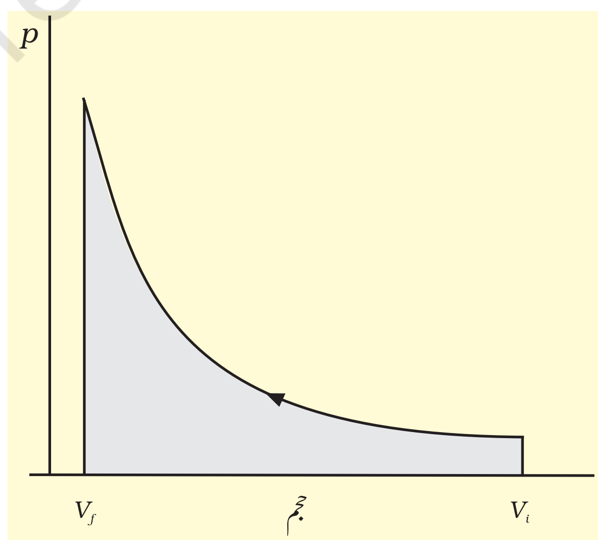
© NCERT not to be republished

(Infinitesimal) طور پر زیادہ ہے، تب دبائے جانے کے عمل کے ہر قدم پر، حجم ایک لاانتہائی خفیف مقدار dV میں کم ہوگا۔ ایسی صورت میں ہم گیس پر کیے گئے کام کا حساب، اس رشتے سے لگا سکتے ہیں۔

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}\,dV \qquad (6.3)$$

دبائے جانے کی صورت میں ہر قدم پر p_{ex} کے $(p_{in} + dp)$ مساوی ہے: [شکل 6.5(c)]۔ یکساں شرائط کے ساتھ پھیلنے کے عمل میں، باہری دباؤ، نظام کے دباؤ سے ہمیشہ کم ہوگا، یعنی کہ: $p_{ex} = (p_{in} - dp)$ عمومی طور پر، ہم لکھ سکتے ہیں: $p_{ex} = (p_{in} \pm dp)$۔ ایسے عمل رجعتی عمل کہلاتے ہیں۔

ایک عمل یا تبدیلی رجعتی (Reversible) کہلاتی ہے، اگر وہ تبدیلی اس طرح لائی جائے کہ عمل کو، کسی بھی قدم پر، ایک لاانتہائی خفیف تبدیلی کے ذریعے الٹی سمت میں لے جایا جاسکے۔ ایک رجعتی عمل لاانتہائی آہستگی کے ساتھ توازن حالتوں کے ایک سلسلے کے ذریعے اس طرح ہوتا ہے کہ نظام اور اطراف ہمیشہ ایک دوسرے کے ساتھ نزدیکی توازن میں ہوتے ہیں۔ رجعتی عملوں کے علاوہ باقی عمل، غیر رجعتی عمل (Irreversible Processes) کہلاتے ہیں۔



شکل 6.5(c): pV گراف، جبکہ دباؤ مستقل نہیں ہے اور آغازی حجم V_2 سے اختتامی حجم V_f تک دبانے کے عمل کے دوران لامتناہی اقدام رجعتی شرائط میں تبدیل ہوتا ہے۔ گیس پر کیا گیا کام شیڈ کیے ہوئے رقبہ سے ظاہر کیا گیا ہے۔

کیمسٹری میں ہمارے سامنے ایسے کئی مسائل آتے ہیں جو اس وقت حل کیے جاسکتے ہیں اگر ہم ''کام'' رکن کا رشتہ **نظام کے اندرونی دباؤ** سے قائم کرسکیں۔ ہم کام اور نظام کے اندرونی دباؤ کا رشتہ، **رجعتی حالات** کے ساتھ، مساوات (6.3) کو مندرجہ ذیل شکل میں لکھ کر ظاہر کر سکتے ہیں:

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}\,dV = -\int_{V_i}^{V_f} (p_{in} \pm dp)\,dV$$

کیونکہ $\Delta p \times \Delta V$ بہت چھوٹا ہے، ہم لکھ سکتے ہیں:

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} p_{in}\,dV \qquad (6.4)$$

اب گیس کا دباؤ (p_{in} جسے اب ہم p لکھ سکتے ہیں) گیس مساوات کے ذریعے، اس کے حجم کی شکل میں لکھا جاسکتا ہے۔ ایک مثالی گیس کے n مول کے لیے یعنی $pV = nRT$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

اس لیے، مستقل درجہ حرارت پر (آئسوتھرمل عمل)

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} nRT\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303\,nRT\log\frac{V_f}{V_i} \qquad (6.5)$$

آزاد پھیلاؤ: ویکیوم میں ایک گیس کا پھیلنا ($p_{ex} = 0$)، آزاد پھیلاؤ (Free Expansion) کہلاتا ہے۔ ایک مثالی گیس (Ideal Gas) کے آزاد پھیلاؤ کے دوران کوئی کام نہیں ہوتا چاہے عمل، رجعتی ہو یا غیر رجعتی (مساوات 6.2 اور 6.3)۔

اب ہم مساوات 6.1 کو، عمل کی قسم کے مطابق، مختلف شکلوں میں لکھ سکتے ہیں۔

ہم مساوات (6.1) میں $w = -P_{ex}\Delta V$ رکھتے ہیں، تو ہمیں حاصل ہوتا ہے

$$\Delta U = q - p_{ex}\Delta V$$

اگر ایک عمل مستقل حجم ($\Delta V = 0$) پر کیا جاتا ہے، تب

$$\Delta U = q_V$$

یہاں **پس علامت** (Subscript) ظاہر کرتی ہے کہ حرارت، **مستقل حجم** پر مہیا کی گئی ہے۔

© NCERT not to be republished

ایک مثالی گیس کا آئسو تھرمل اور آزاد پھیلاؤ:

ایک مثالی گیس کے ویکیوم میں آئسوتھرمل (مستقل = T) پھیلاؤ کے لیے w=0، کیونکہ $p_{ex} = 0$ مزید، جول نے تجربے کے ذریعے معلوم کیا کہ $q = 0$ اس لیے $\Delta U = 0$

مساوات 6.1: $\Delta U = q + w$ کو آئسوتھرمل غیر رجعتی اور رجعتی تبدیلیوں کے لیے مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے:

1۔ آئسوتھرمل غیر رجعتی تبدیلی کے لیے:

$$q = -w = p_{ex}\,(V_f - V_i)$$

2۔ آئسوتھرمل رجعت پذیر تبدیلی کے لیے

$$q = -w = nRT\ \ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.303\ nRT\ \log\frac{V_f}{V_i}$$

3۔ ایڈیاباٹک تبدیلی کے لیے: $q = 0$

$$\Delta U = w_{ad}$$

مسئلہ 6.2:

ایک مثالی گیس کے 2 لیٹر، 10atm دباؤ پر ویکیوم میں آئسوتھرمل طور پر پھیلتے ہیں، یہاں تک کہ کل حجم 10 لیٹر ہوجاتا ہے۔ پھیلنے میں کتنی حرارت جذب ہوتی ہے اور کتنا کام کیا جاتا ہے؟

حل:

ہمارے پاس ہے، $q = -w = p_{ex}(10 - 2) = 0(8) = 0$

نہ کوئی کام ہوتا ہے، اور نہ کوئی حرارت جذب ہوتی ہے۔

مسئلہ 6.3:

مسئلہ 6.2 میں دیے گئے پھیلاؤ کو ہی لیجیے لیکن اب اسے ایک مستقل دباؤ 1 atm کے خلاف مانیے۔

حل:

ہمارے پاس ہے:

$$q = -w = p_{ex}(8) = 8 \text{ litre - atm}$$

مسئلہ 6.4:

وہی پھیلاؤ لیجیے، مان لیجیے کہ اختتامی حجم 10 لیٹر، رجعتی ایصال شدہ ہے۔

حل:

ہمارے پاس ہے:

$$q = -w = 2.303 \times 10 \log\frac{10}{2}$$

$$= 16.1 \text{ litre-atm}$$

6.2.2 اینتھالپی، H (Enthalpy, H)

(a) ایک کار آمد نیا حالت تفاعل

ہم جانتے ہیں کہ مستقل حجم پر جذب کی گئی حرارت، داخلی توانائی میں تبدیلی کے مساوی ہے، یعنی کہ $\Delta U = q_V$ ۔لیکن زیادہ تر کیمیائی تعاملات مستقل حجم پر نہیں بلکہ فلاسک اور ٹیسٹ ٹیوب میں مستقل فضائی دباؤ پر کیے جاتے ہیں۔ہمیں ایک نئے حالت تفاعل کو معرف کرنا ہوگا جو ان شرائط کے ساتھ مناسب ہو۔

ہم مساوات (6.1) کو اس طرح بھی لکھ سکتے ہیں: مستقل دباؤ پر $\Delta U = q_p - p\Delta V$ جہاں p_q نظام کے ذریعے جذب کی گئی حرارت ہے اور $-p\Delta V$ نظام کے ذریعے کیے گئے پھیلاؤ کام کو ظاہر کرتا ہے۔

آیئے، ہم آغازی حالت کو زیریں علامت (Subscript) 1 اور اختتامی حالت کو 2 سے ظاہر کرتے ہیں۔

ہم مندرجہ بالا مساوات کو لکھ سکتے ہیں:

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (6.6)$$

اب ہم ایک اور حرحرکیاتی تفاعل اینتھالپی: H کی تعریف کر سکتے ہیں جو یونانی لفظ *enthalpien* سے بنا ہے، جس کے معنی ہیں گرم کرنا یا حرارت پہنچانا

$$H = U + pV \quad (6.7)$$

اس لیے، مساوات (6.6) ہوجاتی ہے۔

$$q_p = H_2 = -H_1 = \Delta H$$

© NCERT not to be republished

حالانکہ q راستہ پر منحصر تفاعل ہے، H ایک حالت تفاعل ہے، کیونکہ یہ U، p اور V پر منحصر ہے جو سب حالت تفاعلات ہیں۔ اس لیے ΔH راستے سے مبرا ہے اور q_p بھی راستے سے مبرا ہے۔

مستقل دباؤ پر متناہی تبدیلیوں کے لیے، ہم مساوات 6.7 کو لکھ سکتے ہیں:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$$

کیونکہ p مستقل ہے لہٰذا ہم لکھ سکتے ہیں کہ

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (6.8)$$

یہ نوٹ کرنا اہم ہے کہ جب مستقل دباؤ پر، نظام کے ذریعے حرارت جذب ہوتی ہے، تو ہم دراصل اینتھالپی میں تبدیلی کو ناپ رہے ہوتے ہیں۔

یاد رکھیں: $\Delta H = q_p$ مستقل دباؤ پر، نظام کے ذریعے جذب کی گئی حرارت۔

***ΔH* حرارت زا (Exothermic) تعاملات کے لیے، جن کے دوران حرارت پیدا ہوتی ہے، منفی ہے اور حرارت خور (Endothermic) تعاملات کے لیے جو اطراف سے حرارت جذب کرتے ہیں، مثبت ہے۔**

مستقل حجم پر $(\Delta V = 0)$، $\Delta U = q_V$ اس لیے مساوات 6.8 ہوجاتی ہے۔

$$\Delta H = \Delta U = q_V$$

ان نظاموں کے لیے جو صرف ٹھوس، صرف رقیق یا ٹھوس اور رقیق پر مشتمل ہوتے ہیں، ΔH اور ΔU میں فرق عام طور سے قابلِ لحاظ نہیں ہوتا۔ کیونکہ ٹھوس اور رقیق کو گرم کیے جانے پر، عام طور سے ان کے حجم میں کوئی بامعنی تبدیلی نہیں آتی۔ لیکن جب گیسیں شامل ہوتی ہیں، تو فرق بامعنی ہوجاتا ہے۔

آیئے ایک ایسا تعامل لیں، جس میں گیسیں شامل ہیں۔ اگر 'V_A' گیسی متعاملات (Gaseous Reactants) کا کل حجم ہے، 'V_B' گیسی ماحصلات (Gaseous products) کا کل حجم ہے، n_A گیسی تعاملات کے مولوں کی تعداد ہے اور n_B گیسی ماحصلات کے مولوں کی تعداد ہے، اور یہ سب قدریں مستقل دباؤ و درجہ حرارت پر ہیں۔ اب مثالی گیس قانون استعمال کرتے ہوئے، ہم لکھتے ہیں:

$$pV_A = n_A RT \text{ اور}$$

$$pV_B = n_B RT \text{ اس لیے}$$

$$pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A)RT \text{ یا}$$

$$p(V_B - V_A) = (n_B - n_A)RT \text{ یا}$$

$$p\Delta V = (\Delta n_g)RT$$

جہاں Δn_g گیسی ماحصلات کے مولوں کی تعداد میں سے گیسی متعاملات کے مولوں کی تعداد کو گھٹانے کے بعد حاصل ہونے والا عدد ہے۔

مساوات (6.9) سے $p\Delta V$ کی قدر مساوات (6.8) میں رکھنے پر، ہمیں حاصل ہوتا ہے:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (6.10)$$

مساوات (6.10) ΔU سے ΔH (اور اس کے برخلاف بھی) کی تحسیب کرنے کے لیے کارآمد ہے۔

مسئلہ 6.5

اگر پانی کے ابخرات کو ایک مثالی گیس فرض کرلیا جائے اور 1(bar) اور 100°C پر پانی کے ایک مول کی مولر اینتھالپی تبدیلی برائے تبخیر $41 kJ\ mol^{-1}$ ہے۔ داخلی توانائی تبدیلی کا حساب لگایئے جب کہ

(i) پانی کے ایک مول کی، 1(bar) دباؤ اور 100°C درجہ حرارت پر تبخیر کی جاتی ہے۔

(ii) پانی کے ایک مول کو برف میں تبدیل کیا جاتا ہے۔

حل:

(i) تبدیلی: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = \Delta H + \Delta n_g RT \text{ یا}$$

قدریں رکھنے پر، ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$$\Delta U = 41.00\ kJ\ mol^{-1} - 1 \times 8.3\ J\ mol^{-1}K^{-1} \times 373\ K$$

$$= 41.00\ kJ\ mol^{-1} - 3.096\ kJ\ mol^{-1}$$

$$= 37.904\ kJ\ mol^{-1}$$

(ii) تبدیلی $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ کیونکہ حجم میں تبدیلی قابل نظر انداز ہے، اس لیے ہم

اس صورت میں $p\Delta V = \Delta n_g RT \approx 0$ رکھ سکتے ہیں

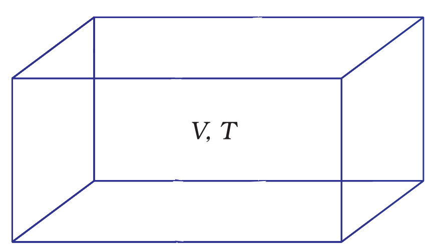
$$\Delta H \cong \Delta U \text{ اس لیے}$$

$$\Delta U = 41.00\ KJmol^{-1}$$

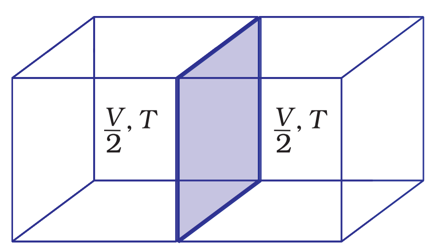
(b) وسیع اور شدید خاصیتیں

حرحرکیات میں وسیع خاصیتوں (Extensive Properties) اور شدید خاصیتوں (Intensive Properties) میں فرق کیا جاتا ہے۔ ایک **وسیع خاصیت** وہ خاصیت ہے جس کی قدر نظام میں پائے جانے والے مادے کی مقدار یا سائز پر منحصر ہے۔ مثال کے طور پر کمیت، حجم، داخلی توانائی، اینتھالپی، حرارتی گنجائش وغیرہ وسیع خاصیتیں ہیں۔

وہ خاصیتیں جن کی قدر نظام میں پائے جانے والے مادے کی مقدار یا سائز پر منحصر نہیں ہیں، **شدید خاصیتیں** (Intensive Properties) کہلاتی ہیں۔ مثال کے طور پر درجہ حرارت، کثافت، دباؤ وغیرہ، شدید خاصیتوں کی مثالیں ہیں۔ ایک مولر خاصیت χ_m 1 مول شے کے لیے نظام کی وسیع خاصیت χ کی قدر ہے۔ اگر مادہ کی مقدار n ہے، $\chi_m = \frac{\chi}{n}$ مادہ کی مقدار پر منحصر نہیں ہے۔ مزید مثالیں ہیں، مولر حجم V_m اور مولر حرارتی گنجائش C_m (Molar Heat Capacity)۔ آیئے وسیع اور شدید خاصیتوں میں فرق سمجھنے کے لیے تصور کریں کہ ایک گیس 'درجہ حرارت T پر حجم V کے ایک برتن میں بند ہے [شکل 6.6(a)]۔ فرض کیجیے کہ ہم اس برتن کا اس طرح بٹوارہ کرتے ہیں کہ وہ دو مساوی حصوں میں تقسیم ہوجاتا ہے اور اب ہر حصّہ کا حجم، برتن کے اصل حجم کا نصف، یعنی کہ $\frac{V}{2}$ ہے، لیکن درجہ حرارت اب بھی وہی رہے گا، یعنی کہ T۔ اس سے صاف ظاہر ہوجاتا ہے کہ حجم ایک وسیع خاصیت ہے اور درجہ حرارت ایک شدید خاصیت ہے۔



شکل 6.6(a): حجم V اور درجہ حرارت T پر ایک گیس



شکل 6.6(b): بٹوارہ، ہرایک حصّہ کا حجم گیس کے حجم کا نصف ہے۔

(c) حرارتی گنجائش

اس حصّہ میں ہم دیکھیں گے کہ ایک نظام کو منتقل کی گئی توانائی کی پیمائش کیسے کی جاتی ہے۔ یہ حرارت، نظام کے درجہ حرارت میں اضافہ کی شکل میں ظاہر ہوتی ہے، اگر نظام حرارت جذب کر رہا ہو۔

درجہ حرارت میں اضافہ، منتقل ہوئی حرارت کے متناسب ہوتا ہے۔

$$q = \text{ضریب} \times \Delta T$$

ضریب (Coefficient) کی قدر (Magnitude)، نظام کی ترکیب، سائز اور اس کی فطرت پر منحصر ہے۔ ہم اسے ایسے بھی لکھ سکتے ہیں: $q = C\Delta T$ ضریب C حرارتی گنجائش (Heat Capacity) کہلاتا ہے۔

اس لیے، ہم مہیا کی گئی حرارت کی پیمائش، درجہ حرارت میں اضافہ کو معلوم کر کے کر سکتے ہیں، بشرطیکہ ہمیں حرارتی گنجائش معلوم ہو۔

جب C کی قدر زیادہ ہوتی ہے تو حرارت کی ایک دی ہوئی مقدار کے نتیجے میں درجہ حرارت میں اضافہ بہت کم ہوتا ہے۔ پانی کی حرارتی گنجائش بہت زیادہ ہے، یعنی کہ اس کے درجہ حرارت میں اضافہ کرنے کے لیے بہت زیادہ توانائی درکار ہوگی۔

C مادہ کی مقدار کے راست متناسب ہے۔ ایک مادہ کی مولر حرارتی گنجائش (Molar heat capacity): $C_m = \left(\frac{C}{n}\right)$ مادہ کے ایک مولر کی حرارتی گنجائش ہے اور یہ حرارت کی وہ مقدار ہے جو مادہ کے 1 مول کے درجہ حرارت میں 1 ڈگری سلسیس (یا ایک کیلون) کا اضافہ کرنے کے لیے درکار ہوتی ہے۔ نوعی حرارتی (Specific Heat) جو نوعی حرارتی گنجائش (Specific Heat Capacity) بھی کہلاتی ہے، حرارت کی وہ مقدار ہے جو مادہ کی اکائی کمیت میں ایک ڈگری سلسیس (یا 1 کیلون) کا اضافہ کرنے کے لیے درکار ہوتی ہے۔

ایک نمونے کے درجہ حرارت میں اضافہ کرنے کے لیے درکار حرارت q معلوم کرنے کے لیے، ہم مادہ کی نوعی حرارت C کو کمیت m اور درجہ حرارت تبدیلی ΔT سے ضرب کرتے ہیں:

$$q = c \times m \times \Delta T = C\Delta T \qquad (6.11)$$

(d) ایک مثالی گیس کے لیے C_p اور C_V کے مابین رشتہ

حرارتی گنجائش C کو مستقل حجم پر C_V سے ظاہر کیا جاتا ہے اور مستقل دباؤ پر اسے C_p سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ آیئے ان دونوں میں رشتہ معلوم کریں۔

© NCERT not to be republished

ہم، مستقل حجم پر، حرارت q کے لیے مساوات لکھ سکتے ہیں:

$$q_V = C_V\Delta T = \Delta U$$

اور مستقل دباؤ پر $q_p = C_p\Delta T = \Delta H$

ایک مثالی گیس کے لیے، C_p اور C_V کے مابین فرق حاصل کیا جاسکتا ہے:

ایک مثالی گیس کے ایک مول کے لیے، $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

$$= \Delta U + \Delta(RT)$$

$$= \Delta U + R\Delta T$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + R\Delta T \qquad (6.12)$$

ΔH اور ΔU کی قدریں رکھنے پر؟

$$C_p\Delta T = C_V\Delta T + R\Delta T$$

$$C = C_V + R$$

$$C_p - C_V = R \qquad (6.13)$$

6.3 ΔU اور ΔH کی پیمائش: حرارت پیمائی (Measurement of ΔU and ΔH Calorimetry)

کیمیائی یا طبعی عملوں سے منسلک توانائی کی تبدیلیوں کو ہم ایک تجرباتی تکنیک کے ذریعے ناپ سکتے ہیں جو کہ حرارت پیمائی (Calorimetry) کہلاتی ہے۔

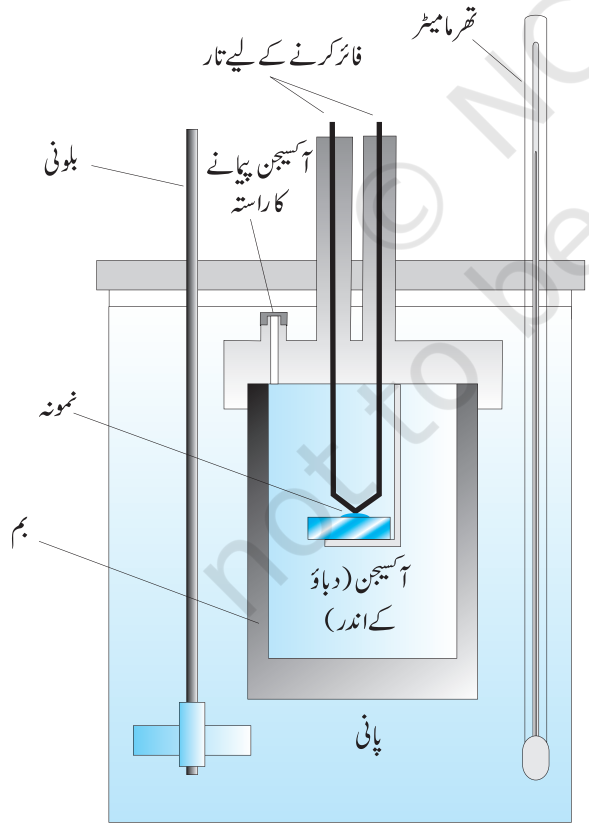
حرارت پیمائی میں یہ عمل ایک برتن میں کیا جاتا ہے جو حرارت پیما (Calorimeter) کہلاتا ہے اور جسے ایک معلوم حجم کے مائع (Liquid) میں ڈبایا جاتا ہے۔ جس مائع میں کیلوری میٹر کو ڈبایا گیا ہے، اس کی حرارتی گنجائش اور کیلوری میٹر کی حرارتی گنجائش کے معلوم ہوتے ہوئے، درجہ حرارت تبدیلیوں کی پیمائش کرکے، اس عمل میں پیدا ہونے والی حرارت معلوم کرنا ممکن ہے۔ یہ پیمائشیں دو مختلف حالات کے تحت کی جاتی ہیں:

(i) مستقل حجم پر، q_V

(ii) مستقل دباؤ پر، q_p

(a) ΔU کی پیمائش

کیمیائی تعاملات کے لیے، مستقل حجم پر جذب ہوئی حرارت ایک 'بم کیلوری میٹر' (Bomb Calorimeter) میں ناپی جاتی ہے (شکل 6.7)۔ یہاں ایک اسٹیل کا برتن (بم)، واٹر باتھ (Water Bath) میں ڈبایا جاتا ہے۔ یہ پورا آلہ کیلوری میٹر کہلاتا ہے۔ اسٹیل کے برتن کو پانی کے بڑے برتن میں اس لیے ڈبایا جاتا ہے تاکہ اس بات کو یقینی بنایا جاسکے کہ اطراف میں کوئی حرارت نہیں جارہی ہے۔ ایک قابلِ احتراق مادہ، اسٹیل بم میں مہیا کی گئی خالص ڈائی آکسیجن میں جلایا جاتا ہے۔ تعامل کے دوران پیدا ہونے والی حرارت بم کے اردگرد پانی کو منتقل ہوجاتی ہے اور اس کے درجہ حرارت کی نگرانی کی جاتی ہے۔ کیونکہ بم۔ کیلوری میٹر سیل بند ہوتا ہے، اس کا حجم تبدیل نہیں ہوتا، یعنی کہ اس تعامل سے منسلک توانائی تبدیلیاں، مستقل حجم پر ناپی جاتی ہیں۔ ان حالات میں کوئی کام نہیں کیا جاتا، کیونکہ تعامل بم۔ کیلوری میٹر میں، مستقل حجم پر کیا جاتا ہے۔ ان تعاملات کے لیے بھی، جن میں گیسیں شامل ہوتی ہیں، کوئی کام نہیں ہوتا، کیونکہ $(\Delta V = 0)$ مکمل تعامل کے ذریعے پیدا ہوئی کیلوری میٹر کے درجہ حرارت میں تبدیلی کو، کیلوری میٹر کی معلوم حرارتی گنجائش کو استعمال کرتے ہوئے، مساوات 6.11 کی مدد سے، q_V میں تبدیل کرلیا جاتا ہے۔



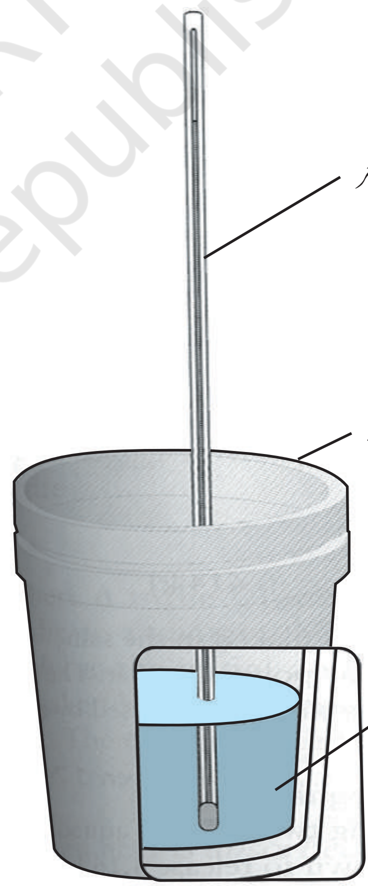
شکل 6.7: بم کیلوری میٹر

© NCERT not to be republished

(b) ΔH کی پیمائش

مستقل دباؤ (عام طور پر فضائی دباؤ) پر تبدیلیِ حرارت کی پیمائش ایک ایسے کیلوری میٹر میں کی جاسکتی ہے جو شکل 6.8 میں دکھایا گیا ہے۔ ہم جانتے ہیں کہ: $\Delta H = q_p$ (مستقل دباؤ پر)، اس لیے جذب ہوئی یا پیدا ہوئی اینتھالپی، q_p (مستقل دباؤ پر)، تعامل کی حرارت یا تعامل کی حرارتِ نوعی، $\Delta_r H$ بھی کہلاتی ہے۔

ایک حرارت زا (Exothermic) تعامل میں، حرارت پیدا ہوتی ہے اور نظام، اطراف میں حرارت کو منتقل کرتا ہے۔ اس لیے q_p منفی ہوگا اور $\Delta_r H$ بھی منفی ہوگا۔ اسی طرح ایک حرارت خور (Endothermic) تعامل میں حرارت جذب ہوتی ہے، q_p مثبت ہے اور $\Delta_r H$ مثبت ہوگا۔



شکل 6.8 مستقل دباؤ (فضائی دباؤ) پر حرارتی تبدیلیاں ناپنے کے لیے کیلوری میٹر

مسئلہ 6.6

1g گریفائٹ کو ایک بم کیلوری میٹر میں زیادہ آکسیجن کے ساتھ، 298K اور 1 فضائی دباؤ پر مندرجہ ذیل مساوات کے مطابق جلایا جاتا ہے:

$$C(\text{گریفائٹ}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

تعامل کے دوران، درجہ حرارت 298K سے بڑھ کر 299K ہوجاتا ہے۔ اگر بم کلوری میٹر کی حرارتی گنجائش 20.7KJ/K ہے تو مندرجہ بالا تعامل کی 298K اور 1 فضائی دباؤ پر اینتھالپی تبدیلی کیا ہوگی؟

حل

فرض کیجیے کہ تعامل آمیزہ سے حاصل ہونے والی حرارت q ہے، اور کیلوری میٹر کی حرارتی گنجائش C_V ہے، تو کیلوری میٹر کے ذریعے جذب کی گئی حرارت: $q = C_V \times \Delta T$

تعامل سے حاصل ہونے والی حرارت کی مقدار کی عددی قدر یکساں ہوگی، لیکن علامت برعکس ہوگی، نظام کے ذریعے خارج کی گئی توانائی (تعامل آمیزہ کے ذریعے)، کیلوری میٹر کے ذریعے حاصل کی گئی توانائی کے مساوی ہے۔

$$q = -C_V \times \Delta T = -20.7\ \text{kJ/K} \times (299 - 298)\ \text{K}$$
$$= -20.7\ \text{kJ}$$

(یہاں منفی علامت، تعامل کی حرارت زا فطرت کی نشاندہی کرتی ہے۔)

اس لیے، گریفائٹ کے 1 گرام کے احتراق کے لیے ΔU

$$= \frac{12.0\ \text{g mol}^{-1} \times (-20.7\ \text{kJ})}{1\ \text{g}}$$

$$= -2.48 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

6.4 ایک تعامل کی اینتھالپی تبدیلی $\Delta_r H$۔ تعامل اینتھالپی (Enthalpy Change, $\Delta_r H$ of A Reaction – Reaction Enthalpy)

ایک کیمیائی تعامل میں متعاملات، ماحصلات میں تبدیل ہوجاتے ہیں، اور اسے مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

© NCERT not to be republished

(Products) ماحصلات ← متعاملات (Reactants)

ایک تعامل کے ساتھ ہونے والی اینتھالپی تبدیلی، **تعامل اینتھالپی** کہلاتی ہے۔

ایک کیمیائی تعامل کی اینتھالپی تبدیلی، علامت $\Delta_r H$ سے ظاہر کی جاتی ہے۔

(متعاملات کی اینتھالپی کا مجموعہ) – (ماحصلات کی اینتھالپی کا مجموعہ) = $\Delta_r H$

$$= \sum_i a_i H_{products} - \sum_i b_i H_{reactants} \quad (6.14)$$

ایک متوازن کیمیائی مساوات میں یہاں علامت $\sum$ (سِگما)، حاصل جمع کے لیے استعمال ہوتی ہے اور a_i اور b_i، بالترتیب ماحصلات اور متعاملات کے تناسب پیمائی ضریب (Stoichiometric Coeffiicents) ہیں۔ مثال کے طور پر، تعامل کے لیے:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta_r H = \sum_i a_i H_{products} - \sum_i b_i H_{reactants}$$

$$= [H_m(CO_2, g) + 2H_m(H_2O, l)] - [H_m(CH_4, g) + 2H_m(O_2, g)]$$

جہاں H_m مولر اینتھالپی ہے۔

اینتھالپی تبدیلی ایک بہت کارآمد مقدار ہے۔ اس مقدار کی معلومات کی ضرورت اس وقت پڑتی ہے، جب ہمیں ایک صنعتی کیمیائی تعامل کو مستقل درجہ حرارت پر برقرار رکھنے کے لیے مطلوبہ مقدار میں گرم کرنے یا ٹھنڈا کرنے کی ضرورت ہوتی ہے۔ اس کی ضرورت توازن مستقل کے درجہ حرارت پر انحصار کا حساب لگانے میں بھی پڑتی ہے۔

(a) تعاملات کی معیاری اینتھالپی

ایک تعامل کی اینتھالپی ان شرائط پر منحصر ہے، جن شرائط کے ساتھ وہ تعامل کیا جاتا ہے۔ اس لیے یہ ضروری ہے کہ ہم کچھ معیاری شرائط متعین کریں۔ **ایک تعامل کی معیاری اینتھالپی اس تعامل کے لیے وہ اینتھالپی تبدیلی ہے جب حصّہ لینے والے تمام مادّے اپنی معیاری حالت میں ہوں۔**

کسی مادہ کی، ایک مخصوص درجہ حرارت پر معیاری حالت، 1 bar دباؤ پر اس کی خالص شکل ہے۔ مثلاً، مائع ایتھانول (Ethanol) کی 298K پر معیاری حالت، 1 bar دباؤ پر خالص مائع ایتھانول ہے، ٹھوس لوہے کی 500K پر معیاری حالت، 1bar پر خالص لوہا ہے۔ اعداد وشمار عام طور سے، 298K پر لیے جاتے ہیں۔

معیاری حالتوں کی نشاندہی عام طور سے علامت ΔH میں زیریں علامت (Superscript) $\ominus$ کا اضافہ کرکے کی جاتی ہے، مثلاً $\Delta H^\ominus$ ۔

(b) ہیئت تبدیلیوں کے دوران اینتھالپی تبدیلیاں

ہیئت تبدیلیوں (Phase Transformations) میں بھی توانائی کی تبدیلیاں شامل ہوتی ہیں۔ مثلاً برف کو پگھلنے کے لیے حرارت درکار ہوتی ہے۔ پگھلنے کا یہ عمل عام طور سے مستقل دباؤ پر (فضائی دباؤ) ہوتا ہے اور ہیئت کی تبدیلی کے دوران درجہ حرارت مستقل رہتا ہے۔ (273K پر)

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l);\ \Delta_{fus}H^\ominus = 6.00 kJ\ mol^{-1}$$

یہاں $\Delta_{fus}H^\ominus$ ، معیاری حالت میں گداخت کی اینتھالپی ہے۔ اگر پانی جمتا ہے تو عمل الٹا ہوجاتا ہے اور حرارت کی مساوی مقدار، اطراف میں منتقل ہوجاتی ہے۔

وہ اینتھالپی تبدیلی جو معیاری حالت میں ٹھوس مادے کے 1 مول کے پگھلنے کے ساتھ ہوتی ہے، گداخت کی معیاری اینتھالپی یا گداخت کی مولر اینتھالپی، $\Delta_{fus}H^\ominus$ کہلاتی ہے۔

ٹھوس کا پگھلنا حرارت خور عمل ہے، اس لیے گداخت کی تمام اینتھالپی مثبت ہوتی ہیں۔ پانی کی تبخیر (Evaporation) کے لیے بھی حرارت درکار ہوتی ہے۔ اپنے نقطہ جوش (Boiling Point) کے مستقل درجہ حرارت T_b اور مستقل دباؤ پر:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g);\ \Delta_{vap}H^\ominus = +40.79 kJmol^{-1}$$

$\Delta_{vap}H^\ominus$ تبخیر کی معیاری اینتھالپی ہے۔

حرارت کی وہ مقدار جو مستقل درجہ حرارت اور معیاری دباؤ (1 بار) پر مائع کے ایک مول کو ابخرات میں تبدیل کرنے کے لیے درکار ہوتی ہے، اس کی تبخیر کی معیاری اینتھالپی یا تبخیر کی مولر اینتھالپی، $\Delta_{vap}H^\ominus$ کہلاتی ہے۔

تصعید (Sublimation) وہ عمل ہے جس میں ٹھوس براہِ راست اپنے ابخرات میں تبدیل ہوجاتا ہے۔ ٹھوس CO_2 یا خشک برف 195K پر $\Delta_{sub}H^\ominus = 25.2\ kJmol^{-1}$ کے ساتھ تصعید ہوجاتی ہے۔ نیفتھالین کی تصعید سست سے ہوتی ہے اور اس کے لیے $\Delta_{sub}H^\ominus = 73.0\ kJmol^{-1}$

© NCERT not to be republished

تصعید کی معیاری اینتھالپی $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ ، اینتھالپی کی وہ تبدیلی ہے جب مستقل درجہ حرارت اور معیاری دباؤ (1bar) پر ٹھوس مادے کے ایک مول کی تصعید ہوتی ہے۔

اینتھالپی تبدیلی کی عددی قدر کا انحصار، جس مادے میں ہیئت تبدیلی ہورہی ہے اس کے سالمات کے مابین ہونے والے باہمی عملوں کی طاقت (Strength) پر ہے۔ مثال کے طور پر، پانی کے سالمات کے درمیان قوی ہائڈروجن بند، انھیں مائع ہیئت میں مضبوطی سے باندھے رہتے ہیں۔ ایک نامیاتی مائع (Organic Liquid) جیسے ایسی ٹون (Acetone) میں بین سالمات (Intermolecular) دو قطبی۔ دو قطبی باہم عمل قابلِ لحاظ طور پر مقابلتاً کمزور ہوتے ہیں۔ اس لیے ایسی ٹون کے 1 مول کو ابخرات میں تبدیل کرنے کے لیے، درکار حرارت پانی کے 1 مول کو ابخرات میں تبدیل کرنے کے لیے درکار حرارت کے مقابلے میں کم ہوتی ہے۔ جدول 6.1 میں کچھ مادوں کی گداخت اور تبخیر کی معیاری اینتھالپی تبدیلیوں کی قدریں دی گئی ہیں۔

مسئلہ 6.7

ایک تیراک لاب سے باہر نکلنے پر پانی کی ایک فلم سے ڈھکا ہوا ہے، جس کا وزن تقریباً 18 g ہے۔ اس پانی کو 298K پر، ابخرات میں تبدیل کرنے کے لیے کتنی حرارت درکار ہوگی؟ 100°C پر تبخیر کی داخلی توانائی کا حساب لگائیے۔

پانی کے لیے 373K پر $\Delta_{vap}H^{\ominus} = 40.66\ \text{kJmol}^{-1}$

حل

ہم عملِ تبخیر کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کر سکتے ہیں:

$$18\ \text{g}\ H_2O(l) \xrightarrow{\text{vaporisation}} 18\ \text{g}\ H_2O(g)$$

18 گرام $H_2O(l)$ میں مول کی تعداد ہے۔

$$= \frac{18\text{g}}{18\ \text{g mol}^{-1}} = 1\ \text{mol}$$

$$\Delta_{vap}U = \Delta_{vap}H^{\ominus} - p\Delta V = \Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT$$

(یہ فرض کرتے ہوئے کہ بھاپ ایک مثالی گیس کی طرح طرزِ عمل کا اظہار کرتی ہے)

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} - \Delta n_g RT = 40.66\ \text{kJ mol}^{-1} - (1)(8.314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(373\text{K})(10^{-3}\ \text{kJ J}^{-1})$$

$$\Delta_{vap}U^{\ominus} = 40.66\ \text{kJ mol}^{-1} - 3.10\ \text{kJ mol}^{-1} = 37.56\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(C) تشکیل کی معیاری اینتھالپی

ایک مول مرکب کی اس کے عناصر، جو اپنے اجتماع کی سب سے زیادہ مستحکم حالتوں میں ہوں (جو کہ حوالہ حالتیں **(Reference States)** بھی کہلاتی ہیں)، کے ذریعے تشکیل کے لیے معیاری اینتھالپی تبدیلی، ''تشکیل کی معیاری مولر اینتھالپی کہلاتی ہے۔ اس کی علامت $\Delta_f H^{\ominus}$

جدول 6.1 گداخت اور تبخیر کی معیاری اینتھالپی تبدیلیاں

شے	T_f/K	$\Delta_{fus}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	T_b/K	$\Delta_{vap}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
N_2	63.15	0.72	77.35	5.59
NH_3	195.40	5.65	239.73	23.35
HCl	159.0	1.992	188.0	16.15
CO	68.0	6.836	82.0	6.04
CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
CCl_4	250.16	2.5	349.69	30.0
H_2O	273.15	6.01	373.15	40.79
NaCl	1081.0	28.8	1665.0	170.0
C_6H_6	278.65	9.83	353.25	30.8

(T_f اور T_b بالترتیب نقطہ گداخت اور نقطہ جوش ہیں۔)

© NCERT not to be republished

جدول 6.2: کچھ منتخب اشیا کے لیے 298K پر تشکیل کی معیاری مولر اینتھالپی

شے	$\Delta_f H^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	شے	$\Delta_f H^\ominus$ /(kJ mol^{-1})
Al_2O_3(s)	-1675.7	HI(g)	+26.48
$BaCO_3$(s)	-1216.3	KCl(s)	-436.75
Br_2(l)	0	KBr(s)	-393.8
Br_2(g)	+30.91	MgO(s)	-601.70
$CaCO_3$(s)	-1206.92	$Mg(OH)_2$(s)	-924.54
C (ہیرا)	+1.89	NaF(s)	-573.65
C (گریفائٹ)	0	NaCl(s)	-411.15
CaO(s)	- 635.09	NaBr(s)	-361.06
CH_4(g)	-74.81	NaI(s)	-287.78
C_2H_4(g)	52.26	NH_3(g)	-46.11
CH_3OH(l)	-238.86	NO(g)	+ 90.25
C_2H_5OH(l)	-277.69	NO_2(g)	+33.18
C_6H_6(l)	+ 49.0	PCl_3(l)	-319.70
CO(g)	-110.53	PCl_5(s)	-443.5
CO_2(g)	-393.51	SiO_2(s) (کوارٹز)	-910.94
C_2H_6(g)	-84.68	$SnCl_2$(s)	-325.1
Cl_2(g)	0	$SnCl_4$(l)	-511.3
C_3H_8(g)	-103.85	SO_2(g)	-296.83
n–C_4H_{10}(g)	-126.15	SO_3(g)	-395.72
HgS(s) red	-58.2	SiH_4(g)	+ 34
H_2(g)	0	$SiCl_4$(g)	-657.0
H_2O(g)	-241.82	C(g)	+716.68
H_2O(l)	-285.83	H(g)	+217.97
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.68
HCl(g)	-92.31	Fe_2O_3 (s)	–824.2
HBr(g)	-36.40		

© NCERT not to be republished

ہے۔ جہاں علامت f ظاہر کرتی ہے کہ جس مرکب کی بات کی جارہی ہے اس کا ایک مول کی تشکیل اس کی معیاری حالت میں اس کے عناصر کے ذریعے ہوئی ہے جبکہ عناصر اپنے اجتماع کی سب سے زیادہ مستحکم حالتوں میں 25°C اور 1 bar دباؤ پر ہیں۔ مثال کے طور پر ڈائی ہائڈروجن کی حوالہ حالت H_2 گیس ہے اور ڈائی آکسیجن، کاربن اور گندھک (سلفر) کی حوالہ حالتیں، بالترتیب، O_2 گیس، $C_{graphite}$ اور $S_{rhombic}$ ہیں۔

معیاری مولر اینتھالپی والے کچھ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:

$$H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(\text{graphite}, s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -74.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2C(\text{graphite}, s) + 3H_2(g) + ½O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -277.7 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

یہ سمجھنا اہم ہے کہ تشکیل کی معیاری مولر اینتھالپی $\Delta_f H^\ominus$، $\Delta_r H^\ominus$ کی ایک مخصوص صورت ہے، جہاں اس کے اجزائے ترکیبی عناصر سے مرکب کا ایک مول تشکیل پاتا ہے۔ مندرجہ بالا تینوں مساواتوں میں دیکھا جاسکتا

ہے کہ پانی، میتھین (Methane) اور ایتھانول (Ethanol) میں سے ہر ایک کے ایک مول کی تشکیل ہوتی ہے۔ اس کے برخلاف، ایک حرارت زا تعامل

$$CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -178.3 kJmol^{-1}$$

کے لیے اینتھالپی تبدیلی، کیلشیم کاربورنیٹ کی تشکیل کی اینتھالپی نہیں ہے کیونکہ کیلشیم کاربورنیٹ دوسرے مرکبات سے بنا ہے اپنے اجزاء ترکیبی عناصر سے نہیں۔ مزید، ذیل میں دیے گئے تعامل میں اینتھالپی تبدیلی HBr(g) کے لیے تشکیل کی معیاری اینتھالپی $\Delta_f H^\ominus$ نہیں ہے۔

$$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2HBr(g);$$

$$\Delta_r H^\ominus = -72.8 kJ mol^{-1}$$

یہاں عناصر سے ماحصل کے ایک مول کی جگہ دو مول تشکیل پا رہے ہیں، یعنی کہ $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus$

اس لیے، متوازن مساوات میں ہر ایک ضریب کو 2 سے تقسیم کرنے پر HBr(g) کی تشکیل کی اینتھالپی کی عبارت لکھی جاتی ہے:

$$½H_2(g) + ½Br_2(l) \rightarrow HBr(g);$$

$$\Delta_f H^\ominus = -36.4 kJ mol^{-1}$$

کچھ عام اشیا کی تشکیل کی اینتھالپی جدول 6.2 میں دی گئی ہیں۔

قرارداد (Convention) کے مطابق، ایک عنصر کی، اس کی حوالہ حالت میں، یعنی کہ اس کے اجتماع کی سب سے مستحکم حالت میں، تشکیل کی معیاری اینتھالپی، صفر لی جاتی ہے۔

فرض کیجیے کہ آپ ایک کیمیائی انجینئر ہیں اور یہ جاننا چاہتے ہیں کہ کیلشیم کاربورنیٹ کو چونے (lime) اور کاربن ڈائی آکسائڈ میں تحلیل کرنے (Decompose) کے لیے کتنی حرارت درکار ہوگی، جب کہ تمام اشیا اپنی معیاری حالت میں ہیں۔

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g); \Delta_r H^\ominus = ?$$

یہاں ہم تشکیل کی معیاری اینتھالپی کا استعمال کر سکتے ہیں اور تعامل کی اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگا سکتے ہیں۔ اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگانے کے لیے مندرجہ ذیل عمومی مساوات استعمال کی جاسکتی ہے:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i a_i \Delta_f H^\ominus (products) - \sum_i b_i \Delta_f H^\ominus (reactants)$$
(6.15)

جہاں a اور b متوازن مساوات میں ماحصلات اور متعاملات کے ضریبوں کو ظاہر کرتے ہیں۔ آیئے مندرجہ بالا مساوات کو کیلشیم کاربونیٹ کی تحلیل کے لیے استعمال کریں۔

یہاں ضریب a اور b دونوں ایک، ایک ہیں۔ اس لیے

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus[CaO(s)] + \Delta_f H^\ominus[CO_2(g)] - \Delta_f H^\ominus[CaCO_3(s)]$$

$$= 1(-635.1 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1})$$

اس لیے، $CaCO_3(s)$ کی تحلیل ایک حرارت خور عمل ہے اور مطلوبہ ماحصلات حاصل کرنے کے لیے ہمیں اسے گرم کرنا ہوگا۔

(d) حرارتی کیمیائی مساواتیں:

اپنی $\Delta_r H$ کی قدر کے ساتھ ایک متوازن کیمیائی مساوات، ایک حرارتی کیمیائی مساوات (Thermochemical Equation) کہلاتی ہے۔ ہم ایک مساوات میں شے کی طبعی حالت [اس کی بہروپی حالت (Allotropic Stae) کے ساتھ] کی وضاحت کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l):$$

$$\Delta_r H^\ominus = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$$

مندرجہ بالا مساوات، مستقل درجہ حرارت و دباؤ پر مائع ایتھانول کے احتراق کو بیان کرتی ہے۔ اینتھالپی تبدیلی کی منفی علامت ظاہر کرتی ہے کہ یہ ایک حرارت زا تعامل ہے۔

حرارتی کیمیائی مساواتوں کے بارے میں مندرجہ ذیل قراردادیں (Conventions) یاد رکھنا ضروری ہیں:

1۔ ایک متوازن حرارتی کیمیائی مساوات میں ضریب تعامل میں شامل ہونے والے متعاملات اور ماحصلات کے مولوں کی تعداد (سالمات کی کبھی نہیں) کو ظاہر کرتے ہیں۔

2۔ $\Delta_r H^\ominus$ کی عددی قدر، مساوات کے ذریعے متعین کردہ اشیا کے مولوں کی تعداد کے لیے ہوتی ہے۔

معیاری اینتھالپی تبدیلی $\Delta_r H^\ominus$ کی اکائی $KJmol^{-1}$ ہے۔

اس تصور کی وضاحت کرنے کے لیے، آیئے مندرجہ ذیل تعامل کے لیے تعامل کی حرارت کا حساب لگائیں:

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

$\Delta_f H^\ominus$ تشکیل کی معیاری اینتھالپی، کی جدول (6.2) سے ہمیں حاصل ہوتا ہے:

© NCERT not to be republished

$$\Delta_f H^\ominus (H_2O, l) = 285.83 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (Fe_2O_3, s) = -824.2 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Also $\Delta_f H^\ominus(Fe, s) = 0$ and

$\Delta_f H^\ominus (H_2, g) = 0$ as per convention

$$\Delta_r H_1^\ominus = 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= (-857.5 + 824.2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

نوٹ کریں کہ اس تحسیب میں استعمال کیے گئے ضریب، خالص عدد ہیں، جو اپنے متعلقہ تناسب پیمائی ضریبوں کے مساوی ہیں۔ $\Delta_r H^\ominus$ کی اکائی kJmol^{-1} ہے، جس کا مطلب ہے تعامل کے فی مول۔ ایک بار جب ہم کیمیائی مساوات کو ایک خاص انداز میں متوازن کر لیتے ہیں، جیسا کہ اوپر کیا گیا ہے، تو یہ تعامل کے مول کی تعریف بیان کرتا ہے۔ اگر ہم نے مساوات کو مختلف طور پر متوازن کیا ہوتا، مثلاً

$$\frac{1}{2} Fe_2O_3(s) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightarrow Fe(s) + \frac{3}{2} H_2O(1)$$

تب تعامل کی یہ مقدار، تعامل کا ایک مول ہوتی اور $\Delta_r H^\ominus$ مندرجہ ذیل ہوتی

$$\Delta_r H_2^\ominus = \frac{3}{2}(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}) - \frac{1}{2}(-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= (-428.7 + 412.1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -16.6 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_r H_1^\ominus$$

اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ اینتھالپی ایک وسیع مقدار ہے۔

3۔ جب ایک کیمیائی مساوات کو الٹا کر دیا جاتا ہے، تو $\Delta_r H^\ominus$ کی قدر علامت کے اعتبار سے الٹ تی ہے اور عددی قدر وہی رہتی ہے۔ مثال کے طور پر

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = +91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(e) مستقل حرارتی مجموعے کا ھیس کا قانون

ہم جانتے ہیں کہ اینتھالپی ایک حالت تفاعل ہے، اس لیے اینتھالپی میں تبدیلی آغازی حالت (متعاملات) اور اختتامی حالت (ماحصلات) کے درمیانی راستے پر منحصر نہیں ہے۔ دوسرے لفظوں میں ایک تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی یکساں ہوگی، چاہے وہ تعامل ایک مرحلے میں مکمل ہو یا مراحل کے ایک سلسلے میں مکمل ہو۔ اسے ہیس کے قانون (Hess's Law) کی شکل میں مندرجہ ذیل طور پر بیان کیا جاسکتا ہے۔

اگر ایک تعامل کئی مراحل میں مکمل ہوتا ہے تو اس کی معیاری تعامل اینتھالپی، ان ضمنی مراحل، جن میں تعامل کو اسی درجہ حرارت پر تقسیم کیا جاسکتا ہے، کی معیاری اینتھالپی کا، مجموعہ ہوتی ہے۔

آیئے اس قانون کی اہمیت، ایک مثال کے ذریعے سمجھیں۔

مندرجہ ذیل تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی ملاحظہ کریں۔

$$C(graphite, s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g); \Delta_r H^\ominus = ?$$

حالانکہ $CO(g)$ اکبر (Major) ماحصل ہے، اس تعامل میں تھوڑی سی CO_2 گیس ہمیشہ بنتی ہے۔ اس لیے ہم مندرجہ بالا تعامل کی اینتھالپی تبدیلی براہِ راست نہیں ناپ سکتے۔ لیکن اگر ہم کچھ ایسے دوسرے تعاملات معلوم کرسکیں، جن میں یہی انواع (Species) شامل ہوں، تو مندرجہ بالا تعامل کے لیے اینتھالپی کا حساب لگانا ممکن ہے۔

آیئے مندرجہ ذیل تعاملات لیں:

(i) $$C(graphite, s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ii) $$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ہم مندرجہ بالا دونوں تعاملات کو اس طرح یکجا کرسکتے ہیں کہ ہمیں مطلوبہ تعامل حاصل ہوجائے۔ دائیں طرف $CO(g)$ کا ایک مول حاصل کرنے کے لیے، ہم مساوات (ii) کو الٹا کر دیتے ہیں۔ اس میں حرارت خارج ہونے کے بجائے جذب ہوگی، اس لیے ہم $\Delta_r H^\ominus$ کی قدر کی علامت الٹ دیتے ہیں:

(iii) $$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g); \quad \Delta_r H^\ominus = +283.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

مساوات (i) اور (iii) کو جمع کرنے پر ہمیں مطلوبہ مساوات حاصل ہوتی ہے:

$$C(graphite, s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g);$$

© NCERT not to be republished

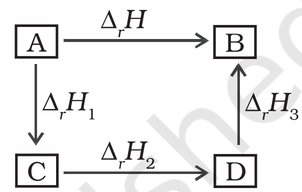
جس کے لیے $\Delta_r H^\ominus = (-393.5 + 283.0)$

$= -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

عمومی شکل میں، اگر ایک مجموعی تعامل $A \rightarrow B$ کی اینتھالپی، ایک راستے پر $\Delta_r H$ ہے اور $\Delta_r H_1, \Delta_r H_2, \Delta_r H_3$ ..... ان تعاملات کی اینتھالپی کو ظاہر کرتے ہیں جن سے کسی دوسرے راستے سے وہی ماحصل B حاصل ہوتا ہے، تب

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 \ldots \qquad (6.16)$$

اسے، ایسے ظاہر کیا جاسکتا ہے:



6.5 مختلف قسم کے تعاملات کے لیے اینتھالپی

اینتھالپی کو ایسے نام دینے میں جو مختلف قسم کے تعاملات کی نشاندہی کریں، سہولت رہتی ہے۔

(a) احتراق کی معیاری اینتھالپی (علامت: $\Delta_c H^\ominus$)

احتراقی تعاملات اپنی فطرت کے اعتبار سے حرارت زا ہوتے ہیں۔ یہ صنعت، راکٹ تیار کرنے اور زندگی کے دوسرے کئی شعبوں میں اہمیت کے حامل ہوتے ہیں۔ احتراق کی معیاری اینتھالپی کی تعریف اس طرح کی جاتی ہے کہ یہ اس شے کی فی مول (یا فی اکائی مقدار) اینتھالپی تبدیلی ہے جس کا احتراق ہوتا ہے اور **تمام متعاملات اور ماحصلات**، ایک مخصوص درجہ حرارت پر، اپنی معیاری حالتوں میں ہیں۔

سلنڈروں میں بھری ہوئی کھانا پکانے کی گیس میں زیادہ تر بیوٹین (Butane) (C_4H_{10}) ہوتی ہے۔ Butane کے ایک مول کے مکمل احتراق کے دوران، 2658 KJ حرارت خارج ہوتی ہے۔ ہم اس کے لیے حرارتی کیمیائی تعامل اس طرح لکھ سکتے ہیں:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اسی طرح گلوکوز کا احتراق $2802.0 \text{ kJmol}^{-1}$ حرارت دیتا ہے، جس کے لیے مکمل مساوات ہے:

$$C_6H_{12}O_6(g) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ہمارا جسم بھی غذا سے احتراق جیسے مجموعی عمل کے ذریعے یہ توانائی حاصل کرتا ہے، حالانکہ حتمی ماحصلات پیچیدہ حیاتیاتی کیمیائی تعاملات کے ایک ایسے سلسلے کے بعد بنتے ہیں، جن میں خامرے (Enzymes) شامل ہوتے ہیں۔

مسئلہ 6.8

بینزین (Benzene) کے ایک مول کا احتراق 298K اور 1atm پر ہوتا ہے۔ احتراق کے بعد $CO_2(g)$ اور $H_2O(l)$ بنتے ہیں اور 3267.0KJ حرارت خارج ہوتی ہے۔ بینزین کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی $\Delta_f H^\ominus$ کا حساب لگایئے۔ $CO_2(g)$ اور $H_2O(l)$ کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی، بالترتیب $-393.5 \text{ kJmol}^{-1}$ اور $-285.83 \text{ kJmol}^{-1}$ ہیں۔

حل

بینزین کی تشکیل کا تعامل:

$$6C(\text{graphite}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = ? \ldots \text{(i)}$$

بینزین کے 1 مول کے احتراق کی اینتھالپی ہے:

$$C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l);$$
$$\Delta_c H^\ominus = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots \text{(ii)}$$

$CO_2(g)$ کے 1 مول کی تشکیل کی حرارتِ نوعی:

$$C(\text{graphite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots \text{(iii)}$$

$H_2O(l)$ کے ایک مول کی تشکیل کی اینتھالپی:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \ldots \text{(iv)}$$

مساوات (iii) کو 6 سے اور مساوات (iv) کو 3 سے ضرب دینے پر، ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$$6C(\text{graphite}) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3H_2O(l);$$
$$\Delta_f H^\ominus = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

مندرجہ بالا دونوں مساواتوں کو جوڑنے پر

$$6C\,(graphite) + 3H_2\,(g) + \frac{15}{2}O_2\,(g) \rightarrow 6CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l);$$

$$\Delta_f H^{\ominus} = -3218.49\ \text{kJ mol}^{-1} \quad \dots \quad (v)$$

مساوات (ii) کو الٹنے پر

$$6CO_2(g) + 3H_2O(l) \rightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2;$$

$$\Delta_f H^{\ominus} = 3267.0\ \text{kJ mol}^{-1} \quad \dots \quad (vi)$$

مساوات (v) اور مساوات (vi) کو جوڑنے پر

$$6C\,(graphite) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6\,(l);$$

$$\Delta_f H^{\ominus} = 48.51\ \text{kJ mol}^{-1}$$

(b) ایٹومائزیشن کی اینتھالپی

ڈائی ہائڈروجن کی ایٹومائزیشن (Atomization) کی مندرجہ مثال ملاحظہ کریں:

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g)\ ;\ \Delta_a H^{\ominus} = 435.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

آپ دیکھ سکتے ہیں کہ H ایٹم ڈائی ہائڈروجن میں H-H بند (Bonds) کے ٹوٹنے کے نتیجے میں تشکیل پاتے ہیں۔ اس عمل میں اینتھالپی تبدیلی، ایٹومائزیشن کی اینتھالپی $\Delta_a H^{\ominus}$ کہلاتی ہے۔ یہ وہ اینتھالپی تبدیلی ہے جو، گیس ہیئت میں ایٹم حاصل کرنے کے لیے بند کے 1 مول کے مکمل طور پر ٹوٹنے کے دوران واقع ہوتی ہے۔

دو ایٹمی سالمات (Diatomic Molecules)، جیسے ڈائی ہائڈروجن (اوپر دی ہوئی مثال)، ایٹومائزیشن کی اینتھالپی بند افتراق اینتھالپی (Bond Dissociation Enthalpy) بھی کہلاتی ہے۔

ایٹومائزیشن کی اینتھالپی کی کچھ اور مثالیں مندرجہ ذیل ہیں:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);\ \Delta_a H^{\ominus} = 1665\ \text{kJ mol}^{-1}$$

نوٹ کریں کہ ماحصلات صرف C اور H کے ایٹم ہیں جو گیس ہیئت میں ہیں۔ اب مندرجہ ذیل تعاملات دیکھیے۔

$$Na(s) \rightarrow Na(g);\ \Delta_a H^{\ominus} = 108.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

اس معاملے میں ایٹومائزیشن کی اینتھالپی وہی ہے جو تصعید کی اینتھالپی ہے۔

(c) بانڈ اینتھالپی (علامت: $\Delta_{bond}H^{\ominus}$)

کیمیائی تعاملات میں بند کا بننا اور ٹوٹنا شامل ہے۔ ایک بند کو توڑنے کے لیے توانائی درکار ہوتی ہے اور جب بند تشکیل پاتا ہے تو توانائی خارج ہوتی ہے یہ ممکن ہے کہ تعامل کی حرارت کا کیمیائی بند کے ٹوٹنے اور تشکیل پانے سے منسلک توانائی تبدیلیوں سے رشتہ قائم کیا جا سکے۔ کیمیائی بند سے وابستہ اینتھالپی تبدیلیوں کے حوالے سے حرحرکیات میں دو اصطلاحات استعمال ہوتی ہیں:

(i) بند افتراق اینتھالپی (Bond Dissociation Enthalpy)

(ii) اوسط بندش اینتھالپی (Mean Bond Enthalpy)

آیئے ان اصطلاحات سے دو ایٹمی اور کثیر ایٹمی سالمات کے تناظر میں بحث کریں۔

دو ایٹمی سالمات: مندرجہ ذیل عمل دیکھیے، جس میں ڈائی ہائڈروجن گیس (H_2) کے ایک مول کے بند ٹوٹتے ہیں:

$$H_2(g) \rightarrow 2H(g);\ \Delta_{H-H}H^{\ominus} = 435.0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

اس عمل میں شامل اینتھالپی تبدیلی، H-H بند کی بندش افتراق اینتھالپی ہے۔ بندش افتراق اینتھالپی، اینتھالپی میں وہ تبدیلی ہے جو ایک گیسی شریک گرفت مرکب (Gaseous Covalent Compound) کے شریک گرفت بند کے ایک مول کے ٹوٹنے کے ذریعے گیس ہیئت میں ماحصلات کی تشکیل ہوتی ہے۔

نوٹ کریں کہ یہ اور ڈائی ہائڈروجن کی ایٹومائزیشن اینتھالپی یکساں ہیں۔ یہ بات سبھی دو ایٹمی سالمات کے لیے درست ہے۔ مثلاً

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g);\ \Delta_{Cl-Cl}H^{\ominus} = 242\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g);\ \Delta_{O=O}H^{\ominus} = 428\ \text{kJ mol}^{-1}$$

کثیر ایٹمی سالمات کے لیے، بند افتراق اینتھالپی، یکساں سالمات میں ہی، مختلف بندشوں کے لیے مختلف ہوتی ہے۔

کثیر ایٹمی سالمات: آیئے ایک کثیر ایٹمی سالمہ، جیسے میتھین، CH_4 پر غور کریں۔ اس کے ایٹومائزیشن کی مجموعی حرارتی و کیمیائی مساوات مندرجہ ذیل ہے:

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g);$$

$$\Delta_a H^{\ominus} = 1665\ \ \text{kJ mol}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

میتھین میں، چاروں C-H بند، توانائی اور بندشی لمبائی (Bond Length) کے لحاظ سے متماثل (Identical) ہوتے ہیں۔ لیکن پھر بھی ہر ایک متواتر مرحلے میں انفرادی C-H بند کو توڑنے کے لیے درکار توانائی مختلف ہوتی ہے۔

$CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +427\ kJ\ mol^{-1}$

$CH_3(g) \rightarrow CH_2(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +439\ kJ\ mol^{-1}$

$CH_2(g) \rightarrow CH(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +452\ kJ\ mol^{-1}$

$CH(g) \rightarrow C(g) + H(g); \Delta_{bond}H^{\ominus} = +347\ kJ\ mol^{-1}$

اس لیے

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g); \Delta_a H^{\ominus} = 1665\ kJ\ mol^{-1}$

ایسی صورتوں میں ہم **C-H** بند کی اوسط بند اینتھالپی کا استعمال کرتے ہیں۔ مثلاً CH_4 میں $\Delta_{C-H}H^{\ominus}$ کا حساب اس طرح لگایا جاتا ہے:

$$\Delta_{C-H}H^{\ominus} = \tfrac{1}{4}(\Delta_a H^{\ominus}) = \tfrac{1}{4}\ (1665\ kJ\ mol^{-1})$$

$$= 416\ kJmol^{-1}$$

ہم پاتے ہیں کہ میتھین میں اوسط C-H بند اینتھالپی $416\ kJmol^{-1}$ ہے۔ یہ معلوم ہوا ہے کہ اوسط C-H بند اینتھالپی ایک مرکب سے دوسرے مرکب میں تھوڑی سی مختلف ہوتی ہے، جیسے CH_3CH_2Cl, CH_3NO_2 وغیرہ، لیکن اس کی قدر میں زیادہ فرق نہیں ہوتا۔* ہیس کا قانون استعمال کرتے ہوئے، بند اینتھالپی معلوم کی جاسکتی ہیں۔ کچھ واحد اور کثیر بند کی بند اینتھالپی قدریں جدول 6.3 میں دی گئی ہیں۔ تعامل اینتھالپی بہت اہم مقداریں ہیں کیونکہ یہ ان تبدیلیوں کی وجہ سے وجود میں آتی ہیں جو پرانے بند کے ٹوٹنے اور نئے بند کے تشکیل پانے کے دوران ہوتی ہیں۔ اگر ہمیں مختلف بند اینتھالپی معلوم ہوں تو ہم، گیس ہیئت میں، ایک تعامل کی اینتھالپی کی پیشین گوئی کر سکتے ہیں۔ ایک تعامل کی اینتھالپی، $\Delta_r H^{\ominus}$ کا متعاملات اور ماحصلات کی، گیس ہیئت میں، بند اینتھالپی کی قدروں سے، مندرجہ ذیل رشتہ ہے:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum \text{bond enthalpies}_{reactants} - \sum \text{bond enthalpies}_{products} \qquad (6.17)^{**}$$

جدول 6.3(a): کچھ اوسط واحد بند اینتھالپی ($kJmol^{-1}$ میں)

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	297	368	431	339	318	293	569	464	389	414	436
C	238	276	330	259	264	289	439	351	293	347	
N	-	243	201	-	209	-	272	201	159		
O	201	-	205	-	351	368	184	138			
F	-	197	255	327	490	540	159				
Si	213	289	360	226	213	176					
P	213	272	331	230	213						
S	-	213	251	213							
Cl	209	218	243								
Br	180	192									
I	151										

جدول 6.3(b): کچھ اوسط کثیر بند اینتھالپی قدریں ($kJmol^{-1}$ میں)

498	O = O	611	C = C	418	N = N
		837	C ≡ C	946	N ≡ N
		741	C = O	615	C = N
		1070	C ≡ O	891	C ≡ N

* نوٹ کریں کہ بند افتراق توانائی اور اوسط بند اینتھالپی کے لیے یکساں علامت استعمال کی گئی ہے۔

** اگر ہم بند کی تشکیل کی اینتھالپی $\Delta_f H^{\ominus}$ استعمال کرتے ہیں، جو کہ گیسی ایٹموں سے ایک خاص قسم کے بند کے، ایک مول، کی تشکیل میں اینتھالپی تبدیلی ہے، تو:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum \Delta_f H^{\ominus}_{bonds\ of\ products} - \sum \Delta_f H^{\ominus}_{bonds\ of\ reactants}$$

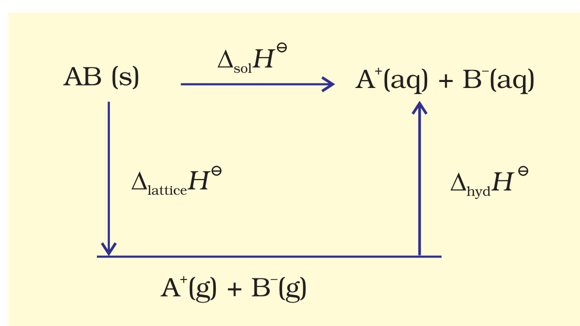
© NCERT not to be republished

یہ رشتہ اس وقت خاص طور پر کارآمد ہوتا ہے جب $\Delta_f H^\ominus$ کی درکار قدریں دستیاب نہ ہوں۔ ایک تعامل کی اینتھالپی تبدیلی کی اصل قدر (Net value) متعامل سالمات کے سبھی بند کو توڑنے کے لیے درکار توانائی نفی ماحصل سالمات کے سبھی بند توڑنے کے لیے درکار توانائی ہے۔ یاد رکھیں کہ یہ رشتہ تقریبی (approximate) ہے اور اسی وقت درست ہے جب تعامل میں شامل تمام اشیا (متعاملات اور ماحصلات) گیسی حالت میں ہوں۔

(d) محلول کی اینتھالپی (علامت: $\Delta_{sol}H^\ominus$)

کسی شے کے محلول کی اینتھالپی وہ اینتھالپی تبدیلی ہے جو اس کے 1 مول کے محلل (Solvent) کی ایک متعین مقدار میں گھلنے پر ہوتی ہے۔ لامحدود ڈائی لیوشن (Infinite Dilution) پر محلول کی اینتھالپی وہ اینتھالپی تبدیلی ہے جو شے کو محلل کی لامحدود مقدار میں گھولنے پر ہوتی ہے، جبکہ آینوں کے درمیان باہمی عمل (یا محلل کے سالمات) قابلِ نظر انداز ہیں۔

جب ایک آینی مرکب (Ionic Compound) ایک محلل میں گھلتا ہے تو آینی کرسٹل لیٹس (Crystal Lattice) پر اپنے ترتیب شدہ مقامات سے ہٹ جاتے ہیں۔ یہ محلول میں اب مقابلتاً زیادہ آزاد ہوتے ہیں۔ لیکن ان آینوں کی علیحدگی (Solvation) [آبیدگی (hydration)' اگر محلل پانی ہے) بھی اسی وقت پر ہوتی ہے۔ اسے ایک آینی مرکب کے لیے، [AB(s)]، ڈائیگرام کے ذریعے دکھایا گیا ہے۔



AB (S) کے محلول کی اینتھالپی، $\Delta_{sol}H^\ominus$، پانی میں، لیٹس حرارت نوعی $\Delta_{lattice}H^\ominus$ اور آینوں کی آبیدگی کی اینتھالپی $\Delta_{hyd}H^\ominus$ کے ذریعے ایسے معلوم کی جاتی ہے:

$$\Delta_{sol}H^\ominus = \Delta_{lattice}H^\ominus + \Delta_{hyd}H^\ominus$$

زیادہ تر آینی مرکبات کے لیے $\Delta_{sol}H^\ominus$ مثبت ہوتی ہے اور افتراق کا عمل حرارت خور ہوتا ہے۔ اسی لیے زیادہ تر نمکوں (Salts) کی پانی میں حل پذیری (Solubility) درجہ حرارت کے اضافے کے ساتھ بڑھتی ہے۔ اگر لیٹس اینتھالپی کی قدر بہت زیادہ ہو تو ہوسکتا ہے کہ مرکب کا گھلنا بالکل ہی عمل میں نہ آئے۔ کئی فلورائڈ (Flourides) اپنے نظیری کلورائڈ (Chlorides) کے مقابلے میں کم حل پذیر کیوں ہوتے ہیں؟ اینتھالپی تبدیلیوں کی عددی قدروں کے تخمینے، بندشی توانائیوں (اینتھالپی قدروں) اور لیٹس توانائیوں (اینتھالپی قدروں) کے جدول استعمال کرکے، لگائے جاسکتے ہیں۔

لیٹس اینتھالپی *(Lattice Entalpy)*

ایک آینی مرکب لیٹس اینتھالپی، اینتھالپی کی وہ تبدیلی ہے جو ایک آینی مرکب کے ایک مول کے اپنے آینوں میں، گیسی حالت میں، افتراق پذیر ہونے کے دوران واقع ہوتی ہے۔

$$Na^+Cl^-(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g);$$

$$\Delta_{lattice}H^\ominus = +788\ kJ\ mol^{-1}$$

کیونکہ لیٹس اینتھالپی کی قدریں براہِ راست تجربے کے ذریعے معلوم کرنا ناممکن ہے، اس لیے ہم ایک بالواسطہ طریقہ استعمال کرتے ہیں، جس میں ہم ایک اینتھالپی ڈائیگرام بناتے ہیں، جو **بورن ہیبر سائیکل** (Born-Habor Cycle) کہلاتی ہے (شکل 6.9)۔

آیئے اب ہم $Na^+Cl^-(s)$ کی لیٹس اینتھالپی کا حساب، مندرجہ اقدامات پر عمل کرکے، لگاتے ہیں۔

1۔ $\Delta_{sub}H^\ominus = 108.4\ kJmol^{-1}$، سوڈیم دھات کی تصعید،
$$Na(s) \rightarrow Na(g)$$

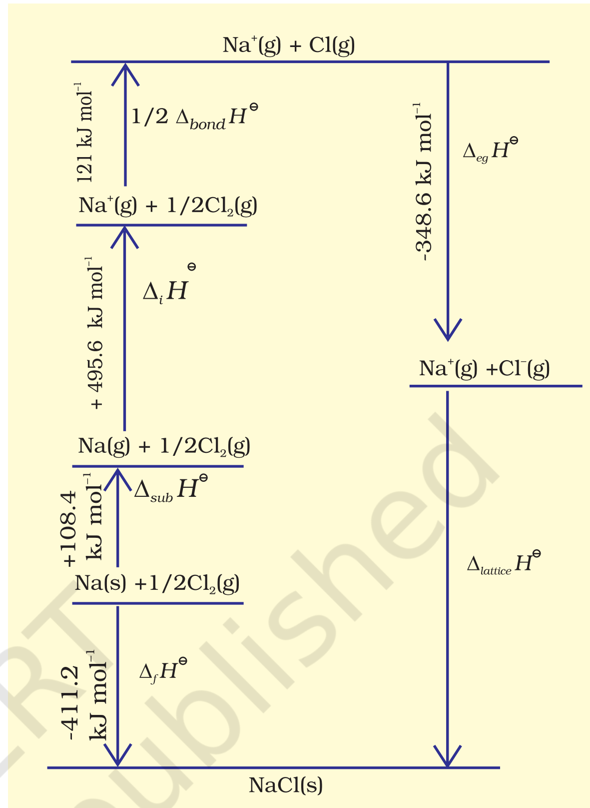
2۔ $\Delta_2 H^\ominus = 496\ kJmol^{-1}$ آیونائزیشن اینتھالپی، سوڈیم ایٹم کی آین کاری $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^{-1}(g)$

3۔ کلورین کا افتراق، $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ تعامل اینتھالپی، بند افتراق توانائی کی نصف ہے:

$$\frac{1}{2}\Delta_{bond}H^\ominus = 121\ KJmol^{-1}$$

کلورین ایٹموں کے ذریعے الیکٹران کا حصول

© NCERT not to be republished



شکل 6.9 Nacl کی لیٹس اینتھالپی کے لیے اینتھالپی ڈائیگرام

4۔ $Cl(g) + e^{-1}(g) \rightarrow Cl(g)$

الیکٹران گین اینتھالپی $\Delta_{eg}H^{\ominus}$ = -348.6 kJ mol^{-1}

آپ آیونائزیشن اینتھالپی اور الیکٹران گین اینتھالپی کے بارے میں اکائی 3 میں پڑھ چکے ہیں۔ دراصل یہ اصطلاحات، حرحرکیات سے ہی لی گئی ہیں۔ اس سے پہلے آین کاری توانائی اور الیکٹران رغبت (Electron Affinity) اصطلاحات استعمال ہوتی تھیں (جواز کے لیے بکس دیکھیے۔)۔

5۔ $Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \rightarrow Na^{+}Cl^{-}(s)$

شکل 6.9 میں اقدامات کی سلسلہ وار ترتیب دکھائی گئی ہے جو بورن۔ ہیبر سائیکل کہلاتی ہے۔ اس دور کی اہمیت یہ ہے کہ ایک پورے دور میں حرارتِ تبدیلیوں کا حاصل جمع صفر ہوتا ہے۔

ہیس کے قانون کا استعمال کرتے ہوئے، ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$$\Delta_{lattice}H^{\ominus} = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$$

$$\Delta_{lattice}H^{\ominus} = +788\ kJ$$

$$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$$

کے لیے، داخلی توانائی کی قدر 2RT سے کم ہے (کیونکہ $\Delta n_g = 2$) اور + 783KJmol^{-1} کے مساوی ہے۔

اب ہم لیٹس اینتھالپی کی قدر کا استعمال مندرجہ ذیل عبارت کے ذریعے، محلول کی اینتھالپی کا حساب، لگانے کے لیے کرتے ہیں:

$$\Delta_{sol}H^{\ominus} = \Delta_{lattice}H^{\ominus} + \Delta_{hyd}H^{\ominus}$$

NaCl(s) کے ایک مول کے لیے

لیٹس اینتھالپی $= +788 KJmol^{-1}$

$\Delta_{hyd}H^{\ominus} = -784 KJmol^{-1}$ (کیمیائی ادب سے)

$$\Delta_{sol}H^{\ominus} = +788 KJmol^{-1} - 784 KJmol^{-1}$$

$$= +4 KJmol^{-1}$$

NaCl(s) کے حل ہونے میں بہت کم حرارت کی تبدیلی ہوتی ہے۔

آین کاری توانائی اور الیکٹران رغبت

آین کاری توانائی (Ionization Energy) اور الیکٹران رغبت (electron Affinity) کی تعریف مطلق صفر (Absolute Zero) پر کی جاتی ہے۔ کسی بھی دوسرے درجہ حرارت پر، متعاملات اور ماحصلات کی حرارتی گنجائشوں کو بھی شامل کرنا ہوگا۔ مندرجہ ذیل کے لیے تعاملات کی اینتھالپی

$M(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$ (آین کاری کے لیے)

$M(g) + e^{-} \rightarrow M^{-}(g)$ (الیکٹران کے حصول کے لیے)

درجہ حرارت T پر۔

$$\Delta_r H^{\ominus}(T) = \Delta_r H^{\ominus}(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^{\ominus} dT$$

مندرجہ بالا تعامل میں ہر نوع کے لیے Cp کی قدر 5/2R ہے (CV=3/2R)۔ اس لیے

$\Delta_r C_p^{\ominus} = +\frac{5}{2}R$ (آین کاری کے لیے)

$\Delta_r C_p^{\ominus} = -\frac{5}{2}R$ (الیکٹران حصول کے لیے) اس لیے

$\Delta_r H^{\ominus}$ (آین کاری اینتھالپی) $= E_0$ (آین کاری توانائی) +5/2R

$\Delta_r H^{\ominus}$ (الیکٹران حصول اینتھالپی) =-A (الیکٹران رغبت) -5/2R

6.6 ازخود کاری (Spontaneity)

حرحرکیات کا پہلا قانون ہمیں جذب ہوئی حرارت اور نظام کے ذریعے یا نظام پر کیے گئے کام کے مابین رشتہ بتاتا ہے۔ یہ حرارت کے بہنے کے سمت پر کوئی پابندی عائد نہیں کرتا۔ لیکن حرارت کا بہاؤ یک سمتی (Unidirectional) ہوتا ہے، مقابلتاً زیادہ درجہ حرارت سے کم درجہ حرارت کی طرف۔ دراصل قدرتی طور پر ہونے والے تمام عمل، چاہے کیمیائی ہوں یا طبعی، ازخود طور پر (Spontaneously) صرف ایک ہی سمت میں ہوتے ہیں۔ مثال کے طور پر، دستیاب حجم کو بھرنے کے لیے پھیلتی ہوئی گیس، کاربن کا ڈائی آکسیجن میں جل کر کاربن ڈائی آکسائڈ بنانا۔

لیکن حرارت ایک ٹھنڈے جسم سے گرم جسم کی طرف اپنے آپ نہیں بہے گی۔ ایک برتن میں بھری ہوئی گیس خودبخود ایک کونے میں نہیں سکڑے گی اور نہ ہی کاربن ڈائی آکسائڈ خودبخود کاربن اور ڈائی آکسیجن تشکیل دے گی۔ ایسی اور بہت سی دوسری خودبخود ہونے والی تبدیلیاں صرف ایک ہی سمت میں ہوتی ہیں۔ ہم پوچھ سکتے ہیں کہ خودبخود ہونے والی تبدیلیوں کے پیچھے کون سی قوت کارفرما ہے؟ ایک خودبخود تبدیلی کی سمت کا تعین کون کرتا ہے؟ اس حصہ میں، ہم ایسے عملوں کے لیے، آیا وہ ہوں گے یا نہیں کوئی عیار (Criterion) طے کریں گے۔

آیئے پہلے سمجھیں کہ ازخود تعامل یا تبدیلی کا کیا مطلب ہے۔ آپ اپنے عام مشاہدہ کی بنا پر سوچ سکتے ہیں کہ ایک ازخود تعامل وہ ہے جو متعاملات کے درمیان رابطہ (Contact) قائم ہوتے ہی، فوراً واقع ہوجاتا ہے۔ ہائڈروجن اور آکسیجن کے اتحاد (Combination) کو لیجیے۔ ان گیسوں کا ایک آمیزہ تیار کرکے کمرہ کے درجہ حرارت پر اگر کئی برسوں تک بھی رکھا رہنے دیا جائے تو کوئی قابلِ لحاظ تبدیلی نہیں ہوگی۔ حالانکہ، ان کے درمیان تعامل ہورہا ہے، لیکن اس کی شرح بہت ہی کم ہے۔ لیکن پھر بھی یہ ازخود تعامل کہلاتا ہے۔ یعنی کہ ازخود کاری کا مطلب ہے کہ بغیر کسی بیرونی ایجنسی کی مدد کے آگے بڑھنے کی صلاحیت ہونا۔ لیکن یہ تعامل یا عمل کی شرح کے بارے میں کچھ نہیں بتاتا۔ ازخود تعامل یا عمل کا دوسرا پہلو یہ ہے کہ ازخود تعامل یا عمل اپنے آپ اپنی سمت نہیں تبدیل کرسکتے۔ ہم اس کا خلاصہ اس طرح کرسکتے ہیں:

ازخود عمل ایک غیر رجعتی عمل (Irreversible Process) ہے اور اسے کسی بیرونی ایجنسی کے ذریعے ہی رجعتی (reversible) بنایا جاسکتا ہے۔

(a) کیا اینتھالپی میں کمی آنا، ازخود روی کا عیار ہے؟

اگر ہم ایسے مظاہر کو جانچیں، جیسے پہاڑی سے پانی کا نیچے بہنا یا ایک پتھر کا زمین پر گرنا، تو ہم پاتے ہیں کہ تبدیلی کی سمت میں، مضمر توانائی (Potential Energy) میں نیٹ کمی (Net Decrease) آتی ہے۔ اس مثال سے متاثر ہوکر ہم یہ کہہ سکتے ہیں کہ ایک کیمیائی تعامل ایک دی ہوئی سمت میں ازخود ہوتا ہے، کیونکہ توانائی میں کمی ہوتی ہے، جیسا کہ حرارت زا تعاملات میں ہوتا ہے۔ مثلاً

$$\frac{1}{2}N_2(g)\frac{3}{2}+H_2(g)=NH_3(g);$$

$$\Delta_r H^\ominus = -46.1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl\ (g);$$

$$\Delta_r H^\ominus = -92.32\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(l)\ ;$$

$$\Delta_r H^\ominus = -285.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

متعاملات سے ماحصلات تک پہنچنے میں، اینتھالپی میں آنے والی کمی، کسی بھی حرارت زا تعامل کے لیے ایک اینتھالپی ڈائیگرام کے ذریعے دکھائی جاسکتی ہے، جیسا کہ شکل (a)6.1 میں دکھایا گیا ہے۔

اس لیے یہ مفروضہ کہ ایک کیمیائی تعامل کے لیے، لگ رہی قوت، توانائی میں کمی کی وجہ سے ہوسکتی ہے، اب تک کے ثبوتوں کی بنیاد پر قابلِ توجیہ ہوسکتا ہے۔

آیئے، اب مندرجہ ذیل تعاملات کو جانچیں:

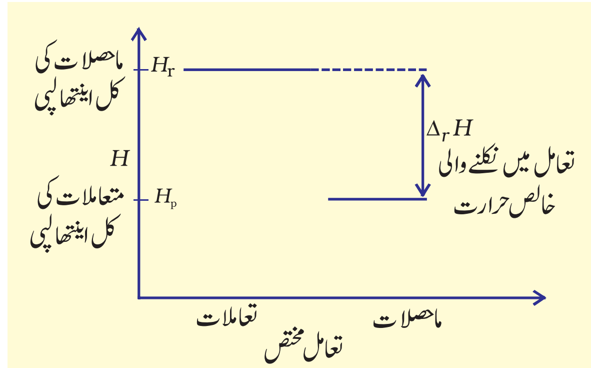
$$\frac{1}{2}N_2(g)+O_2(g)\rightarrow NO_2(g);\ \Delta_r H^\ominus = +33.2\text{kJmol}^{-1}$$

$$C\,(\text{graphite, s})+2\ S(l)\rightarrow CS_2(l);$$

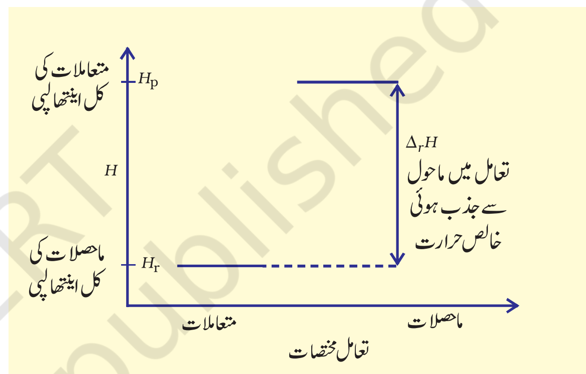
$$\Delta_r H^\ominus = +128.5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

یہ تعاملات گو کہ حرارت خور ہیں، پھر بھی خودبخود ہونے والے تعاملات ہیں۔ اینتھالپی میں اضافہ ایک اینتھالپی ڈائیگرام کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ جیسا کہ شکل (b)6.10 میں دکھایا گیا ہے۔

© NCERT not to be republished



شکل 6.10(a): حرارت زا تعاملات کے لیے اینتھالپی ڈائیگرام



شکل 6.10(b): حرارت خور تعاملات کے لیے اینتھالپی ڈائیگرام

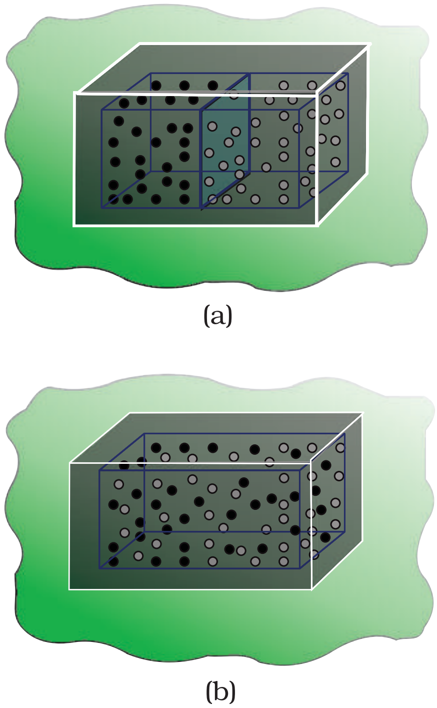
اس لیے، یہ ظاہر ہوجاتا ہے کہ اینتھالپی میں کمی آنا، ازخودروی کے عوامل میں سے ایک ہوسکتا ہے لیکن یہ ہرصورت میں صادق نہیں ہے۔

(b) انیٹراپی اور ازخود روی

پھر ایک ازخودعمل کو دی ہوئی سمت میں کون لے جاتا ہے؟ آیئے ایک ایسی مثال لیں، جس میں $\Delta H = 0$ یعنی کہ اینتھالپی میں کوئی تبدیلی نہیں ہورہی ہو، پھر بھی عمل، ازخود ہو۔

آیئے، ایک ایسے برتن میں دو گیسوں کا نفوذ (Diffusion) دیکھیں جسے ماحول سے جدا کردیا گیا ہو۔ جیسا کہ شکل (6.11) میں دکھایا گیا ہے۔

دوگیسیں، فرض کیا A اور B بالترتیب کالے اور سفید نقطوں سے، ظاہر کی گئی ہیں، اور انھیں ایک متحرک دیوار (Movable Partition) کے ذریعے ایک دوسرے سے علیحدہ کردیا گیا ہے [شکل (a)6.11]۔ جب دیوار کو ہٹا لیا جاتا ہے [شکل (b)6.11]، تو گیسوں کا ایک دوسرے میں نفوذ شروع ہوجاتا ہے اور کچھ وقت کے بعد یہ نفوذ مکمل ہوجاتا ہے۔



شکل 6.11 دو گیسوں کا نفوذ

آیئے، اس عمل کو جانچیں۔ جب تک تقسیم کے لیے کی دیوار بنائی نہیں گئی تھی، اگر ہم بائیں برتن میں سے گیس کے سالمات اٹھاتے، تو ہم یقین سے کہہ سکتے تھے کہ یہ A گیس کے سالمات ہیں اور اسی طرح اگر ہم دائیں برتن میں سے گیس سالمات اٹھاتے تو بھی ہم یقین کسے ساتھ کہہ سکتے تھے کہ یہ B گیس کے سالمات ہیں۔ لیکن جب بٹوارے کی دیوار ہٹا دی گئی، اب ہم یقین سے نہیں کہہ سکتے کہ اٹھائے جانے والے سالمات گیس A کے ہیں یا گیس B کے۔ ہم کہتے ہیں کہ اب نظام کم قابلِ پیشین گوئی ہے یا زیادہ درہم برہم ہے۔

اب ہم ایک مزید مفروضہ (Postulate) تشکیل دے سکتے ہیں:
ایک جدا کیے ہوئے (Isolated) نظام میں، نظام کی توانائی کا رجحان ہمیشہ یہ ہوتا ہے کہ وہ زیادہ بے ترتیب یا درہم برہم ہوجائے اور اسے ازخودتبدیلی کے لیے عیار مانا جاسکتا ہے۔

یہاں' ہم ایک اور حرحرکیاتی تفاعل کو متعارف کراتے ہیں، جسے **اینٹراپی** (Entropy) کہتے ہیں اور اسے S سے ظاہر کرتے ہیں۔ اوپر جس بے ترتیبی کا ذکر کیا گیا، وہ دراصل اینٹراپی کا ظہور ہے۔ ایک ذہنی تصویر تشکیل دینے کے لیے، ہم تصور کرسکتے ہیں کہ اینٹراپی، نظام کی

© NCERT not to be republished

بے ترتیبی کے درجہ کی ناپ ہے۔ ایک جدا کیے ہوئے نظام میں جتنی بے ترتیبی زیادہ ہوگی، اس کی اینٹراپی بھی اتنی ہی زیادہ ہوگی۔ جہاں تک ایک کیمیائی تعامل کا تعلق ہے، یہ سمجھا جاسکتا ہے کہ اینٹراپی کی یہ تبدیلی، ایٹموں اور آینوں کی از سرنو ترتیب کی وجہ سے ہے جو متعاملات کے ایک نمونے سے، ماحصلات کے دوسرے نمونے میں مرتب ہونے کی وجہ سے ہوتی ہے۔ اگر ماحصلات کی ساخت (Structure)، متعاملات کی ساخت کے مقابلے میں بہت زیادہ بے ترتیب ہے، تو اینٹراپی کے حاصل (Resultant) میں اضافہ ہوگا۔ ایک کیمیائی تعامل کے دوران ہونے والی اینٹراپی تبدیلی کا کیفیتی تخمینہ، تعامل میں حصّہ لینے والی انواع کی ساخت کو سامنے رکھ کر لگایا جاسکتا ہے۔ ساخت کی باقاعدگی (Regularity of Structure) میں کمی کا مطلب ہے اینٹراپی میں اضافہ۔ ایک دی ہوئی شے کے لیے، قلمی ٹھوس حالت (Crystalline Solid State)' سب سے کم اینٹراپی (سب سے زیادہ منظّم حالت ہے۔) گیسی حالت، سب سے زیادہ اینٹراپی کی حالت ہے۔

آیئے، اب اینٹراپی کو مقداری شکل میں ظاہر کرنے کی کوشش کریں۔ سالمات میں بے ترتیبی کا درجہ یا توانائی کی درہم برہم تقسیم کا حساب لگانے کے لیے شماریاتی طریقوں (Statistical Methods) کا استعمال ہوسکتا ہے، جو اس درجہ کے معیار کے مطابق نہیں ہے۔ اسے آپ اعلیٰ درجات میں سیکھیں گے۔ دوسرا طریقہ یہ ہے کہ اس عمل کا ایک عمل میں خارج ہونے والی حرارت سے رشتہ قائم کیا جائے، جو اینٹراپی کو ایک حرحرکیاتی تصور بنادے گا۔ اینٹراپی کسی بھی دوسری حرحرکیاتی خاصیت، جیسے داخلی توانائی U یا اینتھالپی H کی طرح ایک حالت تفاعل ہے اور ΔH راستہ پر منحصر نہیں ہے۔

جب بھی کسی نظام میں حرارت داخل کی جاتی ہے، یہ سالماتی حرکات میں اضافہ کردیتی ہے، جس کی وجہ سے نظام کی بے ترتیبی میں اضافہ ہوجاتا ہے۔ **اس لیے، حرارت q نظام میں بے ترتیبی اثر پیدا کرتی ہے۔** کیا اب ہم ΔS اور q میں مساوات لکھ سکتے ہیں؟ انتظار کیجیے۔ تجربہ بتاتا ہے کہ حرارت کی تقسیم اس درجہ حرارت پر بھی منحصر ہے، جس پر حرارت نظام میں داخل کی گئی ہے۔ اس نظام میں جو مقابلتاً زیادہ درجہ حرارت پر ہے، کم درجہ حرارت والے نظام کے مقابلے میں، زیادہ بے ترتیبی ہوتی ہے۔ **اس لیے، درجہ حرارت نظام میں ذرات کی اوسط بے ترتیب حرکت کی پیمائش ہے۔** اس لیے، ایک نظام میں مقابلتاً کم درجہ حرارت پر شامل کی گئی حرارت کی ایک مقدار، زیادہ درجہ حرارت پر شامل کی گئی یکساں مقدار کے مقابلے میں زیادہ بے ترتیبی پیدا کرے گی۔ اس سے معلوم ہوتا ہے کہ اینٹراپی تبدیلی، درجہ حرارت کے مقلوب متناسب (Inversely Proportional) ہے۔

ایک رجعتی تعامل کے لیے، ΔS کا q اور T سے رشتہ ہے:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

ایک ازخود عمل کے لیے، نظام اور ماحول کی اینٹراپی تبدیلی (ΔS_{total}) دی جاتی ہے۔

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surr} > 0 \qquad (6.19)$$

جب ایک نظام حالتِ توازن میں ہوتا ہے، تو اینٹراپی ازحد (Maximum) ہوتی ہے، اور اینٹراپی تبدیلی، $\Delta S = 0$

ہم کہہ سکتے ہیں کہ ایک ازخود عمل کے لیے اینٹراپی بڑھتی ہے؛ یہاں تک کہ وہ ازحد ہوجاتی ہے اور حالتِ توازن میں اینٹراپی تبدیلی صفر ہوتی ہے۔ کیونکہ اینٹراپی ایک حالت خاصیت ہے، ہم ایک رجعتی تعامل کی اینٹراپی میں تبدیلی کا حساب مندرجہ ذیل طریقے سے لگا سکتے ہیں:

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

ہم پاتے ہیں کہ ایک مثالی گیس کے رجعتی اور غیر رجعتی دونوں قسم کے پھیلاؤ کے لیے $\Delta U = 0$ لیکن ΔS_{total} یعنی کہ $\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$ غیر رجعتی عمل کے لیے صفر نہیں ہے۔ اس لیے ΔU رجعتی اور غیر رجعتی عملوں میں تفریق نہیں کرتا جبکہ ΔS کرتا ہے۔

مسئلہ 6.9

پیشین گوئی کیجیے کہ مندرجہ ذیل میں سے کس میں اینٹراپی میں اضافہ ہوگا/کمی ہوگی۔

(i) ایک مائع کی ٹھوس میں قلم سازی۔

(ii) ایک قلمی ٹھوس کا درجہ حرارت 0 K سے بڑھا کر 115K کر دیا جاتا ہے۔

(iii) $2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

(iv) $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$

not to be republished © NCERT

حل

(i) جمنے کے بعد، سالمات ایک مرتب حالت اختیار کر لیتے ہیں، اس لیے اینٹراپی کم ہوگی۔

(ii) 0 K پر، اجزائے ترکیبی ذرات ساکت ہوتے ہیں اور اینٹراپی کم ترین (Minimum) ہوتی ہے۔ اگر درجہ حرارت 115K تک بڑھا دیا جائے، تو یہ ذرات حرکت کرنا اور لیٹس میں اپنی توازنی حالتوں کے گرد اہتزاز کرنا شروع کر دیتے ہیں اور نظام زیادہ بے ترتیب ہو جاتا ہے، اس لیے اینٹراپی میں اضافہ ہوگا۔

(iii) متعامل، $NaHCO_3$ ایک ٹھوس ہے اور اس کی اینٹراپی کی قدر کم ہے۔ ماحصلات میں، ایک ٹھوس ہے اور دو گیسیں ہیں، اس لیے ماحصلات مقابلتاً زیادہ اینٹراپی کی حالت ظاہر کرتے ہیں۔

(iv) یہاں ایک سالمہ سے دو ایٹم حاصل ہوتے ہیں، یعنی کہ ذرات کی تعداد میں اضافہ ہوتا ہے، جو زیادہ بے ترتیب حالت کی طرف لے جاتا ہے۔ H کے دو ایٹموں کی اینٹراپی، ڈائی ہائڈروجن کے ایک سالمات کی اینٹراپی کے مقابلے میں زیادہ ہوگی۔

مسئلہ 6.10

لوہے کی تکسید کے لیے:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

اینٹراپی تبدیلی $-549.4 JK^{-1}mol^{-1}$ ہے۔ باوجود کہ اس تعامل کی اینٹراپی تبدیلی منفی ہے، 298K پر یہ ازخود تعامل کیوں ہے؟ (اس تعامل کے لیے $\Delta_r H^{\ominus}$ کی قدر $(-1648 \times 10^3 \ Jmol^{-1})$

حل

ہم ایک تعامل کے ازخود ہونے کا فیصلہ:
$\Delta S_{total} (\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr})$ سے کرتے ہیں۔

ΔS_{surr} کا حساب لگانے کے لیے ہمیں اطراف کے ذریعے جذب کی گئی حرارت کو مدنظر رکھنا ہوگا، جو $(-\Delta_r H^{\ominus})$ کے مساوی ہے۔ درجہ حرارت T پر، ماحول کی اینٹراپی تبدیلی ہے:

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{T} \ (\text{مستقل دباؤ پر})$$

$$= -\frac{(-1648 \times 10^3 \ J \ mol^{-1})}{298 \ K}$$

$$= 5530 \ JK^{-1}mol^{-1}$$

اس لیے، اس تعامل کے لیے کل اینٹراپی تبدیلی:

$$\Delta_r S_{total} = 5530 \ JK^{-1}mol^{-1} + (-549.4 \ JK^{-1}mol^{-1})$$

$$= 4980.6 \ JK^{-1}mol^{-1}$$

یہ ظاہر کرتا ہے کہ مندرجہ بالا تعامل ایک ازخود تعامل ہے۔

(c) گِبس توانائی اور ازخود روی

ہم دیکھ چکے ہیں کہ یہ کل اینٹراپی تبدیلی (ΔS_{total}) ہے جو کسی تعامل کے ازخود ہونے کا فیصلہ کرتی ہے۔ لیکن زیادہ تر کیمیائی تعاملات یا تو 'بند نظام' یا 'کھلے نظام' کے زمرے میں آتے ہیں۔ اس لیے زیادہ تر کیمیائی تعاملات میں اینتھالپی اور اینٹراپی دونوں تبدیل ہوتی ہیں۔ پچھلے سیکشنوں میں کی گئی بحث سے یہ صاف ہو جاتا ہے کہ صرف نہ تو اینتھالپی میں کمی اور نہ ہی اینٹراپی میں اضافہ، ان نظاموں کے لیے خود بخود تبدیلی کی سمت کا تعین کرتے ہیں۔

اس مقصد کے لیے، ہم ایک نئے حرحرکیاتی تفاعل کی تعریف کرتے ہیں، جو گبس توانائی یا گبس تفاعل G (Gibbs function) کہلاتا ہے:

$$G = H - TS \quad (6.20)$$

گبس تفاعل G ایک وسیع خاصیت (extensive property) ہے اور ایک حالت تفاعل ہے۔

نظام کے لیے، گبس توانائی میں تبدیلی، مندرجہ ذیل طریقے سے لکھی جا سکتی ہے:

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} - S_{sys}\Delta T$$

مستقل درجہ حرارت پر $\Delta T = 0$

$$\therefore \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$

عام طور سے زیریں علامت 'system' نہیں لکھی جاتی اور ہم سادہ شکل میں مساوات لکھتے ہیں:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.21)$$

اینٹراپی تبدیلی × درجہ حرارت - اینتھالپی تبدیلی = گبس توانائی تبدیلی، اور اسے گبس مساوات کہتے ہیں، جو کہ کیمسٹری کی اہم ترین

© NCERT not to be republished

مساواتوں میں سے ایک ہے۔ یہاں ہم نے ازخودروی کے لیے دونوں ارکان کو ایک ساتھ لیا ہے: توانائی (ΔH کی شکل میں) اور اینٹراپی (ΔS بے ترتیبی کی پیمائش)، جیسا کہ اوپر بتایا جاچکا ہے۔ اگر ہم ابعادی طور پر تجزیہ کریں، تو ہم پاتے ہیں کہ ΔG کی اکائی، توانائی کی اکائی ہے، اس لیے کہ ΔH اور $T\Delta S$ دونوں توانائی ارکان ہیں۔ کیونکہ:

$$T\Delta S = (K)\left(\frac{J}{K}\right) = J$$

آیئے اب دیکھیں کہ ΔG کا تعامل کی ازخودروی سے کیا رشتہ ہے۔

ہم جانتے ہیں کہ

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

اگر نظام اپنے اطراف کے ساتھ حرارتی توازن میں ہے تو ماحول کا درجہ حرارت اور نظام کا درجہ حرارت یکساں ہے۔ مزید ماحول کی اینتھالپی میں اضافہ، نظام کی حرارت نوعی میں کمی کے برابر ہے۔

اس لیے، ماحول کی اینٹراپی تبدیلی:

$$\Delta S_{surr} = \frac{\Delta H_{surr}}{T} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \left(-\frac{\Delta H_{sys}}{T}\right)$$

مندرجہ بالا مساوات کو دوبارہ ترتیب دینے پر

$$T\Delta S_{total} = T\Delta S_{sys} - \Delta H_{sys}$$

ازخودعمل کے لیے، $\Delta S_{total} > 0$ اس لیے،

$$T\Delta S_{sys} - \Delta_{sys} > 0$$

$$\Rightarrow -(\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}) > 0$$

مساوات 6.21 استعمال کرنے پر، مندرجہ بالا مساوات لکھی جاسکتی ہے۔

$$-\Delta G > O$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < O \qquad (6.22)$$

ΔH_{sys} ایک تعامل کی اینتھالپی تبدیلی ہے۔ $T\Delta S_{sys}$ وہ توانائی ہے جو کہ مفید کام کرنے کے لیے دستیاب نہیں ہے۔ اس لیے ΔG وہ خالص توانائی ہے جو کہ مفید کام کرنے کے لیے دستیاب ہے اور اس لیے آزاد توانائی (Free Energy) کی پیمائش ہے۔ اس لیے، اسے تعامل کی آزاد توانائی (Free Energy of the Reaction) بھی کہتے ہیں۔

ΔG مستقل دباؤ اور درجہ حرارت پر، ازخودروی کا عیار (Criteria) مہیا کرتی ہے۔

(i) اگر ΔG منفی ہے ($<$O)، تو عمل ازخود ہے۔

(ii) اگر ΔG مثبت ہے ($>$O)، تو عمل ازخود نہیں ہے۔

نوٹ: اگر ایک تعامل کی اینتھالپی تبدیلی اور اینٹراپی تبدیلی مثبت ہو، تو وہ اس وقت ازخود ہوسکتا ہے جبکہ $T\Delta S$ اتنی زیادہ ہو کہ ΔH سے بڑھ جائے۔ یہ دو طرح سے ہوسکتا ہے: (a) نظام کی مثبت اینٹراپی تبدیلی کی قدر کم ہو، جس صورت میں T کا بڑا ہونا لازمی ہے۔

(b) نظام کی مثبت اینٹراپی تبدیلی کی قدر بڑی ہوسکتی ہے۔ ایسی صورت میں T کم ہوسکتا ہے۔ اول الذکر ان وجوہات میں سے ایک ہے، جن وجوہات کی بنا پر تعاملات عام طور سے زیادہ درجہ حرارت پر کیے جاتے ہیں۔ جدول 6.4 میں تعاملات ازخودروی پر درجہ حرارت کے اثر کا خلاصہ پیش کیا گیا ہے۔

6.7 گبس توانائی تبدیلی اور توازن (Gibbs Energy Change and Equilibrium)

ہم دیکھ چکے ہیں کہ ایک کیمیائی تعامل کی آزاد توانائی تبدیلی کی علامت اور عددی قدر کی معلومات کس طرح مندرجہ ذیل میں مدد کرتی ہے۔

(i) کیمیائی تعامل کی ازخودروی کی پیشین گوئی۔

(ii) اس سے اخذ کیے جاسکنے والے کارآمد کام کی پیشین گوئی۔

اب تک ہم نے غیر رجعتی تعاملات میں آزاد توانائی تبدیلیاں ملاحظہ کی ہیں۔ آیئے اب رجعتی تعاملات میں آزاد توانائی تبدیلیوں کا معائنہ کریں۔

بالکل درست حرحرکیاتی معنوں میں، رجعتی ایک ایسے عمل کو کرنے کا ایک خاص طریقہ ہے، جس میں کہ نظام ہر وقت اپنے ماحول کے ساتھ مکمل توازن میں رہتا ہے۔ اصطلاح رجعتی یہ نشاندہی کرتی ہے کہ دیا ہوا تعامل دونوں سمتوں میں سے ہر ایک میں بہ یک وقت ہوسکتا ہے، اس طرح ایک حرکیاتی توازن (Dynamic Equilibrium) قائم ہوجاتا ہے۔ اس کا مطلب ہے کہ دونوں سمتوں میں تعاملات اس طرح آگے بڑھنے چاہئیں کہ آزاد توانائی میں کمی ہو، جو ناممکن ہے۔ یہ اسی وقت ممکن

© NCERT not to be republished

ہے، جبکہ حالت توازن پر نظام کی آزاد توانائی کم سے کم ہو۔ اگر ایسا نہیں ہوگا، تو نظام خودبخود کم آزاد توانائی کے تشکل (Configuration) میں تبدیل ہوجائے گا۔

اسی لیے، توازن کا عیار ہے:

$$A + B \rightleftharpoons C + D;\ \Delta_r G = 0$$

ایک تعامل کے لیے، جس میں تمام متعاملات اور ماحصلات اپنی معیاری حالت میں ہوں، گبس توانائی $\Delta_r G^\ominus$ اور تعامل کے توازن مستقل کے مابین رشتہ ہے:

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT\ \ln K$$

یا

$$\Delta_r G^\ominus = -RT\ \ln K$$

یا

$$\Delta_r G^\ominus = -2.303 RT \log K \qquad (6.23)$$

ہم یہ بھی جانتے ہیں کہ:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT\ \ln K \qquad (6.24)$$

بہت زیادہ حرارت خور (Strongly endothermic) تعاملات کے لیے، $\Delta_r H^\ominus$ کی قدر بڑی اور مثبت ہوسکتی ہے۔ ایسی صورت میں، K کی قدر 1 سے بہت کم ہوگی اور تعامل میں کچھ زیادہ ماحصلات کی تشکیل کا امکان نہیں ہے۔ حرارت زا تعاملات میں، $\Delta_r H^\ominus$ کی قدر زیادہ اور منفی ہوتی ہے اور $\Delta_r G^\ominus$ کی قدر بھی زیادہ اور منفی ہونے کا امکان ہے۔ ایسی صورت میں K، 1 سے بہت بڑا ہوگا۔ ہم امید کرسکتے ہیں کہ بہت زیادہ حرارت زا تعاملات میں K زیادہ ہوگا اور یہ تعاملات اپنے اختتام کے قریب پہنچ جائیں گے۔ اگر ایک تعامل کی اینٹراپی تبدیلیوں کا بھی لحاظ رکھا جائے تو $\Delta_r G^\ominus$ ، $\Delta_r S^\ominus$ پر بھی منحصر ہے، اس لیے $\Delta_r S^\ominus$ کے منفی یا مثبت ہونے سے بھی K کی قدر یا کیمیائی تعامل کی وسعت متاثر ہوگی۔

مساوات 6.24 استعمال کرتے ہوئے:

(i) $\Delta H^\ominus$ اور $\Delta S^\ominus$ کی پیمائشوں سے $\Delta G^\ominus$ کا تخمینہ کرنا ممکن ہے اور پھر ماحصلات کو کیفیتی طور پر حاصل کرنے کے لیے کسی بھی درجہ حرارت T پر کی تحسیب کی جاتی ہے۔

(ii) اگر تجربہ گاہ میں K کی براہِ راست پیائش کی جاتی ہے تو کسی بھی دوسرے درجہ حرارت پر $\Delta G^\ominus$ کا حساب لگایا جاسکتا ہے۔

مسئلہ 6.11

آکسیجن کو اوزون میں تبدیل کرنے کے لیے؛ 298K پر، $\Delta_r G^\ominus$ کا حساب لگائیے۔

$$\frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow O_3(g)$$

اگر اس تبدیلی کے لیے $K_p = 2.47 \times 10^{-29}$ kg ہے۔

حل

ہم جانتے ہیں:

$$\Delta_r G^\ominus = -2.303\ RT \log K_p,$$

$$R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

جدول 6.4: تعاملات کی ازخودروی پر درجہ حرارت کا اثر

$\Delta_r H^\ominus$	$\Delta_r S^\ominus$	$\Delta_r G^\ominus$	تفصیل*
-	+	–	تعامل درجہ حرارت کی تمام قدروں پر ازخود ہے
-	-	(کم پر)	تعامل درجہ حرارت کی کم قدر پر ازخود ہے
-	-	(اونچے T پر)	تعامل درجہ حرارت کی اونچی قدر پر غیر ازخود ہے
+	+	(کم T پر)	تعامل درجہ حرارت کی کم قدر پر غیر ازخود ہے
+	+	(اونچے T پر)	تعامل درجہ حرارت کی اونچی قدر پر ازخود ہے
+	-	(T کی تمام قدروں پر)	تعامل درجہ حرارت کی تمام قدروں پر غیر ازخود ہے

* (اصطلاح کم درجہ حرارت اور بہت زیادہ درجہ حرارت اضافی *(Relative)* ہیں۔ ایک مخصوص تعامل کے لیے، بہت زیادہ درجہ حرارت کا مطلب کمرہ کا درجہ حرارت بھی ہوسکتا ہے۔)

© NCERT not to be republished

اس لیے

$$\Delta_r G^\ominus = -2.303\ (8.314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})\ (\log 2.47 \times 10^{-29})$$

$$= 163000\ \text{Jmol}^{-1}$$

$$= 163\ \text{kJmol}^{-1}$$

مسئلہ 6.12

298K پر مندرجہ ذیل تعامل کے لیے توازن مستقلہ کی قدر معلوم کیجیے۔

$$2NH_3\,(g) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons NH_2CONH_2\,(aq) + H_2O\,(l)$$

دیے ہوئے درجہ حرارت پر معیاری گبس توانائی تبدیلی $\Delta_r G^\ominus$ ، $(-13.6\ \text{kJmol}^{-1})$ ہے۔

حل

ہم جانتے ہیں: $\log K = \dfrac{-\Delta_r G^\ominus}{2.303\,RT}$

$$= \frac{(-13.6 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{2.303\,(8.314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})\,(298\,\text{K})}$$

$$= 2.38$$

اس لیے $K = \text{antilog}\,2.38 = 2.4 \times 10^2$

مسئلہ 6.13

60°C پر ڈائی نائٹروجن ٹیٹرا آکسائڈ کا 50 فی صد افتراق ہوتا ہے۔ اس درجہ حرارت اور ایک فضائی دباؤ پر معیاری آزاد توانائی تبدیلی کا حساب لگایئے۔

حل

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

اگر N_2O_4 کا افتراق 50% ہے تو دونوں اشیا کی مول کسر مندرجہ ذیل ہے۔

$$x_{N_2O_4} = \frac{1 - 0.5}{1 + 0.5}\ ;\quad x_{NO_2} = \frac{2 \times 0.5}{1 + 0.5}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1\ \text{atm},\quad p_{NO_2}\ \frac{1}{1.5} \times 1\ \text{atm}.$$

توازن مستقلہ K_p مندرجہ ذیل ہے:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2\ (0.5)}$$

$$= 1.33\ \text{atm}$$

کیونکہ

$$\Delta_r G^\ominus = -RT\ \text{In}\ K_p$$

$$\Delta_r G^\ominus = (-8.314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (333\ \text{K}) \times (2.303) \times (0.1239) = -763.8\text{kJ mol}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

خلاصہ

حرحرکیات میں کیمیائی اور طبعی عملوں کے دوران ہونے والی توانائی تبدیلیوں کا مطالعہ کیا جاتا ہے۔ حرحرکیات ہمیں اس لائق بناتی ہے کہ ان تبدیلیوں کا مقداری مطالعہ کرسکیں اور کارآمد پیشین گوئیاں کرسکیں۔ ان مقاصد کے لیے ہم کائنات کو 'نظام' اور اطراف میں تقسیم کرتے ہیں۔ کیمیائی یا طبعی عملوں میں V حرارت (q) کا یا تو اخراج ہوتا ہے یا پھر انجذاب ہوتا ہے، جس کا ایک جزو کام w میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔ یہ مقداریں **حرحرکیات کے پہلے قانون** کے ذریعے آپسی رشتے میں منسلک ہیں: ($\Delta U = q + w$) – ΔU داخلی توانائی میں تبدیلی، صرف آغازی اور اختتامی حالتوں پر منحصر ہے اور ایک حالت تفاعل ہے، جبکہ q اور w راستے پر منحصر ہیں اور حالت تفاعلات نہیں ہیں۔ ہم q اور w کے لیے علامت قرارداد کا استعمال اس طرح کرتے ہیں کہ ان مقداروں کو مثبت علامت اس وقت دی جاتی ہے جب یہ نظام میں داخل (جمع) ہوتی ہیں۔ ہم ایک نظام سے دوسرے نظام میں منتقل ہونے والی حرارت کی پیمائش کرسکتے ہیں جو کہ درجہ حرارت میں تبدیلی کا باعث ہوتی ہے۔ درجہ حرارت میں اضافہ کی عددی قدر، شے کی حرارت گنجائش (C) پر منحصر ہے۔ اسی لیے خارج ہونے والی یا جذب ہونے والی حرارت: ($q = C\Delta T$)۔ گیسوں کے پھیلنے کی صورت میں کام کی پیمائش کی جاسکتی ہے۔: ($w = -p_{ex}\Delta V$)۔ رجعتی عملوں میں، حجم کی لاانتہا خفیف تبدیلیوں کے لیے، ہم $p_{ex} = p$ رکھ سکتے ہیں اور اس طرح: $w_{rev} = -pdV$

اس حالت میں ہم گیس مساوات: $pV = nRT$ استعمال کرسکتے ہیں۔

مستقل حجم پر، W=0 تب: $\Delta U = q_V$ یعنی کہ مستقل حجم پر حرارت منتقلی۔ لیکن کیمیائی تعاملات کے مطالعے میں عام طور پر دباؤ مستقل ہوتا ہے۔ ہم ایک اور حالت تفاعل، **اینتھالپی** کی تعریف کرتے ہیں۔ اینتھالپی تبدیلی، $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ براہِ راست، مستقل دباؤ پر حرارتی تبدیلیوں سے معلوم کی جاسکتی ہے $\Delta H = q_p$

اینتھالپی تبدیلیوں کی کئی قسمیں ہیں۔ ہئیت کی تبدیلیاں، جیسے گداخت، تبخیر اور تصعید عام طور سے مستقل درجہ حرارت پر ہوتی ہیں اور انھیں اینتھالپی تبدیلیوں کے ذریعے متعین کیا جاسکتا ہے، جو کہ ہمیشہ مثبت ہوتی ہیں۔ تشکیل کی حرارتِ نوعی، احتراق کی اینتھالپی اور دوسری اقسام کی اینتھالپی تبدیلیوں کی تحسیب **ہیس کے قانون** کے ذریعے کی جاسکتی ہے۔ کیمیائی تعاملات کے لیے اینتھالپی کی تحسیب کی جاسکتی ہے:

$$\Delta_r H = \sum_f \left(a_i \Delta_f H_{\text{products}}\right) - \sum_i \left(b_i \Delta_f H_{\text{reactions}}\right)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \text{(متعاملات کی بندشی اینتھالپی)} - \sum \text{(متعاملات کی بندشی اینتھالپی)}$$

حرحرکیات کا پہلا قانون، کیمیائی تعاملات کی سمت کے بارے میں ہماری رہنمائی نہیں کرتا۔ یعنی کہ، یہ نہیں بتاتا کہ ایک کیمیائی تعامل کے پیچھے کون سی قوت کارفرما ہے۔ جدا کیے ہوئے (منفرد) نظاموں کے لیے: $\Delta U = 0$ ۔ اسی مقصد کے لیے ہم ایک اور حالت تفاعل، **اینٹراپی** S کو معرف کرتے ہیں۔ **اینٹراپی**، بے ترتیبی کی پیمائش ہے۔ ایک ازخود تبدیلی کے لیے، کل اینٹراپی تبدیلی مثبت ہوتی ہے۔ اس لیے، ایک جدا کیے ہوئے (منفرد) نظام کے لیے: $\Delta U = 0,\ \Delta S > 0$ ، اس طرح اینٹراپی تبدیلی ایک ازخود تبدیلی میں امتیاز کرتی ہے جبکہ توانائی تبدیلی نہیں کرتی۔ اینٹراپی تبدیلی، مساوات: $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ کے ذریعے ایک رجعتی عمل کے لیے، ناپی جاسکتی ہے۔ $\frac{q_{rev}}{T}$ راستے پر منحصر نہیں ہے۔

کیمیائی تعاملات عام طور سے مستقل دباؤ پر کیے جاتے ہیں۔ اس لیے، ہم ایک اور حالت تفاعل، 'G' گبس توانائی کو معرف کرتے ہیں، جو کہ اینٹراپی اور اینتھالپی تبدیلیوں سے مساوات:

$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ کے ذریعے منسلک ہے۔

ایک ازخود تبدیلی کے لیے: $\Delta G_{sys} < 0$ اور توازن پر $\Delta G_{sys} = 0$ معیاری گبس توانائی تبدیلی کا توازن مستقل سے رشتہ ہے، مساوات:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT\ \ln K$$

اس مساوات کے ذریعے K کی تحسیب کی جاسکتی ہے، اگر ہمیں $\Delta_r G^\ominus$ معلوم ہو، جو کہ $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ کے ذریعے معلوم کی جاسکتی ہے۔ درجہ حرارت اس مساوات میں ایک اہم جز ہے۔ کئی تعاملات جو غیر از خود ہیں، ان نظاموں کے لیے جن کے تعامل کی اینٹراپی مثبت ہے، اونچے درجہ حرارت پر از خود بنائے جاسکتے ہیں۔

مشق

6.1 درست جواب منتخب کیجیے۔ ایک حرحرکیاتی حالت تفاعل وہ مقدار ہے۔

(i) جو حرارتی تبدیلیاں معلوم کرنے کے لیے استعمال ہوتی ہے۔

(ii) جس کی قدر راستے پر منحصر نہیں ہے۔

(iii) جو دباؤ۔ حجم کام معلوم کرنے کے لیے استعمال ہوتی ہے۔

(iv) جس کی قدر صرف درجہ حرارت پر منحصر ہے۔

6.2 ایک عمل کے ایڈیابیٹک حالت میں واقع ہونے کے لیے، درست شرط ہے:

(i) $\Delta T = 0$

(ii) $\Delta p = 0$

(iii) $q = 0$

(iv) $w = 0$

6.3 تمام عناصر کی اینتھالپی قدریں، ان کی معیاری حالتوں میں، ہوتی ہیں۔ ہر عنصر کے لیے مختلف

(i) وحدت (اکائی)

(ii) صفر

(iii) < 0

(iv) ہر عنصر کے لیے مختلف

6.4 میتھین (Methane) کے احتراق کے لیے $\Delta U^\ominus$ ہے $(-\times \text{ kJmol}^{-1})$ ہے: $\Delta H^\ominus$ کی قدر ہے۔

(i) $= \Delta U^\ominus$

(ii) $> \Delta U^\ominus$

(iii) $< \Delta U^\ominus$

(iv) $= 0$

6.5 298 K پر، میتھین، گریفائٹ اور ڈائی ہائڈروجن کی احتراق کی اینتھالپی قدریں، بالترتیب، $-890.3 \text{ kJmol}^{-1}$ $-393.5 \text{ kJmol}^{-1}$ اور $-285.8 \text{ kJmol}^{-1}$ ہیں۔ $CH_4(g)$ کی تشکیل کی اینتھالپی ہوگی:

(i) -74.8 kJmol^{-1}

(ii) $-52.27 \text{ kJmol}^{-1}$

© NCERT not to be republished

(iii) $+74.8\,kJmol^{-1}$

(iv) $+52.26\,kJmol^{-1}$

6.6 ایک تفاعل: $A + B \rightarrow C + D + q$ کی اینٹراپی تبدیلی، مثبت ہے۔ تعامل

(i) اونچے درجہ حرارت پر ممکن ہوگا

(ii) صرف کم درجہ حرارت پر ممکن ہوگا

(iii) کسی بھی درجہ حرارت پر ممکن نہیں

(iv) ہر ایک درجہ حرارت پر ممکن ہے۔

6.7 ایک عمل میں، ایک نظام کے ذریعے 701J حرارت جذب ہوتی ہے اور نظام کے ذریعے 394J. کام کیا جاتا ہے۔ اس عمل کے لیے، داخلی توانائی میں تبدیلی کتنی ہے؟

6.8 سیانا مائڈ $NH_2CN(S)$ کا تعامل، بم کیلوری میٹر میں، ڈائی آکسیجن سے کرایا گیا اور 298 K پر، ΔU کی قدر $-742.7\,kJmol^{-1}$ معلوم ہوئی۔ 298K پر تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے۔

$$NH_2CN(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

6.9 60g ایلومینیم کا درجہ حرارت 35°C سے 55°C تک بڑھانے کے لیے درکار حرارت کے kJ کی تعداد کا حساب لگائیے۔ ایلومینیم (Al) کی مولر حرارتی گنجائش $24\,Jmol^{-1}\,K^{-1}$ ہے۔

6.10 پانی کے 1 مول کو 10°C سے -10°C پر جمانے میں اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے۔ $\Delta_{fus}H = 6.03\,kJmol^{-1}$ (0°C)

$$C_P[H_2O(l)] = 75.3\,Jmol^{-1}k^{-1}$$

$$C_P[H_2O(s)] = 36.8\,Jmol^{-1}k^{-1}$$

6.11 کاربن کے CO_2 میں احتراق کی اینتھالپی، $-393.5\,kJmol^{-1}$ ہے۔ کاربن اور ڈائی آکسیجن گیس سے CO_2 کے 35.2 گرام کی تشکیل میں خارج ہونے والی حرارت کا حساب لگائیے۔

6.12 $CO(g)$، $CO_2(g)$، $N_2O(g)$ کی تشکیل کی اینتھالپی قدریں، بالترتیب، -110، -393، 81 اور $9.7\,kJmol^{-1}$ ہیں۔ تعامل: $N_2O_4(g) + 3CO(g) \rightarrow N_2O(g) + 3CO_2(g)$ کے لیے $\Delta_r H^{\ominus}$ کی قدر معلوم کیجیے۔

6.13 دیا ہے $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$; $\Delta_r H^{\ominus} = -92.4\,kJmol^{-1}$ ،

$NH_3(g)$ گیس کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی کیا ہے؟

6.14 مندرجہ ذیل آنکڑوں سے $CH_3OH(l)$ کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی کا حساب لگائیے:

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta_r H^{\ominus} = -726\ kJmol^{-1}$$

$$C(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ;\ \Delta_C H^{\ominus} = -393\ kJmol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l); \Delta_f H^{\ominus} = -286\ kJ\ mol^{-1}$$

© NCERT not to be republished

6.15 عمل: $CCl_4(g) \rightarrow C(g) + 4Cl(g)$ کے لیے اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے اور $CCl_4(g)$ میں $C - Cl$ کی بندش اینتھالپی معلوم کیجیے۔

$\Delta_{vap}H^{\ominus}(CCl_4) = 30.5\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_f H^{\ominus}(CCl_4) = -135.5\ kJ\ mol^{-1}$

(جہاں $\Delta_a H^{\ominus}$ ایٹومائزیشن کی اینتھالپی ہے)

$\Delta_a H^{\ominus}(C) = 715.0\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_a H^{\ominus}(Cl_2) = 242\ kJ\ mol^{-1}$

6.16 ایک جدا کیے ہوئے (منفرد) نظام کے لیے، $\Delta U = 0$، ΔS کی قدر کیا ہوگی؟

6.17 298K پر تعامل: $2A + B \rightarrow C$ کے لیے: $\Delta H = 400\ kJmol^{-1}$ ، $\Delta S = 0.2\ kJ\ K^{-1}mol^{-1}$
اگر ΔH اور ΔS کو متعلقہ درجہ حرارت پر مستقل مان لیا جائے، تو کس درجہ حرارت پر تعامل از خود ہو جائے گا؟

6.18 تعامل: $2Cl(g) \rightarrow Cl_2(g)$ کے لیے ΔH اور ΔS کی علامتیں کیا ہوں گی؟

6.19 تعامل $2A(g) + B(g) \rightarrow 2D(g)$ کے لیے $\Delta U^{\ominus} = -10.5kJ$ اور $\Delta S^{\ominus} = -44.1 JK^{-1}$ ، تعامل کے لیے $\Delta G^{\ominus}$ کا حساب لگائیے اور پیشین گوئی کیجیے کہ تعامل از خود ہوگا یا نہیں۔

6.20 ایک تعامل کے لیے توازن مستقلہ 10 ہے۔ $\Delta G^{\ominus}$ کی قدر کیا ہوگی؟ $R = 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$ ، $T = 300K$

6.21 $NO(g)$ کے حرحرکیاتی استحکام پر تبصرہ کیجیے۔ دیا ہے۔

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO(g) : \Delta_r H^{\ominus} = 90\ kJ\ mol^{-1}$$

$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO_2(g) : \Delta_r H^{\ominus} = -74\ kJ\ mol^{-1}$$

6.22 اطراف میں اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے جبکہ معیاری حالات میں، $H_2O(l)$ کے 1.00 مول تشکیل پاتے ہیں۔

$\Delta_f H^{\ominus} = -286kJmol^{-1}$

© NCERT not to be republished