

حرکیات

(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)

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 ہو سکتی ہے۔ کیمیائی توانائی، میکینکی 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، حرکیات کا مواد مضمون تشکیل دیتا ہے۔ حرکیات 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۔ حرکیات کا اس سے کوئی سروکار نہیں کہ یہ توانائی تبدیلیاں کیسے اور کس شرح سے ہو رہی ہیں بلکہ جو نظام تبدیل ہو رہا ہے، اس کی آغازی اور اختتامی حالتوں پر منحصر ہے۔ حرکیات 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۔ حالت توازن میں ایک نظام کی کلاں خاصیتیں، جیسے دباؤ، درجہ حرارت وغیرہ، وقت کے ساتھ تبدیل نہیں ہوتیں۔ اس اکائی میں، ہم حرکیات کے ذریعے کچھ اہم سوالات کے جواب حاصل کرنا چاہیں گے:

مقاصد

- اس سبق کو پڑھنے کے بعد آپ اس لائق ہو جائیں گے کہ:
- اصطلاحات: نظام اور اطراف کی تعریف کر سکیں۔
- بند، کھلے ہوئے اور منفرد نظاموں میں فرق کر سکیں۔
- اندرونی توانائی، کام اور حرارت کی وضاحت کر سکیں۔
- حرکیات کا پہلا قانون بیان کر سکیں اور ریاضیاتی شکل میں اس کا اظہار کر سکیں۔
- کیمیائی نظاموں میں کام اور حرارت کے تعاون کے طور پر توانائی کی تبدیلیوں کا حساب لگا سکیں۔
- حالت تغلات: H^U کی وضاحت کر سکیں۔
- ΔH اور ΔU کی ہم روشنی بتا سکیں۔
- ΔH اور ΔU کی تجربوں کے ذریعے پیمائش کر سکیں۔
- ΔH کے لیے معیاری حالتوں کی تعریف کر سکیں۔
- مختلف قسم کے تعاملات کے لیے انتھالپی تبدیلیوں کا حساب لگا سکیں۔
- مستقل حرارتی مجموعہ کا ہیس کا قانون بیان کر سکیں اور اس کا اطلاق کر سکیں۔
- وسیع اور شدید خاصیتوں میں فرق کر سکیں۔
- از خود اور غیر از خود عملوں کی تعریف کر سکیں۔
- حرکیاتی حالت تفاعل کے طور پر اینٹروپی کی وضاحت کر سکیں اور
- گیس توانائی تبدیلی ΔG کی وضاحت کر سکیں۔
- ΔG اور خود روی میں، ΔG اور توازن مستقل میں رشتہ قائم کر سکیں۔

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 کار تیزی مختصات (Cartesian Coordinate) کا ایک سیٹ اسپیس (Space) میں ایک مخصوص حجم متعین کر کے، 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 ہو سکتی 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 پائیں 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 کر سکتے 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 6.2 (a)]۔ ایک کھلے ہوئے بیکر میں متعلمات (Reactants) کی موجودگی، کھلے نظام کی ایک مثال ہے۔ جہاں سرحد ایک خیالی سطح ہے جو بیکر اور متعلمات 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 6.2 (b)]۔ ایصالی مادہ سے بنے ہوئے بند برتن بنا ہوا ہو جیسے تانبہ یا اسٹیل جیسے کسی میں متعلمات 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 6.2 (c)]۔ ایک تھرمس فلاسک یا اور کسی بند، حاجز (Insulated) برتن، میں متعلمات کی موجودگی، منفرد نظام (Isolated System) کی مثال ہے۔

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 حرکیاتی 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 جا رہا ہے، کائنات کے باقی حصے سے علیحدہ کرنا ہوگا۔

6.1.1 نظام اور ماحول

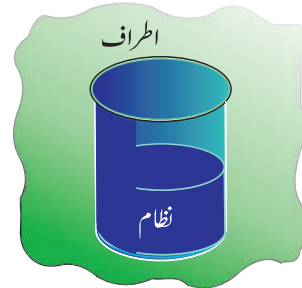
(The System and the Surrounding)

حرکیات میں نظام (System) سے مطلب، کائنات کا وہ حصہ ہے، جس میں مشاہدات کیے جا رہے ہیں اور باقی کائنات، اطراف (Surroundings) کی تشکیل کرتی ہے۔

اطراف + نظام = کائنات

لیکن، نظام کے علاوہ پوری کائنات، نظام میں ہو رہی تبدیلیوں سے متاثر نہیں ہوتی۔ اس لیے، تمام عملی مقاصد کے لیے اطراف باقی کائنات کا وہ حصہ ہے جو نظام سے باہم عمل کر سکتا ہے۔ نظام کے گرد و پیش میں اسپیس (Space) کا کھلہ اس کا اطراف تشکیل دیتا ہے۔

مثال کے طور پر، اگر ہم ایک بیکر میں رکھی ہوئی دو اشیاء A اور B کے مابین ہونے والے تعامل کا مطالعہ کر رہے 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

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 ہو جاتی ہیں تو باقی کی قدریں اپنے آپ متعین ہو جاتی 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)

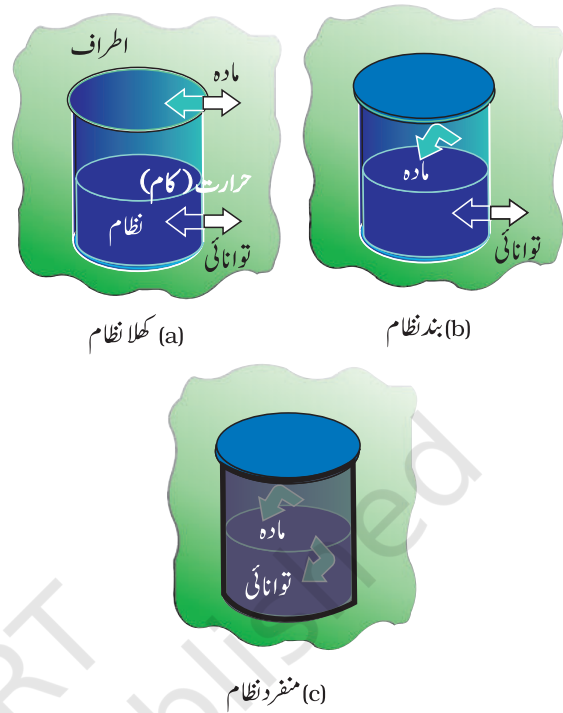
Energy as a State Function

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، میکینکی، برقی یا اور کسی بھی قسم کی توانائی (جو آپ سوچ سکتے ہوں) ہو سکتی ہے ان سب کا حاصل جمع نظام کی توانائی ہے۔ ہم حرکیات میں اسے نظام کی داخلی توانائی (Internal Energy) 'U' کہتے ہیں، جو تبدیل ہو سکتی 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)

آئیے، 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 ایڈیابٹک نظام (Adiabatic System) کہتے ہیں۔ وہ انداز جس سے ایسے نظام کی حالت کو تبدیل کیا جاسکے، ایڈیابٹک عمل کہلائے گا۔



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۔ حرکیات 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 قابل 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 حرکیات نظام کی حالت اس کی قابل 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

یکساں حالت کی تبدیلی پیدا ہوگی، جسے نظام کے درجہ حرارت میں آئی تبدیلی کے ذریعے ناپا جاسکتا 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 ایڈیٹک 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۔

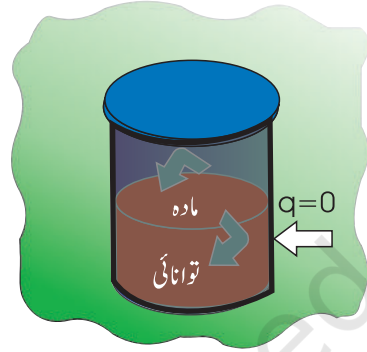
مثبت علامت ظاہر کرتی ہے کہ W_{ad} مثبت ہے، جبکہ کام نظام پر کیا گیا ہے۔ اسی طرح اگر کام نظام کے ذریعے کیا جائے تو W_{ad} منفی ہوگا۔

کیا آپ کچھ اور ایسے حالت تفاعلات کے نام بتا سکتے ہیں، جن سے آپ واقف ہوں؟ کچھ دوسرے عام حالت تفاعلات ہیں: p, V 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: $35^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$ ، 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 راستے 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 6.14(a) میں تھیں]، حرارتی ایصال دیواروں سے حرارت کی منتقلی کے ذریعے لانا چاہتے ہیں ایڈیٹک دیواروں کے ذریعے نہیں (شکل 6.4)۔

ایڈیٹک 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، ایڈیٹک دیوار کہلاتی ہے (شکل 6.3)۔



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

آئیے اس نظام پر کچھ کام کر کے اس کی داخلی توانائی میں تبدیلی لائیں۔ آئیے 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 ایئرشن 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 $T_B - T_A$ ۔

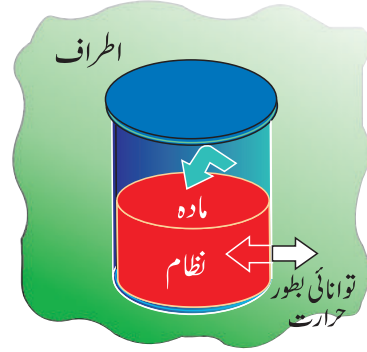
دراصل، جے پی جول (J.P. Joule) نے 1840-1850 کے درمیان مندرجہ بالا طور پر تجربات کیے تھے اور وہ یہ ثابت کرنے میں کامیاب رہے تھے کہ اگر ایک نظام پر ایک دی ہوئی مقدار میں کام کیا جائے، چاہے وہ کام کیسے بھی کیا جائے (Irrespective of path) تو

مساوات 6.1 یعنی کہ: $\Delta U = q + w$ ، حرکیات 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: حرکیاتی خاصیت توانائی اور ایک میکینکی خاصیت جیسے حجم کے کردار میں قابل لحاظ فرق ہے۔ ہم ایک مخصوص حالت میں ایک نظام کے حجم کی ایک مطلق قدر متعین کر سکتے ہیں، لیکن داخلی توانائی کی مطلق قدر نہیں۔ ہاں، ہم نظام کی داخلی توانائی کی صرف تبدیلیاں ناپ سکتے ہیں۔



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

ہم ایک برتن میں، جس کی حرارتی ایصال 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 کر دیجیے، 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)

آئیے 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:

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

ایک دی ہوئی حالت میں تبدیلی کے لیے، q اور w تبدیل ہو سکتے 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 ہو رہی ہے (منفرد نظام)، یعنی کہ اگر $w = 0$ اور $q = 0$ ، تب $\Delta U = 0$

مسئلہ 6.1

- ایک نظام کی داخلی توانائی میں تبدیلی ظاہر کیجیے، جبکہ
- 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؟
 - 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؟
 - 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:

$$\Delta U = w_{ad} \quad (i)$$

$$\Delta U = -q \quad (ii)$$

$$\Delta U = q - w \quad (iii)$$

6.2 استعمال (Applications)

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

6.2.1 کام (Work)

ہم جانتے ہیں کہ دباؤ = $\frac{\text{قوت}}{\text{رقبہ}}$

اس لیے $p_{\text{ex}} \cdot A = \text{پسٹن پر لگ رہی قوت}$

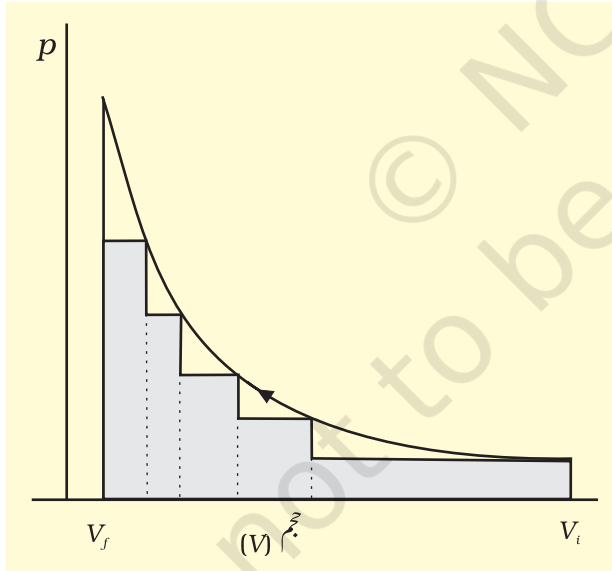
اگر پسٹن کی حرکت کے ذریعے، نظام پر w کام ہوا ہے، تب

$$w = \text{فاصلہ} \times \text{قوت} = P_{\text{ex}} \cdot A \cdot l$$

$$(6.2) \quad = p_{\text{ex}} \cdot (-\Delta V) = -p_{\text{ex}} \Delta V = -p_{\text{ex}} (V_f - V_i)$$

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 ہو کر مثبت ہو جائے گا۔ اس لیے کام کے لیے حاصل ہونے والی علامت مثبت ہوگی۔

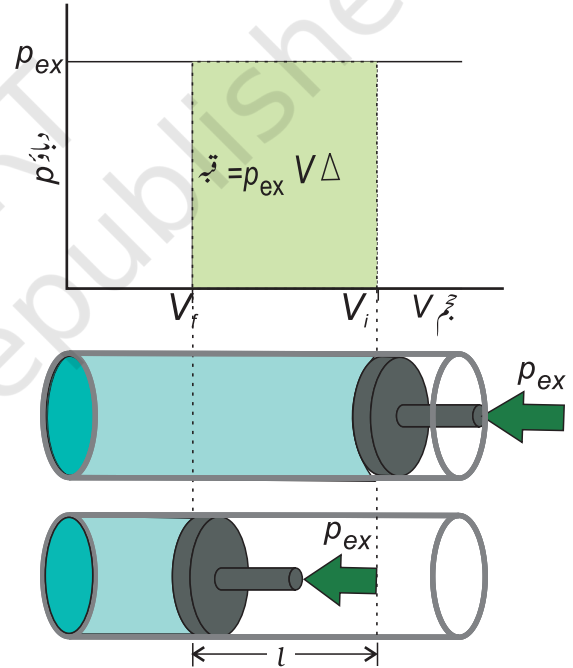
اگر دبائے جانے کے عمل کے دوران ہر ایک اسٹیج پر دباؤ مستقل نہیں ہے بلکہ اقدام کی متناہی تعداد میں تبدیل ہوتا ہے، تو گیس پر کیا گیا کام، ہر قدم میں کیے گئے کاموں کا مجموعہ ہوگا اور: $-\sum p \Delta V$ کے مساوی ہوگا [شکل 6.5(b)]



شکل 6.5(b): pV گراف، جبکہ دباؤ مستقل نہیں ہے اور آغازی حجم V_i سے اختتامی حجم V_f تک دبائے جانے 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 دبائے جانے کے عمل کے دوران اس طرح تبدیل ہوتا ہے کہ یہ ہمیشہ گیس کے دباؤ سے لا انتہائی خفیف

آئیے سب سے پہلے اپنی توجہ اس کام کی فطرت پر مرکوز کریں جو ایک نظام کر سکتا 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 ہو جائے۔ فرض کیجیے یہ تبدیلی ایک ہی قدم میں حاصل ہو جاتی 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 رقبہ کے مساوی ہے۔

اس دبائے جانے 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

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

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 کر سکیں۔ 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:

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

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 (آئسوٹرم عمل)

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

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

آزاد پھیلاؤ: وکیوم میں ایک گیس کا پھیلاؤ ($p_{ex} = 0$)، 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

$$\Delta U = q_V$$

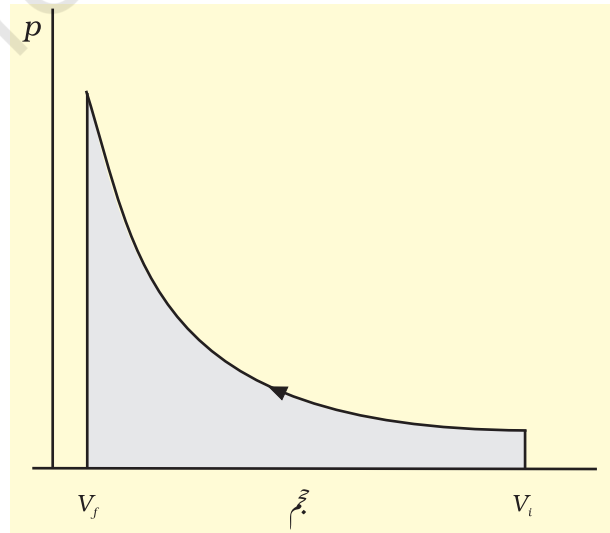
یہاں پس علامت (Subscript) ظاہر کرتی ہے کہ حرارت، مستقل حجم پر مہیا کی گئی ہے۔

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

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

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 لاناہٹائی خفیف تبدیلی کے ذریعے الٹی سمت میں لے جایا جاسکے۔ ایک رجعتی عمل لاناہٹائی 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 کہلاتے ہیں۔ (Irreversible Processes)



شکل 6.5(c): pV گراف، جبکہ دباؤ مستقل نہیں ہے اور آغازی حجم V_2 سے اختتامی حجم V_f تک دبائے جانے 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۔

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 کارآمد 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۔ آئیے، 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:

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

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

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

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

اس لیے، مساوات (6.6) ہو جاتی ہے۔

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

ایک مثالی گیس کا آئسو تھرمل اور آزاد پھیلاؤ:

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

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

1- آئسو تھرمل غیر رجعتی تبدیلی کے لیے:

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

2- آئسو تھرمل رجعت پذیر تبدیلی کے لیے

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

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

3- ایڈیابیٹک تبدیلی کے لیے: $q = 0$

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

مسئلہ 6.2:

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

حل:

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

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

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

جہاں Δn_g گیس ماحصلات کے مولوں کی تعداد میں سے گیس 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:

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

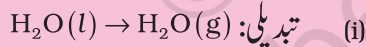
مساوات (6.10) ΔU سے ΔH (اور اس کے برخلاف بھی) کی تحسب کرنے کے لیے کارآمد ہے۔

مسئلہ 6.5

اگر پانی کے اخراجات کو ایک مثالی گیس فرض کر لیا جائے اور 1 (bar) اور 100°C پر پانی کے ایک مول کی مولر اینتھالپی تبدیلی برائے تغیر 41 kJ mol^{-1} ہے۔ داخلی توانائی تبدیلی کا حساب لگائیے جب کہ

- (i) پانی کے ایک مول کی، 1 (bar) دباؤ اور 100°C درجہ حرارت پر تغیر کی جاتی ہے۔
(ii) پانی کے ایک مول کو برف میں تبدیل کیا جاتا ہے۔

حل:

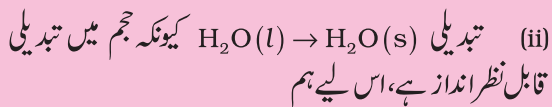


$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

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

قدریں رکھنے پر، ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$$\begin{aligned} \Delta U &= 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \\ &\quad \times 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} \\ &= 41.00 \text{ kJ mol}^{-1} - 3.096 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 37.904 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$p \Delta V = \Delta n_g RT \approx 0 \text{ رکھ سکتے ہیں}$$

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

$$\Delta U = 41.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 متناهی تبدیلیوں کے لیے، ہم مساوات 6.7 کو لکھ سکتے ہیں:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

کیونکہ p مستقل ہے لہذا 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 $\Delta U = q_v$ ، (6.8) اس لیے مساوات 6.8 ہو جاتی 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 قابل 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 ہو جاتا ہے۔

آئیے ایک ایسا تفاعل لیں، جس میں گیسیں شامل ہیں۔ اگر V_A ، گیس متعاملات (Gaseous Reactants) کا کل حجم ہے، V_B ، گیس ماحصلات (Gaseous products) کا کل حجم ہے، n_A گیس متعاملات کے مولوں کی تعداد ہے اور n_B گیس 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:

$$pV_A = n_A RT \text{ اور}$$

$$pV_B = n_B RT \text{ اس لیے}$$

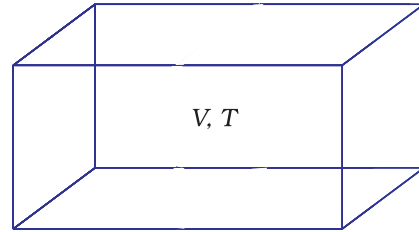
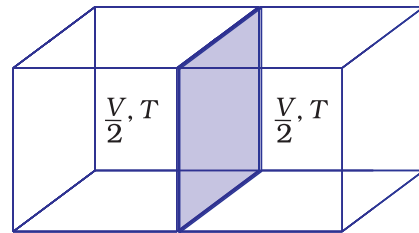
$$pV_B - pV_A = n_B RT - n_A RT = (n_B - n_A) RT$$

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

(b) وسیع اور شدید خاصیتیں

حرکیات 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، انتھالپی، 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)۔ آئیے 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 ہو جاتا ہے اور اب ہر حصہ کا حجم، برتن کے اصل حجم کا نصف، یعنی $\frac{V}{2}$ ہے، لیکن درجہ حرارت اب بھی وہی رہے گا، یعنی کہ T ۔ اس سے صاف ظاہر ہو جاتا 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، ہر ایک حصہ کا حجم گیس کے حجم کا نصف ہے۔

(c) حرارتی گنجائش

اس حصہ 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۔

$$q = \Delta T \times \text{ضریب}$$

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 سلسیوس (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 سلسیوس (یا 1 کیلون) کا اضافہ کرنے کے لیے درکار ہوتی ہے۔

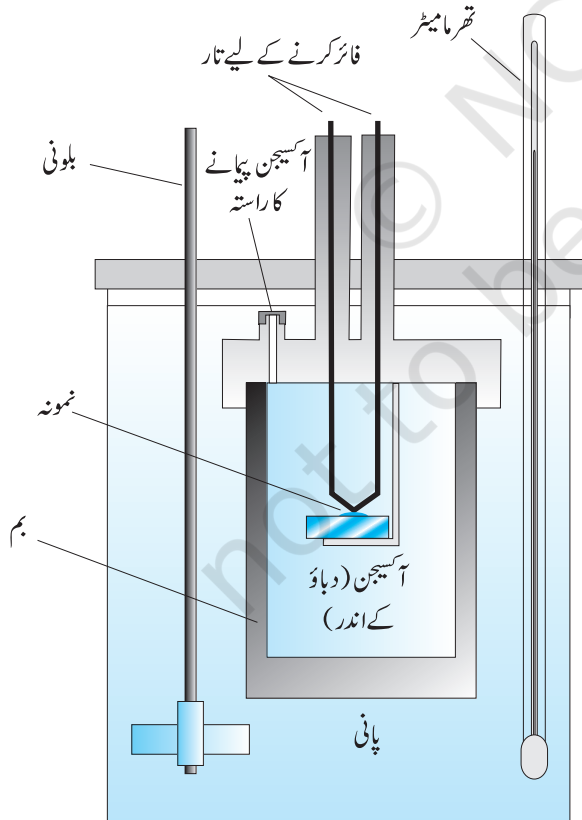
ایک نمونے کے درجہ حرارت میں اضافہ کرنے کے لیے درکار حرارت q معلوم کرنے کے لیے، ہم مادہ کی نوعی حرارت C کو کمیت m اور درجہ حرارت تبدیلی ΔT سے ضرب کرتے ہیں:

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

(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۔ آئیے ان دونوں میں رشتہ معلوم کریں۔

یہاں ایک اسٹیل کا برتن (بم)، واٹر باٹھ (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 ارد گرد پانی کو منتقل ہو جاتی 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 گیس 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 کر لیا جاتا ہے۔



شکل 6.7: بم کیلوری میٹر

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

$$q_v = C_v \Delta T = \Delta U$$

$$q_p = C_p \Delta T = \Delta H$$

اور مستقل دباؤ پر
ایک مثالی گیس کے لیے، C_p اور C_v کے مابین فرق حاصل کیا جاسکتا ہے:

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

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

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

$$(6.12)$$

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

اور ΔU کی قدریں رکھنے پر؟

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

$$C = C_v + R$$

$$(6.13)$$

$$C_p - C_v = R$$

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 پیمائی (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 کر کے، اس عمل میں پیدا ہونے والی حرارت معلوم کرنا ممکن ہے۔ یہ پیمائشیں دو مختلف حالات کے تحت کی جاتی ہیں:

$$(i) \text{ مستقل حجم پر، } q_v$$

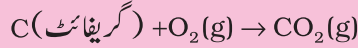
$$(ii) \text{ مستقل دباؤ پر، } q_p$$

(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)۔

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:



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

حل

فرض کیجیے کہ تفاعل 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: $q = C_v \times \Delta T$

تفاعل سے حاصل ہونے والی حرارت کی مقدار کی عددی قدر یکساں ہوگی، لیکن علامت برعکس ہوگی، نظام کے ذریعے خارج کی گئی توانائی (تفاعل 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، تفاعل کی حرارت زافطرت کی نشاندہی کرتی ہے۔)

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{12.0 \text{ g mol}^{-1} \times (-20.7 \text{ kJ})}{1 \text{ g}} \\ &= -2.48 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

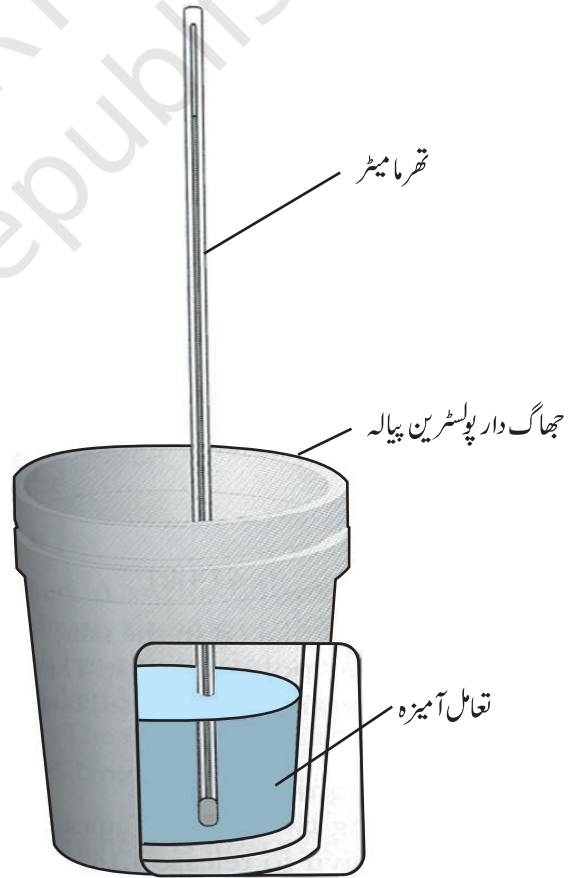
6.4 ایک تفاعل کی اینتھالپی تبدیلی $\Delta_r H$ - تفاعل اینتھالپی(Enthalpy Change, $\Delta_r H$ of A Reaction - Reaction Enthalpy)

ایک کیمیائی تفاعل میں متعاملات، ماحولات میں تبدیل ہو جاتے ہیں، اور اسے مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

(b) ΔH کی پیمائش

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

ایک حرارت زاء (Exothermic) تفاعل 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) تفاعل میں حرارت جذب ہوتی ہے، q_p مثبت ہے اور $\Delta_r H$ مثبت ہوگا۔



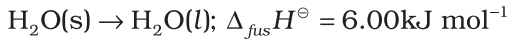
شکل 6.8 مستقل دباؤ (فضائی دباؤ) پر حرارتی تبدیلیاں ناپنے کے لیے کیلوری میٹر

298K پر معیاری حالت، 1 bar دباؤ پر خالص مائع اینتھالپ ہے، ٹھوس لوہے کی 500K پر معیاری حالت، 1 bar پر خالص لوہا ہے۔ اعداد و شمار عام طور سے، 298K پر لیے جاتے ہیں۔

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

(b) ہیٹ تبدیلیوں کے دوران اینتھالپی تبدیلیاں

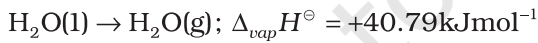
ہیٹ تبدیلیوں (Phase Transformations) میں بھی توانائی کی تبدیلیاں شامل ہوتی ہیں۔ مثلاً برف کو پگھلنے کے لیے حرارت درکار ہوتی ہے۔ پگھلنے کا یہ عمل عام طور سے مستقل دباؤ پر (فضائی دباؤ) ہوتا ہے اور ہیٹ کی تبدیلی کے دوران درجہ حرارت مستقل رہتا ہے۔ (273K پر)



یہاں $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ ، معیاری حالت میں گداخت کی اینتھالپی ہے۔ اگر پانی جمنا ہے تو عمل الٹا ہو جاتا ہے اور حرارت کی مساوی مقدار، اطراف میں منتقل ہو جاتی 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، $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ 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:



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

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

تصعید (Sublimation) وہ عمل ہے جس میں ٹھوس براہ راست اپنے اجزات میں تبدیل ہو جاتا ہے۔ ٹھوس CO_2 یا خشک برف 195K پر $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = 25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ کے ساتھ تصعید ہو جاتی ہے۔ نیفٹھالین کی تصعید سے ہوتی ہے اور اس کے لیے $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = 73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Products) ماحصلات $\rightarrow$ متعاملات (Reactants)

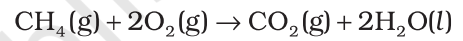
ایک تعامل کے ساتھ ہونے والی اینتھالپی تبدیلی، تعامل اینتھالپی کہلاتی ہے۔

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) $\Delta_r H =$

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

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



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

$$= [H_m(\text{CO}_2, \text{g}) + 2H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [H_m(\text{CH}_4, \text{g}) + 2H_m(\text{O}_2, \text{g})]$$

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۔

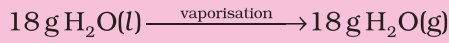
(a) تعاملات کی معیاری اینتھالپی

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 حصہ لینے والے تمام مادے 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 اینتھانول (Ethanol) کی

حل

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

18 گرام $\text{H}_2\text{O(l)}$ میں مول کی تعداد ہے۔

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

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

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

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

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

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

اینتھالپی تبدیلی کی عددی قدر کا انحصار، جس مادے میں ھنیت تبدیلی ہو رہی 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 قابل لحاظ طور پر مقابلتہ کمزور ہوتے ہیں۔ اس لیے ایسی ٹون کے 1 مول کو بخارات میں تبدیل کرنے کے لیے، درکار حرارت پانی کے 1 مول کو بخارات 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 298 K پر، بخارات میں تبدیل کرنے کے لیے کتنی حرارت درکار ہوگی؟ 100°C پر تبخیر کی داخلی توانائی کا حساب لگائیے۔

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ پر } 373\text{K}$$

(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 $\Delta_f H^{\circ}$

جدول 6.1 گداخت اور تبخیر کی معیاری اینتھالپی تبدیلیاں

شے	T_f/K	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$	T_b/K	$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$
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۔)

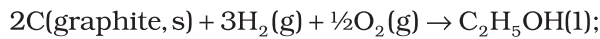
جدول 6.2: کچھ منتخب اشیا کے لیے 298K پر تشکیل کی معیاری مولر اینتھالپی

شے	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	شے	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Al ₂ O 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 (گرافائٹ)	0	NaCl(s)	-411.15
CaO(s)	-635.09	NaBr(s)	-361.06
CH ₄ (g)	-74.81	NaI(s)	-287.78
C ₂ H ₄ (g)	52.26	NH ₃ (g)	-46.11
CH ₃ OH(l)	-238.86	NO(g)	+90.25
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.69	NO ₂ (g)	+33.18
C ₆ H 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 ₂ H ₆ (g)	-84.68	SnCl ₂ (s)	-325.1
Cl ₂ (g)	0	SnCl ₄ (l)	-511.3
C ₃ H ₈ (g)	-103.85	SO ₂ (g)	-296.83
n-C ₄ H 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 ₂ O(g)	-241.82	C(g)	+716.68
H ₂ O(l)	-285.83	H(g)	+217.97
HF(g)	-271.1	Cl(g)	+121.68
HCl(g)	-92.31	Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2
HBr(g)	-36.40		

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



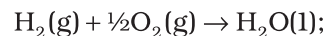
$$\Delta_f H^\circ = -74.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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

یہ سمجھنا اہم ہے کہ تشکیل کی معیاری مولر اینتھالپی $\Delta_f H^\circ$ ، $\Delta_r H^\circ$ 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۔ جہاں علامت f ظاہر کرتی ہے کہ جس مرکب کی بات کی جا رہی 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 ہائیڈروجن کی حوالہ حالت H₂ گیس ہے اور ڈائی آکسیجن، کاربن اور گندھک (سلفر) کی حوالہ حالتیں، بالترتیب، O₂ گیس، C_{graphite} اور S_{rhombic} ہیں۔ معیاری مولر اینتھالپی والے کچھ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:



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

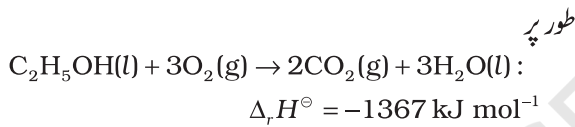
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ [\text{CaO(s)}] + \Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] - \Delta_f H^\circ [\text{CaCO}_3(\text{s})]$$

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

اس لیے، $\text{CaCO}_3(\text{s})$ کی تحلیل ایک حرارت خور عمل ہے اور مطلوبہ ماحصلات حاصل کرنے کے لیے ہمیں اسے گرم کرنا ہوگا۔

(d) حرارتی کیمیائی مساواتیں:

اپنی $\Delta_r H^\circ$ 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 State) کے ساتھ] کی وضاحت کرتے ہیں۔ مثال کے



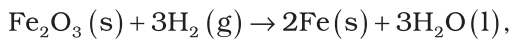
مندرجہ بالا مساوات، مستقل درجہ حرارت و دباؤ پر مائع انتھانول کے احتراق کو بیان کرتی ہے۔ انتھالپی تبدیلی کی منفی علامت ظاہر کرتی ہے کہ یہ ایک حرارت زاتعال ہے۔

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۔

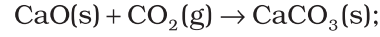
2- $\Delta_r H^\circ$ کی عددی قدر، مساوات کے ذریعے متعین کردہ اشیا کے مولوں کی تعداد کے لیے ہوتی ہے۔

معیاری انتھالپی تبدیلی $\Delta_r H^\circ$ کی اکائی kJ mol^{-1} ہے۔ اس تصور کی وضاحت کرنے کے لیے، آئیے مندرجہ ذیل تعامل کے لیے تعامل کی حرارت کا حساب لگائیں:



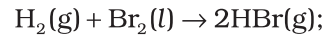
$\Delta_r H^\circ$ تشکیل کی معیاری انتھالپی، کی جدول (6.2) سے ہمیں حاصل ہوتا ہے:

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



$$\Delta_f H^\circ = -178.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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



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

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

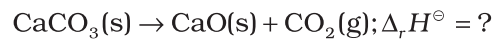
اس لیے، متوازن مساوات میں ہر ایک ضریب کو 2 سے تقسیم کرنے پر HBr(g) کی تشکیل کی عبارت لکھی جاتی ہے:



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

کچھ عام اشیا کی تشکیل کی انتھالپی 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 انتھالپی، صفر لی جاتی ہے۔

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



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

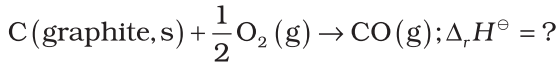
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i a_i \Delta_f H^\circ (\text{products}) - \sum_i b_i \Delta_f H^\circ (\text{reactants}) \quad (6.15)$$

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

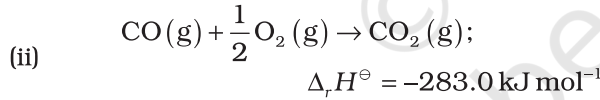
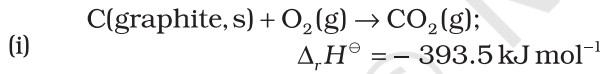
درمیانی راستے پر منحصر نہیں ہے۔ دوسرے لفظوں میں ایک تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی یکساں ہوگی، چاہے وہ تعامل ایک مرحلے میں مکمل ہو یا مراحل کے ایک سلسلے میں مکمل ہو۔ اسے ہیس کے قانون (Hess's Law) کی شکل میں مندرجہ ذیل طور پر بیان کیا جاسکتا ہے۔

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۔

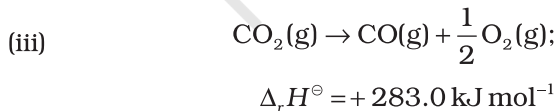
آئیے اس قانون کی اہمیت، ایک مثال کے ذریعے سمجھیں۔
مندرجہ ذیل تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی ملاحظہ کریں۔



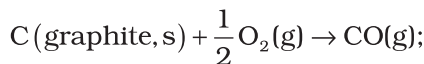
حالانکہ CO(g) اکبر (Major) ماحصل ہے، اس تعامل میں تھوڑی سی CO₂ گیس ہمیشہ بنتی ہے۔ اس لیے ہم مندرجہ بالا تعامل کی اینتھالپی تبدیلی براہ راست نہیں ناپ سکتے۔ لیکن اگر ہم کچھ ایسے دوسرے تعاملات معلوم کر سکیں، جن میں یہی انواع (Species) شامل ہوں، تو مندرجہ بالا تعامل کے لیے اینتھالپی کا حساب لگانا ممکن ہے۔
آئیے مندرجہ ذیل تعاملات لیں:



ہم مندرجہ بالا دونوں تعاملات کو اس طرح یکجا کر سکتے ہیں کہ ہمیں مطلوبہ تعامل حاصل ہو جائے۔ 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:



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



$$\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O, l}) = 285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ as per convention}$$

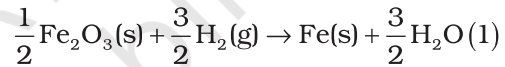
$$\Delta_r H_i^\ominus = 3(-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})$$

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

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

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

نوٹ کریں کہ اس تحسب میں استعمال کیے گئے ضریب، خالص عدد ہیں، جو اپنے متعلقہ تناسب پیمائی ضریبوں کے مساوی ہیں۔ $\Delta_r H^\ominus$ کی اکائی kJ mol^{-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



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

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

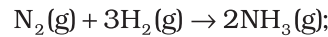
$$- \frac{1}{2} (-824.2 \text{ kJ mol}^{-1})$$

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

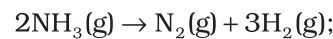
$$= -16.6 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_r H_i^\ominus$$

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 الٹتی ہے اور عددی قدر وہی رہتی ہے۔
مثال کے طور پر



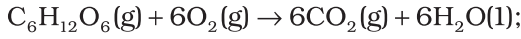
$$\Delta_r H^\ominus = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\ominus = +91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(e) مستقل حرارتی مجموعے کا ہیس کا قانون

ہم جانتے ہیں کہ اینتھالپی ایک حالت تفاعل ہے، اس لیے اینتھالپی میں تبدیلی آغازی حالت (معاملات) اور اختتامی حالت (ماہلات) کے



$$\Delta_c H^\ominus = -2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

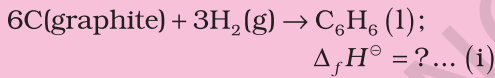
ہمارا جسم بھی غذا سے احتراق جیسے مجموعی عمل کے ذریعے یہ توانائی حاصل کرتا ہے، حالانکہ حتمی ماحصلات پیچیدہ حیاتیاتی کیمیائی تعاملات کے ایک ایسے سلسلے کے بعد بنتے ہیں، جن میں خامرے (Enzymes) شامل ہوتے ہیں۔

مسئلہ 6.8

بنیزین (Benzene) کے ایک مول کا احتراق 298K اور 1atm پر ہوتا ہے۔ احتراق کے بعد $\text{CO}_2(\text{g})$ اور $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ بنتے ہیں اور 3267.0KJ حرارت خارج ہوتی ہے۔ بنیزین کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی $\Delta_f H^\ominus$ کا حساب لگائیے۔ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ اور $\text{CO}_2(\text{g})$ کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی، بالترتیب $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ اور $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ہیں۔

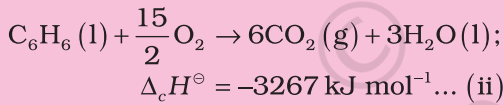
حل

بنیزین کی تشکیل کا تعامل:



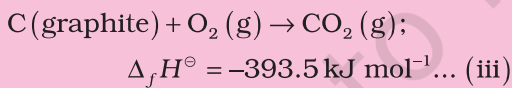
$$\Delta_f H^\ominus = ? \dots \text{ (i)}$$

بنیزین کے 1 مول کے احتراق کی اینتھالپی ہے:



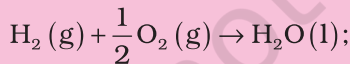
$$\Delta_c H^\ominus = -3267 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \text{ (ii)}$$

$\text{CO}_2(\text{g})$ کے 1 مول کی تشکیل کی حرارت نوعی:



$$\Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \text{ (iii)}$$

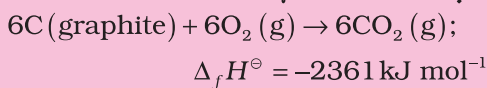
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کے ایک مول کی تشکیل کی اینتھالپی:



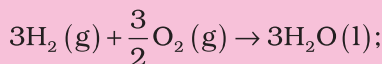
$$\Delta_f H^\ominus = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \text{ (iv)}$$

مساوات (iii) کو 6 سے اور مساوات (iv) کو 3 سے ضرب

دینے پر، ہمیں حاصل ہوتا ہے۔



$$\Delta_f H^\ominus = -2361 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H^\ominus = -857.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

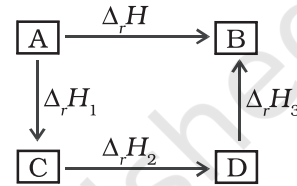
$$\Delta_r H^\ominus = (-393.5 + 283.0) \text{ کے لیے}$$

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

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

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 \dots \text{ (6.16)}$$

اسے، ایسے ظاہر کیا جاسکتا ہے:



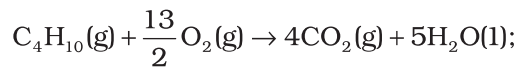
6.5 مختلف قسم کے تعاملات کے لیے اینتھالپی

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:



$$\Delta_c H^\ominus = -2658.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اسی طرح گلوکوز کا احتراق $2802.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ حرارت دیتا

ہے، جس کے لیے مکمل مساوات 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 جاسکے۔ کیمیائی بند سے وابستہ اینتھالپی تبدیلیوں کے حوالے سے حرکیات میں دو اصطلاحات استعمال ہوتی ہیں:

(i) بند افتراق اینتھالپی (Bond Dissociation Enthalpy)

(ii) اوسط بندش اینتھالپی (Mean Bond Enthalpy)

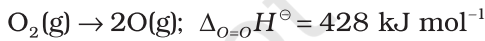
آئیے ان اصطلاحات سے دو ایٹمی اور کثیر ایٹمی سالمات کے تناظر میں بحث کریں۔

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



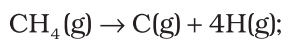
اس عمل میں شامل اینتھالپی تبدیلی، H-H بند کی بندش افتراق اینتھالپی ہے۔ بندش افتراق اینتھالپی، اینتھالپی میں وہ تبدیلی ہے جو ایک گیس شریک گرفت مرکب (Gaseous Covalent Compound) کے شریک گرفت بند کے ایک مول کے ٹوٹنے کے ذریعے گیس ہیٹ میں ماحصلات کی تشکیل ہوتی ہے۔

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



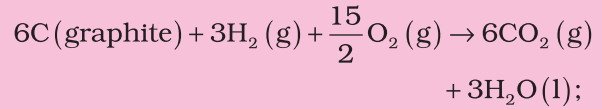
کثیر ایٹمی سالمات کے لیے، بند افتراق اینتھالپی، یکساں سالمات میں ہی، مختلف بندشوں کے لیے مختلف ہوتی ہے۔

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



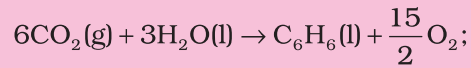
$$\Delta_a H^\ominus = 1665 \text{ kJ mol}^{-1}$$

مندرجہ بالا دونوں مساواتوں کو جوڑنے پر



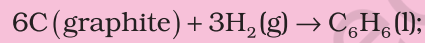
$$\Delta_f H^\ominus = -3218.49 \text{ kJ mol}^{-1} \dots (v)$$

مساوات (ii) کو الٹنے پر



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

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



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

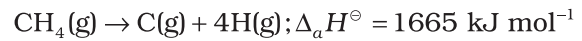
(b) ایٹومائزیشن کی اینتھالپی

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



آپ دیکھ سکتے ہیں کہ H ایٹم ڈائی ہائیڈروجن 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 ہیٹ 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 ہائیڈروجن (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:



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



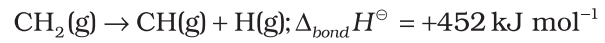
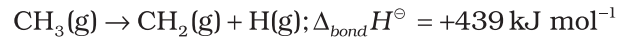
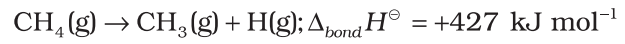
اس معاملے میں ایٹومائزیشن کی اینتھالپی وہی ہے جو تصعید کی اینتھالپی ہے۔

ہم پاتے ہیں کہ میتھین میں اوسط C-H بندھن 416 kJmol^{-1} ہے۔ یہ معلوم ہوا ہے کہ اوسط C-H بندھن ایک مرکب سے دوسرے مرکب میں تھوڑی سی مختلف ہوتی ہے، جیسے $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3NO_2 وغیرہ، لیکن اس کی قدر میں زیادہ فرق نہیں ہوتا۔* پس کا قانون استعمال کرتے ہوئے، بندھن کی معلوم کی جاسکتی ہیں۔ کچھ واحد اور کثیر بند کی بندھن کی قدریں جدول 6.3 میں دی گئی ہیں۔ تعامل بندھن 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 بندھن کی معلوم ہوں تو ہم، گیس بنیت میں، ایک تعامل کی بندھن کی پیشین گوئی کر سکتے ہیں۔ ایک تعامل کی بندھن $\Delta_r H^\ominus$ کا متعلاات اور مصلات کی، گیس بنیت میں، بندھن کی قدروں سے، مندرجہ ذیل رشتہ ہے:

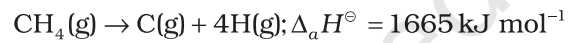
$$\Delta_r H^\ominus = \sum \text{bond enthalpies}_{\text{reactants}} - \sum \text{bond enthalpies}_{\text{products}}$$

(6.17)**

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۔



اس لیے



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

$$\Delta_{\text{C-H}} H^\ominus = \frac{1}{4}(\Delta_a H^\ominus) = \frac{1}{4}(1665 \text{ kJ mol}^{-1}) = 416 \text{ kJmol}^{-1}$$

جدول 6.3(a): کچھ اوسط واحد بندھن کی قدریں (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 بندھن کی 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 بندھن توانائی اور اوسط بندھن کی قدریں کے لیے یکساں علامت استعمال کی گئی ہے۔

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

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

زیادہ تر آئینی مرکبات کے لیے $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ 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 ہو سکتا ہے کہ مرکب کا گھلنا بالکل ہی عمل میں نہ آئے۔ کئی فلورائیڈ (Fluorides) اپنے نظیری کلورائیڈ (Chlorides) کے مقابلے میں کم حل پذیر کیوں ہوتے ہیں؟ اینتھالپی تبدیلیوں کی عددی قدروں کے تخمینے، بندشی توانائیوں (انتھالپی قدروں) اور لیٹس توانائیوں (انتھالپی قدروں) کے جدول استعمال کر کے، لگائے جاسکتے ہیں۔

لیٹس اینتھالپی (Lattice Entalpy)

ایک آئینی مرکب لیٹس اینتھالپی، اینتھالپی کی وہ تبدیلی ہے جو ایک آئینی مرکب کے ایک مول کے اپنے آئنوں میں، کسی حالت میں، افتراق پذیر ہونے کے دوران واقع ہوتی ہے۔

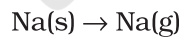


$$\Delta_{\text{lattice}}H^\circ = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$$

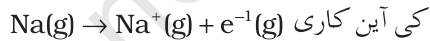
کیونکہ لیٹس اینتھالپی کی قدریں براہ راست تجربے کے ذریعے معلوم کرنا ناممکن ہے، اس لیے ہم ایک بالواسطہ طریقہ استعمال کرتے ہیں، جس میں ہم ایک اینتھالپی ڈائیگرام بناتے ہیں، جو بورن ہیمبر سائیکل (Born-Habor Cycle) کہلاتی ہے (شکل 6.9)۔

آئیے اب ہم $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s})$ کی لیٹس اینتھالپی کا حساب، مندرجہ اقدامات پر عمل کر کے، لگاتے ہیں۔

$$1 - \Delta_{\text{sub}}H^\circ = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ سوڈیم دھات کی تصعید،}$$



$$2 - \Delta_2H^\circ = 496 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{ سوڈیم ایٹم}$$



$$3 - \text{کلورین کا افتراق، } \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g}) \text{ تعامل اینتھالپی، بند}$$

افتراق توانائی کی نصف ہے:

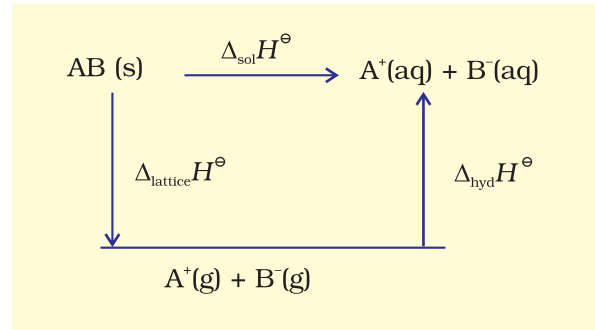
$$\frac{1}{2} \Delta_{\text{bond}}H^\circ = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

کلورین ایٹموں کے ذریعے الیکٹران کا حصول

یہ رشتہ اس وقت خاص طور پر کارآمد ہوتا ہے جب Δ_fH° 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 حاصل سالمات کے سبھی بند کو 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) کیسی حالت میں ہوں۔

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

کسی شے کے محلول کی اینتھالپی وہ اینتھالپی تبدیلی ہے جو اس کے 1 مول کے محلول (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 محلول کی لامحدود مقدار میں گھولنے پر ہوتی ہے، جبکہ آئنوں کے درمیان باہمی عمل (یا محلول کے سالمات) قابل نظر انداز ہیں۔ جب ایک آئینی مرکب (Ionic Compound) ایک محلول میں گھلتا ہے تو آئینی کرشل لیٹس (Crystal Lattice) پر اپنے ترتیب شدہ مقامات سے ہٹ جاتے ہیں۔ یہ محلول میں اب مقابلاً زیادہ آزاد ہوتے ہیں۔ لیکن ان آئنوں کی علیحدگی (Solvation) [آبیدگی (hydration)]، اگر محلول پانی ہے) بھی اسی وقت پر ہوتی ہے۔ اسے ایک آئینی مرکب کے لیے، $[\text{AB}(\text{s})]$ ، ڈائیگرام کے ذریعے دکھایا گیا ہے۔

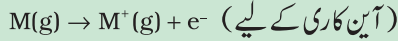


AB (S) کے محلول کی اینتھالپی، $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ، پانی میں، لیٹس حرارت نوعی $\Delta_{\text{lattice}}H^\circ$ اور آئنوں کی آبیدگی کی اینتھالپی $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ کے ذریعے ایسے معلوم کی جاتی ہے:

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

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 انتھالپی



درجہ حرارت پر -

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

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

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

$$\Delta_r C_p^\circ = -\frac{5}{2}R \quad (\text{الیکٹران حصول کے لیے})$$

$$\Delta_r H^\circ = E_0 + 5/2R \quad (\text{آین کاری توانائی})$$

$$\Delta_r H^\circ = -A - 5/2R \quad (\text{الیکٹران رغبت})$$

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



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

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

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

NaCl(s) کے ایک مول کے لیے

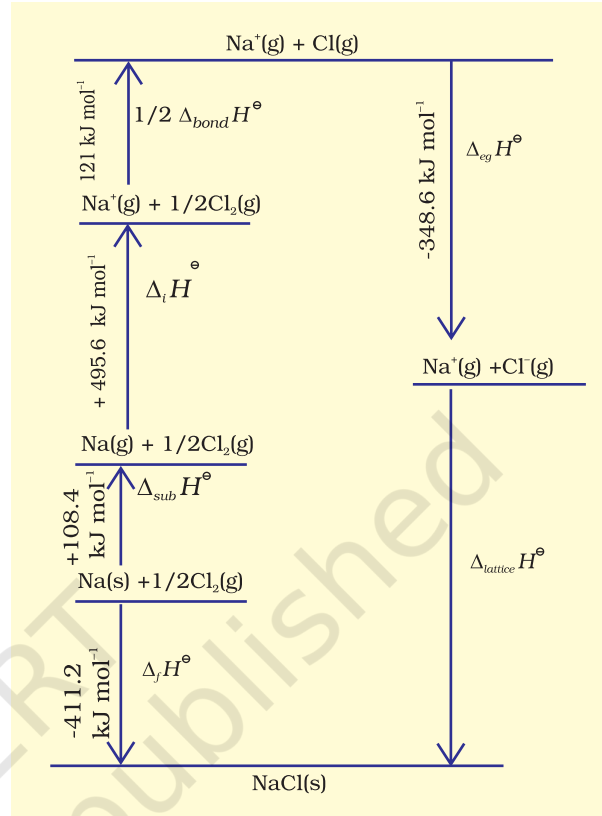
$$= +788 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{لیٹس انتھالپی})$$

$$\Delta_{hyd} H^\circ = -784 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{کیمیائی ادب سے})$$

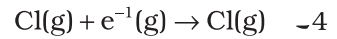
$$\Delta_{sol} H^\circ = +788 \text{ kJ mol}^{-1} - 784 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= +4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

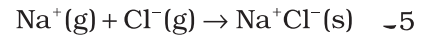


شکل 6.9 NaCl کی لیٹس انتھالپی کے لیے انتھالپی ڈائیگرام



$$\Delta_{eg} H^\circ = -348.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{الیکٹران گین انتھالپی})$$

آپ آئیونائزیشن انتھالپی اور الیکٹران گین انتھالپی کے بارے میں اکائی 3 میں پڑھ چکے ہیں۔ دراصل یہ اصطلاحات، حرکیات 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)۔



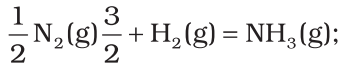
شکل 6.9 میں اقدامات کی سلسلہ وار ترتیب دکھائی گئی ہے جو بورن-ہیمر سائیکل کہلاتی ہے۔ اس دور کی اہمیت یہ ہے کہ ایک پورے دور میں حرارت تبدیلیوں کا حاصل جمع صفر ہوتا ہے۔

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

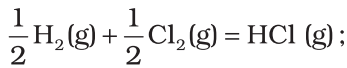
$$\Delta_{lattice} H^\circ = 411.2 + 108.4 + 121 + 496 - 348.6$$

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

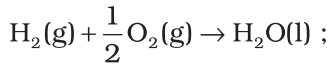
(a) کیا اینتھالپی میں کمی آنا، از خود روی کا عیار ہے؟ اگر ہم ایسے مظاہر کو جانچیں، جیسے پہاڑی سے پانی کا نیچے بہنا یا ایک پتھر کا زمین پر گرنا، تو ہم پاتے ہیں کہ تبدیلی کی سمت میں، مضر توانائی (Potential Energy) میں نیٹ کمی (Net Decrease) آتی ہے۔ اس مثال سے متاثر ہو کر ہم یہ کہہ سکتے ہیں کہ ایک کیمیائی تعامل ایک دی ہوئی سمت میں از خود ہوتا ہے، کیونکہ توانائی میں کمی ہوتی ہے، جیسا کہ حرارت زا تعاملات میں ہوتا ہے۔ مثلاً



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



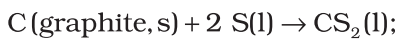
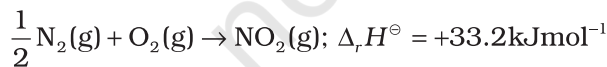
$$\Delta_r H^\circ = -92.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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

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 ہو سکتی ہے، اب تک کے ثبوتوں کی بنیاد پر قابل توجیہ ہو سکتا ہے۔

آئیے، اب مندرجہ ذیل تعاملات کو جانچیں:



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

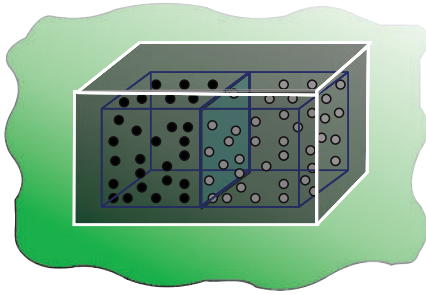
یہ تعاملات گو کہ حرارت خور ہیں، پھر بھی خود بخود ہونے والے تعاملات ہیں۔ اینتھالپی میں اضافہ ایک اینتھالپی ڈائیگرام کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ جیسا کہ شکل (b) 6.10 میں دکھایا گیا ہے۔

6.6 از خود کاری (Spontaneity)

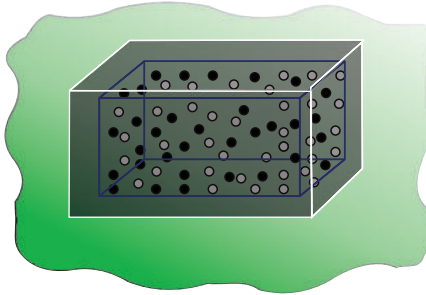
حرکیات کا پہلا قانون ہمیں جذب ہوئی حرارت اور نظام کے ذریعے یا نظام پر کیے گئے کام کے مابین رشتہ بتاتا ہے۔ یہ حرارت کے بہنے کے سمت پر کوئی پابندی عائد نہیں کرتا۔ لیکن حرارت کا بہاؤ ایک سمتی (Unidirectional) ہوتا ہے، مقابلتاً زیادہ درجہ حرارت سے کم درجہ حرارت کی طرف۔ دراصل قدرتی طور پر ہونے والے تمام عمل، چاہے کیمیائی ہوں یا طبعی، از خود 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 آکسائیڈ میں جل کر کاربن ڈائی آکسائیڈ بنانا۔

لیکن حرارت ایک ٹھنڈے جسم سے گرم جسم کی طرف اپنے آپ نہیں بہے گی۔ ایک برتن میں بھری ہوئی گیس خود بخود ایک کونے میں نہیں سکڑے گی اور نہ ہی کاربن ڈائی آکسائیڈ خود بخود کاربن اور ڈائی آکسائیڈ تشکیل دے گی۔ ایسی اور بہت سی دوسری خود بخود ہونے والی تبدیلیاں صرف ایک ہی سمت میں ہوتی ہیں۔ ہم پوچھ سکتے ہیں کہ خود بخود ہونے والی تبدیلیوں کے پیچھے کون سی قوت کارفرما ہے؟ ایک خود بخود 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۔

آئیے پہلے سمجھیں کہ از خود تعامل یا تبدیلی کا کیا مطلب ہے۔ آپ اپنے عام مشاہدہ کی بنا پر سوچ سکتے ہیں کہ ایک از خود تعامل وہ ہے جو متعاملات کے درمیان رابطہ (Contact) قائم ہوتے ہی، فوراً واقع ہو جاتا ہے۔ ہائیڈروجن اور آکسیجن کے اتحاد (Combination) کو لیجیے۔ ان گیسوں کا ایک آمیزہ تیار کر کے کمرہ کے درجہ حرارت پر اگر کئی برسوں تک بھی رکھا رہنے دیا جائے تو کوئی قابل لحاظ تبدیلی نہیں ہوگی۔ حالانکہ، ان کے درمیان تعامل ہو رہا ہے، لیکن اس کی شرح بہت ہی کم ہے۔ لیکن پھر بھی یہ از خود تعامل کہلاتا ہے۔ یعنی کہ از خود 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۔ از خود تعامل یا عمل کا دوسرا پہلو یہ ہے کہ از خود تعامل یا عمل اپنے آپ اپنی سمت نہیں تبدیل کر سکتے۔ ہم اس کا خلاصہ اس طرح کر سکتے ہیں:



(a)



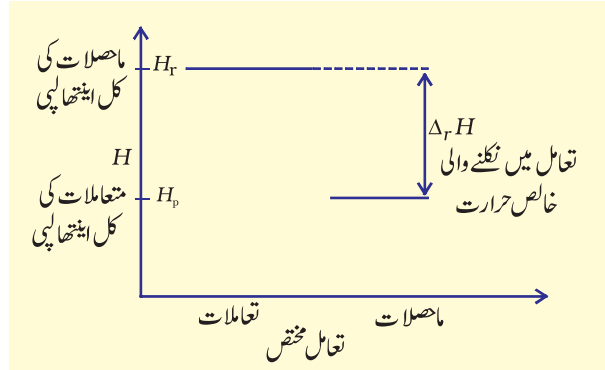
(b)

شکل 6.11 دو گیسوں کا نفوذ

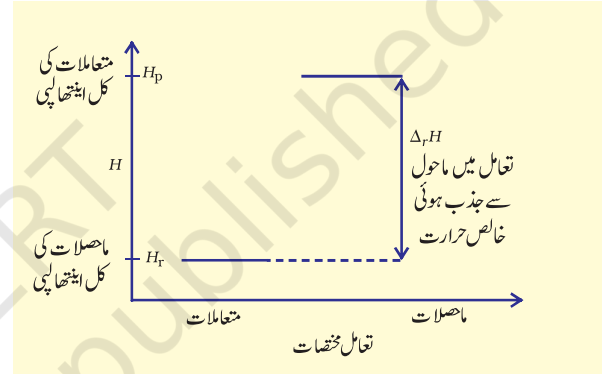
آئیے، اس عمل کو جانچیں۔ جب تک تقسیم کے لیے کی دیوار بنائی نہیں گئی تھی، اگر ہم بائیں برتن میں سے گیس کے سالمات اٹھاتے، تو ہم یقین سے کہہ سکتے تھے کہ یہ A گیس کے سالمات ہیں اور اسی طرح اگر ہم دائیں برتن میں سے گیس کے سالمات اٹھاتے تو بھی ہم یقین سے کہہ سکتے تھے کہ یہ B گیس کے سالمات ہیں۔ لیکن جب دیوار 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 قابل 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 ہو جائے اور اسے از خود تبدیلی کے لیے عیار مانا جاسکتا ہے۔

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



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



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

اس لیے، یہ ظاہر ہو جاتا ہے کہ اینتھالپی میں کمی آنا، از خود روی کے عوامل میں سے ایک ہو سکتا ہے لیکن یہ ہر صورت میں صادق نہیں ہے۔

(b) اینٹروپی اور از خود روی

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

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

دو گیسیں، فرض کیا A اور B بالترتیب کا لے اور سفید نقطوں سے، ظاہر کی گئی ہیں، اور انھیں ایک متحرک دیوار (Movable Partition) کے ذریعے ایک دوسرے سے علیحدہ کر دیا 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 ہو جاتا ہے اور کچھ وقت کے بعد یہ نفوذ مکمل ہو جاتا ہے۔

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 اینٹروپی 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 از خود عمل کے لیے، نظام اور ماحول کی اینٹروپی تبدیلی (ΔS_{total}) دی جاتی ہے۔

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

جب ایک نظام حالت توازن میں ہوتا ہے، تو اینٹروپی از حد (Maximum) ہوتی ہے، اور اینٹروپی تبدیلی، $\Delta S = 0$

ہم کہہ سکتے ہیں کہ ایک از خود عمل کے لیے اینٹروپی بڑھتی ہے، یہاں تک کہ وہ از حد ہو جاتی ہے اور حالت توازن میں اینٹروپی تبدیلی صفر ہوتی ہے۔ کیونکہ اینٹروپی ایک حالت خاصیت ہے، ہم ایک رجعتی تعامل کی اینٹروپی میں تبدیلی کا حساب مندرجہ ذیل طریقے سے لگا سکتے ہیں:

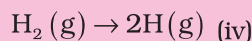
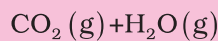
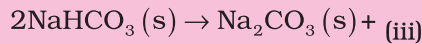
$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{sys,rev}}{T}$$

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 اینٹروپی میں اضافہ ہوگا/کمی ہوگی۔

- ایک مائع کی ٹھوس میں قلم سازی۔
- ایک قلمی ٹھوس کا درجہ حرارت 0 K سے بڑھا کر 115 K کر دیا جاتا ہے۔



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

آئیے، اب اینٹروپی 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 ہو سکتا 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 اینٹروپی کو ایک حرکیاتی تصور بنا دے گا۔ اینٹروپی کسی بھی دوسری حرکیاتی خاصیت، جیسے داخلی توانائی U یا انتھالپی 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 کر دیتی ہے، جس کی وجہ سے نظام کی بے ترتیبی میں اضافہ ہو جاتا 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

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

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

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

اس لیے، اس تعامل کے لیے کل اینٹروپی تبدیلی:

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

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

یہ ظاہر کرتا ہے کہ مندرجہ بالا تعامل ایک از خود تعامل ہے۔

(c) گیس توانائی اور از خود روی

ہم دیکھ چکے ہیں کہ یہ کل اینٹروپی تبدیلی (ΔS_{total}) ہے جو کسی تعامل کے از خود 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 اینٹروپی 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 اینٹروپی میں اضافہ، ان نظاموں کے لیے خود بخود تبدیلی کی سمت کا تعین کرتے ہیں۔ اس مقصد کے لیے، ہم ایک نئے حرکیاتی تفاعل کی تعریف کرتے ہیں، جو گیس توانائی یا گیس تفاعل (G (Gibbs function) کہلاتا ہے:

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

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

نظام کے لیے، گیس توانائی میں تبدیلی، مندرجہ ذیل طریقے سے لکھی جاسکتی 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:

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

اینٹروپی تبدیلی $\times$ درجہ حرارت - اینتھالپی تبدیلی = گیس توانائی تبدیلی، اور اسے گیس مساوات کہتے ہیں، جو کہ کیمسٹری کی اہم ترین

حل

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

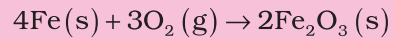
(ii) 0 K پر، اجزائے ترکیبی ذرات ساکت ہوتے ہیں اور اینٹروپی کم ترین (Minimum) ہوتی ہے۔ اگر درجہ حرارت 115 K تک بڑھا دیا جائے، تو یہ ذرات حرکت کرنا اور لیٹس میں اپنی توازنی حالتوں کے گرد ہتزاز کرنا شروع کر دیتے ہیں اور نظام زیادہ بے ترتیب ہو جاتا ہے، اس لیے اینٹروپی میں اضافہ ہوگا۔

(iii) متعامل، NaHCO_3 ایک ٹھوس ہے اور اس کی اینٹروپی کی قدر کم ہے۔ ماحصلات میں، ایک ٹھوس ہے اور دو گیس ہیں، اس لیے ماحصلات مقابلتاً زیادہ اینٹروپی 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 اینٹروپی، ڈائی ہائیڈروجن کے ایک سالمات کی اینٹروپی کے مقابلے میں زیادہ ہوگی۔

مسئلہ 6.10

لوہے کی تسکید کے لیے:



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

حل

ہم ایک تعامل کے از خود ہونے کا فیصلہ:

$$\Delta S_{total} (\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}) \text{ سے کرتے ہیں۔}$$

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

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

- (i) اگر ΔG منفی ہے (<0)، تو عمل ازخود ہے۔
(ii) اگر ΔG مثبت ہے (>0)، تو عمل ازخود نہیں ہے۔
نوٹ: اگر ایک تعامل کی اینتھالپی تبدیلی اور اینٹروپی تبدیلی مثبت ہو، تو وہ اس وقت ازخود ہو سکتا ہے جبکہ $T\Delta S$ اتنی زیادہ ہو کہ ΔH سے بڑھ جائے۔ یہ دو طرح سے ہو سکتا ہے: (a) نظام کی مثبت اینٹروپی تبدیلی کی قدر کم ہو، جس صورت میں T کا بڑا ہونا لازمی ہے۔
(b) نظام کی مثبت اینٹروپی تبدیلی کی قدر بڑی ہو سکتی ہے۔ ایسی صورت میں T کم ہو سکتا ہے۔ اول الذکران 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۔ آئیے اب رجعتی تعاملات میں آزاد توانائی تبدیلیوں کا معائنہ کریں۔

بالکل درست حرز کیاتی 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 یہ بہ یک وقت ہو سکتا ہے، اس طرح ایک حرکیاتی توازن (Dynamic Equilibrium) قائم ہو جاتا 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

مساواتوں میں سے ایک ہے۔ یہاں ہم نے ازخودروی کے لیے دونوں ارکان کو ایک ساتھ لیا ہے: توانائی (ΔH کی شکل میں) اور اینٹروپی (ΔS) بے ترتیبی کی پیمائش، جیسا کہ اوپر بتایا جا چکا 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:

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

آئیے 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 اینٹروپی 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

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

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

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

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

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

$$-\Delta G > 0$$

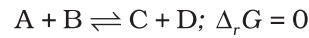
$$(6.22) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

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۔

قریب پہنچ جائیں گے۔ اگر ایک تعامل کی اینٹروپی تبدیلیوں کا بھی لحاظ رکھا جائے تو $\Delta_r G^\circ$ ، $\Delta_r S^\circ$ پر بھی منحصر ہے، اس لیے $\Delta_r S^\circ$ کے منفی یا مثبت ہونے سے بھی K کی قدر یا کیمیائی تعامل کی وسعت متاثر ہوگی۔ مساوات 6.24 استعمال کرتے ہوئے:

- (i) ΔH° اور ΔS° کی پیمائشوں سے ΔG° کا تخمینہ کرنا ممکن ہے اور پھر ماحصلات کو کیفیتی طور پر حاصل کرنے کے لیے کسی بھی درجہ حرارت پر T کی تحسب کی جاتی ہے۔
- (ii) اگر تجربہ گاہ میں K کی براہ راست پیمائش کی جاتی ہے تو کسی بھی دوسرے درجہ حرارت پر ΔG° کا حساب لگایا جاسکتا ہے۔

ہے، جبکہ حالت توازن پر نظام کی آزاد توانائی کم سے کم ہو۔ اگر ایسا نہیں ہوگا، تو نظام خود بخود کم آزاد توانائی کے تشکل (Configuration) میں تبدیل ہو جائے گا۔ اسی لیے توازن کا عیار ہے:



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

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

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

$$\Delta_r G^\circ = -2.303RT \log K \quad (6.23)$$

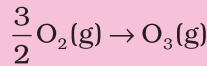
ہم یہ بھی جانتے ہیں کہ:

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

بہت زیادہ حرارت خور (Strongly endothermic) تعاملات کے لیے، $\Delta_r H^\circ$ کی قدر بڑی اور مثبت ہو سکتی 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 زات تعاملات میں، $\Delta_r H^\circ$ کی قدر زیادہ اور منفی ہوتی ہے اور $\Delta_r G^\circ$ کی قدر بھی زیادہ اور منفی ہونے کا امکان ہے۔ ایسی صورت میں K، 1 سے بہت بڑا ہوگا۔ ہم امید کر سکتے ہیں کہ بہت زیادہ حرارت زات تعاملات میں K زیادہ ہوگا اور یہ تعاملات اپنے اختتام کے

مسئلہ 6.11

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



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

حل

ہم جانتے ہیں:

$$\Delta_r G^\circ = -2.303 RT \log K_p$$

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

جدول 6.4: تعاملات کی از خود روی پر درجہ حرارت کا اثر

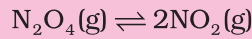
تفصیل *	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r H^\circ$
تعال درجہ حرارت کی تمام قدروں پر از خود ہے	-	+	-
تعال درجہ حرارت کی کم قدر پر از خود ہے	(کم پر)	-	-
تعال درجہ حرارت کی اونچی قدر پر غیر از خود ہے	(اونچے T پر)	-	-
تعال درجہ حرارت کی کم قدر پر غیر از خود ہے	(کم T پر)	+	+
تعال درجہ حرارت کی اونچی قدر پر از خود ہے	(اونچے T پر)	+	+
تعال درجہ حرارت کی تمام قدروں پر غیر از خود ہے	(T کی تمام قدروں پر)	-	+

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

مسئلہ 6.13

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

حل



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

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - 0.5}{1 + 0.5} ; x_{\text{NO}_2} = \frac{2 \times 0.5}{1 + 0.5}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.5}{1.5} \times 1 \text{ atm}, p_{\text{NO}_2} = \frac{1}{1.5} \times 1 \text{ atm}.$$

توازن مستقلہ K_p مندرجہ ذیل ہے:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1.5}{(1.5)^2 (0.5)}$$

$$= 1.33 \text{ atm}$$

کیونکہ

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

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

$$\times (2.303) \times (0.1239) = -763.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اس لیے

$$\Delta_r G^\ominus = -2.303 (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

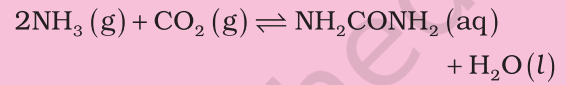
$$\times (298 \text{ K}) (\log 2.47 \times 10^{-29})$$

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

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

مسئلہ 6.12

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



دیے ہوئے درجہ حرارت پر معیاری گیس توانائی تبدیلی $\Delta_r G^\ominus$ ، (-13.6 kJmol⁻¹) ہے۔

حل

$$\log K = \frac{-\Delta_r G^\ominus}{2.303 RT}$$

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

$$= 2.38$$

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

اس لیے

خلاصہ

حرکیات میں کیمیائی اور طبعی عملوں کے دوران ہونے والی توانائی تبدیلیوں کا مطالعہ کیا جاتا ہے۔ حرکیات ہمیں اس لائق بناتی ہے کہ ان تبدیلیوں کا مقداری مطالعہ کر سکیں اور کارآمد پیشین گوئیاں کر سکیں۔ 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 انجذب ہوتا ہے، جس کا ایک جزو کام w میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔ یہ مقداریں حرکیات کے پہلے قانون کے ذریعے آپسی رشتے میں منسلک ہیں: $\Delta U = q + w$ (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 کر سکتے 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 لا انتہا 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 کر سکتے 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، انتھالپی کی تعریف کرتے ہیں۔ انتھالپی تبدیلی، $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ براہ راست، مستقل دباؤ پر حرارتی تبدیلیوں سے معلوم کی جاسکتی ہے $\Delta H = q_p$

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

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

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

حرکیات 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 از خود 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 از خود 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۔ راستے پر منحصر نہیں ہے۔

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

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

ایک از خود تبدیلی کے لیے: $\Delta G_{sys} < 0$ اور توازن پر $\Delta G_{sys} = 0$ معیاری گیس 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 $\Delta_r G^\circ$ معلوم ہو، جو کہ $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ 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 اینٹروپی مثبت ہے، اونچے درجہ حرارت پر از خود بنائے جاسکتے ہیں۔

مشق

6.1 درست جواب منتخب کیجیے۔ ایک حرکیاتی 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 ایڈیاپٹک حالت میں واقع ہونے کے لیے، درست شرط ہے:

$$\Delta T = 0 \quad (i)$$

$$\Delta p = 0 \quad (ii)$$

$$q = 0 \quad (iii)$$

$$w = 0 \quad (iv)$$

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 ΔU° ہے $(-\times \text{kJmol}^{-1})$ ہے: ΔH° کی قدر ہے۔

$$= \Delta U^\circ \quad (i)$$

$$> \Delta U^\circ \quad (ii)$$

$$< \Delta U^\circ \quad (iii)$$

$$= 0 \quad (iv)$$

6.5 298 K پر، میتھین، گریفائٹ اور ڈائی ہائیڈروجن کی احتراق کی اینتھالپی قدریں، بالترتیب، $-890.3 \text{ kJmol}^{-1}$

$-393.5 \text{ kJmol}^{-1}$ اور $-285.8 \text{ kJmol}^{-1}$ ہیں۔ $\text{CH}_4(\text{g})$ کی تشکیل کی اینتھالپی ہوگی:

$$-74.8 \text{ kJmol}^{-1} \quad (i)$$

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

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

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

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

(i) اونچے درجہ حرارت پر ممکن ہوگا

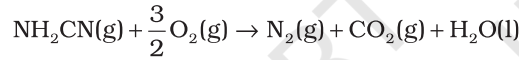
(ii) صرف کم درجہ حرارت پر ممکن ہوگا

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

6.8 سیانا مائڈ $\text{NH}_2\text{CN}(\text{S})$ کا تعامل، بم کیلوری میٹر میں، ڈائی آکسیجن سے کرایا گیا اور 298 K پر، ΔU کی قدر $-742.7 \text{ kJmol}^{-1}$ معلوم ہوئی۔ 298 K پر تعامل کے لیے اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے۔



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 $24 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ہے۔

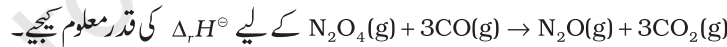
6.10 پانی کے 1 مول کو 10°C سے -10°C پر جانے میں اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے۔ $\Delta_{\text{fus}}H = 6.03 \text{ kJmol}^{-1} (0^\circ\text{C})$

$$C_p[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p[\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = 36.8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6.11 کاربن کے CO_2 میں احتراق کی اینتھالپی، $-393.5 \text{ kJmol}^{-1}$ 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 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ ، $\text{CO}_2(\text{g})$ ، $\text{CO}(\text{g})$ کی تشکیل کی اینتھالپی قدریں، بالترتیب، -110، -393، 81 اور 9.7 kJmol^{-1} ہیں۔ تعامل:

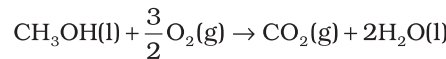


کی قدر معلوم کیجیے۔ $\Delta_r H^\circ$

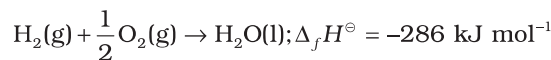
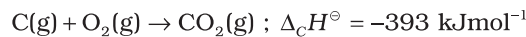
$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) ; \Delta_r H^\circ = -92.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

گیس کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی کیا ہے؟ $\text{NH}_3(\text{g})$

6.14 مندرجہ ذیل آنکڑوں سے $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ کی تشکیل کی معیاری اینتھالپی کا حساب لگائیے:



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



6.15 عمل: $\text{CCl}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{Cl}(\text{g})$ کے لیے اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے اور $\text{CCl}_4(\text{g})$ میں $\text{C}-\text{Cl}$ کی بندش اینتھالپی معلوم کیجیے۔

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{CCl}_4) = 30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_fH^\circ(\text{CCl}_4) = -135.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(جہاں Δ_aH° ایٹومائزیشن کی اینتھالپی ہے)

$$\Delta_aH^\circ(\text{C}) = 715.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_aH^\circ(\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

6.17 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ کے لیے: $\Delta H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $\Delta S = 0.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ پر 298 K پر تعامل

اگر ΔH اور ΔS کو متعلقہ درجہ حرارت پر مستقل مان لیا جائے، تو کس درجہ حرارت پر تعامل از خود ہو جائے گا؟

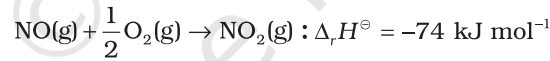
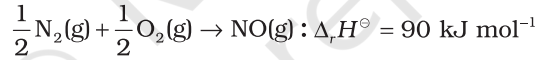
6.18 تعامل: $2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$ کے لیے ΔH اور ΔS کی علامتیں کیا ہوں گی؟

6.19 تعامل $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{D}(\text{g})$ کے لیے $\Delta U^\circ = -10.5 \text{ kJ}$ اور $\Delta S^\circ = -44.1 \text{ JK}^{-1}$ ، تعامل کے لیے ΔG° کا

حساب لگائیے اور پیشین گوئی کیجیے کہ تعامل از خود ہوگا یا نہیں۔

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

6.21 $\text{NO}(\text{g})$ کے حرکیاتی استحکام پر تبصرہ کیجیے۔ دیا ہے۔



6.22 اطراف میں اینتھالپی تبدیلی کا حساب لگائیے جبکہ معیاری حالات میں، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کے 1.00 مول تشکیل پاتے ہیں۔

$$\Delta_fH^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$