

یونٹ

4

کیمیائی حرکیات (Chemical Kinetics)



5262CH04

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہو جائیں گے کہ

- اوسط اور لمحاتی (Instantaneous) شرح تعامل کی تعریف بیان کر سکیں۔
- شرح تعامل کو وقت کے ساتھ متغیروں یا حاصلوں کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر ظاہر کر سکیں۔
- ابتدائی اور پیچیدہ تعاملات کے درمیان فرق کر سکیں۔
- تعاملات کی سالمیت (molecularity) اور آرڈر (order) میں فرق کر سکیں۔
- شرح مستقلہ (rate constant) کی تعریف بیان کر سکیں۔
- شرح تعامل کے ارتکاز، درجہ حرارت اور وسط (catalyst) پر انحصار سے بحث کر سکیں۔
- صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکمیلی (integrated) شرح مساوات کو اخذ کر سکیں۔
- صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے شرح مستقلوں کا تعین کر سکیں گے۔ بنظر یہ تصادم (collision theory) کی وضاحت کر سکیں۔

کیمیائی حرکیات سے ہمیں اس بات کو سمجھنے میں مدد ملتی ہے کہ کیمیائی تعامل کس طرح واقع ہوتے ہیں۔

کیمسٹری کا تعلق بنیادی طور پر تبدیلی سے ہے۔ کیمیائی تعاملات کے ذریعے مخصوص خصوصیات کی حامل اشیاء کو مختلف خصوصیات والی اشیاء میں تبدیل کر سکتے ہیں۔ کسی کیمیائی تعامل میں کیمیادان مندرجہ ذیل حقائق کو جاننے کی کوشش کرتے ہیں۔

(a) کیمیائی تعامل کے ہونے کا امکان جس کی پیشین گوئی حرکیات (Thermodynamics) کے ذریعے کی جاسکتی ہے (جیسا کہ آپ جانتے ہیں کہ مستقل درجہ حرارت اور دباؤ پر جس تعامل کے لیے $\Delta G < 0$ ہوتا ہے وہ تعامل ممکن ہے)

(b) کس حد تک تعامل ہوگا۔ اس کا تعین کیمیائی توازن (chemical Equilibrium) کے ذریعے کیا جاسکتا ہے۔

(c) تعامل کی رفتار یعنی توازن کی حالت کو پہنچنے تک لگنے والا وقت۔

کیمیائی تعامل کو مکمل طور پر سمجھنے کے لیے تعامل کے امکان اور حد کے ساتھ ساتھ اس کی شرح اور شرح کا تعین کرنے والے عوامل کو جاننا بھی بہت ضرورت ہے۔ مثال کے طور پر کون سے عوامل اس بات کا تعین کریں گے کہ غذائی شے کتنی جلدی خراب ہو جائے گی؟ دانتوں میں بھرنے کے لیے جلد از جلد سیٹ ہو جانے والے مادے کو کس طرح بنایا جائے گا؟ یا کسی خود کار انجن میں ایندھن کے احتراق کی شرح کو کون کنٹرول کرتا ہے؟ ان سبھی سوالوں کے جواب کیمسٹری کی اس شاخ سے حاصل ہوں گے جس میں تعامل کی شرح اور ان کے میکائزم کا مطالعہ کیا جاتا ہے۔ یہ شاخ کیمیائی حرکیات (Chemical Kinetics) کہلاتی ہے۔ لفظ Kinetics یونانی زبان کے kinesis سے ماخوذ ہے جس کا مطلب ہے حرکت۔ حرکیات سے صرف تعامل کے ہونے کے امکان کا پتہ چلتا ہے جبکہ کیمیائی حرکیات سے تعامل کی شرح کے بارے میں پتہ چلتا ہے۔ مثال کے طور پر

حرکیات اعداد و شمار سے ظاہر ہوتا ہے کہ ہیرے کو گریفائٹ میں تبدیل کیا جاسکتا ہے لیکن حقیقت میں اس تبدیلی کی شرح اس قدر سست ہوتی ہے کہ اسے محسوس نہیں کیا جاسکتا۔ لہذا اکثر لوگ سمجھتے ہیں کہ ”ہیرا ہے ہمیشہ کے لیے“۔

حرکیاتی مطالعہ نہ صرف تعامل کی رفتار یا شرح کا تعین کرنے میں ہماری مدد کرتا ہے بلکہ ان حالات کو بھی بیان کرتا ہے جن سے تعامل کی شرح میں تبدیلی آسکتی ہے۔ ارتکاز، درجہ حرارت، دباؤ اور وسط جیسے کچھ عوامل تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔ خربنی سطح پر ہماری دلچسپی اس بات میں ہوتی ہے کہ کتنی مقدار نے تعامل کیا یا کتنی مقدار پیدا ہوئی اور ان کے استعمال ہونے یا پیدا ہونے کی شرح کیا ہے؟ سالماتی سطح پر تعامل کے میکانزم میں متصادم سالمات کی تشریق (Orientaion) اور توانائی زیر بحث ہوتے ہیں۔

اس اکائی میں ہم تعامل کی اوسط اور لحاتی شرح اور اسے متاثر کرنے والے عوامل کا مطالعہ کریں گے۔ نظریہ تصادم (Coallision Theory) کے متعلق کچھ ابتدائی جانکاری بھی اس میں دی گئی ہے۔ ان سبھی کو سمجھنے سے پہلے آئیے شرح تعامل کا مطالعہ کرتے ہیں۔

کچھ تعاملات جیسے آبی تعاملات بہت تیزی کے ساتھ ہوتے ہیں، مثال کے طور پر سلور نائٹریٹ اور سوڈیم کلورائیڈ کے آبی محلول کی آمیزش کی وجہ سے سلور کلورائیڈ کی ترسیب (Precipitation) بہت تیزی سے ہوتی ہے۔ اس کے برعکس کچھ تعاملات بہت آہستہ ہوتے ہیں مثال کے طور پر ہوا اور نمی کی موجودگی میں لوہے پر زنگ لگنا۔ اس کے علاوہ کچھ ایسے تعاملات بھی ہیں مثلاً چینی کا inversion اور اسٹارچ کی آب پاشیدگی (hydrolysis) جو کہ متعادل رفتار سے ہوتے ہیں۔ کیا آپ ہر ایک زمرے سے متعلق کچھ اور تعاملات کی مثالوں پر غور کر سکتے ہیں؟

آپ کو معلوم ہوگا کہ موٹر گاڑی کی رفتار کو اس کی حالت میں تبدیلی کے طور پر یا مخصوص وقفہ میں طے کیے گئے فاصلہ کے طور پر ظاہر کیا جاتا ہے۔ اسی طرح تعامل کی رفتار یا تعامل کی شرح کی تعریف اکائی وقت میں متعامل یا حاصل کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر کی جاتی ہے۔ تعامل کی شرح کو

- (i) کسی ایک متعامل کے ارتکاز میں کمی کی شرح، یا
 - (ii) کسی ایک حاصل کے ارتکاز میں اضافے کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔
- ایک مفروضی تعامل پر غور کیجیے۔ مان لیجیے کہ حجم مستقل ہے



متعامل R کے ایک مول سے حاصل P کا ایک مول پیدا ہوتا ہے۔ اگر وقت t_1 پر $(R)_1$ اور $(P)_1$ بالترتیب R اور P کے ارتکاز ہیں اور وقت t_2 پر ان کے ارتکاز $(R)_2$ اور $(P)_2$ ہیں تو

$$t_2 - t_1 = \Delta t$$

$$[R]_2 - [R]_1 = \Delta[R]$$

$$[P]_2 - [P]_1 = \Delta[P]$$

مذکورہ بالا عبارتوں میں بڑا بریکٹ (مربع بریکٹ) مولر ارتکاز کو ظاہر کرنے کے لیے استعمال کیا جاتا ہے۔

4.1 کیمیائی تعامل کی شرح (Rate of a Chemical Reaction)

R میں کمی آنے کی شرح

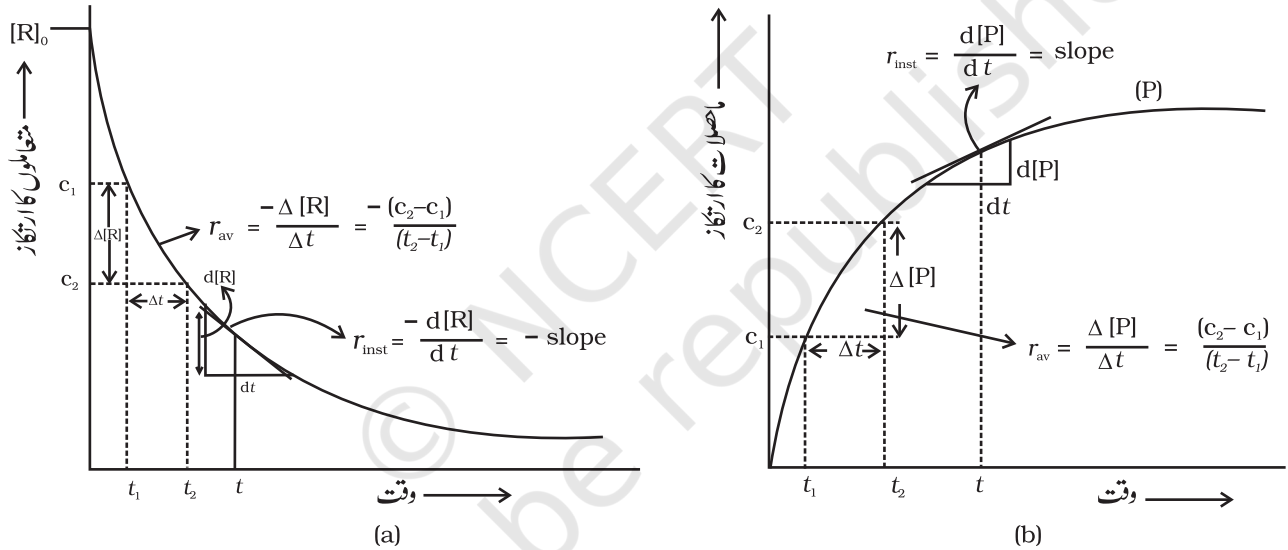
$$(4.1) \quad \frac{\text{R کے ارتکاز میں کمی}}{\text{لیا گیا وقت}} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

P میں اضافہ کی شرح

$$(4.2) \quad \frac{\text{P کے ارتکاز میں اضافہ}}{\text{لیا گیا وقت}} = + \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

کیونکہ $\Delta[R]$ منفی مقدار ہے (کیونکہ تعامل کا ارتکاز کم ہو رہا ہے۔ اسے '1' سے ضرب کرنے پر تعامل کی شرح ایک مثبت مقدار بن جاتی ہے۔ مذکورہ بالا مساوات (4.1) اور (4.2) اوسط شرح تعامل r_{av} کو ظاہر کرتی ہیں۔

اوسط شرح تعامل کا انحصار تعامل یا ماحصلات کے ارتکاز میں تبدیلی اور اس تبدیلی میں لگنے والے وقت پر ہوتا ہے۔ (شکل 4.1)



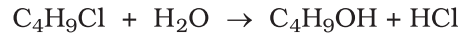
شکل 4.1: لمحاتی اور اوسط شرح تعامل

شرح تعامل کی اکائیاں (Units of rate of a reaction)

مساوات (4.1) اور (4.2) سے صاف ظاہر ہے کہ شرح کی اکائیاں $\text{concentration time}^{-1}$ ہیں۔ مثال کے طور پر اگر ارتکاز mol L^{-1} میں ہے اور وقت سیکنڈ میں ہے تو اکائیاں $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ہوں گی۔ تاہم کسی تعاملات میں جب کہ گیسوں کا ارتکاز ان کے جزوی دباؤ کی اصطلاح میں ظاہر کیا جاتا ہے لہذا شرح مساوات کی اکائیاں atms^{-1} ہوں گی۔

مثال 4.1

مختلف وقفوں پر بیوٹائل کلورائیڈ (C₄H₉Cl) کے ارتکاز ذیل میں دیے گئے ہیں تعامل کی اوسط شرح معلوم کیجیے۔



مختلف وقفوں کے دوران

t/s	0	50	100	150	200	300	400	700	800
[C ₄ H ₉ Cl]/mol L ⁻¹	0.100	0.0905	0.0820	0.0741	0.0671	0.0549	0.0439	0.0210	0.017

حل ہم مختلف وقفوں کے لیے ارتکاز میں فرق کا تعین کر سکتے ہیں اور پھر Δ(R) کو Δt سے تقسیم کر کے اوسط شرح معلوم کر لیتے ہیں (جدول 4.1)

جدول 4.1 بیوٹائل کلورائیڈ کی آب پاشیدگی کی اوسط شرحیں

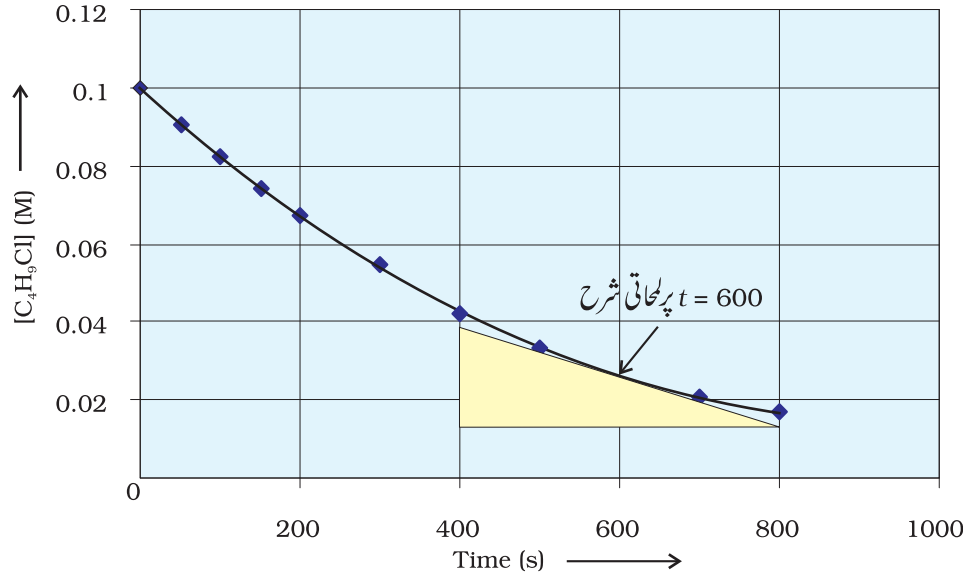
$r_{av} \times 10^4 / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ $= -\{(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})_2 - (\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})_1 / (t_2 - t_1)\} \times 10^4$	t_2/s	t_1/s	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]_{t_2} / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]_{t_1} / \text{mol L}^{-1}$
1.90	50	0	0.0905	0.100
1.70	100	50	0.0820	0.0905
1.58	150	100	0.0741	0.0820
1.40	200	150	0.0671	0.0741
1.22	300	200	0.0549	0.0671
1.10	400	300	0.0439	0.0549
1.04	500	400	0.0335	0.0439
0.4	800	700	0.017	0.0210

یہ دیکھا جاسکتا ہے (جدول 4.1) میں اوسط شرح کی قدر $1.90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ سے گر کر $0.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ہو جاتا ہے۔ کسی مخصوص لمحہ میں شرح تعامل کی پیشین گوئی کے لیے اوسط شرح کا استعمال نہیں کیا جاسکتا کیونکہ یہ اس وقفہ کے لیے مستقل ہوگا جس پر اس کی پیمائش کی گئی ہے۔ لہذا کسی لمحہ میں شرح کو ظاہر کرنے کے لیے ہم لمحاتی شرح کا تعین کرتے ہیں۔ اسے ہم کسی بہت معمولی وقفہ dt (جب Δt صفر کی طرف جا رہا ہو) کے لیے اوسط شرح کے ذریعہ حاصل کر سکتے ہیں۔ اس طرح ریاضیاتی طور پر لامتناہی معمولی وقفہ dt کے لیے لمحاتی شرح مندرجہ ذیل ہے۔

$$(4.3) \quad r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

جب $\Delta t \rightarrow 0$

$$r_{\text{inst}} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$



شکل 4.2:

بیوٹائل کلورائیڈ (C_4H_9Cl) کے ہائڈرولیسس کی لمحاتی شرح

اس کا تعین متعامل (R) یا ماحصلات (P) میں سے کسی ایک کا وقت t کے ساتھ بننے والے گراف کے منحنی پر وقت t پر مماس (tangent) کھینچ کر اس کے سلوپ کی تحسیب کر کے کیا جاسکتا ہے (شکل 4.1) مثال 4.1 میں $600s$ پر r_{inst} کی تحسیب بیوٹائل کلورائیڈ کے ارتکاز اور وقت کے مابین گراف کھینچ کر کی جاسکتی ہے۔ $t=600s$ کے منحنی پر خط مماس کھینچتے ہیں۔ شکل (4.2) اس مماس سلوپ سے لحاتی شرح حاصل ہوتی ہے۔

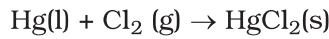
$$\text{So, } r_{\text{inst}} \text{ at } 600 \text{ s} = \left(\frac{0.0165 - 0.037}{(800 - 400) \text{ s}} \right) \text{ mol L}^{-1} = 5.12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{At } t = 250 \text{ s} \quad r_{\text{inst}} = 1.22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$t = 350 \text{ s} \quad r_{\text{inst}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$t = 450 \text{ s} \quad r_{\text{inst}} = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

اب مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔



جہاں متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی قریب یکساں ہیں۔ تب تعامل کی شرح مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$\text{تبادل کی شرح} = -\frac{\Delta[\text{Hg}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{HgCl}_2]}{\Delta t}$$

یعنی کسی متعامل کے ارتکاز میں کمی شرح ماحصلات کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کے مساوی ہوتی ہے۔ لیکن

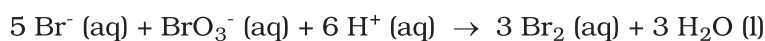
مندرجہ ذیل تعامل میں HI کے دو مول تحلیل ہو کر H_2 اور I_2 کا ایک مول فراہم کرتے ہیں۔



جن تعاملات میں متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی ضرب (stoichiometric coefficient) مساوی نہ ہوں ان میں کسی تعامل کے ارتکاز میں کمی کی شرح یا کسی ماحصل کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کو ان کے متعلقہ تناسب پیمائی ضرب سے تقسیم کرتے ہیں۔ کیونکہ HI کے ارتکاز میں کمی کی شرح، H_2 اور I_2 کی تشکیل کی شرح سے دوگنی ہے لہذا انہیں مساوی بنانے کے لیے $\Delta[HI]$ کو 2 سے تقسیم کر دیتے ہیں۔ اس تعامل کی شرح مندرجہ ذیل کے مطابق ہوگی۔

$$\text{تعامل کی شرح} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

اسی طرح مندرجہ ذیل تعامل کے لیے



$$\text{شرح} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

ایک مستقل درجہ حرارت پر کیسی تعامل کے لیے کیونکہ ارتکاز جزوی دباؤ کے سیدھے تناسب میں ہوتا ہے اس لیے شرح تعامل کو تعامل یا ماحصل جزوی دباؤ میں تبدیلی کی شرح کے طور پر بھی ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

مثال 4.2 318K پر N_2O_5 کی NO_2 اور O_2 میں تحلیل کا مطالعہ محلول میں N_2O_5 کے ارتکاز کی مانٹرنگ کے ذریعہ کیا

گیا۔ شروع میں N_2O_5 کا ارتکاز 2.33 mol L^{-1} تھا اور 184 منٹ کے بعد یہ گھٹ کر 2.08 mol L^{-1} رہ گیا۔ تعامل کی مساوات مندرجہ ذیل ہے۔



اس تعامل کی اوسط شرح گھٹاؤ، منٹوں اور سیکنڈ میں معلوم کیجئے۔ اس وقفہ میں O_2 کے پیدا ہونے کی شرح کیا ہے؟

$$\text{حل} \quad \text{اوسط شرح} = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \right\} = -\frac{1}{2} \left[\frac{(2.08 - 2.33) \text{ mol L}^{-1}}{184 \text{ min}} \right]$$

$$= 6.79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / \text{min} = (6.79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) \times (60 \text{ min} / 1 \text{ h})$$

$$= 4.07 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / \text{h}$$

$$= 6.79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \times 1 \text{ min} / 60 \text{ s}$$

$$= 1.13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

یہ یاد رکھنے کی بات ہے کہ

$$(\text{شرح}) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} \right\}$$

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79 \times 10^{-4} \times 4 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

4.1 تعامل $R \rightarrow P$ کے لیے تعامل کا ارتکاز 25 منٹ میں 0.03M سے 0.02M ہو جاتا ہے۔ تعامل کی اوسط شرح وقت کی دونوں اکائیوں یعنی منٹ اور سیکنڈ میں معلوم کیجیے۔

4.2 تعامل ماحصل $2A \rightarrow A$ میں 10 منٹ میں 0.5 mol L^{-1} سے گھٹ کر 0.4 mol L^{-1} رہ جاتا ہے۔ اس وقفہ میں شرح تعامل معلوم کیجیے۔

4.2 شرح تعامل کو متاثر کرنے والے عوامل تعامل کی شرح تجرباتی حالات جیسے متعاملوں کا ارتکاز (گیسوں کے معاملے میں دباؤ) (Factor influencing Rate of a Reaction) درجہ حرارت اور وسط پر منحصر ہوتا ہے۔

4.2.1 ارتکاز پر شرح کا انحصار دیے ہوئے درجہ حرارت پر کیمیائی تعامل کی شرح کا انحصار ایک یا زیادہ تعاملوں یا ماحصلات کے ارتکاز پر ہوتا ہے۔
(Dependence of Rate on Concentration) تعاملوں کے ارتکاز کے طور پر تعامل کی شرح کا اظہار شرح کلیہ (Rate Law) کہلاتا ہے۔ اسے شرح مساوات یا شرح کی عبارت بھی کہا جاتا ہے۔

4.2.2 شرح عبارت اور شرح مستقلہ (Rate Expression and Rate Constant) جدول 4.1 کے نتائج سے صاف ظاہر ہے کہ وقت کے ساتھ متعاملوں کے ارتکاز میں کمی آنے پر شرح تعامل گھٹتا ہے۔ اس کے برعکس شرح میں اس وقت اضافہ ہوتا ہے۔ جب متعاملوں کے ارتکاز میں اضافہ ہوتا ہے۔ اس لیے شرح تعامل کا انحصار متعاملوں کے ارتکاز پر ہوتا ہے۔
مندرجہ ذیل عمومی تعامل پر غور کیجیے۔
$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

جہاں a, b, c, d اور متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی ضریب ہیں۔ اس تعامل کے لیے شرح عبارت مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$(4.4) \quad \mu [A]^x [B]^y \text{ شرح}$$

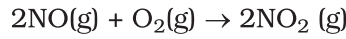
جہاں قوت نما x اور y متعاملوں کے تناسب پیمائی ضریب (a اور b) کے مساوی بھی ہو سکتے ہیں اور نہیں بھی۔ مذکورہ بالا مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے بھی لکھا جاسکتا ہے۔

$$(4.4a) \quad k [A]^x [B]^y \text{ شرح}$$

$$(4.4b) \quad -\frac{d[R]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

مساوات (4.4b) کی یہ شکل تفرقی شرح مساوات (differential rate equation) کہلاتی ہے جہاں k تناسب کا مستقلہ ہے جسے شرح مستقلہ (rate constant) کہتے ہیں۔ مساوات (4.4) جو کہ شرح تعامل اور متعاملوں کے ارتکاز میں تعلق کو ظاہر کرتی ہے شرح کلیہ یا شرح عبارت کہلاتی ہے۔ اس طرح شرح کلیہ وہ عبارت ہے جس میں شرح تعامل کو متعاملوں کے مولر ارتکاز پر کوئی قوت لگا کر ظاہر کرتے ہیں۔ یہ قوت کسی متوازن کیمیائی

مساوات میں تعامل کرنے والی اسپیشز کے تناسب پیمائی ضریب کے مساوی ہو بھی سکتی ہے اور نہیں بھی۔ مثال کے طور پر:



ہم اس تعامل کی شرح کی پیمائش یا تو کسی ایک متعامل کے ارتکاز کو مستقل رکھتے ہوئے دوسرے متعامل کے ارتکاز کو تبدیل کر کے یا دونوں متعاملوں کے ارتکاز کو تبدیل کر کے ابتدائی ارتکاز کے تفاعل کے طور پر کر سکتے ہیں۔ ذیل نتائج حاصل ہوئے ہیں (جدول 4.2)

جدول 4.2: NO_2 کی تشکیل کی ابتدائی شرح

تجربہ	$\text{NO}(\text{NO})/\text{mol L}^{-1}$ ابتدائی	$[\text{O}_2]/\text{mol L}^{-1}$ ابتدائی	$\text{NO}_2/\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ کی تشکیل کی ابتدائی شرح
-1	0.30	0.30	0.096
-2	0.60	0.30	0.384
-3	0.30	0.60	0.192
-4	0.60	0.60	0.768

نتائج پر نظر ڈالنے سے یہ صاف ظاہر ہے کہ جب O_2 کے ارتکاز کو مستقل رکھ کر NO کا ارتکاز دوگنا ہوتا ہے تو ابتدائی شرح تعامل میں چار کے فیکٹر سے اضافہ ہوتا ہے (0.096 تا $0.384 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$)۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ شرح کا انحصار NO کے ارتکاز کے مربع پر ہے۔ جب NO کے ارتکاز کو مستقل رکھا جاتا ہے اور O_2 کے ارتکاز کو دوگنا کر دیا جاتا ہے تو شرح بھی دوگنی ہو جاتی ہے جس سے ظاہر ہوتا ہے کہ شرح کا انحصار O_2 کے ارتکاز کی ایک قوت پر ہوتا ہے۔ اس طرح تعامل کے لیے شرح مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$\text{شرح} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

اس شرح عبارت کی تفرقی شکل مندرجہ ہے۔

$$-\frac{d[\text{R}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

اب ہم مشاہدہ کرتے ہیں کہ اس تعامل کے لیے تجرباتی اندازوں سے حاصل ہونے والی شرح مساوات میں

ارتکاز کے قوت نما متوازن کیمیائی تعامل میں ارتکاز کے تناسب پیمائی ضریب کے مساوی ہے۔

تجرباتی شرح عبارت



ان تعاملات میں ارتکاز کے قوت نما مساوات میں موجود تناسب پیمائی ضریب سے مختلف ہیں۔ لہذا ہم کہہ سکتے ہیں کہ شرح کلیہ کی پیشین گوئی صرف متوازن کیمیائی مساوات کو دیکھ کر نہیں کی جاسکتی یعنی اس کا تعین نظریاتی طور پر نہیں بلکہ تجرباتی طور پر کیا جاتا ہے۔

شرح مساوات (4.4) میں

$$= k [A]^x [B]^y$$

4.2.3 تعامل کا آرڈر

(Order of a Reaction)

x اور y اس بات کی طرف اشارہ کرتے ہیں کہ شرح تعامل A یا B کے ارتکاز میں تبدیلی سے کس طرح متاثر ہوتا ہے۔ مساوات (4.4) میں ان قوت نمائوں کا حاصل جمع تعامل کے کل آرڈر (overall order) کو ظاہر کرتا ہے جبکہ x اور y بالترتیب A اور B متعاملوں کے متعلقہ آرڈر کو ظاہر کرتے ہیں۔ اس طرح، شرح کلیہ عبارت میں متعاملوں کے ارتکاز کی قوتوں کا حاصل جمع اس کیمیائی تعامل کا آرڈر کہلاتا ہے۔ تعامل کا آرڈر 0، 1، 2، 3 اور یہاں تک کہ کسر میں بھی ہو سکتا ہے۔ صفر آرڈر تعامل کا مطلب ہے کہ تعامل متعاملوں کے ارتکاز سے مبرا ہے۔

مثال 4.3 اس تعامل کا کل آرڈر معلوم کیجئے جس کی شرح عبارت مندرجہ ذیل ہے۔

$$\text{شرح} = k [A]^{1/2} [B]^{3/2} \quad (a)$$

$$\text{شرح} = k [A]^{3/2} [B]^{-1} \quad (b)$$

$$\text{شرح} = k [A]^x [B]^y \quad (a)$$

$$\text{آرڈر} = x + y$$

$$= 1/2 + 3/2 = 2 \text{ آرڈر}$$

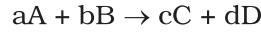
یعنی یہ سیکنڈ آرڈر تعامل ہے

$$= 3/2 + (-1) = 1/2, \text{ آرڈر (b)}$$

یعنی نصف آرڈر تعامل ہے۔

ایک متوازن کیمیائی تعامل سے ہمیں اس بات کا صحیح علم نہیں ہو پاتا کہ تعامل کس طرح ہو رہا ہے کیونکہ اتفاق سے ہی کوئی تعامل ایک مرحلہ میں مکمل ہوتا ہے۔ وہ تعاملات جو کہ ایک مرحلہ میں مکمل ہو جاتے ہیں ابتدائی تعاملات (Elementary reaction) کہلاتے ہیں۔ جب ابتدائی تعاملات کا ایک سلسلہ (جسے میکانزم کہتے ہیں) ماحصلات فراہم کرتا ہے تو تعاملات پیچیدہ تعاملات (complex reactions) کہلاتے ہیں۔ یہ تعاملات مسلسل (مثلاً آتشیں کی CO₂ میں تکسید اور H₂O ضمنی مرحلوں کے ایک سلسلہ سے گزرتا ہے جس میں الکیل، ایلڈ، یہائیڈ اور ایسڈ بنتے ہیں) رجعتی اور چاہنی تعاملات ہو سکتے ہیں مثلاً (فینال کے نائٹرو فینال اور پیرا نائٹرو فینال حاصل ہوتے ہیں)

شرح مستقلہ کی اکائیاں (Units of rate constant)
ایک عمومی تعامل



کے لیے شرح = $k [A]^x [B]^y$

جہاں $x + y = n =$ تعامل کا آرڈر ہے۔

$$\text{شرح} = \frac{\text{Rate}}{[A]^x [B]^y} = \frac{\text{ارتکاز}}{\text{وقت}} \frac{1}{(\text{ارتکاز})^n}$$

ارتکاز کی SI اکائیاں mol L^{-1} میں اور وقت کی اکائی S لینے پر مختلف آرڈر والے تعامل کے لیے K کی

اکائیاں جدول 4.3 میں دی گئی ہیں۔

جدول 4.3 شرح مستقلہ کی اکائیاں

تفاعل	آرڈر	شرح مستقلہ کی اکائیاں
صفر آرڈر تعامل	0	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^0} = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
فرسٹ آرڈر تعامل	1	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^1} = \text{s}^{-1}$
سیکنڈ آرڈر تعامل	2	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$

مندرجہ ذیل شرح مستقلوں میں ہر ایک کے لیے تعامل کے آرڈر کی شناخت کیجیے

$$k = 2.3 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{i})$$

$$k = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ii})$$

(i) سیکنڈ آرڈر شرح مستقلہ کی اکائی $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ہے لہذا $k = 2.3 \times 10^{-5}$ سیکنڈ آرڈر تعامل کو ظاہر کرتا ہے۔

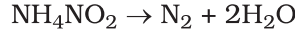
(ii) فرسٹ آرڈر شرح مستقلہ کی اکائی s^{-1} ہے لہذا $k = 3 \times 10^{-4}$ فرسٹ آرڈر تعامل کو ظاہر کرتا ہے

مثال 4.4

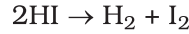
حل

4.2.4 تعامل کی سالمیت (Molecularity of a Reaction)

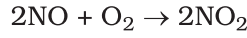
تعال کی ایک اور خصوصیت جسے سالمیت (molecularity) کہتے ہیں، تعامل کے میکا نزم کو سمجھنے میں مدد کرتی ہے۔ ابتدائی تعامل میں حصہ لینے والی اسپیشز (ایٹم، آئن یا سالمیات) جو کہ ایک ساتھ تصادم کے نتیجے میں کیمیائی تعامل کرتی ہیں، کی تعداد تعامل کی سالمیت (molecularity) کہلاتی ہے۔ جب تعامل میں صرف ایک ہی اسپیشز ملوث ہو تو تعامل یک سالماتی (unimolecular) کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر امونیم نائٹریٹ کی تحلیل



دو سالماتی تعاملات میں بہ یک وقت دو اسپیشز کے درمیان تصادم ہوتا ہے۔ مثال کے طور پر ہائیڈروجن آکسائیڈ کی تحلیل

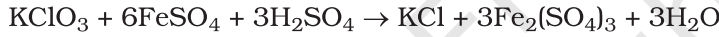


سالماتی تعاملات میں تین اسپیشز کے درمیان بہ یک وقت تصادم ہوتا ہے مثال کے طور پر

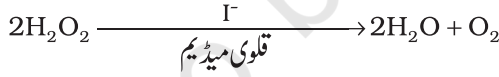


اس بات کا احتمال بہت ہی کم ہوتا ہے کہ تین سے زیادہ سالمات کے درمیان بہ یک وقت تصادم ہو۔ لہذا تین سے زیادہ سالمیت کا مشاہدہ نہیں کیا گیا ہے۔

اس طرح صاف ظاہر ہے کہ پیچیدہ تعاملات جن کی تناسب پیمائی مساوات میں تین سے زیادہ سالمات ہوتے ہیں وہ ایک سے زیادہ مرحلوں میں مکمل ہوتے ہیں۔



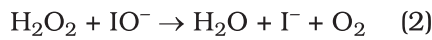
یہ تعامل جو کہ دسویں آرڈر کا تعامل نظر آتا ہے لیکن حقیقت میں یہ سیکنڈ آرڈر تعامل ہے۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ یہ تعامل کئی مراحل میں مکمل ہوتا ہے۔ کون سا مرحلہ مکمل کی شرح کو کنٹرول کرتا ہے؟ اس سوال کا جواب ہم تعامل کے میکا نزم کو معلوم کر کے دے سکتے ہیں۔ مثال کے طور پر رلے دوڑ میں ٹیم کی فتح سب سے آہستہ دوڑنے والے کھلاڑی پر منحصر ہوتی ہے۔ اسی طرح تعامل کی کل شرح تعامل کے سست ترین مرحلہ کے ذریعے کنٹرول ہوتی ہے۔ اس مرحلہ کو شرح متعین کرنے والا مرحلہ (rate determining step) کہتے ہیں۔ قلوئی میڈیم میں آکسائیڈ آئن کے ذریعہ کیٹلاز ہونے والی ہائیڈروجن کی تحلیل پر غور کیجیے۔



اس تعامل کے لیے شرح مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$\text{شرح} = \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

یہ تعامل H_2O_2 اور I^- دونوں کی نسبت سے فرسٹ آرڈر تعامل ہے۔ شواہد یہ تجویز کرتے ہیں کہ یہ تعامل دو مرحلوں میں مکمل ہوتا ہے۔



دونوں مراحل دو سالماتی ابتدائی تعاملات ہیں۔ IO^- اسپیشیز ضمنی حاصل ہے کیونکہ یہ تعامل کے درمیان پیدا ہوتی ہے نہ کہ کل متوازن مساوات میں۔ پہلا مرحلہ سست ہونے کی وجہ سے شرح کا تعین کرنے والا مرحلہ ہے۔ اس طرح ضمنی حاصل کی شرح تشکیل تعامل کی شرح کا تعین کرے گی۔

اس طرح، اب تک جو کچھ بحث ہوئی ہے اس سے مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے جاسکتے ہیں۔

(i) تعامل کا آرڈر ایک تجرباتی مقدار ہے۔ یہ صفر یا کسر میں ہو سکتا ہے۔ لیکن سالمیت (molecularity) صفر یا غیر صحیح عدد نہیں ہو سکتی۔

(ii) ابتدائی تعامل اور پیچیدہ تعامل دونوں کا آرڈر ہوتا ہے جبکہ سالمیت صرف ابتدائی تعامل کے لیے ہی ہے۔ پیچیدہ تعامل کے لیے سالمیت کے کوئی معنی نہیں ہے۔

(iii) پیچیدہ تعاملات کے لیے آرڈر سست ترین مرحلہ کا دیا جاتا ہے اور عام طور سے سست ترین مرحلہ کی سالمیت اور کل تعامل کا آرڈر مساوی ہوتا ہے۔

متن پر مبنی سوالات

4.3 تعامل $A + B \rightarrow$ حاصل کے لیے شرح کلیہ $r = k [A]^{1/2} [B]^2$ ہے۔ تعامل کا آرڈر معلوم کیجیے۔

4.4 سالمہ X کی Y میں تبدیلی سینڈ آرڈر حرکیات کے مطابق ہوتی ہے۔ اگر X کے ارتکاز میں تین گنا اضافہ کر دیا جائے تو یہ Y کی تشکیل کی شرح کو کس طرح متاثر کرے گا۔

ہم نے پہلے ہی نوٹ کیا ہے کہ شرح کا ارتکاز پر انحصار تکمیلی شرح مساوات کہلاتی ہے۔ لحاظی شرح کا تعین ہمیشہ ہی آسان نہیں ہوتا کیونکہ اس کی قدر ارتکاز اور وقت کے مابین کھینچے گئے خط انحناء کے نقطہ t پر بنائے گئے خط مماس کے سلوپ کی پیمائش کر کے متعین کی جاتی ہے۔ (شکل 4.1)۔

اس کے ذریعہ شرح کلیہ کا تعین مشکل ہو جاتا ہے۔ لہذا تعامل کا آرڈر معلوم کرنا بھی مشکل ہو جاتا ہے۔ اس مشکل سے نجات پانے کے لیے ہم تفرقی شرح مساوات کا تکملہ کر سکتے ہیں۔ اس مساوات سے ہمیں براہ راست پیمائش کیے گئے تجرباتی اعداد و شمار یعنی مختلف اوقات میں ارتکاز اور شرح مستقلہ کے درمیان تعلق معلوم ہو جاتا ہے۔ مختلف آرڈر والے مختلف تعاملات کے لیے تکمیلی شرح مساوات علیحدہ علیحدہ ہوتی ہیں۔ یہاں ہم صرف صفر اور فرسٹ آرڈر کیمیائی تعاملات کے لیے ہی ان مساوات کا تعین کریں گے۔

4.3 تکمیلی شرح مساوات (Integrated Rate Equations)

صفر آرڈر تعامل کا مطلب ہے کہ شرح تعامل متغالموں کے ارتکاز کی صفر قوت کے متناسب ہے۔ مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔



$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

کسی مقدار پر صفر قوت کی قدر رکائی ہوتی ہے۔

4.3.1 صفر آرڈر تعاملات (Zero Order Reactions)

$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1$$

$$d[R] = -k dt$$

دونوں جانب تکملہ لینے پر

(4.5)

$$[R] = -k t + I$$

جہاں I، تکملہ مستقلہ ہے۔

$t = 0$ پر متعامل R کا ارتکاز $[R]_0$ ، جہاں $[R]_0$ متعامل کا ابتدائی ارتکاز ہے۔

مساوات (4.5) میں $[R]_0$ کی قدر رکھنے پر

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

مساوات (4.5) میں I کی قدر رکھنے پر

(4.6)

$$[R] = -kt + [R]_0$$

مساوات (4.6) کا موازنہ خط مستقیم کی مساوات $y = mx + c$ سے کرنے

پر اگر ہم $[R]$ اور t کے درمیان گراف کھینچیں تو ایک خط مستقیم حاصل ہوتا ہے۔ (شکل

4.3)۔ اس خط کا سلوپ $-k$ = اور خط قاطع $[R]_0$ (intercept) کے مساوی ہے۔

مساوی (4.6) کو مزید حل کرنے پر ہمیں شرح مستقلہ K مندرجہ ذیل شکل میں حاصل ہوتا ہے۔

(4.7)

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

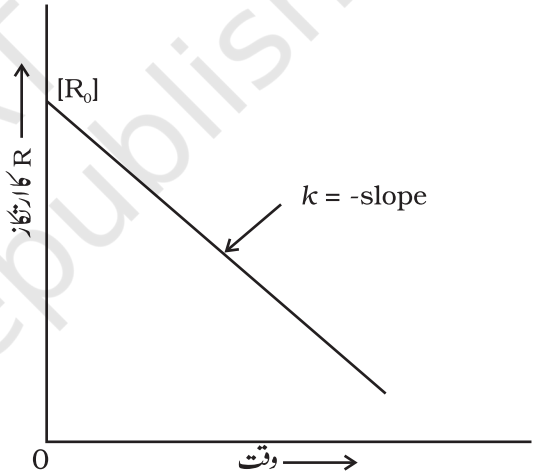
صفر آرڈر تعاملات عام طور سے نہیں ہوتے لیکن یہ مخصوص حالات میں واقع ہوتے ہیں۔ انتزاعی کیٹلائز تعاملات اور وہ تعاملات جو دھاتی سطحوں پر ہوتے ہیں صفر آرڈر تعاملات کی کچھ مثالیں ہیں۔ گرم پلیٹیم سطح پر امونیا گیس کی تحلیل اونچے دباؤ پر صفر آرڈر تعامل ہے۔



$$k [\text{NH}_3]^0 = k = \text{شرح}$$

اس تعامل میں پلیٹیم دھات وسط کا کام کرتی ہے۔ اونچے دباؤ پر دھاتی سطح گیس کے سالمات سے سیر ہو جاتی ہے۔ لہذا تعامل کے حالات میں مزید تبدیلی کی وجہ سے وسط کی سطح پر امونیا کی مقدار میں تبدیلی نہیں آتی لہذا تعامل کی شرح اس کے ارتکاز سے مبرا ہو جاتی ہے۔ گولڈ کی سطح پر HI کی حرارتی تحلیل صفر آرڈر تعامل کی ایک اور مثال ہے۔

اس گروپ کے تعاملات میں شرح تعامل متعامل R کے ارتکاز کی قوت نما کے متناسب ہوتا ہے۔ مثلاً



شکل 4.3: صفر آرڈر تعامل کے لیے ارتکاز اور وقت کے مابین کھینچے گئے گراف میں تنوع

4.3.2 فرسٹ آرڈر

تعاملات

(First Order Reaction)



$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

$$\frac{d[R]}{[R]} = -kdt$$

اس مساوات کا تکملہ کرنے پر ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

(4.8)

$$[R] = -kt + I$$

دوبارہ، I تکملہ کا مستقلہ ہے اور اس کی قدر کا تعین باسانی کیا جاسکتا ہے۔

جب $R = [R]_0$ ، $t = 0$ جہاں $[R]_0$ متعامل کا ابتدائی ارتکاز ہے۔

اس لیے، مساوات (4.8) کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

مساوات (4.8) میں I کی قدر رکھنے پر

(4.9)

$$\ln[R] = -kt + \ln[R]_0$$

مساوات کو از سر نو ترتیب دینے پر

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

(4.10)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]}$$

وقت t_1 پر مساوات (4.8) سے

(4.11)

$$*\ln[R]_1 = -kt_1 + *\ln[R]_0$$

وقت t_2 پر

(4.12)

$$\ln[R]_1 = -kt_2 + \ln[R]_0$$

جہاں $[R]_1$ اور $[R]_2$ بالترتیب t_1 اور t_2 وقفوں پر متعاملوں کے ارتکاز ہیں۔

(4.11) میں (4.12) کو گھٹانے پر

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -kt_1 - (-kt_2)$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$

(4.13)

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

مساوات (4.9) کو مندرجہ ذیل طریقے سے بھی لکھا جاسکتا ہے۔

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

دونوں جانب کا antilog لینے پر

(4.14)

$$[R] = [R]_0 e^{-kt}$$

مساوات (4.9) کا $y = mx + c$ سے موازنہ کرنے پر، اگر ہم $\ln[R]$ اور t کے مابین گراف بناتے ہیں۔

(شکل 4.4) تو ہمیں ایک خط مستقیم حاصل ہوتا ہے جس کا سلوپ $-k = \ln[R]_0$ اور خط قاطع ہے۔

فرسٹ آرڈر شرح تعامل (4.10) مندرجہ ذیل شکل میں بھی لکھی جاسکتی ہے۔

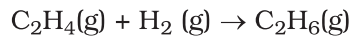
(4.15)

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$\log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$$

اگر ہم $\log [R]_0/[R]$ اور t کے درمیان گراف بناتے ہیں (شکل 4.5) تو سلوپ $k/2.303$ ہے

انتھین کا ہائڈروجنیشن فرسٹ آرڈر تعامل کی ایک مثال ہے۔



شرح $k [C_2H_4]$

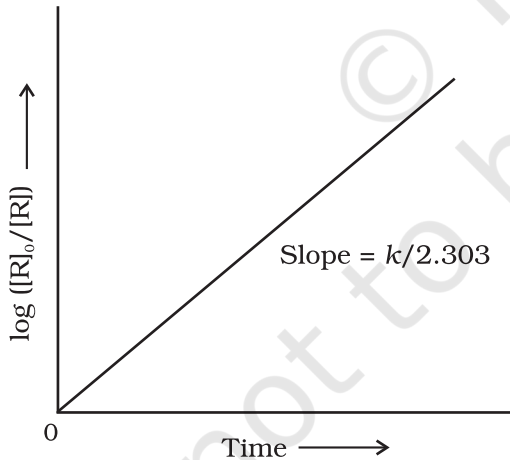
غیر مستحکم نیوکلیس کے تمام قدرتی اور مصنوعی تابکار decay فرسٹ آرڈر حرکیات کے ذریعہ عمل پذیر ہوتے

ہیں۔



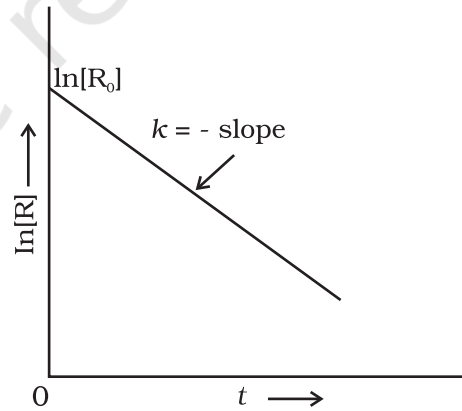
شرح $k [Ra]$

N_2O اور N_2O_5 کی تحلیل فرسٹ آرڈر تعاملات کی کچھ اور مثالیں لیں۔



شکل 4.5: فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے $\log$

$[R]_0/[R]$ اور وقت کے درمیان گراف



شکل 4.4: فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے $\ln[R]$ اور t

کا پلاٹ

* $\ln$ اور $\log$ کے لیے ضمیمہ IV ملاحظہ کیجیے

مثال 4.5

318K پر مندرجہ ذیل فرسٹ آرڈر تعامل میں N_2O_5 کا ابتدائی ارتکاز $1.24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ کے بعد $0.20 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ پر تعامل $N_2O_5(g) \rightarrow 2 NO_2(g) + 1/2 O_2(g)$ کا مستقل معلوم کیجیے۔

فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے حل

$$\begin{aligned} \log \frac{[R]_1}{[R]_2} &= \frac{k(t_2 - t_1)}{2.303} \\ k &= \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{[R]_1}{[R]_2} \\ &= \frac{2.303}{(60 \text{ min} - 0 \text{ min})} \log \frac{1.24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}{0.20 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = \\ &= \frac{2.303}{60} \log 6.2 \text{ min}^{-1} \\ k &= 0.0304 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

آئیے عجیب و غریب فرسٹ آرڈر گیس فیز تعامل پر غور کرتے ہیں۔



مان لیجیے کہ A کا ابتدائی ارتکاز p_1 اور وقت t پر کل دباؤ p_t ہے۔ اس قسم کے تعامل کے لیے تکمیلی شرح مساوات مندرجہ ذیل طریقے سے اخذ کی جاسکتی ہے۔

$$(دباؤ اکائیاں) \quad p_t = p_A + p_B + p_C \quad \text{کل دباؤ}$$

p_A, p_B, p_C بالترتیب A، B اور C کے جزوی دباؤ ہیں۔

اگر وقت t پر A کے دباؤ میں کمی $X \text{ atm}$ ہے نیز B اور C میں سے ہر ایک کا ایک مول تشکیل پاتا ہے تو B اور C کے دباؤ میں اضافہ بھی $X \text{ atm}$ ہوگا۔

$$\begin{array}{ccccccc} A(g) & \rightarrow & B(g) & + & C(g) \\ \text{At } t = 0 & p_1 \text{ atm} & 0 \text{ atm} & & 0 \text{ atm} \\ \text{At time } t & (p_1 - x) \text{ atm} & x \text{ atm} & & x \text{ atm} \end{array}$$

جہاں $t=0, p=p_1$ ابتدائی

$$p_t = (p_1 - x) + x + x = p_1 + x$$

$$x = (p_t - p_1)$$

$$p_A = p_1 - x = p_1 - (p_t - p_1) \quad \text{جہاں}$$

$$= 2p_1 - p_t$$

$$k = \left(\frac{2.303}{t} \right) \left(\log \frac{p_1}{p_A} \right)$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

مثال 4.6 مستقل حجم پر $N_2O_5(g)$ کے فرسٹ آرڈر حرارتی تحلیل کے دوران حاصل ہونے والے اعداد و شمار مندرجہ ذیل ہیں۔



نمبر شمار	وقت / S	کل دباؤ / (atm)
1	0	0.5
2	100	0.512

شرح مستقلہ کی تحسب کیجئے۔

حل مان لیجئے کہ $N_2O_5(g)$ کے دباؤ میں تخفیف $2 \times \text{atm}$ ہے۔ کیونکہ N_2O_5 کے دو مول تحلیل ہو کر $N_2O_5(g)$ کے دو مول اور $O_2(g)$ کا ایک مول بناتے ہیں تو $N_2O_5(g)$ کے دباؤ میں $2 \times \text{atm}$ کا اضافہ ہوتا ہے اور $O_2(g)$ کے دباؤ میں $x \text{ atm}$ کا اضافہ ہوتا ہے۔

$$\begin{aligned}
 &2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g) \\
 \text{Start } t = 0 & \quad 0.5 \text{ atm} \quad \quad \quad 0 \text{ atm} \quad \quad 0 \text{ atm} \\
 \text{At time } t & \quad (0.5 - 2x) \text{ atm} \quad \quad 2x \text{ atm} \quad \quad x \text{ atm} \\
 p_t &= p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2} \\
 &= (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x \\
 x &= p_t - 0.5 \\
 p_{N_2O_5} &= 0.5 - 2x \\
 &= 0.5 - 2(p_t - 0.5) = 1.5 - 2p_t \\
 \text{At } t = 100 \text{ s; } p_t &= 0.512 \text{ atm} \\
 &= 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476 \text{ atm} \\
 \text{Using equation (4.16)} \\
 k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100 \text{ s}} \log \frac{0.5 \text{ atm}}{0.476 \text{ atm}} \\
 &= \frac{2.303}{100 \text{ s}} \times 0.0216 = 4.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

کسی تعامل کی نصف عمر وہ وقفہ ہے جس میں کسی متعامل کا ارتکاز اس کے ابتدائی ارتکاز کا نصف رہ جاتا ہے۔ اسے $t_{1/2}$ سے ظاہر کرتے ہیں۔

صفر آرڈر تعامل کے لیے شرح مستقلہ مساوات 4.7 کے مطابق دیا جاتا ہے۔

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

$$\text{At } t = t_{1/2}, [R] = \frac{1}{2} [R]_0$$

$t_{1/2}$ پر شرح مستقلہ مندرجہ ذیل ہو جاتا ہے۔

4.3.3 تعامل کی نصف عمر
(Half-Life of a Reaction)

$$k = \frac{[R]_0 - 1/2[R]_0}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$$

یہ واضح ہے کہ صفر آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2}$ متعاملوں کے ابتدائی ارتکاز کے سیدھے تناسب میں اور شرح مستقلہ کے معکوس تناسب میں ہوتا ہے۔
فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے

$$[R]_n = [R]_0 - 0.999[R]_0$$

$$(4.15) \quad k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$(4.16) \quad \text{at } t_{1/2} [R] = \frac{[R]_0}{2}$$

لہذا مندرجہ بالا تعامل ہو جاتا ہے

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[R]_0}{[R]/2}$$

$$\text{یا } t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \times 0.301$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے نصف عمر مستقل دیتی ہے یعنی یہ تعامل میں حصہ لینے والی اسپیشیز کے ابتدائی ارتکاز سے مبرا ہوتا ہے۔ فرسٹ آرڈر مساوات کے لیے نصف عمر کی تحسب شرح مستقلہ سے باسانی کی جاسکتی ہے۔

صفر آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2} \propto [R]_0$ ہے۔ فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2}$ کا انحصار $[R]_0$ پر نہیں ہے۔

مثال 4.7 ایک فرسٹ آرڈر تعامل کا شرح مستقلہ $k = 5.5 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ ہے۔ تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

حل فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے نصف عمر مندرجہ ذیل ہے۔

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}} = 1.26 \times 10^{13} \text{ s}$$

مثال 4.8 دکھائیے کہ فرسٹ آرڈر تعامل میں 99.9% کی تکمیل کے لیے مطلوبہ وقت تعامل نصف عمر ($t_{1/2}$) کا 10 گنا ہے۔

حل جب تعامل 99.9% مکمل ہو جاتا ہے،

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$= \frac{2.303}{t} \log 10^3 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0}$$

$$t = 6.909/k$$

تعال کی نصف عمر کے لیے

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

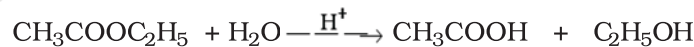
$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k} \times \frac{k}{0.693} = 10$$

صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکمیلی کلیہ کی ریاضیاتی خصوصیات کا خلاصہ جدول 4.4 میں دیا گیا ہے۔

جدول 4.4 صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکمیلی شرح کلیہ

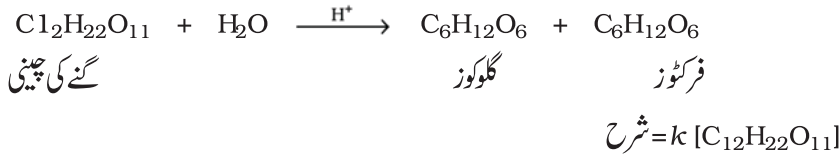
آرڈر	تعال کی قسم	Differential	تفرقی شرح کلیہ	مستقیم خط پلاٹ	نصف عمر	k کی اکائیاں
0	R → P	d[R]/dt = -k	kt = [R] ₀ - [R]	[R] vs t	[R] ₀ /2k	conc time ⁻¹ or mol L ⁻¹ s ⁻¹
1	R → P	d[R]/dt = -k[R]	[R] = [R] ₀ e ^{-kt} or kt = ln{[R] ₀ /[R]}	ln[R] vs t	ln 2/k	time ⁻¹ or s ⁻¹

بعض اوقات تعامل کا آرڈر حالات کی وجہ سے تبدیل ہو جاتا ہے۔ ایسے کئی تعاملات ہیں جو فرسٹ آرڈر شرح اصول کی پابند ہیں اگرچہ حقیقت میں وہ اعلیٰ سطح کے تعاملات ہوتے ہیں۔ استھائل ایسی ٹیٹ کا ہائڈرولس جو استھائل ایسی ٹیٹ اور پانی کے مابین ہونے والا ایک کیمیائی تعامل ہے۔ دراصل سیکنڈ آرڈر تعامل ہے جو استھائل ایسی ٹیٹ اور پانی دونوں کے تعامل کی شرح پر اثر انداز ہوتا ہے۔ لیکن ہائڈرولس کے لیے پانی بہت زیادہ مقدار میں استعمال ہوتا ہے جس کی وجہ سے تعامل میں پانی کی ارتکاز پر بہت کم اثر پڑتا ہے۔ اس لیے تعامل کی شرح پر محض استھائل ایسی ٹیٹ کے ارتکاز میں تبدیلی کا اثر پڑتا ہے مثال کے لیے 10ml پانی کے ذریعے 0.01mol استھائل ایسی ٹیٹ کے ہائڈرولس کے دوران شروع میں (t = 0) اور تعامل کے مکمل ہونے پر (t) موجود متعدد تعاملات اور حاصل مقدار ذیل میں دی گئی ہیں:



t=0	0.01 mol	10 mol	0 mol	0 mol
t	0 mol	9.9 mol	0.01 mol	0.01 mol

تعال کے دوران پانی کے ارتکاز میں بہت زیادہ تبدیلی نہیں آتی۔ اس لیے شرح مساوات میں رکن $[H_2O]$ کو مستقلہ کے طور پر لیا جاتا ہے۔ اس طرح مساوات ہو جاتی ہے تعامل فرسٹ آرڈر تعامل کے جیسا طرز عمل ظاہر کرتا ہے۔ اس قسم کے تعاملات کا ذب فرسٹ آرڈر تعاملات کہلاتے ہیں۔
گنے کی چینی کا inversion کا ذب فرسٹ آرڈر تعامل کی ایک اور مثال ہے۔



متن پر مبنی سوالات

- 4.5 ایک فرسٹ آرڈر تعامل کا شرح مستقلہ $1.15 \times 10^{-3} s^{-1}$ ہے۔ اس تعامل کے 5g کی 3g میں تحویل ہونے میں کتنا وقت لگے گا؟
- 4.6 SO_2Cl_2 60 منٹ میں تحلیل ہو کر اپنی اصل مقدار کا نصف رہ جاتا ہے۔ اگر تحلیل کا عمل ایک فرسٹ آرڈر تعامل ہے تو تعامل کا شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

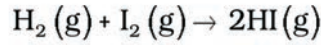
زیادہ تر تعاملات درجہ حرارت میں اضافہ ہونے پر تیزی پکڑ لیتے ہیں۔ مثال کے طور پر N_2O_5 کی تحلیل میں، ابتدائی مقدار سے نصف مقدار کی تحلیل $50^\circ C$ پر 12 منٹ ہیں، $25^\circ C$ پر 5 گھنٹے میں اور $0^\circ C$ پر 10 دن میں ہوتی ہے۔ آپ یہ بھی جانتے ہیں کہ پوٹاشیم پرمینگنیٹ ($KMnO_4$) اور آکسائیڈ الیڈ ($H_2C_2O_4$) کے آمیزے میں، پوٹاشیم پرمینگنیٹ کے رنگ اڑنے کا عمل زیادہ درجہ حرارت پر کم درجہ حرارت کے مقابلے میں تیزی سے ہوتا ہے۔ یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ کسی کیمیائی تعامل میں درجہ حرارت میں 10° کا اضافہ اس کے شرح مستقلہ کو تقریباً دو گنا کر دیتا ہے۔

شرح تعامل کے درجہ حرارت پر انحصار کی تشریح آرنہنس مساوات (4.18) کی مدد سے بالکل صحیح کی جاسکتی ہے۔ اسے سب سے پہلے ڈچ کیمیا داں جے ایچ وانٹ ہاف نے تجویز کیا تھا مگر سویڈن کے کیمیا داں آرنہنس نے اس کا طبعی جواز اور توضیح پیش کی۔

$$(4.18) \quad k = A e^{-E_a / RT}$$

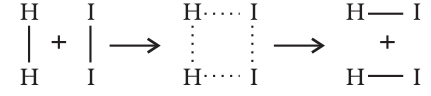
یہاں A آرنہنس فیکٹر یا فریکوئنسی فیکٹر ہے۔ اسے پیش قوت نما فیکٹر (pre-exponential factor) بھی کہتے ہیں۔ یہ کسی مخصوص تعامل کے لیے مستقل ہوتا ہے۔ R گیس مستقلہ ہے اور E_a ایکٹیویشن توانائی ہے جس کی پیمائش جول فی مول ($J \text{ mol}^{-1}$) میں ہے۔
اسے مندرجہ ذیل سادہ تعامل کی مدد سے واضح طور پر سمجھا جاسکتا ہے۔

4.4 شرح تعامل کا
درجہ حرارت پر
انحصار
(Temperature
Dependence
of the Rate of
a Reaction)



آرہینس کے مطابق یہ تعامل صرف اسی وقت ہو سکتا ہے جب ایک سالمہ ہائیڈروجن کا، ایک سالمہ آیوڈین کا متصادم ہو کر غیر متوازن انٹرمیڈیٹ بناتے ہیں۔ (شکل 4.6) یہ انٹرمیڈیٹ بہت معمولی وقفہ کے لیے ہی باقی رہتا ہے اور ٹوٹ کر ہائیڈروجن آیوڈائیڈ کے دو سالمات بناتا ہے۔

اس انٹرمیڈیٹ جسے ایکٹیویٹڈ کمپلیکس (C) کہتے ہیں، کی تشکیل کے لیے درکار توانائی ایکٹیویشن توانائی (E_a) کہلاتی ہے۔ بالقوة توانائی اور تعامل کو آرڈینیٹ کے مابین کھینچے گئے گراف سے مشکل 4.7 حاصل ہوتی ہے۔ تعامل کو آرڈینیٹ متعاملوں کی ماحصلات میں تبدیلی کے دوران توانائی کی تبدیلی کا خاکہ پیش کرتا ہے۔

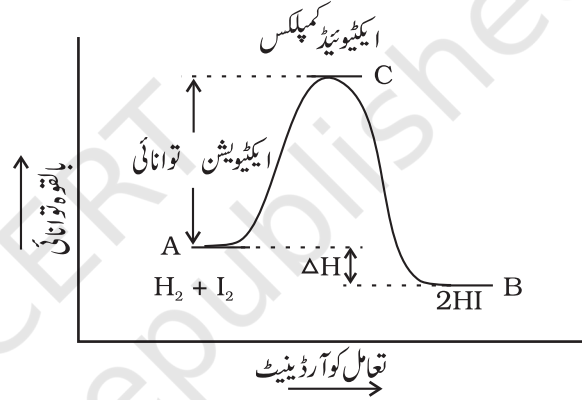


شکل 4.6: انٹرمیڈیٹ کے ذریعہ HI کی تشکیل

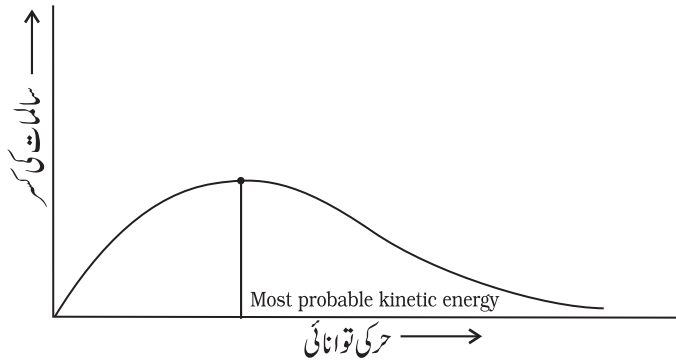
جب کمپلیکس تحلیل ہو کر ماحصلات کی تشکیل کرتا ہے تو کچھ توانائی خارج ہوتی ہے۔ لہذا تعامل کی حتمی حرارت متعامل اور ماحصلات کی نوعیت پر منحصر ہوتی ہے۔

تبادل میں حصہ لینے والی اسپیشز کے سبھی سالمات کی حرکی توانائی یکساں نہیں ہوتی۔ کیونکہ کسی ایک سالمہ کے طرز عمل کی پیشین گوئی بہت زیادہ درستگی صحت کے ساتھ کرنا ایک مشکل امر ہے لہذا ڈوگ بولٹر مین اور جیمس کلارک ○ ویل نے سالمات کی کثیر تعداد کے طرز عمل کی پیشین گوئی کرنے کے لیے شماریات کا استعمال کیا۔ ان کے مطابق حرکی توانائی کی تقسیم کو دی گئی حرکی توانائی والے سالمات کی کسر (N_E/N_T) اور حرکی توانائی (E) کے مابین گراف کھینچ کر بیان کیا جاسکتا ہے۔ (شکل 4.8)۔ یہاں N_E ، حرکی توانائی E والے سالمات کی تعداد ہے اور N_T سالمات کی کل تعداد ہے۔

گراف کی چوٹی اغلب ترین (most probable) حرکی توانائی یعنی سالمات کی اعظم کسر کی حرکی توانائی کے نظری ہوتا ہے۔ اس توانائی سے کم یا زیادہ توانائی والے سالمات کی تعداد کم ہوتی ہے۔ جب درجہ

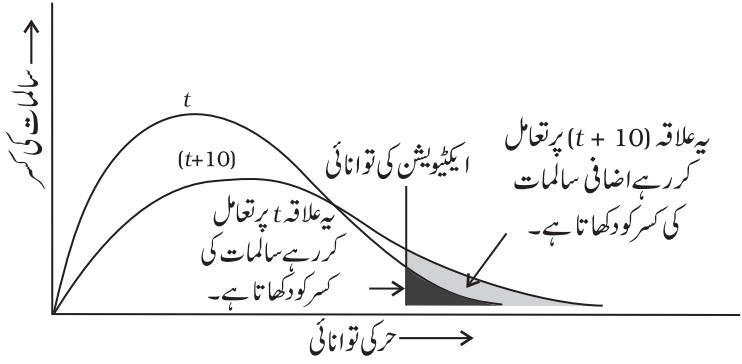


شکل 4.7: بالقوة توانائی اور تعامل کو آرڈینیٹ کے درمیان گراف کو ظاہر کرنے والا ڈائیگرام



شکل 4.8: گیس سالمات میں توانائیوں کو ظاہر کرنے والا تقسیمی انحصار

حرارت میں اضافہ ہوتا ہے تو خنی کی چوٹی زیادہ توانائی کی طرف کھسک جاتی ہے (شکل 4.9) اور خنی چوڑا ہو جاتا ہے یعنی دائیں طرف اس طرح پھیل جاتا ہے تاکہ زیادہ توانائی والے سالمات کا تناسب زیادہ رہے۔ خنی کے تحت آنے والا رقبہ مستقل ہونا چاہئے کیونکہ ہر وقت کل احتمال ایک ہونا چاہیے۔ ہم E_a کی نشاندہی فیکس ویل بولٹز مین تقسیم خنی پر کر سکتے ہیں۔



شکل 4.9: شرح تعامل کے درجہ حرارت پر انحصار کو ظاہر کرنے والا انحناء

کسی شے کے درجہ حرارت میں اضافہ ان سالمات کی کسر میں اضافہ کر دیتا ہے جو E_a سے زیادہ توانائی کے ساتھ ٹکراتے ہیں۔ ڈائیگرام سے یہ واضح ہے کہ $(t+10)$ پر خنی میں ایکٹیویشن توانائی سے زیادہ یا اس کے مساوی توانائی والے سالمات کی کسر کے ذریعہ دکھایا گیا رقبہ ہو جاتا ہے، نتیجتاً شرح تعامل دوگنا ہو جاتا ہے۔

آرہینس مساوات (4.18) میں فیکٹر $k = Ae^{-E_a/RT}$ سے زیادہ حرکی توانائی والے سالمات کی کسر کے نظیری ہوتا ہے۔ مساوات (4.18) کے دونوں جانب لوگ اترم لینے پر۔

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.19)$$

اسی طرح آرہینس مساوات (4.18) سے یہ پایا گیا ہے کہ درجہ حرارت میں اضافہ ایکٹیویشن توانائی میں کمی شرح تعامل میں اضافہ کا سبب ہوگی اور شرح مستقلہ میں قوت نمائی اضافہ ہوگا۔

شکل 4.10 میں $\text{Slope} = -\frac{E_a}{R}$ اور خط قاطع $\ln A$ ہے۔ لہذا ان قدروں کا استعمال کر کے ہم E_a اور A کی تحسیب کر سکتے ہیں۔

درجہ حرارت T_1 پر، مساوات (4.19) مندرجہ ذیل ہے۔

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad (4.20)$$

درجہ حرارت T_2 پر مساوات (4.19) مندرجہ ذیل ہے۔

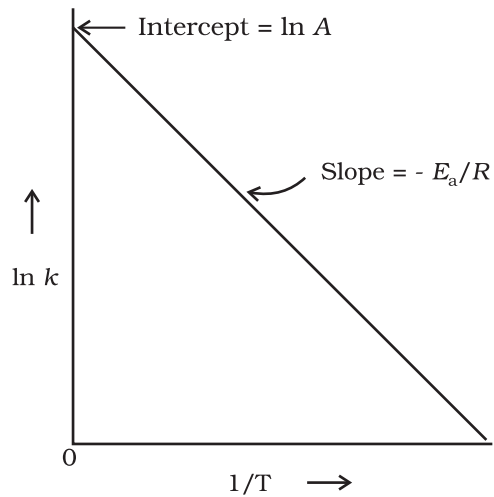
$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \quad (4.21)$$

(کیونکہ A کسی دیے ہوئے تامل کے لیے ایک مستقلہ ہے)

k_1 اور k_2 بالترتیب درجہ حرارت T_1 اور T_2 پر شرح مستقلہ ہیں۔ (4.20)

مساوات (4.21) میں سے کو گھٹانے پر

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$



شکل 4.10: $\ln k$ اور $1/T$ کے درمیان پلاٹ

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

(4.22)

500 k اور 700 k پر تعامل کے شرح مستقلے بالترتیب 0.025 اور 0.075^{-1} ہیں۔ E_a اور A قدریں معلوم کیجیے۔

مثال 4.9

حل

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \right) \left[\frac{700 - 500}{700 \times 500} \right]$$

$$0.544 = E_a \quad 5.714 \quad 10^4 / 19.15$$

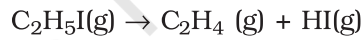
$$E_a = 0.544 \quad 19.15 / 5.714 \quad 10^4 = 18230.8 \text{ J}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{کیونکہ}$$

$$0.02 = Ae^{-18230.8/8.314 \quad 500}$$

$$A = 0.02 / 0.012 = 1.61$$

600 K پر استھائل آئیوڈائیڈ کی تحلیل کے لیے فرسٹ آرڈر شرح مستقلہ $1.60 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ہے جس کی مساوات ذیل میں دی گئی ہے۔



اس کی ایکٹیویشن توانائی 209 kJ mol^{-1} ہے۔ 700 k پر تعامل کا شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

ہم جانتے ہیں کہ

حل

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\log k_2 \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$= \log (1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left[\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{700 \text{ K}} \right]$$

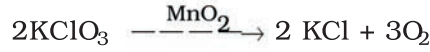
$$\log k_2 = -4.796 + 2.599 = -2.197$$

$$k_2 = 6.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

4.4.1 وسیط کا اثر

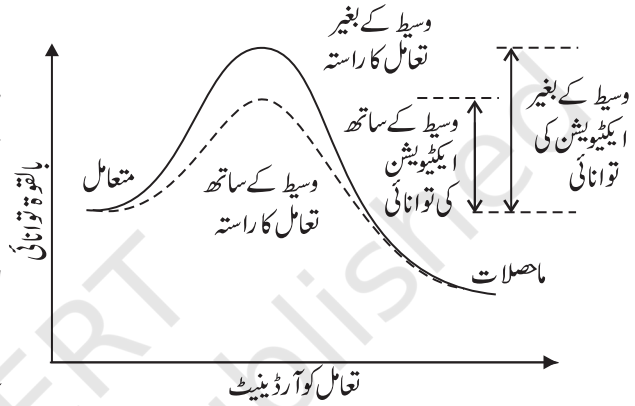
(Effect of Catalyst)

وسیط وہ شے ہے جو اپنے اندر کسی قسم کی مستقل کیمیائی تبدیلی کے بغیر تعامل کو تبدیل کر دیتی ہے۔ مثال کے طور پر MnO_2 مندرجہ ذیل تعامل کو کٹیلایز کر کے اس کی شرح کو قابل لحاظ حد تک بڑھا دیتا ہے۔



وسیط کے عمل کی تشریح انٹرمیڈیٹ کمپلیکس تھیوری کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے اس کے نظریے کے مطابق ایک وسیط کیمیائی تعامل میں حصہ لے کر متعاملوں کے ساتھ عارضی بانڈ بناتا ہے جس کے نتیجے میں انٹرمیڈیٹ کمپلیکس بنتا ہے۔ اس کا عبوری وجود ہوتا ہے اور یہ تحلیل ہو کر ماحصلات اور وسیط کی تشکیل کرتا ہے۔

یہ مانا جاتا ہے کہ وسیط متعامل اور ماحصلات کے درمیان ایکٹیویشن توانائی کو کم کر کے نتیجتاً بالقوۃ توانائی بیرز کو کم کر کے ایک متبادل راستہ یا تعامل میکائزم فراہم کرتا ہے جیسا کہ شکل 4.11 میں دکھایا گیا ہے۔

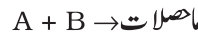


شکل 4.11: ایکٹیویشن توانائی پرو وسیط کا اثر

آرہینس مساوات (4.18) سے یہ بات بالکل واضح ہے کہ ایکٹیویشن توانائی جتنی کم ہوگی تعامل کی شرح اتنی ہی زیادہ ہوگی۔

کسی وسیط کی بہت کم مقدار اور متعاملوں کی بہت زیادہ مقدار کو کٹیلایز کر سکتی ہے۔ وسیط تعامل کی گیس توانائی، ΔG میں تبدیلی نہیں لاتا۔ یہ خود بخود ہونے والے تعاملات کو کٹیلایز کرتا ہے مگر خود بخود نہ ہونے والے تعاملات کو کٹیلایز نہیں کرتا۔ یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ وسیط تعامل کے توازن مستقلہ میں تبدیلی نہیں لاتا بلکہ تیزی کے ساتھ توازن قائم کرنے میں مدد کرتا ہے یعنی یہ آگے کی سمت (forward) اور پیچھے کی سمت (backward) دونوں تعاملات کو یکساں حد تک کٹیلایز کرتا ہے تاکہ توازن کی حالت یکساں رہے لیکن جلد قائم ہو جائے۔

حالانکہ آرہینس مساوات کا نفاذ حالات کی ایک وسیع رینج پر ہوتا ہے مگر نظریہ تصادم جسے Max tautz اور ولیم لیوئس نے 1916-18 میں تجویز کیا تھا، تعاملات کے توانائی اور میکائزم سے وابستہ پہلوؤں پر زیادہ روشنی ڈالتا ہے۔ یہ گیسوں کے حرکی نظریہ پر مبنی ہے۔ اس نظریہ کے مطابق، تعاملات کے سالمات سخت کرہ تصور کیے جاتے ہیں اور تعامل کا ہونا سالمات کے آپسی تصادم سمجھا جاتا ہے۔ تعامل آمیزہ کے فی اکائی حجم میں فی سیکنڈ تصادم کی مقدار تصادم سالمات (Z) کہلاتی ہے۔ دوسرا عوامل جو کہ کیمیائی تعاملات کی شرح کو متاثر کرتا ہے وہ ایکٹیویشن توانائی ہے (جیسا کہ ہم پہلے ہی مطالعہ کر چکے ہیں) ایک دوسرا مقامی ابتدائی تعامل کے لیے



4.5 کیمیائی تعاملات کا

نظریہ تصادم

(Collision

Theory of

Chemical

Reactions)

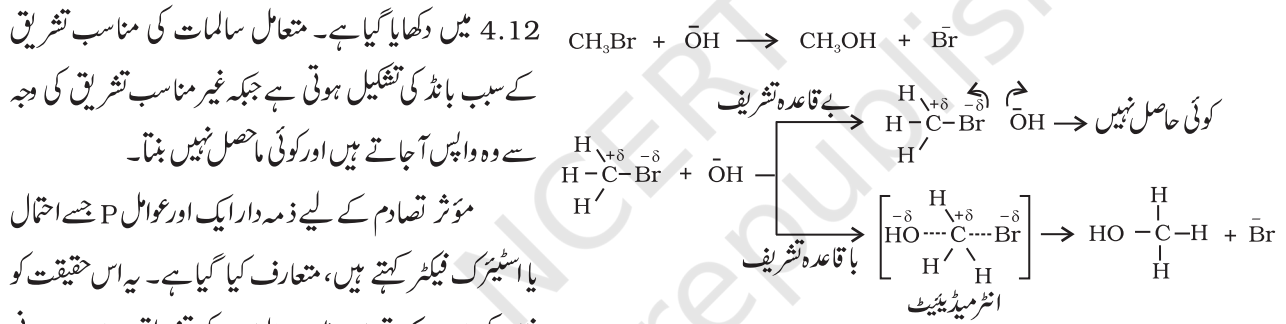
شرح تعامل کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

$$Z_{AB} e^{-E_a / RT} = \text{شرح} \quad (4.23)$$

جہاں Z_{AB} تعامل A اور B کی تصادم سرعت کو ظاہر کرتا ہے اور $e^{-E_a / RT}$ ان سالمات کی کسر کو ظاہر کرتا ہے جن کی توانائیاں E_a کے مساوی نہیں یا زیادہ ہیں۔ مساوات (4.23) کا موازنہ آرنہیمس مساوات سے کرنے پر ہم کہہ سکتے ہیں کہ A کا تعلق تصادم سرعت سے ہے۔

مساوات (4.23) ایٹمی اسپیشیز یا سادہ سالمات پر مشتمل تعاملات کے شرح مستقلوں کی قدر کی بالکل صحیح پیشین گوئی کرتی ہے مگر کمپلیکس سالمات کے معاملے میں انجرات کا مشاہدہ کیا گیا ہے وجہ یہ ہو سکتی ہے کہ تمام تصادم محصولات کی تشکیل کا سبب نہیں ہوتے۔ وہ تصادم جن میں سالمات مناسب حرکی توانائی (جسے دہلیز توانائی کہتے ہیں) اور مناسب تشریق کے ساتھ ٹکراتے ہیں تاکہ متعامل اسپیشیز کے درمیان بانڈ ٹوٹے کو آسان بنا سکیں اور محصولات بننے کے لیے نئے بانڈ تشکیل دے سکیں مؤثر تصادم (effective collisions) کہلاتے ہیں۔

مثال کے طور پر بروموآکٹین سے میتھائل کی تشکیل متعامل سالمات کی تشریق پر منحصر ہوتی ہے جیسا کہ شکل

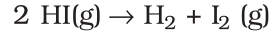


$$PZ_{AB} e^{-E_a / RT} = \text{شرح}$$

اس طرح نظریہ تصادم میں ایکٹیویشن توانائی اور سالمات کی مناسب تشریق ایک ساتھ مؤثر تصادم اور اس وجہ سے شرح تعامل کے معیار کا تعین کرتے ہیں۔ نظریہ تصادم کی کئی خامیاں بھی ہیں کیونکہ اس میں ایٹم یا سالمات کو سخت کرہ تصور کیا جاتا ہے اور ان کے ساختی پہلو کو نظر انداز کر دیا جاتا ہے۔ آپ اس نظریہ کا تفصیلی مطالعہ اعلیٰ جماعتوں میں کریں گے۔

* تعامل کرنے والی اسپیشیز کی + ایکٹیویشن توانائی = دہلیز توانائی

- 4.7 شرح مستقلہ پر درجہ حرارت کا کیا اثر ہوگا؟
- 4.8 مطلق درجہ حرارت میں 298K سے 10K کا اضافہ کیمیائی تعامل کی شرح کو دو گنا کر دیتا ہے۔ E_a کی تحسب کیجیے۔
- 4.9 مندرجہ ذیل تعامل کے لیے 581K پر ایکٹیویشن توانائی 209.5 kJmol^{-1} ہے۔



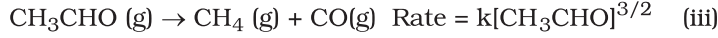
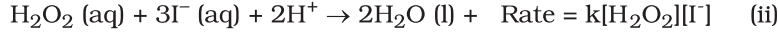
ان متعامل سالمات کی کسر معلوم کیجیے جن کی توانائی ایکٹیویشن توانائی کے مساوی یا اس سے زیادہ ہے۔

خلاصہ

کیمیائی حرکیات کیمیائی تعاملات میں شرح تعامل، مختلف عوامل کا اثر، ایٹموں کی از سر نو ترتیب اور انٹر میڈیٹ کی تشکیل کا مطالعہ ہے۔ تعامل کی شرح کا تعلق اکائی میں وقت متعاملوں کے ارتکاز میں کمی یا ماحصلات کے ارتکاز میں اضافہ سے ہے۔ اسے کسی مخصوص لمحہ میں لحاظی شرح کے طور پر اور طویل وقفہ اوقات میں اوسط شرح کے طور پر ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ درجہ حرارت، متعاملوں کا ارتکاز، وسیط جیسے متعدد عوامل تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔ تعامل کی شرح کا ریاضیاتی اظہار شرح کلیہ کے ذریعہ دیا جاتا ہے۔ اس کا تعین تجرباتی طور پر کیا جاتا ہے اس کی پیشین گوئی نہیں کی جاسکتی۔ کسی متعامل کی مناسبت سے تعامل کا آرڈر اس کے ارتکاز کا قوت نما ہے جو کہ شرح کلیہ مساوات میں ظاہر ہوتا ہے۔ تعامل کا آرڈر مختلف متعاملوں کے لیے ارکان کے ارتکاز کی تمام قوتوں کا حاصل جمع ہوتا ہے۔ شرح مستقلہ، شرح کلیہ میں تناسب فیکٹر ہوتا ہے۔ شرح مستقلہ اور تعامل کا آرڈر شرح کلیہ یا اس کے تکملی شرح مساوات کے ذریعہ متعین کیا جاسکتا ہے۔ سالمیت کی تعریف صرف ابتدائی تعامل کے لیے ہی بیان کی جاتی ہے۔ اس کی قدر 1 سے 3 تک محدود ہوتی ہے جبکہ آرڈر 0، 1، 2، 3 اور یہاں تک کہ کسر میں بھی ہو سکتا ہے۔ ایک ابتدائی تعامل کے لیے سلیمیت اور آرڈر یکساں ہوتے ہیں۔

شرح مستقلہ کا درجہ حرارت پر انحصار آرہینس مساوات ($k = A e^{-E_a/RT}$) کے ذریعہ بیان کیا جاتا ہے۔ E_a ، ایکٹیویشن توانائی ہے اور اسے ایکٹیوٹیکمپلیکس اور متعامل سالمات کے درمیان توانائی کے فرق کے طور پر پیش کیا جاتا ہے، اور A (آرہینس فیکٹر یا پیش قوت نما فیکٹر) تصادم سرعت ہے۔ مساوات سے صاف طور پر یہ بات واضح ہے کہ درجہ حرارت میں اضافہ یا E_a میں کمی کی وجہ سے شرح تعامل میں اضافہ ہوتا ہے اور وسیط کی موجودگی تعامل کے لیے متبادل راستہ فراہم کر کے ایکٹیویشن توانائی کو کم کر دیتی ہے۔ نظریہ تصادم کے مطابق ایک اور اسٹیرک فیکٹر P جو کہ متصادم ہونے والے سالمات کی تشریق پر منحصر ہوتا ہے، ایک اہم فیکٹر ہے اور موثر تصادم میں تعاون کرتا ہے، اس طرح آرہینس مساوات کی اصلاح شکل $k = P Z_{AB} e^{-E_a/RT}$ ہے۔

4.1 مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے شرح عبارت کی مدد سے تعامل کا آرڈر اور شرح مستقلوں کے ابعاد متعین کیجیے۔

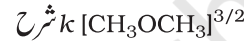


4.2 تعامل $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ کے لیے شرح $k[\text{A}][\text{B}]$ ہے جہاں k کی قدر $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ ہے۔ تعامل کی ابتدائی

شرح معلوم کیجیے جب $[\text{A}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ، $[\text{B}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ہے۔ شرح تعامل کی تحسب کیجیے جب $[\text{A}]$ کی قدر گھٹ کر 0.06 mol L^{-1} رہ جائے۔

4.3 پلیٹیم کی سطح پر NH_3 کی تحلیل صفر آرڈر تعامل ہے۔ H_2 اور N_2 کے بننے کی شرحیں کیا ہیں اگر $k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ہے۔

4.4 ڈائی میتھائل ایٹر کی تحلیل کے نتیجے میں CH_4 ، H_2 اور CO بنتے ہیں اور شرح تعامل مندرجہ ذیل ہے۔ یعنی



تعامل کی شرح کسی بند برتن میں دباؤ کو بڑھا کر، شرح مساوات کو ڈائی میتھائل ایٹر کے جزوی دباؤ کے ارکان میں بھی دیا جاسکتا ہے۔



اگر دباؤ کی پیمائش بار میں اور وقت کی پیمائش منٹ میں کی جائے تو شرح اور مستقلوں کی اکائیاں کیا ہوں گی؟

4.5 ان عوامل کا تذکرہ کیجیے جو کیمیائی تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔

4.6 ایک تعامل متعامل کی مناسبت سے سیکنڈ آرڈر کا ہے۔ تعامل کی شرح پر کیا اثر ہوگا اگر متعامل کی ارتکاز

(i) دوگنا کر دیا جائے (ii) نصف رہ جائے

4.7 تعامل کے شرح مستقلہ پر درجہ حرارت کا کیا اثر ہوتا ہے؟ شرح مستقلہ پر اس اثر کو درجہ حرارت کے مقداری اعتبار سے کس طرح ظاہر

کیا جاسکتا ہے؟

4.8 فرسٹ آرڈر تعامل میں مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے گئے۔

t/s	0	30	60	90
A/mol L ⁻¹	0.55	0.31	0.17	0.085

30 تا 60 سیکنڈ کے وقفہ میں تعامل کی اوسط شرح معلوم کیجیے۔

4.9 ایک تعامل A میں فرسٹ آرڈر کا ہے اور B میں سیکنڈ آرڈر کا ہے۔

(i) تفرقی شرح مساوات لکھیے

(ii) B کے ارتکاز کو تین گنا کرنے پر شرح کس طرح متاثر ہوگی؟

(iii) اگر A اور B دونوں کا ارتکاز دوگنا کر دیا جائے تو شرح پر کیا اثر ہوگا؟

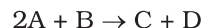
4.10 A اور B کے درمیان ہونے والے تعامل میں تعامل کی ابتدائی شرح (r₀) کی A اور B کے مختلف ابتدائی ارتکاز کے لیے کی گئی پیمائش ذیل

میں دی گئی ہے۔

A/ mol L ⁻¹	0.20	0.20	0.40
B/ mol L ⁻¹	0.30	0.10	0.05
r ₀ /mol L ⁻¹ s ⁻¹	5.07 × 10 ⁻⁵	5.07 × 10 ⁻⁵	1.43 × 10 ⁻⁴

A اور B کی مناسبت سے تعامل کا آرڈر کیا ہے؟

4.11 تعامل کے حرکیاتی مطالعہ کے دوران مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے گئے۔



تجربہ	[A]/mol L ⁻¹	[B]/mol L ⁻¹	تشکیل کی ابتدائی شرح D/mol L ⁻¹ min ⁻¹
I	0.1	0.1	6.0 × 10 ⁻³
II	0.3	0.2	7.2 × 10 ⁻²
III	0.3	0.4	2.88 × 10 ⁻¹
IV	0.4	0.1	2.40 × 10 ⁻²

تعامل کے لیے شرح کلیہ اور شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

4.12 A کی مناسبت سے A اور B کے درمیان ہونے والا تعامل فرسٹ آرڈر کا ہے۔ اور B کی مناسبت سے صفر آرڈر کا ہے۔ مندرجہ ذیل

جدول میں خالی جگہوں کو پُر کیجیے۔

تجربہ	[A]/ mol L ⁻¹	[B]/ mol L ⁻¹	ابتدائی شرح /mol L ⁻¹ min ⁻¹
I	0.1	0.1	2.0 × 10 ⁻²
II	–	0.2	4.0 × 10 ⁻²
III	0.4	0.4	–
IV	–	0.2	2.0 × 10 ⁻²

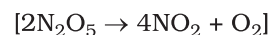
4.13 ذیل میں دیے گئے شرح مستقلوں کی مدد سے فرسٹ آرڈر تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

(i) 200 s⁻¹ (ii) 2 min⁻¹ (iii) 4 years⁻¹

4.14 ¹⁴C کے تابکار زیاں کی نصف عمر 5730 برس ہے۔ ایک قدیمی آثار جو کہ لکڑی پر مشتمل دستکاری کی شکل میں ہے، زندہ درخت کی لکڑی

کے مقابلہ میں ¹⁴C کی 80% مقدار موجود ہے نمونے کی عمر کا اندازہ لگائیے۔

4.15 گیس فیئر میں 315K پر N₂O₅ کی تحلیل کے لیے اعداد و شمار مندرجہ ذیل جدول میں دیے گئے ہیں۔



t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
10 ² × [N ₂ O ₅]/mol L ⁻¹	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35

(i) اور t [N₂O₅] کے مابین گراف بنائیے۔

(ii) تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

(iii) log [N₂O₅] اور t کے مابین گراف بنائیے۔

(iv) شرح کلیہ کیا ہے؟

(v) شرح مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

(vi) k کی مدد سے نصف عمر معلوم کیجئے اور اس کا موازنہ (ii) سے کیجیے۔

4.16 فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے شرح مستقلہ 60 s^{-1} ہے۔ کتنی مدت کے بعد متعامل اپنے ابتدائی ارتکاز کا $1/16$ واں حصہ رہ جائے گا؟

4.17 ایک ایٹمی دھماکہ کے دوران پیدا ہونے والے ماحصلات میں سے ایک ^{90}Sr ہے جس کی نصف عمر 28.1 برس ہے۔ اگر ایک نومولودہ بچے میں کیلشیم کے بجائے ^{90}Sr کی $1 \mu\text{g}$ مقدار جذب ہوتی ہے تو 10 برس کے بعد اور 60 برس کے بعد اس کی کتنی مقدار باقی رہے گی، اگر یہ تھوڑی اعتبار سے ضائع نہ ہوتی ہو۔

4.18 فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے دکھائیے کہ 99% تعامل مکمل ہونے کے لیے درکار وقت 90% تعامل ہونے کے لیے درکار وقت کا دوگنا ہوتا ہے۔

4.19 ایک فرسٹ آرڈر تعامل کے 30% تحلیل ہونے میں 40 منٹ لگتے ہیں۔ $t_{1/2}$ کی تحسیب کیجیے۔

4.20 543K پرایز وائٹرو پروپین (Azoisopropane) کی ہیکسین اور نائٹروجن میں تحلیل کے لیے مندرجہ ذیل اعداد و شمار اخذ کیے گئے ہیں۔

t (sec)	P (mm of Hg)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

شرح مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

4.21 مستقل حجم پر SO_2Cl_2 کی فرسٹ آرڈر حرارتی تحلیل کے دوران مندرجہ ذیل اعداد و شمار حاصل ہوئے ہیں۔



تجربہ	وقت / s^{-1}	کل دباؤ / atm
1	0	0.5
2	100	0.6

جب کل دباؤ 0.65 atm ہو تو تعامل کی شرح معلوم کیجیے۔

4.22 مختلف درجہ حرارت پر N_2O_5 کی تحلیل کے لیے شرح مستقلہ نیچے دیے گئے ہیں

T/°C	0	20	40	60	80
$10^5 \times \text{ks}^{-1}$	0.0788	1-70	25-7	178	2140

K اور $1/T$ کے مابین گراف کھینچئے نیز A اور Ea کی تحسیب کیجیے۔ 30°C اور 50°C پر شرح مستقلہ کی پیشین گوئی کیجیے۔

4.23 546K پر ہائڈروکاربن کی تحلیل کے لیے شرح مستقلہ $2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ہے۔ اگر ایکٹیویشن توانائی 179.9 kJ/mol ہو تو پیش قوت نمائندگی کی قدر کیا ہوگی؟

4.24 ایک تعامل $\text{A} \rightarrow \text{Products}$ پر غور کیجیے جس میں $k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ہے۔ اگر A کا ابتدائی ارتکاز 1.0 mol L^{-1} ہو تو 100 کے بعد بچے ہوئے A کا ارتکاز معلوم کیجیے۔

4.25 ایسڈ محلول کے اندر گلوکوز اور فرکٹوز میں سکروز کی تحلیل فرسٹ آرڈر شرح کلیہ کے مطابق ہوتی ہے جس میں $t_{1/2} = 3.00$ گھنٹہ ہے۔ 8 گھنٹوں کے بعد سکروز کے نمونے کی کتنی کسر باقی بچے گی؟

4.26 ہائڈروکاربن کی تحلیل مندرجہ ذیل مساوات کے مطابق ہوتی ہے۔

$$k = (4.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}) e^{-28000 \text{ K}/T}$$

کی تحسب کیجیے۔ E_a

4.27 H_2O_2 کی فرسٹ آرڈر تحلیل کے لیے شرح کلیہ مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ دیا گیا ہے۔

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 \text{ K}/T$$

اس تعامل کے لیے E_a کی تحسب کیجیے اور کس درجہ حرارت پر اس کی نصف عمر 256 منٹ ہوگی؟

4.28 10^0 پر A کی ماحصلات میں تحلیل کے لیے K کی قدر $4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ہے اور ایکٹیویشن توانائی 60 kJ mol^{-1} ہے۔ کس درجہ حرارت پر k کی قدر $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ہوگی؟

4.29 298K پر فرسٹ آرڈر تعامل کے 10% مکمل ہونے میں لگنے والا وقت 308K پر 25% تعامل ہونے میں لگنے والے وقت کے مساوی ہے۔ اگر A کی قدر $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ہو تو 318K پر E_a اور K کی تحسب کیجیے۔

4.30 کسی تعامل کی شرح درجہ حرارت میں 293K سے 313K تک اضافہ کرنے پر چار گنا ہو جاتی ہے۔ اس تعامل کے لیے ایکٹیویشن توانائی یہ فرض کرتے ہوئے معلوم کیجیے کہ اس کی قدر درجہ حرارت کے ساتھ تبدیل نہیں ہوتی۔

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جواب

$$r_{av} = 6.66 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1} \quad \mathbf{4.1}$$

A کے غائب ہونے کی شرح = شرح تعامل $\mathbf{4.2}$

$$= 0.005 \text{ mol litre}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

تعامل کا آرڈر 2 - 5 ہے۔ $\mathbf{4.3}$



$$\text{شرح} = k[X]^2$$

شرح میں 9 گنا اضافہ ہوگا

$$t = 444 \text{ s} \quad \mathbf{4.5}$$

$$1.925 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \mathbf{4.6}$$

$$E_a = 52.897 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \mathbf{4.8}$$

$$1.471 \times 10^{-19} \quad \mathbf{4.9}$$