

**BSCH603DST**

# غیر نامیاتی کیمیا-II اور طبعی کیمیا-IV

(Inorganic Chemistry II & Physical Chemistry IV)

مع

## لیب مینول

(Lab Manual)

فاصلاتی اور روایتی نصاب پر مبنی خود اکتسابی مواد

برائے

بیچلر آف سائنس (بی۔ ایس۔ سی۔)

(چٹھا سمسٹر)

نظامت فاصلاتی تعلیم

مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی

حیدرآباد-32، انڈیا-بھارت

© Maulana Azad National Urdu University, Hyderabad

Course: Business Communication

ISBN: 978-81-972234-3-3

First Edition: May, 2024

Publisher	:	Registrar, Maulana Azad National Urdu University, Hyderabad
Publication	:	2024
Copies	:	500
Price	:	330/-
Copy Editing	:	Dr. Mohammed Arifuddin
Cover Designing	:	Dr. Mohd Akmal Khan
Printer	:	Print Time & Business Enterprises. Hyderabad

## Inorganic Chemistry-II and Physical Chemistry-IV

For

B.Sc. 6<sup>th</sup> Semester

*On behalf of the Registrar, Published by:*

### Directorate of Distance Education

Maulana Azad National Urdu University

Gachibowli, Hyderabad-500032 (TS), Bharat

Director: [dir.dde@manuu.edu.in](mailto:dir.dde@manuu.edu.in) Publication : [ddepublication@manuu.edu.in](mailto:ddepublication@manuu.edu.in)

Phone number: 040-23008314 Website: [manuu.edu.in](http://manuu.edu.in)

© All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronically or mechanically, including photocopying, recording or any information storage or retrieval system, without prior permission in writing from the publisher ([registrar@manuu.edu.in](mailto:registrar@manuu.edu.in))



ایڈیٹر

(Editor)

**Dr. Qasim Ullah**

Course Coordinator

Assistant Professor (Chemistry)

School of Sciences, MANUU, Hyderabad

ڈاکٹر قسیم اللہ

کورس کوآرڈینیٹر، اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)

اسکول برائے سائنسی علوم مانو، حیدرآباد

لینگویج ایڈیٹر

(Language Editor)

**Dr. Mohd Akmal Khan**

Guest Faculty/Assistant Professor (Contractual),

Urdu

Directorate of Distance Education, MANUU

ڈاکٹر محمد اکمل خان

گیسٹ فیکلٹی / اسسٹنٹ پروفیسر (کانٹریکٹو)، اردو

نظامت فاصلاتی تعلیم، مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی

مجلس ادارت

(Editorial Board)

**Dr. Qasim Ullah**

Course Coordinator

Assistant Professor (Chemistry)

School of Sciences, MANUU, Hyderabad

ڈاکٹر قسیم اللہ

کورس کوآرڈینیٹر، اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)

اسکول برائے سائنسی علوم مانو، حیدرآباد

**Mrs. Abida Murtaza**

Assistant Professor (Chemistry)

MANUU Polytechnic, MANUU, Hyderabad .

محترمہ عابدہ مرتزہ،

شعبہ کیمیا، مانو پالی ٹیکنیک،

مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی

**Dr. Mazhar Ahmed Farooqui**

Maulana Azad College of Arts, Science and

Technology, Aurangabad-MH

ڈاکٹر مظہر احمد فاروقی،

مولانا آزاد کالج آف آرٹس، سائنس اینڈ ٹیکنالوجی،

اورنگ آباد، مہاراشٹرا

## کورس کو آرڈی نیٹر ڈاکٹر قسیم اللہ

اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)، اسکول برائے سائنسی علوم، مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی، حیدرآباد

### مصنفین

- اکائی نمبر
- اکائی 1 تا 2 اور 6-8 ڈاکٹر محمد عارف الدین، شعبہ کیمیا  
نظامت فاصلاتی تعلیم، مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی
  - اکائی 3 تا 5 ڈاکٹر محمد مستقیم محمد شریف،  
اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)، ایچ جے تھیم آزاد کالج آف آرٹس اینڈ سائنس، جگاون، مہاراشٹرا
  - اکائی 9 تا 10 اور 13 ڈاکٹر نظام الحق انصاری، سنت بابا بھاگ سنگھ یونیورسٹی - جالندھر
  - اکائی 11 ڈاکٹر قسیم اللہ، اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)،  
اسکول برائے سائنسی علوم، مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی، حیدرآباد
  - اکائی 12 ڈاکٹر ثمرین فاروقی، اسسٹنٹ پروفیسر (کیمیا)، مولانا آزاد کالج آف آرٹس، سائنس اینڈ کامرس،  
اورنگ آباد، مہاراشٹرا
  - اکائی 14 تا 16 ڈاکٹر ثمنینہ عزیز، شعبہ کیمیا، انور العلوم کالج، ملے پٹی، حیدرآباد

### لیب مینول

- اکائی 17 تا 20 ڈاکٹر محمد عارف الدین، شعبہ کیمیا  
نظامت فاصلاتی تعلیم، مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی
- اکائی 21 تا 24 ڈاکٹر ثمنینہ عزیز، شعبہ کیمیا، انور العلوم کالج، ملے پٹی، حیدرآباد
- اکائی 9 تا 10، 13،  
16، اور 21-24 محمد عبدال سلیم، ریٹائرڈ لکچرار، پر بھنی، مہاراشٹرا

### پروف ریڈرس:

- اکائی 1 تا 8 اور 17-20 : محترمہ عابدہ مرتزہ اول
- اکائی 9 تا 16 اور 21-24 : ڈاکٹر مظہر احمد فاروقی اول
- اکائی 1 تا 24 : ڈاکٹر قسیم اللہ دوم

## فہرست

vii	وائس چانسلر	پیغام
viii	ڈائریکٹر	پیغام
ix	کورس کو آرڈی نیٹر	کورس کا تعارف
<b>I بلاک</b>		
01	پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کی کیمیا	اکائی 1
16	دوسری اور تیسرے عبوری عناصر کے سلسلہ کی کیمیا	اکائی 2
31	ہم ربطی مرکبات	اکائی 3
48	گرفتہ بندش نظریہ	اکائی 4
<b>II بلاک</b>		
60	قلمی فیلڈ میدانی نظریہ	اکائی 5
76	نرم اور سخت ترشہ و اساس	اکائی 6
91	حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا	اکائی 7
109	نوبل گیسس کی کیمیا	اکائی 8
<b>III بلاک</b>		
126	ٹھوس حالت-1	اکائی 9
146	ٹھوس حالت-2	اکائی 10
172	کیمیائی تحریکات-I	اکائی 11
191	کیمیائی حرکیات-II	اکائی 12
<b>IV بلاک</b>		
210	عمل انگیزی	اکائی 13
243	ضیائی کیمیا-I	اکائی 14
265	ضیائی کیمیا-II	اکائی 15
279	ماہیتی توازن	اکائی 16
307		نمونہ امتحانی پرچہ

309		لیب مینول
		بلاک V
310	ٹیٹرا امائن کاپر (II) سلفیٹ کمپلیکس Tetra amine copper (II) sulphate کی تیاری اور اُس کی فی صد پیداوار کا محسوب	اکائی 17
315	سوڈیم ٹرائی آکسالیٹو فیریٹ (III) کا کمپلیکس Sodium Trioxalato Ferrate (III) Complex کی تیاری اور اسکی فی صد پیداوار کا محسوب	اکائی 18
319	غیر نامیاتی تجربہ کے منظم طریقہ کار کے ذریعہ سادہ نمک میں موجود ایک مثبت رواں اور ایک منفی رواں کی نشاندہی یا شناخت	اکائی 19
336	غیر نامیاتی تجربہ کے منظم طریقہ کار کے ذریعہ نامعلوم سادہ نمک میں موجود ایک مثبت رواں اور ایک منفی رواں کی نشاندہی یا شناخت	اکائی 20
		بلاک VI
346	ہائیڈروکلورک ترشہ اور سوڈیم تھائیوسلفیٹ کے درمیان تعامل کی شرح پر مقدار (ارتکاز) کے اثر کا مطالعہ	اکائی 21
350	میٹھیل ایسیٹیٹ کی آب پاشیدگی ترشی واسطہ میں تماسی عامل کی موجودگی میں کر کے تعامل کی شرحی مستقلہ اور تعامل کے درجہ کا تعین	اکائی 22
353	سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ سے ایٹھائل ایسیٹیٹ کی آب پاشیدگی کا حرکی مطالعہ	اکائی 23
356	بائی فینائل اور نیپتھیلین کے سادہ گداختی نظام (Eutectic System) کے ہئیت خاکہ (Phase Diagram) کی بناوٹ اور مطالعہ	اکائی 24
359		نمونہ امتحانی پرچہ (لیب مینول)

## پیغام

مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی 1998 میں وطن عزیز کی پارلیمنٹ کے ایکٹ کے تحت قائم کی گئی۔ اس کے چار نکاتی مینڈیٹس یہ ہیں۔  
(1) اردو زبان کی ترویج و ترقی (2) اردو میڈیم میں پیشہ ورانہ اور تکنیکی تعلیم کی فراہمی (3) روایتی اور فاصلاتی تدریس سے تعلیم کی فراہمی اور (4) تعلیم نسواں پر خصوصی توجہ۔ یہ وہ بنیادی نکات ہیں جو اس مرکزی یونیورسٹی کو دیگر مرکزی جامعات سے منفرد اور ممتاز بناتے ہیں۔  
قومی تعلیمی پالیسی 2020 میں بھی مادری اور علاقائی زبانوں میں تعلیم کی فراہمی پر کافی زور دیا گیا ہے۔

اردو کے ذریعے علوم کو فروغ دینے کا واحد مقصد و منشا اردو داں طبقے تک عصری علوم کو پہنچانا ہے۔ ایک طویل عرصے سے اردو کا دامن علمی مواد سے لگ بھگ خالی رہا ہے۔ کسی بھی کتب خانے یا کتب فروش کی الماریوں کا سرسری جائزہ اس بات کی تصدیق کر دیتا ہے کہ اردو زبان سمٹ کر چند ”ادبی“ اصناف تک محدود رہ گئی ہے۔ یہی کیفیت اکثر رسائل و اخبارات میں دیکھنے کو ملتی ہے۔ اردو قاری اور اردو سماج دور حاضر کے اہم ترین علمی موضوعات سے نابلد ہیں۔ چاہے یہ خود ان کی صحت و بقا سے متعلق ہوں یا معاشی اور تجارتی نظام سے، یا مشینی آلات ہوں یا ان کے گرد و پیش ماحول کے مسائل ہوں، عوامی سطح پر ان شعبہ جات سے متعلق اردو میں مواد کی عدم دستیابی نے عصری علوم کے تئیں ایک عدم دلچسپی کی فضا پیدا کر دی ہے۔ یہی وہ چیلنجز ہیں جن سے اردو یونیورسٹی کو نبرد آزما ہونا ہے۔ نصابی مواد کی صورت حال بھی کچھ مختلف نہیں ہے۔ اسکولی سطح پر اردو کتب کی عدم دستیابی کے چرچے ہر تعلیمی سال کے شروع میں زیر بحث آتے ہیں۔ چوں کہ اردو یونیورسٹی کا ذریعہ تعلیم اردو ہے اور اس میں عصری علوم کے تقریباً سبھی اہم شعبہ جات کے کورسز موجود ہیں لہذا ان تمام علوم کے لیے نصابی کتابوں کی تیاری اس یونیورسٹی کی اہم ترین ذمہ داری ہے۔

مجھے اس بات کی بے حد خوشی ہے کہ یونیورسٹی کے ذمہ داران بشمول اساتذہ کرام کی انتھک محنت اور ماہرین علم کے بھرپور تعاون کی بنا پر کتب کی اشاعت کا سلسلہ بڑے پیمانے پر شروع ہو چکا ہے۔ ایک ایسے وقت میں جب کہ ہماری یونیورسٹی اپنی تاسیس کی 25 ویں سالگرہ منا رہی ہے، مجھے اس بات کا انکشاف کرتے ہوئے بہت خوشی محسوس ہو رہی ہے کہ یونیورسٹی کا نظامت فاصلاتی تعلیم از سر نو اپنی کارکردگی کے نئے سنگ میل کی طرف رواں دواں ہے اور نظامت فاصلاتی تعلیم کی جانب سے کتابوں کی اشاعت اور ترویج میں بھی تیزی پیدا ہوئی ہے۔ نیز ملک کے کونے کونے میں موجود تشنگان علم فاصلاتی تعلیم کے مختلف پروگراموں سے فیضیاب ہو رہے ہیں۔ گرچہ گزشتہ دو برسوں کے دوران کووڈ کی تباہ کن صورت حال کے باعث انتظامی امور اور ترسیل و ابلاغ کے مراحل بھی کافی دشوار کن رہے تاہم یونیورسٹی نے اپنی حتی المقدور کوششوں کو بروئے کار لاتے ہوئے نظامت فاصلاتی تعلیم کے پروگراموں کو کامیابی کے ساتھ روبہ عمل کیا ہے۔ میں یونیورسٹی سے وابستہ تمام طلباء کو یونیورسٹی سے جڑنے کے لیے صمیم قلب کے ساتھ مبارکباد پیش کرتے ہوئے اس یقین کا اظہار کرتا ہوں کہ ان کی علمی تشنگی کو پورا کرنے کے لیے مولانا آزاد اردو یونیورسٹی کا تعلیمی مشن ہر لمحہ ان کے لیے راستے ہموار کرے گا۔

پروفیسر سید عین الحسن  
وائس چانسلر

## پیغام

موجودہ دور میں فاصلاتی طریقہ تعلیم کو پوری دنیا میں ایک انتہائی کارگر اور مفید طریقہ تعلیم کی حیثیت سے تسلیم کیا جا چکا ہے اور اس طریقہ تعلیم سے بڑی تعداد میں لوگ مستفید ہو رہے ہیں۔ مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی نے بھی اپنے قیام کے ابتدائی دنوں ہی سے اردو آبادی کی تعلیمی ضروریات کے پیش نظر فاصلاتی طرز تعلیم کو متعارف کرایا۔ مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی کا آغاز 1998 میں نظامتِ فاصلاتی تعلیم سے ہوا اور 2004 میں باقاعدہ روایتی طرز تعلیم (Regular Courses) کا آغاز ہوا اور بعد ازاں متعدد روایتی تدریس کے شعبہ جات قائم کیے گئے۔ ملک میں تعلیمی نظام کو بہتر انداز سے جاری رکھنے میں یو جی سی کامرکزی کردار رہا ہے۔ فاصلاتی تعلیم (ODL) کے تحت جاری مختلف پروگرام UGC-DEB سے منظور شدہ ہیں۔ UGC-DEB اس بات پر زور دیتا رہا ہے کہ فاصلاتی نظام تعلیم کے نصابات اور نظامات کو روایتی نظام تعلیم کے نصابات اور نظامات سے مکافقہ ہم آہنگ کر کے فاصلاتی تعلیم کے طلباء کے معیار کو بلند کیا جائے۔ چونکہ مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی فاصلاتی اور روایتی طرز تعلیم کی جامعہ (Dual Mode University) ہے، لہذا اس مقصد کے حصول کے لیے یو جی سی ڈی ای بی کے رہنمایانہ اصولوں کے مطابق Credit Based Credit System (CBCS) نظام متعارف کرایا گیا اور خود اکتسابی مواد (Self Learning Material) از سر نو، جس میں یو جی اور پی جی طلباء کے لیے چھ بلاک جو بیس اکائیوں اور چار بلاک سولہ اکائیوں پر مشتمل نئے طرز کی ساخت پر تیار کیا گیا ہے۔

نظامتِ فاصلاتی تعلیم یو جی پی جی ایڈ ڈیپلوما اور سرٹیفکیٹ کورسز پر مشتمل جملہ سترہ (17) کورسز چلا رہا ہے۔ ساتھ ہی تکنیکی ہنر پر مبنی کورسز بھی شروع کیے جا رہے ہیں۔ متعلمین کی سہولت کے لیے ملک کے مختلف حصوں میں 9 علاقائی مراکز بنگلور، بھوپال، درجنگ، دہلی، کولکاتا، ممبئی، پٹنہ، رانچی اور سری نگر اور 6 ذیلی علاقائی مراکز حیدرآباد، لکھنؤ، جموں، نوح، وارانسی اور امراتوئی کا ایک بہت بڑا نیٹ ورک موجود ہے۔ اس کے علاوہ وے واڑہ میں ایک ایلٹیشن سنٹر بھی قائم کیا گیا ہے۔ ان مراکز کے تحت سر دست 160 سے زیادہ متعلم امدادی مراکز (Learner Support Centres) نیز 20 پروگرام سنٹرس (Programme Centres) کام کر رہے ہیں، جو طلباء کو تعلیمی اور انتظامی مدد فراہم کرتے ہیں۔ نظامتِ فاصلاتی تعلیم اپنی تعلیمی اور انتظامی سرگرمیوں میں آئی سی ٹی کا بھرپور استعمال کرتا ہے، نیز اپنے تمام پروگراموں میں داخلے صرف آن لائن طریقے ہی سے دے رہا ہے۔

نظامتِ فاصلاتی تعلیم کی ویب سائٹ پر متعلمین کو خود اکتسابی مواد کی سافٹ کاپیاں بھی فراہم کی جا رہی ہیں، نیز آڈیو-ویڈیو ریکارڈنگ کالنگ بھی ویب سائٹ پر فراہم کیا گیا ہے۔ اس کے علاوہ متعلمین کے درمیان رابطے کے لیے ای میل اور وہاٹس ایپ گروپ کی سہولت فراہم کی گئی ہے، جس کے ذریعے متعلمین کو پروگرام کے مختلف پہلوؤں جیسے کورس کے رجسٹریشن، مفاوضات، کونسلنگ، امتحانات وغیرہ کے بارے میں مطلع کیا جاتا ہے۔ پچھلے دو سال سے ریگولر کاونسلنگ کے علاوہ ایڈیشنل رمیڈیل آن لائن کاونسلنگ مہیا کی جا رہی ہے تاکہ طلباء کے تعلیمی معیار کو بلند کیا جاسکے۔

امید ہے کہ ملک کی تعلیمی اور معاشی حیثیت سے پچھڑی اردو آبادی کو عصری تعلیم کے مرکزی دھارے سے جوڑنے میں نظامتِ فاصلاتی تعلیم کا بھی نمایاں رول ہو گا۔ آنے والے دنوں میں تعلیمی ضروریات کے پیش نظر نئی تعلیمی پالیسی (NEP-2020) کے تحت مختلف کورسز میں تبدیلیاں کی جائیں گی اور امید ہے کہ یہ فاصلاتی نظام کو زیادہ موثر و کارگر بنانے میں مددگار ثابت ہوگی۔

پروفیسر محمد رضاء اللہ خان

ڈائریکٹر، نظامتِ فاصلاتی تعلیم



## کورس کا تعارف

اس کورس میں غیر نامیاتی کیمیا - II اور طبعی کیمیا - IV کے موضوعات پر بحث کی گئی ہے جو مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی کے بی۔ ایس سی (چھٹے سمسٹر) کے نصاب میں شامل ہیں۔ کتاب کا نصاب دو حصوں پر مشتمل ہے۔ پہلا حصہ تھیوری کا ہے جو کہ سولہ (16) اکائیوں پر مشتمل ہے اور دوسرا حصہ لیب مینول کا ہے جس میں آٹھ اکائیاں ہیں۔ تھیوری میں جملہ چار بلاک ہیں اور ہر ایک بلاک میں چار اکائیاں ہیں۔ جب کہ لیب مینول میں صرف دو بلاک ہیں اور ہر ایک بلاک میں چار چار اکائیاں ہیں۔ اکائیوں کو مضمون کے ماہرین کے ذریعے کتابی شکل کی مطابقت میں اس طرح تیار کیا گیا ہے کہ طالب علم اس کو آسانی سے پڑھ کر سمجھ سکیں۔

پہلا حصہ جسے غیر نامیاتی کیمیا - II کا نام دیا گیا ہے، دو بلاک پر مشتمل ہے۔ ہر ایک بلاک کو چار چار اکائیوں میں تقسیم کیا گیا ہے۔ اس طرح اس حصے میں جملہ آٹھ اکائیاں ہیں۔ پہلے بلاک میں چار اکائیوں کے نام اس طرح ہیں۔ پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کی کیمیا، دوسری اور تیسرے عبوری عناصر کے سلسلہ کی کیمیا، ہم ربطی مرکبات مربوط مرکبات، اور گرفت بندش نظریہ ہیں۔ اسی طرح دوسری بلاک کی اکائیوں کے نام اس طرح ہیں: کرشل فیلڈ (میدانی) کا نظریہ، نرم اور سخت ترشہ و اساس، حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا، نوبل گیسوں کی کیمیا ہیں۔

دوسرا حصہ جس کو اور طبعی کیمیا - IV کا نام دیا گیا ہے، دو بلاک پر مشتمل ہے۔ ہر ایک بلاک کو چار چار اکائیوں میں تقسیم کیا گیا ہے۔ اس طرح اس حصے میں جملہ آٹھ اکائیاں ہیں۔ تیسرے بلاک میں اکائیوں کے نام اس طرح ہیں۔ ٹھوس حالت - 1، ٹھوس حالت - 2، کیمیائی تحریکات - I اور کیمیائی حرکیات - II ہیں۔ اسی طرح چوتھے بلاک کے اکائیوں کے نام اسی طرح ہیں: عمل انگیزی، ضیائی کیمیا - I، ضیائی کیمیا - II اور ماہتی توازن ہیں۔

ہر ایک اکائی کی شاخ اس طرح سے ہے۔ تمہید، مقاصد، عناوین، ذیلی عناوین، اکتسابی نتائج، کلیدی الفاظ نمونہ امتحانی سوالات۔ ہر ایک اکائی کے اختتام پر مزید مطالعے کے لیے تجویز کردہ کتابوں کے نام دیے گئے ہیں جس سے طالب علم اس کورس کی مزید معلومات حاصل ہو سکے۔ کتاب کے آخر میں گزشتہ سال کا نمونہ امتحانی پرچہ بھی منسلک کیا گیا ہے۔ لیب مینول کے کورس میں بھی ہر ایک بلاک میں چار اکائیاں ہیں۔ کتاب کے آخر میں نمونہ امتحانی پرچہ بھی منسلک کیا گیا ہے۔ یونیورسٹی امید کرتی ہے کہ یہ نصابی کتاب تھیوری اور لیب مینول طالب علموں کو کیمیا کے اعلیٰ پہلوؤں کو سمجھنے میں مؤثر اور مددگار ثابت ہوگی۔

قسیم اللہ

کورس کو آرڈی نیٹر

# غیر نامیاتی کیمیا-II اور طبعی کیمیا-IV

(Inorganic Chemistry II & Physical Chemistry IV)

# اکائی 1 : پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کی کیمیا

(Chemistry of Elements of First Transition Series)

اکائی کے اجزا	
تمہید	1.0
مقاصد	1.1
پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کا تعارف	1.2
پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کی طبعی اور کیمیائی خواص	1.3
پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کے تمام عام مرکبات اور پیچیدہ (Complexes) مرکبات	1.4
KMnO <sub>4</sub> کی تیاری، خصوصیات اور ساخت	1.5
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> کی تیاری، خصوصیات اور ساخت	1.6
اکتسابی نتائج	1.7
کلیدی الفاظ	1.8
نمونہ امتحانی سوالات	1.9
تجویز کردہ اکتسابی مواد	1.10

---

## تمہید (Introduction) 1.0

---

دوری جدول میں d بلاک اور f بلاک کے عناصر کو عبوری عناصر یا Transition Elements کہا جاتا ہے کیونکہ یہ S اور P بلاک عناصر کے درمیان میں رہتے ہیں یہ عناصر S بلاک کے عناصر کی Highly Reactive Metallic Ionic Compounds مرکبات اور P بلاک کے عناصر کی طرح Covalent خصوصیات کو رکھتے ہیں۔ اس طرح بہت زیادہ عامل وروانی فطرت کے حامل ہوتے ہیں۔

عناصر Sc<sub>31</sub> تا Zn<sub>30</sub> جو کہ 3d series کے عناصر ہے جن کو 1<sup>st</sup> Transition Series بھی کہتے ہیں اور یہ دوری جدول کے 4<sup>th</sup> Period میں موجود ہوتے ہیں۔ ان عناصر کو 3d عناصر بھی کہتے ہیں کیونکہ ان میں آخری الیکٹران ( Differentiating 3d Orbit (Electron) میں داخل ہوتا ہے۔

اس اکائی میں طلباء کو پہلی عبوری سیر سلسلہ کے عناصر کے بارے میں جانکاری حاصل ہوگی۔ مزید طلباء ان عناصر کی طبعی اور کیمیائی خواص کے بارے میں بھی جانینگے۔ طلباء کو اس سلسلہ کے کچھ عناصر کے عام مرکبات اور انکے Complexes کے بارے میں بتلایا جائیگا۔ آخر میں طلباء کو  $KMnO_4$  اور  $K_2Cr_2O_7$  کی تیاری خصوصیات اور ان کی ساخت کے بارے میں بھی جانکاری دی جائیگی۔

## 1.2 پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کا تعارف

(Introduction of Elements of First Transition Series)

پہلی عبوری سلسلہ عناصر جن کو ک Series'3d بھی کہتے ہیں ان عناصر (Elements) جن کا جوہری عدد 21-30 کے درمیان ہوتا ہے یہ عناصر حسب ذیل ہیں۔ Scandium (Sc, 21), Titanium (Ti, 22) Vanadium (V, 23), Chromium (Cr, 24), Manganese (Mn, 25), Iron (Fe, 26), Cobalt (Co, 27), Nickel (Ni, 28), Copper (Cu, 29) and Zinc (Zn, 30)

یہ سلسلہ دوری جدول کے چوتھے دور (4<sup>th</sup> Period) میں موجود ہوتا ہے اور ان سلسلہ کے عناصر کے جوہروں میں الیکٹرانس 3d آرٹیل میں جاتے ہیں اور جیسے جیسے Sc سے Zn کی طرف بڑھتے ہیں 3d آرٹیل الیکٹرانس کے ذریعے بڑھتا جاتا ہے۔ اس سلسلہ کے عناصر کی عام خصوصیات کو جدول-1 میں دیا گیا ہے۔

جدول (1): پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کی الیکٹرونی تشکیل

Element عنصر	Atomic No جوہری عدد	Symbol (علامت)	Electronic Configuration الیکٹرونی تشکیل
Scandium	21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Titanium	22	Ti	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
Vanadium	23	V	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Chromium	24	Cr	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Manganese	25	Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Iron	26	Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Cobalt	27	Co	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Nickel	28	Ni	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Copper	29	Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Zinc	30	Zn	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

یہاں یہ بات قابل ذکر ہے کہ 3d سلسلہ کے عناصر عام طور پر Metallic خصوصیات رکھتے ہیں چند ایک Metallic خصوصیات حسب ذیل میں بیان کی گئی ہیں۔

درق پذیری (Malleability):

یہ عناصر کی ایسی طبعی خصوصیات ہے جس میں کہ وہ دباؤ کی موجودگی میں Hammering کے ذریعہ بغیر Break یا Crack ہوئے Deform (شکل تبدیل) ہوتے ہیں۔

تار پذیری (Ductility):

Material Ductility یا عناصر کی ایسی قابلیت ہے جس میں کہ وہ 'Stretch Pull' یا باریک Wire یا دھاگہ نما شکل میں Break ہوئے بغیر تبدیل ہو سکتے ہیں۔

یہ عناصر Good Tensile اور High Thermal Conductivity, High Electrical Conductivity Strength کو ظاہر کرتے ہیں ان عناصر میں یہ دیکھا گیا تاکہ جتنے زیادہ (e<sup>-</sup>s) Unpaired Electrons ہونگے یہ اتنے زیادہ Covalent Bond بناتا ہیں اس کی وجہ سے یہ High Melting & Boling Points کو ظاہر کرتے ہیں۔ 3d Series کے عناصر کی عام طبعی خصوصیات کو جدول-2 میں دیا گیا ہے۔

جدول (2): Important Physical Properties of the Elements of 1<sup>st</sup> Transition Series (3d. Series

Elements)

Property	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
(1) Atomic number	21	22	23	24	25	26	27	28	28	30
(2) Outer electronic configuration	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
(3) Atomic radii (pm)	162	147	134	127	126	125	126	124	128	138
(4) Ionic radii (pm)										
M <sup>2+</sup> ion	81	91	88	84	80	76	74	72	69	74
M <sup>3+</sup> ion	88.5	76	74	69	66	64	63	63	-	-
(5) Crystal structure	hcp	hcp	bcc	bcc	bcc	bcc, fcc	hcp, fcc	fcc	fcc	Hcp
(6) Atomic volume (ml)	15.02	10.60	8.35	7.23	7.39	7.10	6.70	6.60	7.10	9.20
(7) Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.43	4.51	6.10	7.19	7.43	7.86	8.90	8.90	8.96	7.14
(8) Atomic mass (a.m.u)	44.96	47.90	50.95	52.01	54.94	55.85	58.94	58.71	63.54	65.38
(9) Enthalpy of atomization (KJ mol <sup>-1</sup> )	326	473	575	397	281	416	425	430	339	126
(10) Melting points (°C)	1539	1668	1900	1975	1245	1536	1495	1453	1086	419.5
(11) Boiling points (°C)	2730	3260	3460	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906.0
(12) Ionisation energies, I.E.(KJ										

mol <sup>-1</sup> )	631	658	650	652	717	762	758	736	745	906
IE <sub>1</sub>	1245	132	1376	16335	1513	1563	1647	1756	1961	1736
IE <sub>2</sub>	2450	2721	2873	2994	3258	2963	3237	3400	3560	3838
IE <sub>3</sub>										
(13) Standard oxidation Potential (volts)	-	+	+1.18	+0.91	+1.18	+0.44	+0.28	+0.25	-0.34	+0.76
M/M <sup>2+</sup>	-	1.60	+0.26	+0.74	-1.57	-0.77	-1.97	-	-	-
M/M <sup>3+</sup>	2.10	-								
(14) Stable oxidation states	+3	+4	+3, +4, +5	+2, +3, +6	+2, +3, +4, +7	+2, +3	+2, +3	+2	+1, +2	+2
(15) Electronegativity	1.3	1.5	1.05	1.65	1.55	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6
(16) Heat of fusion (KJ mol <sup>-1</sup> )	15.9	15.5	17.6	13.8	14.6	15.3	15.2	17.6	13.0	7.4
(17) Heat of vaporization (KJ mol <sup>-1</sup> )	338.9	445.6	443.6	305.4	224.7	353.9	389.1	380.7	338.9	114.6

## : Melting Point & Boiling Point .2

اس سیریز کے عناصر کے Melting Point (نقطہ اجماعت یا پگھلنے کا نقطہ) اور Boiling Point (نقطہ جوش) بہت بلند ہوتے ہیں یعنی 450°C سے 2000°C تک

## .3 جوہری اور روانی قطر (Atomic and Ionic Radii):

اس دور کے عناصر میں جوہری اور روانی قطر، Sc تا Zn گھٹتا ہے اس کی وجہ یہ ہے کہ ان عناصر پر Effective Nuclear Charge بڑھتا ہے۔

## .4 کثافت (Density):

اس سیریز کے عناصر میں کثافت (Density) یا Alkali یا Alkaline Earth Metals کے مقابلے میں زیادہ ہوتی ہے اس کی وجہ یہ ہوتی ہے کہ ان عناصر کی جسامت (Size) چھوٹی ہوتی ہے۔ اور Nuclear Charge بڑھتا ہے اس لئے ان کی کثافت زیادہ ہوتی ہے۔

## .5 روانی توانائی (Ionization Energy):

اس سیریز میں Sc تا Zn Left تا Right روانی توانائی میں اضافہ ہوتا ہے چونکہ بیرونی الیکٹرانس (Outermost Electrons) کا Nuclear Charge پر Attraction بڑھتا ہے۔

## .6 تکسیدی حالت (Oxidation State):

تکسیدی عدد عبوری عناصر کی ایک اہم خصوصیت ہے یہ عناصر مختلف مستحکم تکسیدی حالتوں (Stable Oxidation States) میں وقوع پذیر ہوتے ہیں تکسیدی حالت (Oxidation States) کی تبدیلی کو عام طور پر ایک اکائی (Unit) کی تبدیلی سے ظاہر کیا جاتا

ہے مثلاً  $Fe^{2+}$  اور  $Fe^{3+}$  بر خلاف اس کے Non Metals میں دو اکائی (Two Units) کی تبدیلی سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ درج ذیل جدول (3) میں پہلی عبوری عناصر کی سیریز کے عناصر کی مختلف تکسیدی حالتوں (Oxidation States) کو بتلایا گیا ہے۔

### جدول (3) : Different Oxidation States of First Transition Elements

Property	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Electronic Structure	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Oxidation state	II	II	I						I	
	III	III	II	II	II	II	II	II	II	II
		IV	III	III	III	III	III	III		
			IV	IV	IV	IV	IV	IV		
			V	V	V	V	V	V		
				VI	VI	VI				

### 7. مقناطیسی خصوصیات (Magnetic Properties):

جب کسی بھی مرکب (Compound) کو مقناطیسی میدان میں رکھا جاتا ہے وہ مقناطیسی Strength میں کمی یا زیادتی کو ظاہر کرتا ہے اگر بیرونی مقناطیسی میدان زیادہ ہوتی ہے تو ایسے مرکبات کو Paramagnetic کہتے ہیں اور ایسے مرکبات کو جو مقناطیسی میدان کو پیچھے ڈھکیلتے یا Repelled کرتے ہیں Diamagnetic کہتے ہیں۔

عبوری عناصر عام طور پر پیرامیگنیٹک (Paramagnetic) خاصیت رکھتے ہیں کیونکہ ان کے d-Orbitals میں Unpaired Electrons موجود ہوتے ہیں۔

Co, Fe اور Ni، Ferromagnetic صلاحیت رکھتے ہیں کیونکہ ان میں Unpaired Electrons کی تعداد بہت زیادہ ہوتی ہے۔ Ferromagnetic مرکبات سے مراد ایسے مرکبات جو کہ چمبک کو Attract کرتے ہیں اور خود Magnetized ہو جاتے ہیں۔

### 8. رنگ (Colour):

عبوری عناصر s اور p بلاک عناصر کے برخلاف رنگین (Coloured) ہوتے ہیں۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ یہ عناصر Spectrum کے Visible Region میں Radiation کو Absorb کرتے ہیں اور یہ جس Light کو Absorb کرتے ہیں اسی Complementary Colour کی شکل میں ظاہر کرتے ہیں۔ Electronic Transition, Absorption of Radiation کی وجہ سے وقوع پذیر ہوتے ہیں اسکو Electronic Spectra کہتے ہیں۔ جدول (4) میں پہلی عبوری عناصر کے سلسلہ کے مختلف Metal Ion رنگوں کو بتلایا گیا ہے۔

ایسے Metal Ion جن میں کہ مکمل طور پر پر d-Orbital ہوتا ہے جیسے کہ  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  وغیرہ عام طور پر White ہوتے ہیں

## 9. Catalytic Properties of Transition Metals

پہلی سیریز کے عبوری عناصر کئی ایک نامیاتی یا غیر نامیاتی مرکبات کی تیاری میں تماسی عامل (Catalyst) کے طور پر استعمال ہوتے ہیں اس کے علاوہ یہ غیر سیر شدہ مرکبات کی Hydrogenation میں بھی Catalyst کے طور پر عمل کرتے ہیں مثلاً امونیا کی تیاری کے ذریعہ Haber Process میں Iron اور Molybdenum کو Catalyst کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔ اسی طرح  $H_2O_2$  اور Manganese Dioxide اور Vanadium Pentoxide کو Catalyst کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔

جدول (4): پہلی عبوری عناصر کے سلسلہ کے مختلف دھاتوں کے رنگ

(Colour of Different Metal Ion of First Transition Series)

Ion	Outer Electronic Configuration	Number of Unpaired Electrons	Color of the ion
$Sc^{3+}$	$3d^0$	0	Colorless
$Ti^{3+}$	$3d^1$	0	Purple
$Ti^{4+}$	$3d^{10}$	0	Colorless
$V^{3+}$	$3d^2$	0	Green
$Cr^{3+}$	$3d^3$	3	Violet
$Mn^{2+}$	$3d^5$	5	Light Pink
$Mn^{3+}$	$3d^5$	4	Violet
$Fe^{2+}$	$3d^4$	4	Yellow
$Fe^{3+}$	$3d^5$	3	Pink
$Co^{3+}$	$3d^7$	2	Green
$Ni^{2+}$	$3d^8$	1	Colorless
$Cu^{2+}$	$3d^9$	0	Colorless
$Cu^+$	$3d^{10}$	0	Colorless
$Zn^{2+}$	$3d^{10}$	0	Colorless

## 10. Formation of Complex Compounds

عبوری عناصر کی ایک مخصوص خصوصیات یہ ہیں کہ یہ Complex Salts بناتے ہیں کیونکہ ان کے Vacant d-Orbital خالی موجود ہوتے ہیں جس سے وہ Lewis Base سے الیکٹرانس Accept کرتے ہیں ان گروپس کو Ligands کہتے ہیں Metal, Number of Ligands کے ساتھ Coordination کرتے ہیں لیگینڈ کی تعداد جو دھات کے ساتھ جملہ Coordinate Bond بناتی ہے۔ اس تعداد کو دھات کا Coordination Number کہتے ہیں۔ Ligands گروپس میں Neutral Groups جیسے  $NH_3$  اور Ions جیسے  $Cl^-$  یا  $CN^-$  وغیرہ مثلاً  $(Fe(CN)_6)^{4-}$  اور  $(Fe(CN)_6)^{3-}$  Complex Compounds بناتے ہیں  $Fe^{2+}$  یا  $Fe^{3+}$  سے  $CN^-$  الیکٹران کے 6 'Pair' حاصل کرتے ہیں۔



Complex Compounds  $(Ni(CN)_4)^{2-}$  اور  $(NiCl_4)^{2-}$  آئین کے Electron Pair کے حاصل کرنے کے بعد حاصل ہوتے ہیں۔ مزید F, O, N اور S جو ہر عبوری عناصر سے Complex Compounds بناتے ہیں۔

### 11. عاملیت :

عبوری عناصر کی عاملیت دوسرے گروپس کی جانب ان کی کم Ionisation Potential اور کم جسامت کی وجہ سے ہوتا ہے اسی وجہ سے یہ Unreactive ہوتا ہے۔

### 12. Binary Compounds of the First Transition Series :

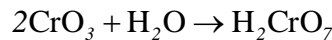
یہ عناصر دوسرے عناصر کے ساتھ Binary Compound بناتے ہیں یہ مرکبات Simple ہوتے ہیں اور عبوری عناصر کے کئی ایک Non Metal جیسے کہ Carbon اور Halogens, Phosphorous, Nitrogen, Oxygen کے ساتھ Binary Compounds بناتے ہیں۔

یہ Metal، Lower Oxidation State میں Simple Salts بناتے ہیں اور Electro Positive Character ظاہر کرتے ہیں جبکہ Higher Oxidation State میں یہ Oxides بناتے ہیں جو کہ Electro Positive Character کو ظاہر کرتے ہیں۔

### : Oxides

پہلی عبوری عناصر کی سلسلہ کے Oxides کو عام ضابطہ  $MO$ ,  $M_2O_3$ ,  $MO_2$ ,  $M_2O_5$  اور  $MO_3$  سے ظاہر کیا جاتا ہے ان عناصر کے Oxides کی قیام پذیری (Stability) Sc سے Zn تک بڑھتی ہے یہ اس بات کو ظاہر کرتا ہے کہ عناصر پہلے Stable State حاصل کرتے ہیں تاکہ Electrons کو Reduce کر سکے۔ جس سے کہ ان کی Strong Reducing Nature ظاہر ہوتی ہے ان عناصر میں Cr (II) اور V (II) کے علاوہ Oxides مابقی تمام طاقتور Reducing Agents ہوتے ہیں اور +3 Oxidation State کو ظاہر نہیں کرتے ہیں ان عناصر کے Oxides کی Basicity پہلی عبوری عناصر سلسلہ میں بائیں سے دائیں (Left to Right) کی جانب گھٹتی (Decrease) ہے اسکے علاوہ یہ عناصر Intermediate Oxidation State میں Amphoteric Oxides بناتے ہیں۔ ان عناصر کے Basic اور Amphoteric Oxides کو جب Acids میں Dissolved کیا جاتا ہے تو Hexaquo Complex  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  Ions بناتے ہیں۔

ان عناصر کے تمام Stable Oxides ہوتے ہیں اور یہ Acid پانی میں غیر حل پذیر ہوتے ہیں یہ صرف Nitric Acid میں Dissolve ہوتے ہیں اور  $NO_2^+$  Ions دیتے ہیں Chromium Ions پانی میں حل ہو کر Dichromate Ion دیتا ہے۔



یہ ایک Strong Oxidizing Agent ہے اور کئی ایک Organic Compounds کو Oxidize کرتا ہے۔ پہلی عبوری عناصر سیریز کے Oxides کی Base-Acid خاصیت کو ان کی مختلف Oxidation States کے ساتھ جدول (5) میں دیا گیا ہے۔

جدول (5): پہلی عبوری عناصر کے سلسلہ کے بائیزی مرکبات

(Binary Compounds of the First Transition Series Elements)

Elements	Oxidation State						
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc	-	-	ScO <sub>3</sub>	-	-	-	-
Ti	-	TiO	TiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	-	-	-
V	-	VO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-
Cr	-	CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	-
Mn	-	MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Fe	-	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>2</sub>	-	-	-
Co	-	CoO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO <sub>2</sub>	-	-	-
Ni	-	NiO	Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NiO <sub>2</sub>	-	-	-
Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
Zn	-	ZnO	-	-	-	-	-

### :Hydrides

پہلی عبوری عناصر کے تمام عناصر Hydrogen Atoms کے ساتھ مل کر Hydrides بناتے ہیں اس طرح کے Hydrides کو Interstitial Hydrides کہتے ہیں۔ اور یہ متغیر ترکیب (Variable Composition) کو ظاہر کرتے ہیں مثلاً 'PdH<sub>0.6</sub> اور TiH<sub>1.8</sub> NbH<sub>0.7</sub> وغیرہ۔ ان Hydride میں M-H بند کو نہ ہی Ionic اور نہ ہی Covalent کہا جاسکتا ہے۔ یہ Solid Metal کی طرح ظاہر ہوتے ہیں اور ٹوٹنے والا (Brittle) بھی ہوتے ہیں اور مقناطیسی اور Conducting خصوصیات بھی رکھتے ہیں۔

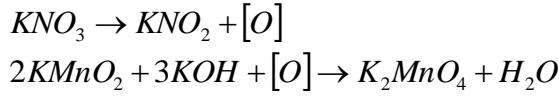
### : Carbides

اس سیریز یا سلسلہ کے عناصر کاربن کے ساتھ اعلیٰ تپش پر React ہو کر Carbides بناتے ہیں۔ اس میں کاربن کے علاوہ دوسرے جوہر جیسے کہ Nitrogen اور Boron 'Metals اور Atoms کے درمیانی جگہ میں مقام کرتے ہیں۔ اس طرح کے Compounds کو Interstitial Compounds کہتے ہیں یا Carbides, Borides اور Nitrides کہتے ہیں۔ کاربن کے جوہر Metals Space میں Distortion پیدا کرتے ہیں یہ Fe, Mn, Cr, Co اور Ni ہے کیونکہ ان کی Crystal Lattice میں Less Space ہوتا ہے اور اس میں کاربن Occupy نہیں ہو سکتا اسی وجہ سے یہ مرکبات بہت زیادہ عامل ہوتے ہیں یہ Interstitial Compound بہت ہی بلند Melting Point رکھنے والے Hard مرکبات ہوتے ہیں یہ مرکبات عام طور پر Heat Resisting Matels اور Kilin، Cutting Tools اور Gas Tube اور Jet Engines کی تیاری میں استعمال ہوتے ہیں۔

1.5.1 KMnO<sub>4</sub> کی تیاری خصوصیات اور ساخت

1.5.1.1 پوٹاشیم پر میگنیٹ کی تیاری (Preparation of KMnO<sub>4</sub>):

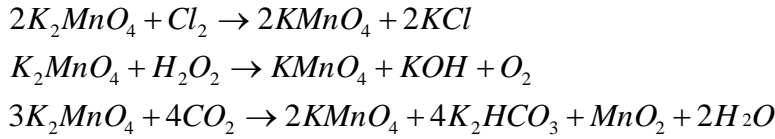
پوٹاشیم پر میگنیٹ (Potassium Permagnate KMnO<sub>4</sub>) کو Pyrolusite (MnO<sub>2</sub>) سے تیار کیا جاتا ہے۔ جب MnO<sub>2</sub> کو Potassium Chlorate یا Nitrate Reverberatory Furnace یا بھٹی میں K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> یا (KOH) Caustic Potash کے ساتھ تکسیدی عامل جیسے Potassium Chlorate یا Nitrate کی موجودگی میں Fused کیا جاتا ہے اور ایک سبز مادہ حاصل ہوتا ہے جو کہ پوٹاشیم پر میگنیٹ ہے۔



یا



اس طرح حاصل ہوئے K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> کے Green Mass کو پانی سے Extract کر کے اسکو Chlorine پر سے گزار کر یا Ozone یا CO<sub>2</sub> یا پھر Electrical Oxidation کے ذریعہ KMnO<sub>4</sub> حاصل کیا جاتا ہے۔



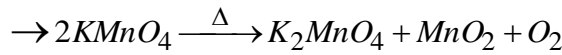
اس تعامل میں تکسید کی وجہ سے Purple Colour, Green Colour میں تبدیل ہو جائے گا اس KMnO<sub>4</sub> کے Purple Colour کے Solution کو Evaporation کے ذریعہ Concentrate کرنے کے بعد Cool کرنے پر KMnO<sub>4</sub> حاصل ہوتا ہے۔

1.5.1.2 پوٹاشیم پر میگنیٹ کی خصوصیات (Properties of Potassium Permagnate):

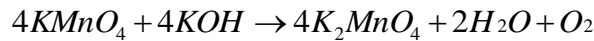
پوٹاشیم پر میگنیٹ ایک Violet Crystalline Solid ہے جو کہ پانی میں حل پذیر ہوتا ہے اس کا آبی محلول Purple

Colour کا ہوتا ہے۔

KMnO<sub>4</sub> کو جب گرم کیا جاتا ہے تو یہ آکسیجن گیس کو خارج کر کے K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> میں تبدیل ہو جاتا ہے۔



- Alkalies کے ساتھ گرم کرنے پر KMnO<sub>4</sub>، K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> میں تبدیل ہو جاتا ہے اور آکسیجن گیس خارج ہوتی ہے۔



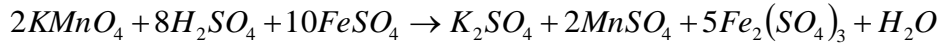
KMnO<sub>4</sub> پوٹاشیم پر میگنیٹ Acidic, Alkaline اور Neutral Medium میں طاقتور Oxidizing Agent کے طور پر عمل کرتا ہے۔

مثلاً ترقى واسطه ميں  $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$

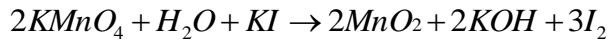
متعدل واسطه ميں  $2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2KOH + 2MnO_2 + 3O$

اساسى واسطه ميں  $2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + H_2O + O$

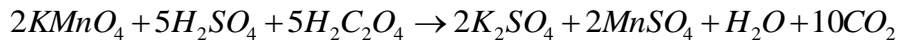
- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Ferric Sulfate ميں Oxidize کرتا ہے۔



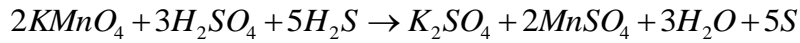
- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Potassium Iodide ميں Oxidize کرتا ہے۔



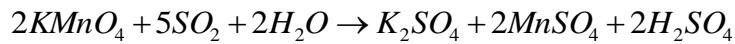
- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Oxalic Acid اور CO<sub>2</sub> ميں Oxidize کرتا ہے۔



- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Hydrogen Sulphide ميں Oxidize کرتا ہے۔



- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Sulphuric Acid ميں Oxidize کرتا ہے۔



1.5.1.3 پوٹاشيم پر ميگنيٹ کے استعمالات (Uses of KMnO<sub>4</sub>):-

1- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو Laboratories اور Industries ميں توكسيدى عامل (Oxidizing Agent) کے طور استعمل ہوتا ہے۔

2- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کو 'Ferrous Sulfate' Oxalates' روان اور دوسرے Reducing Agents کی Volumetric Estimation ميں استعمل کیا جاتا ہے۔

3- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کا استعمل dry cell ميں بھی ہوتا ہے۔

4- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کا استعمل Baeyer's Reagents کے نام سے Laboratories ميں استعمل کیا جاتا ہے۔

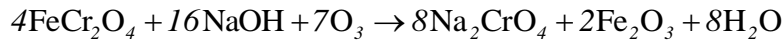
5- پوٹاشيم پر ميگنيٹ (KMnO<sub>4</sub>) کا استعمل پانى کے لئے Disinfectant کے طور پر ہوتا ہے۔

## 1.6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> کی تیاری خصوصیات اور ساخت

(Preparation, Properties and Structure of Potassiumdichromate)

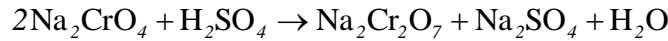
### 1.6.1 پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) کی تیاری:

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کو Chromite Ore (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) کے ذریعہ تیار کیا جاتا ہے اسکی تیاری حسب ذیل مراحل پر مشتمل ہوتی ہیں۔  
1- جب Chromite Ore (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) کو Reverberatory Furnance میں ہوا کی موجودگی میں NaOH کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو Sodium Chromate حاصل ہوتا ہے۔



2- Sodiumchromate کی Sodiumdichromate میں تبدیلی:

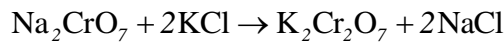
سوڈیم ڈائی کرومیٹ کی سوڈیم کرومیٹ میں تبدیلی (Conversion of Sodiumchromate into Sodiumdichromate) کے ساتھ Acidified sulphuric Acid کے ساتھ Sodiumdichromate کو پانی کے ساتھ extract کر کے Sodiumdichromate کو پانی کے ساتھ extract کر کے Acidified sulphuric Acid کے ساتھ کیا جاتا ہے تو Sodiumdichromate حاصل ہوتا ہے۔



جب اوپر کے حاصل شدہ محلول کو ٹھنڈا کیا جاتا ہے تو سوڈیم سلفیٹ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O کی شکل میں علیحدہ ہو جاتا ہے اور محلول میں Sodiumdichromate رہ جاتا ہے۔

3- سوڈیم ڈائی کرومیٹ کی پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ میں تبدیلی :- Conversion of Sodiumdichromate into Potassiumdichromate

جب Sodiumdichromate کے محلول کو Potassium Chloride کے ساتھ تعامل کرایا جاتا ہے تو Potassiumdichromate حاصل ہوتا ہے۔

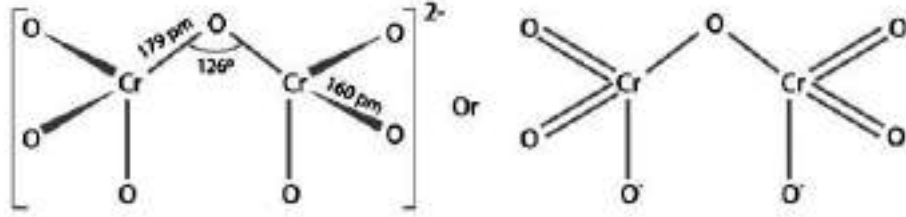


چونکہ NaCl کم حل پذیر ہوتا ہے اس لئے Filtration کے ذریعہ علیحدہ ہو جاتا ہے اور Cooling کرنے پر Potassiumdichromate Crystalize ہو کر Orange Colour کے Crystal کی صورت میں حاصل ہو گا یہ پانی میں بمشکل حل پذیر ہوتا ہے۔

Dichromate ion کی ساخت (Structure):

اس میں  $P^H 4$  پر  $(Cr_2O_7)^{-2}$  Dichromate Ion اور  $(CrO_4)^{-2}$  Equilibrium Chromate Ion حالت میں رہتے ہیں اور یہ  $P^H$  کی تبدیلی پر Interconvertable رہتے ہیں۔

جب Chromate Ion میں ترشہ کا Addition کیا جاتا ہے تو یہ Dichromate Ion میں تبدیل ہو جاتا ہے۔ جبکہ Dichromate Ion میں اس اس کی موجودگی میں Chromate Ion میں تبدیل ہو جاتا ہے۔



ڈائی کرومیٹ روان کی ساخت (Structure of Dichromate Ion)

1.6.2 پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کی خصوصیات (Properties of Potassium Dichromate):

- پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ ایک Orange Crystalline ٹھوس ہے۔

- یہ گرم پانی میں حل پذیر ہوتا ہے لیکن ٹھنڈے پانی میں کم حل پذیر ہوتا ہے۔

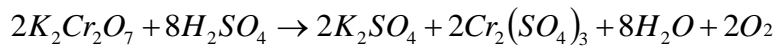
حرارت کا اثر (Action of Heat):

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کو گرم کرنے پر تحلیل ہو کر Potassium Chromate اور Chromic Oxide دیتا ہے۔



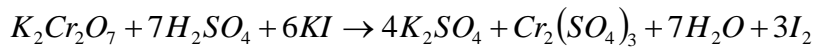
تکسیدی خاصیت (Oxidation Properties):

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ ( $K_2Cr_2O_7$ ) ترشی واسطہ (Acidic Media) میں طاقتور تکسیدی عامل (Oxidizing Agent) کے طور پر عمل کرتا ہے۔

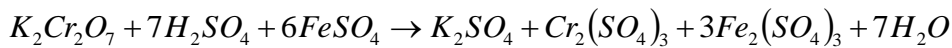


پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ ( $K_2Cr_2O_7$ ) کی کچھ مخصوص تکسیدی تعاملات حسب ذیل میں بیان کئے گئے ہیں۔

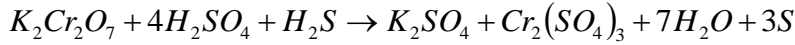
(a) یہ Potassium Iodide کو Iodine میں Oxidize کرتا ہے۔



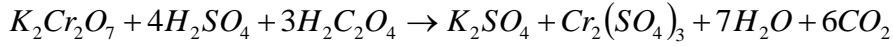
(b) یہ Acidic Ferrus Sulphate کو Ferric Sulphate میں Oxidize کرتا ہے۔



(c) یہ Hydrogen Sulphide کو Free Sulphur میں تکسید کے ذریعہ تبدیل کرتا ہے۔



(d) یہ Oxalic Acid کو پانی اور CO<sub>2</sub> میں تبدیل کرتا ہے۔

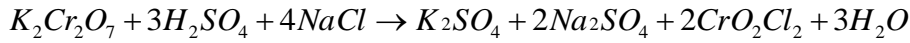


(e) پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ 'HCl' کو کلورین میں تبدیل کرتا ہے۔



### : Chromyl Chloride Test

جب پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کو کسی بھی Chloride Salt جیسے NaCl کے ساتھ Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> کی موجودگی میں گرم کیا جاتا ہے تو Chromyl Chloride کے Orange Red Fumes بنتے ہیں۔ اس تعامل کو Chromyl Chloride Test کہتے ہیں اس جانچ کا استعمال Chloride Ion کی موجودگی کو Detect کرنے کے لئے استعمال ہوتا ہے۔



پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کے استعمالات (Uses of Potassium Dichromate):

پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال حسب ذیل میں کیا جاتا ہے۔

1- پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال Oxalate Ion, Iron وغیرہ کی Volumetric Analysis کے ذریعہ Qualitative Estimation کے لئے کیا جاتا ہے۔

2- پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال Photography میں Gelatin Flms کی Hardening کے لئے کیا جاتا ہے۔

3- پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال Dyes میں Mordants کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔

4- پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ کا استعمال کلورائیڈزروان کی جانچ میں کرومائیٹ کلورائیڈ کے نام سے کیا جاتا ہے۔

### 1.7 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء نے حسب ذیل معلومات حاصل کیں طلباء نے پہلی عبوری عناصر کی سیریز کے عناصر کے بارے میں جانکاری حاصل کی۔ اس کے علاوہ طلباء نے ان عناصر کی طبعی اور کیمیائی خواص کے بارے میں معلومات حاصل کیں۔ مزید طلباء نے اس سیریز کے کچھ عناصر کے عام مرکبات اور ان سے بننے والے Complexes کے بارے میں جانکاری حاصل کی۔ طلباء نے KMnO<sub>4</sub> اور K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> کی تیاری، خصوصیات اور ان کی ساخت کے بارے میں بھی معلومات حاصل کیں۔

1.8 کلیدی الفاظ (Keywords)

- (1) Malleability: یہ ایک ایسا عمل ہے جس میں کہ مرکبات دباؤ کی موجودگی میں Hammering کے ذریعہ بغیر Crack یا Break ہوئے Deform یعنی کہ شکل میں تبدیل کرتے ہیں۔
- (2) نرمی (Ductility): یہ Material یا مرکبات کی ایسی خاصیت ہے جس میں کہ وہ 'Stretch Pull' یا باریک Wire یا دھاگہ نما شکل میں Break ہوئے بغیر تبدیل ہو سکتے ہیں۔

1.9 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- دوری جدول میں موجود d بلاک کے عناصر کو کیا کہا جاتا ہے؟
- 2- پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کے جوہروں میں الیکٹرانس کس آرٹھل میں جاتے ہیں؟
- 3- کوبالٹ کی الیکٹرونی تشکیل لکھیے۔
- 4- 3d سیریز کے عناصر عام طور پر کونسی خصوصیات رکھتے ہیں؟
- 5- تار پذیری (Ductility) سے کیا مراد ہے؟
- 6- 3d سلسلہ کے عناصر کے Melting Point (نقطہ امانت یا پگھلنے کا نقطہ) اور Boiling Point (نقطہ جوش) میں کس طرح کا رجحان پایا جاتا ہے۔
- 7- 3d سلسلہ کے عناصر میں جوہری اورروانی Radii میں کس طرح کا رجحان پایا جاتا ہے۔
- 8- عبوری عناصر عام طور پر کس قسم کی مقناطیسیت کی خاصیت رکھتے ہیں۔
- 9- پہلی سلسلہ کے عبوری عناصر کس طرح نامیاتی یا غیر نامیاتی مرکبات کی تیاری میں استعمال ہوتے ہیں۔
- 10- پہلی عبوری عناصر کی سلسلہ کے عناصر کے Oxides کے عام ضابطہ کو لکھیے۔

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- پہلی عبوری سیریز کے عناصر کا تعارف دیجیے۔
- 2- پہلی عبوری سیریز کے عناصر کی طبعی اور کیمیائی خواص کو بیان کیجیے۔
- 3- پہلی عبوری سیریز کے عناصر کی تکسیدی حالت (Oxidation State) کو بیان کیجیے۔
- 4- پہلی عبوری سیریز کے عناصر کی تماسی خصوصیات کو بیان کیجیے۔
- 5- پہلی عبوری سیریز کے عناصر کے Carbides اور Hydrides کے بارے میں لکھیے۔



6- پوٹاشیم پر میگنیش کی خصوصیات اور استعمالات کے بارے میں لکھیے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

1- پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کس طرح تمام عام مرکبات اور پیچیدہ مرکبات (Complexes) بناتے بیان کیجیے۔

2-  $KMnO_4$  کی تیاری میں ملوث مختلف مرحلوں کو بیان کیجیے۔

3- پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کس طرح سے رنگین ہوتے ہیں بیان کیجیے۔

4- پہلی عبوری سلسلہ کے عناصر کے Oxides کے بارے میں تفصیل سے بیان کیجیے۔

1.10 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

1. A Text Books of Inorganic Chemistry. Revised 9<sup>th</sup> Ed. By A.K. De & Ambob Kumar De. New Age Internationl (P) Ltd. Publisher
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand Publications).
3. Concise Inorganics Chemistry by J. D. Lee
4. Inorganic Chemistry by A.G. Sharpe.
5. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, 1993
6. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry Wiley-VCH, 1999

# اکائی 2: دوسری اور تیسرے عبوری عناصر کے سلسلہ کی کیمیا

(Chemistry of Elements of Second and Third Transition Series)

اکائی کے اجزا

2.0	تمہید
2.1	مقاصد
2.2	دوسری اور تیسرے سلسلہ کے عبوری عناصر کا تعارف
2.3	دوسری اور تیسرے سلسلہ کے عبوری عناصر کے طبعی اور کیمیائی خواص
2.3.1	الیکٹران کی تشکیل
2.3.2	تکسیدی حالتیں
2.3.3	رنگ
2.3.4	مقناطیسی خصوصیات
2.3.5	لانٹھنائڈ سکٹر او (انقباض)
2.4	لانٹھنائڈز کی علیحدگی (رواں کے ردوبدل کا طریقہ)
2.5	لانٹھنائڈز اور ایکٹینائیڈز میں تفرق
2.6	لانٹھنائڈز اور ایکٹینائیڈز کے استعمالات
2.7	اکتسابی نتائج
2.8	کلیدی الفاظ
2.9	نمونہ امتحانی سوالات
2.10	تجویز کردہ اکتسابی مواد

---

2.0 تمہید (Introduction)

جدید دور جدول میں عناصر کو ان کی الیکٹران کی تشکیل کی بنیاد پر s, p, d, f اور بلاک عناصر میں تقسیم کیا گیا ہے برقی مثبت s- بلاک عناصر اور برقی

منفی p- بلاک عناصر کے درمیان (3d, 4d, 5d اور 6d سلسلے) پائے جاتے ہیں جو d- بلاک عناصر کہلاتے ہیں۔ ان عناصر میں Differentiating

Electrons ان کے ماقبل آخر (Penultimate Shell)  $d(n-1)$  آر بیٹل یعنی  $d(n-1)$  - ذیل قول میں داخل ہوتے ہیں اس لئے بیرونی قول (Outermost Shell) اور ماقبل آخر قول (Penultimate Shell) الیکٹرانس سے نامکمل طور پر پُر ہوتا ہے۔

(First Transition Series) پہلی عبوری عناصر کے سلسلہ میں پچھلی اکائی میں جانکاری (معلومات) حاصل کی گئی ہیں اس اکائی میں

دوسری اور تیسرے عبوری عناصر کے سلسلہ کے بارے میں جانا جائیگا۔ دوسری عبوری عناصر کی سلسلہ میں Yttrium ( $Z = 39$ ) تا Cadmium ( $Z = 48$ ) تک دس عناصر پائے جاتے ہیں۔ یہ دس عناصر حسب ذیل ہیں۔

Yttrium, Zirconium, Niobium, Molybdenum, Technetium, Ruthenium, Rhodium,

Cadmium اور Silver, Palladium, Lanthanum, Hafnium, Tantalum, میں سلسلہ میں عبوری عناصر کے سلسلہ میں Mercury اور Tungsten, Rhenium, Osmium, Iridium, Platinum, Gold, Lanthanum اور Hafnium کے درمیان 14 عناصر پر مشتمل Lanthanide سیریز پائی جاتی ہے۔ عام طور پر تمام d-block عبوری عناصر جس میں کہ دوسری اور تیسری سیریز بھی شامل ہے حسب ذیل Metallic دھاتی خصوصیات رکھتی ہیں۔

1- ان کی Tensile Strength بہت زیادہ ہوتی ہے۔

2- ان کی Ductility خصوصیات اعلیٰ ہوتی ہیں۔

3- ان میں Malleability کی خصوصیات پائی جاتی ہیں۔

4- ان میں High Thermal Conductivity پائی جاتی ہے۔

5- ان میں دھاتی چمک (Metallic Luster) پائی جاتی ہے یا ان کی سطح چمکدار ہوتی ہے۔

6- سوائے Mercury کے جو کہ محلول Liquid حالت میں پایا جاتا ہے۔ باقی عناصر ٹھوس ہوتے ہیں وغیرہ

## 2.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی میں طلباء دوسری اور تیسری عبوری عناصر کے سیریز کے بارے میں معلومات حاصل کریں گے۔ مزید طلباء کو ان عناصر کی

طبعی و کیمیائی خواص جیسے کہ الیکٹرونی تشکیل، تکسیدی حالت، رنگ (Colour)، مقناطیسی خصوصیات Lanthanide Contraction اور

اور Ion Exchange Method کے ذریعہ Separation of Lanthanide کے بارے میں معلومات فراہم کی جائے گی۔

اس کے علاوہ Lanthanide اور Actinides درمیان فرق کے بارے میں جانا جائے گا۔ اور آخر میں Lanthanide اور

Actinides کے استعمالات (اطلاق) کے بارے میں بھی معلومات فراہم کی جائیں گی۔

## 2.2 دوسری اور تیسری عبوری کے سلسلہ کا تعارف

### (Introduction of Elements of Second and Third Transition Series)

عبوری عناصر (Transition Metals) دوری جدول کے عناصر میں بائیں جانب کے گروپس اور دائیں جانب کے گروپس کے درمیانی گروپس میں پائیں جاتے ہیں ان عناصر کے Inner d اور Inner f آرٹھلس مکمل طور پر پُر (Incompletely Filled) نہیں ہوتے ہیں۔

ان عبوری عناصر میں کچھ مخصوص یکسانیت (Similarities) پائی جاتی ہے جیسے کہ

1- یہ تمام عناصر دھاتوں کی شکل میں پائے جاتے ہیں اور ان میں زیادہ تر بہت سخت اور ان کی سطح چمکدار ہوتی ہے۔ ان دھاتوں کے نقطہ اُمامت (M.S) اور نقطہ جوش (b.p) بہت بلند ہوتے ہیں۔ ان کے علاوہ یہ دھاتیں بہترین حرارتی اور برقی موصل ہوتے ہیں۔

2- ان عبوری عناصر میں کئی ایک عناصر Technological Point of View سے کافی اہمیت رکھتے ہیں مثلاً Nickel, Iron, Titanium اور Copper وغیرہ Electrical Technology میں استعمال ہوتے ہیں۔

3- عبوری عناصر ایک دوسرے سے مل کر کئی ایک Alloys بناتے ہیں۔

4- عام طور پر یہ دھاتیں معدنی ترشوں (Mineral Acids) میں حل پذیر ہوتے ہیں لیکن ان میں چند ایسے بھی ہیں جن پر ترشوں کا اثر نہیں ہوتا جیسے چاندی (Silver) سونا (Gold) اور پلاٹینم اس لئے انہیں نوبل عناصر (Noble Elements) بھی کہا جاتا ہے۔

عبوری عناصر کو ان کے جوہروں کی Electronic Structure کی بنیاد پر تین اہم عبوری سیریز (Transition Series) جن کو First, Second اور Third سیریز اور Inner Transition Series جو کہ Lanthanide اور Actinides کہلاتے ہیں میں تقسیم کیا جاتا ہے۔

1- جب کہ ہمیں معلوم ہے کہ پہلی عبوری عناصر کے سلسلہ Scandium (Sc-21) سے شروع ہوتی ہے اور Zinc (Zn, 30) پر ختم ہوتی ہے۔

2- دوسری عبوری عناصر کی Yttrium Series (Y=39) تا Cadmium (Cd = 48) پر مشتمل ہوتی ہے۔

3- تیسری عبوری عناصر جو کہ Yttrium series (La=57) یا Mercury (Hg = 80) پر مشتمل ہوتی ہے۔

ان تینوں عبوری عناصر کے جملہ 30 عناصر کو ایک جگہ رکھ کر d-block Transition Metals کہتے ہیں کیونکہ Yttrium اور Scandium دوسرے Transition Metals کی طرح مرکبات نہیں بناتے ہیں کیونکہ ان کی Chemistry مختلف ہوتی ہے۔

دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی چند ایک خصوصیات (Properties) کو حسب ذیل جدول-1 میں دیا گیا ہے

جدول-1: دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی چند ایک خصوصیات (Properties)

	Name	Symbol	At Number	At Mass	Density	M.P( <sup>0</sup> C)	B.D( <sup>0</sup> C)
2 <sup>nd</sup> Transition Series	1. Yttrium	Y	39	88.91	4.47	1509	2927
	2. Zirconium	Zr	40	90.22	6.49	1852	1500
	3. Niobium	Nb	41	92.91	8.40	2415	3300
	4. Molybdenum	Mo	42	95.94	10.2	2610	5560
	5. Technetium	Tc	43	98	10.50	2200	--
	6. Ruthenium	Rn	44	101.1	12.20	2500	4900
	7. Rhodium	Rh	45	102.90	12.40	1966	4500
	8. Palladium	Pd	46	106.40	12.00	1552	3980
	9. Silver	Ag	47	107.90	10.51	960.8	2210
	10. Cadmium	Cd	48	112.40	8.65	320.90	765
3 <sup>rd</sup> Transition Series	1. Lanthanum	La	57	139.90	6.17	920	3470
	2. Hafnium	Hf	72	178.50	13.10	2222	5400
	3. Tantalum	Ta	73	180.90	16.60	2996	5425
	4. Tungsten	W	74	183.80	19.30	3410	5930
	5. Rhenium	Re	75	186.20	21.00	3180	5900
	6. Osmium	Os	76	190.20	22.59	2700	5500
	7. Iridium	Ir	77	192.20	22.61	2454	5300
	8. Platinum	Pt	78	195.10	22.40	1769	4530
	9. Gold	Au	79	197.00	19.30	1603	2920
	10. Mercury	Hg	80	200.60	13.60	- 38.4	357

دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی کچھ مخصوص خصوصیات حسب ذیل میں تفصیل سے بیان کیا گیا ہے۔

## 2.3 دوسری اور تیسری عبوری عناصر کے سلسلہ کے طبعی اور کیمیائی خواص

(Chemical and Physical Properties of Elements of Second and Third Transition Series)

دوسری اور تیسری عبوری سلسلہ کے عناصر کو عام طور پر Heavy Metals کہا جاتا ہے۔ ان سیریز کی چند ایک خصوصیات کو نیچے بیان کیا گیا ہے۔

2.3.1 الیکٹرانئی تشکیل (Electronic Configuration)

2.3.2 تکسیدی حالت (Oxidation State)

2.3.3 رنگ (Colour)

2.3.4 مقناطیسی خصوصیات

2.3.5 Lanthanide Contraction

2.3.1 الیکٹرانئی تشکیل (Electronic Configuration) :

(a) دوسری عبوری عناصر سیریز کی الیکٹرونی تشکیل:

دوسری عبوری عناصر سیریز میں 10 عناصر جو کہ Yttrium (Y) سے Cadmium (Cd) تک ہوتے ہیں اور ان کی الیکٹروانی

تشکیل حسب ذیل ہیں جسکو کے جدول-2 میں بتلایا گیا ہے۔ ان میں الیکٹرونس 4d آر بیٹل میں بتدریج داخل ہوتے ہیں۔

جدول (2): دوسری عبوری عناصر سیریز کی الیکٹرونی تشکیل

S.No	Name of Elements	Symbol	At. No	Electronic Configuration
1	Yttrium	Y	39	$Kr[36] - 4d^1, 5s^2$
2	Zirconium	Zr	40	$Kr[36] - 4d^2, 5s^2$
3	Niobium	Nb	41	$Kr[36] - 4d^4, 5s^1$
4	Molybdenum	Mo	42	$Kr[36] - 4d^5, 5s^1$
5	Technetium	TC	43	$Kr[36] - 4d^5, 5s^2$
6	Ruthenium	Rn	44	$Kr[36] - 4d^7, 5s^1$
7	Rhodium	Rh	45	$Kr[36] - 4d^8, 5s^1$
8	Palladium	Pd	46	$Kr[36] - 4d^{10}, 5s^0$
9	Silver	Ag	47	$Kr[36] - 4d^{10}, 5s^1$
10	Cadmium	Cd	48	$Kr[36] - 4d^{10}, 5s^2$

☆ Exactly Half Sub Shells, Mo(4d<sup>5</sup>, 5s<sup>1</sup>) اور Ag(4d<sup>10</sup>, 4s<sup>1</sup>) کی الیکٹرونی تشکیل کی وجہ سے یہ ہے کہ ان عناصر میں Filled یا مکمل ہو (Completely Filled) ہیں جس کی وجہ سے یہ کافی قیام پذیر (Highly Stable) ہوتے ہیں۔

☆ ان عناصر میں وقوع پذیر ہونے والی الیکٹرونی تشکیل میں Nuclear – Electron اور Electron – Electron Interaction کا اہم رول ہوتا ہے۔

(b) تیسری عبوری عناصر کی سیریز کے عناصر کی الیکٹرونی تشکیل:

تیسری عبوری عناصر میں (Ln) Lanthanum سے (Hg) Mercury تک دس عناصر ہوتے ہیں۔ انکی الیکٹرونی تشکیل کے

جدول-3 میں بتلایا گیا ہے۔

جدول-3: تیسری عبوری عناصر کی سیریز کے عناصر کی الیکٹرونی تشکیل

S.No	Name of Elements	Symbol	At. No	Electronic Configuration
1	Lanthanum	La	57	[Xe] – 5d <sup>1</sup> , 6s <sup>2</sup>
2	Hafnium	Hf	72	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
3	Tantalum	Ta	73	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>3</sup> , 6s <sup>2</sup>
4	Tungsten	W	74	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>4</sup> , 6s <sup>2</sup>
5	Rhenium	Re	75	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>5</sup> , 6s <sup>2</sup>
6	Osmium	OS	76	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>6</sup> , 6s <sup>2</sup>
7	Iridium	7. Ir	77	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>7</sup> , 6s <sup>2</sup>
8	Platinum	Pt	78	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>9</sup> , 6s <sup>1</sup>
9	Gold	Au	79	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>10</sup> , 6s <sup>1</sup>
10	Mercury	Hg	80	[Xe] – 4f <sup>14</sup> , 5d <sup>10</sup> , 6s <sup>2</sup>

دوسری اور تیسری عبوری عناصر سیریز کے عناصر کی عام خصوصیات حسب ذیل ہیں۔

1- دوسری اور تیسری عبوری عناصر سیریز کے عناصر دھاتی خواص (Metallic) خاصیت رکھتے ہیں۔

2- ان عناصر کے نقطہ امانت ہونا چاہیے اور نقطہ جوش بہت ہی اعلیٰ ہوتے ہیں اور یہ بہترین موصلیت کے حامل ہوتے ہیں۔

3- ان عناصر میں d-Orbital's 'Partially Filled' ہوتے ہیں جس کی وجہ سے یہ پیچیدہ (Complexes) مرکبات بناتے ہیں۔

4- ان عناصر کی d-Orbital's 'Partially Filled' میں Unpaired الیکٹرانس موجود ہوتے ہیں۔ جس کی وجہ سے یہ

Paramagnetic خصوصیات رکھتے ہیں۔

5- ان عناصر میں Empty یا خالی d-Orbital کی موجودگی اور Good Reaction Site کی وجہ سے Organic Synthesis میں بہترین Catalyst یا تھاماسی عامل کے طور پر عمل کرتے ہیں۔

6- یہ عناصر عام طور پر ٹھوس حالتوں اور انکے آبی محلولوں (Solutions) کی شکل میں رنگین (Colored) ہوتے ہیں۔

2.3.2 تکسیدی حالت (Oxidation State) :

عام طور پر دوسری اور تیسری عبوری عناصر کے سلسلہ کے عناصر Large Number of Oxidation State کو ظاہر کرتے ہیں اور یہ عمل ان کی الیکٹرانئی تشکیل سے Related ہوتا ہے۔ کچھ عناصر کو چھوڑ کر تمام عناصر ایک سے زیادہ Oxidation State کو ظاہر کرتے ہیں۔ ان عناصر کی تکسیدی حالتوں کو حسب ذیل جدول 4 میں دیا گیا ہے۔

جدول 4: دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی تکسیدی حالتیں:

2 <sup>nd</sup> Series										
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Rn	Rh	Pd	Ag	Cd	
43	+3	+2	+2		+2	+2	+2	+	+2	Y = +3
	-4	+3	+3		+3	+3	+3	+2		Zr = +4
		+4	+4		+4	+4	+4	+3		Nb = +5
		+5	+5		+5	+5				Mo = +6
		-6	+6		+6	+6				TC = +7
					+7	+7				Rn = +3
						+8				Rh = +3
										Pd = +2
										Ag = +1
										Cd = +2
3 <sup>rd</sup> Series										
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	An	Hg	
+3	+3	+3	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+1	
		+4	+4	+3	+3	+3	+4	+3	+2	
			+5	+4	+4	+4	+5			
			+6	+5	+5	+5	+6			
				+6	+6, +7	+6				



### 2.3.3 رنگ:

یہ عناصر ٹھوس حالت میں اور انکے آبی محلولوں (Aqueous Solutions) میں رنگین ہوتے ہیں جو کہ ان میں موجود Unpaired Electrons کی موجودگی کی وجہ سے ہوتا ہے۔

### 2.3.4 مقناطیسی خصوصیات:

ان عناصر کے کئی مرکبات Paramagnetic ہوتے ہیں یعنی کہ یہ Magnetic Field کی جانب Attract ہوتے ہیں اس Paramagnetic خصوصیات کی وجہ یہ ہے کہ ان میں Unpaired Electrons ہوتے ہیں۔  
ان عناصر میں عام طور پر مقناطیسی 1 تا 5 عناصر تک Moment بڑھتا ہے کیونکہ 1 تا 5 میں Unpaired Electrons بڑھتے ہیں اس کی وجہ سے ان کی Diamagnetic Character گھٹتی ہے اور Paramagnetic Character بڑھتی ہے۔

### 2.3.5 Lanthanide Contraction:

Lanthanide سیریز میں یہ دیکھا گیا ہے کہ Tri Positive Lanthanide Ions کے Atomic Size یا Atomic Radii میں بتدریج کمی واقع ہوتی ہے اور یہ کمی Too Low ہوتی ہے۔ اسکی وجہ یہ ہے کہ ان میں  $(n-2)$  Electrons f-Orbital میں داخل ہوتے ہیں۔ اس طرح Lanthanide سیریز میں Atomic Number کے اضافے کے ساتھ ساتھ Atomic Radius میں کمی کا عمل Lanthanide Contraction کہلاتا ہے۔

### Lanthanide Contraction کے نتائج:

Lanthanide Contraction کے اثرات حسب ذیل پر واضح طور پر ظاہر ہوتے ہیں۔

1- Atomic Size

2- Difficulty in Separation of Lanthanide

3- Effect on the Strength of Hydroxide

4- Complex Formation

5- The Ionization Energy of d-Block Elements

### 1- Atomic size جوہری جسامت:

Lanthanide Contraction کے اثر کی وجہ سے تیسری عبوری سیریز کے عناصر کے Atoms کی جسامت تقریباً دوسری عبوری عناصر کے Atoms کی جسامت کے برابر ہوتی ہے مثال کے طور پر Zr کا Radius اور Hf کا Radius برابر ہوتا ہے اسی طرح سے Nb کا Radius اور Ta کا Radius برابر ہوتا ہے۔

- 2- Difficulty In Separation of Lanthanides: جیسا کہ ان عناصر کی Ionic Radii (جسامت) میں بہت ہی کم فرق ہوتا ہے اس لئے ان کے کیمیائی خواص کم و بیش یکساں ہوتے ہیں اسی لئے ان عناصر کو خالص حالت میں علیحدہ کرنا بہت ہی مشکل ہوتا ہے۔
- 3- Effect of the Basic Strength of Hydroxide: جیسا کہ La سے Lu تک Lanthanides کی جسامت میں کمی ہوتی ہے۔ ان کے Hydroxide کے Covalent characters میں اضافہ ہوتا جاتا ہے اور اس طرح ان کے Basic Strength میں کمی واقع ہوتی ہے اس طرح  $La(OH)_3$  طاقتور Basic خاصیت رکھتا ہے جبکہ  $Lu(OH)_3$  کمزور Base ہوتا ہے۔
- 4- Complex Formation: حالانکہ Lanthanides کی جسامت چھوٹی ہوتی ہے لیکن ان کے Nuclear Charge زیادہ ہوتے ہیں جس کی وجہ سے Coordinate Complexes بناتے ہیں اور یہ صلاحیت  $La^{3+}$  سے  $Lu^{3+}$  تک بڑھتی ہے۔
- 5- Lanthanides : Electronegativity: Electronegativity میں La سے Lu تک بڑھتی ہے۔
- 6- Lanthanides : Ionization Energy: زیادہ Nuclear Charge کی وجہ سے Electrons کو Attract کرنے کی صلاحیت زیادہ ہوتی ہے اس لئے ان 5d عناصر کی Ionization Energy 3d اور 4d سے زیادہ ہوتی ہے۔

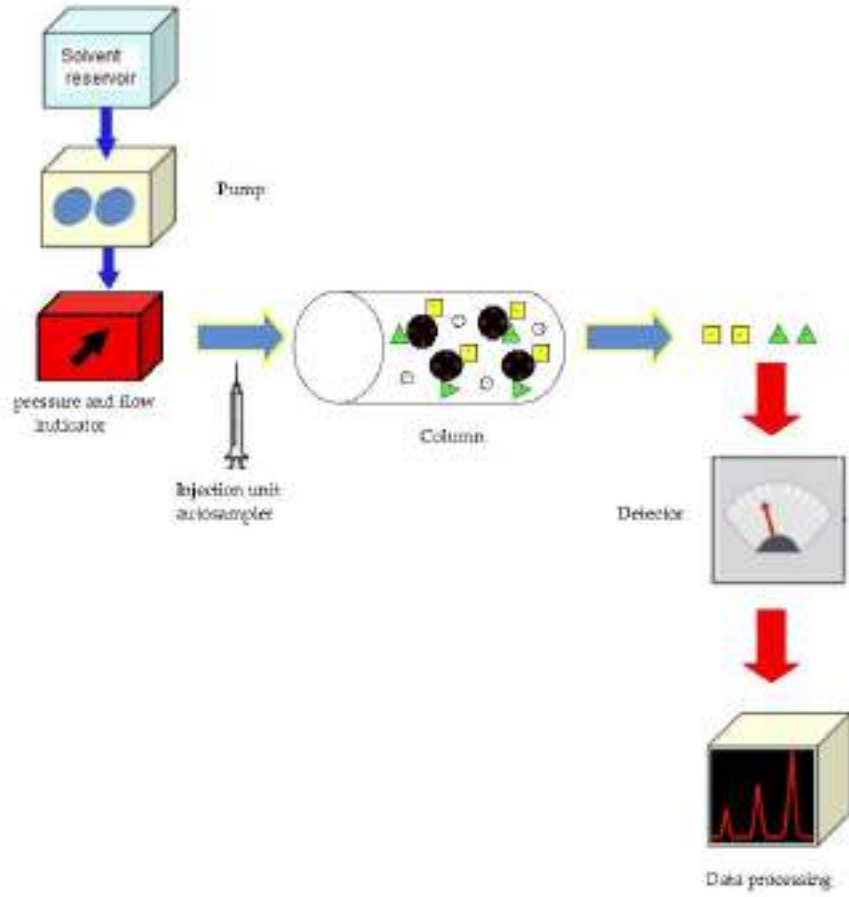
## 2.4 لانتھنائڈز کی علیحدگی (رواں کے رد و بدل کا طریقہ)

### (Separation of Lanthanides Ion Exchange Methodology)

جیسا کہ یہ بیان کیا جا چکا ہے کہ Lanthanides کے عناصر کے Ionic Radii (جسامت) میں کافی کم فرق ہوتا ہے جس کی وجہ سے ان کے کیمیائی خواص ایک جیسے ہوتے ہیں۔ اس لئے ان کو Separate کرنا کافی مشکل ہوتا ہے۔

Lanthanides جیسا کہ دوسرے عناصر مثلاً Fluorides, Oxalates وغیرہ کے ساتھ کیمیائی طور پر Combine یا ملے ہوتے ہیں اس لئے ان کو عام کیمیائی اور طبعی طریقوں کے ذریعہ علیحدہ کرنا دشوار ہوتا ہے ان کو علیحدہ کرنے کے لئے ایک خاص عمل یا Process جس کو Ion Exchange Process کہتے ہیں کا استعمال کیا جاتا ہے۔

Ion Exchange کے طریقہ میں Lanthanides کو ان کے Ionic Form میں حل پذیر (Soluble) حالت میں ایک Resin پر مشتمل ایک کالم سے اوپر سے نیچے کی جانب گزارا جاتا ہے اس میں چونکہ Lanthanides (La) کا Ion جو کہ جسامت میں چھوٹا ہوتا ہے وہ Resin سے بہت ہی مضبوطی سے Bind ہو جاتا ہے۔ جبکہ Lutainium (Lu) کا Ion جو کہ جسامت میں بڑا ہوتا ہے Resin سے کمزور طریقہ سے Weakly Bind ہوتا ہے اس کے بعد Lanthanides کو Ion Exchange Column سے مختلف Solution کے استعمال کے ذریعہ دھویا جاتا ہے۔ اس طرح یہ ایک وقت میں ایک Solution کے ذریعہ ایک Lanthanide کے Ion کو علیحدہ کیا جاتا ہے اس کے بعد ہر ایک Solution کو Acid کے ساتھ ملا کر اُس Lanthanides کے متعلقہ Oxalate Compound کی شکل میں Precipitate کیا جاتا ہے اور اس کے بعد گرم کر کے ان کے Oxide میں تبدیل کیا جاتا ہے۔ (شکل نمبر-1)



شکل نمبر-2.1: لانتھانائیڈز کی علیحدگی (رواں کے ردوبدل کا طریقہ)

## 2.5 لانتھانائیڈز اور ایکٹینائیڈز کے درمیان فرق

(Differences between Lanthanides and Actinides)

Inner Transition اور Lanthanides 'Actinides' عناصر کا حصہ ہے اور اس کو اندرونی منتقلی دھاتیں Inner Transition

Metals بھی کہتے ہیں۔

**Lanthanides**: Lanthanides ایسے عناصر ہے جن میں آخری الیکٹران 4f-Orbital میں داخل ہوتا ہے چونکہ ان میں صرف

ایک ہی Oxidation State ہوتی ہے اسی لئے یہ ایک دوسرے سے Resemble کرتے ہیں۔ ان کی عام تکسیدی حالت +3 ہوتی ہے۔

کیونکہ ان کی Ionization Power کم ہوتی ہے اور ان کی Large Size کی وجہ سے یہ Low Charge رکھتے ہیں اس لئے

یہ کافی حد تک Complexes نہیں بناتے ہیں۔ Lanthanides Series میں حسب ذیل عناصر پائے جاتے ہیں۔

Lanthanum (La), Cerium (Ce) , Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) , Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu) ہے۔

**Actinides**: ایسے عناصر ہیں جس میں کہ آخری الیکٹران orbital-5f جو کہ Ante Penultimate Shell ہوتا ہے میں داخل ہوتا ہے۔ Lanthanides کے بہ نسبت Actinides بہت ہی Complicated ہوتے ہیں کیونکہ ان کی تکسیدی حالتیں یا

Oxidation State کی ہوتی ہے Actinides کی عام تکسیدی حالت (+3) ہوتی ہے Actinides سیریز میں حسب ذیل عناصر شامل ہے Thorium (Th) (Z = 90), Protactinium Pa (91), Uranium U (92), Neptunium (Np) (93), Plutonium (Pu) (94), Americium (Am) (95) , Curium (Cm) (96) , Berkelium (Bk) (97), Californium (Cf) (98), Einsteinium (Es) (99), Fermium (Fm) (100) , Mendeleevium (Md) (101), Nobelium (No) (102), Lawrencium (Lr) (103).

Lanthanides اور Actinides میں حسب ذیل فرق پایا جاتا ہے اس کو نیچے جدول-1 میں بیان کیا گیا ہے۔

### جدول-1: Actinides اور Lanthanides میں فرق

Actinide	S. No	Lanthanides	S. No
Actinides دوری جدول کے f بلاک میں پائے جانے والے Actinides سیریز کے عناصر ہے۔	1	Lanthanides دوری جدول کے f بلاک میں پائے جانے والے Lanthanides سیریز کے عناصر ہے۔	1
ان کے جوہری عدد 89 سے 103 ہوتے ہیں۔ یہ عناصر ساتویں دور (Period) سے تعلق رکھتے ہیں Transition series کی 2 <sup>nd</sup> Inner Transition Series بناتے ہیں۔	2	ان کے جوہری عدد 57 سے 71 ہوتے ہیں۔ یہ عناصر چھٹے دور (Period) سے تعلق رکھتے ہیں Transition series کی 3 <sup>rd</sup> کی 1 <sup>st</sup> Inner Transition Series بناتے ہیں۔	2
ان کے 5f Orbital Valence Electrons میں پائے جاتے ہیں۔	3	ان کے 4f Orbital, Valance Electron میں پائے جاتے ہیں۔	3
ان کے 5f Orbital کی Binding Energy کم ہوتی ہے۔	4	ان کے 4f Orbital کی Binding Energy زیادہ	4

		ہوتی ہے۔	
یہ عناصر 3+ تکسیدی حالت کے علاوہ اعلیٰ تکسیدی حالت جیسے 4، 5، 6، اور 7+ بھی رکھتے ہیں۔	5	کچھ مثالوں کو چھوڑ کر عناصر 3+ تکسیدی حالت دیتے ہیں جبکہ کچھ 2+ اور 4+ تکسیدی حالت بھی رکھتے ہیں۔	5
زیادہ تر ان عناصر کے Ions رنگین ہوتے ہیں۔	6	زیادہ تر ان عناصر کے Ions بے رنگ ہوتے ہیں۔	6
ان عناصر کی Complex Formation کی صلاحیت زیادہ ہوتی ہے۔	7	ان عناصر کی Complex Formation کی صلاحیت کم ہوتی ہے۔	7
یہ عناصر Lanthanides کے بہ نسبت زیادہ اساسی ہوتے ہیں۔	8	یہ عناصر Actinides کے بہ نسبت کم اساسی ہوتے ہیں۔	8
یہ تمام Radioactive ہوتے ہیں۔	9	سوائے Promethium کے تمام عناصر Non Radioactive ہوتے ہیں۔	9
ان کی مقناطیسی خواص کافی پیچیدہ ہوتے ہیں اور ان کو بیان نہیں کیا جاسکتا۔	10	ان کی مقناطیسی خواص کو آسانی سے بیان کیا جاسکتا ہے۔	10

## 2.6 Lanthanides اور Actinides کے استعمالات

### Lanthanides کے استعمالات :

- 1- Lanthanides ایک پائروفورک (Pyrophoric) مرکب جس میں سیریم (Cerium) لینتھینیم (Lanthanum) اور نیوڈیمیم (Neodymium)، آرن ہوتا ہے۔ یہ ایلمینیم (Aluminium)، کیشیم (Calcium)، کاربن (Carbon) اور سلکان (Silicon) سگریٹ لائٹر، کھلونوں، شعلہ پھینکنے والے ٹینک اور ٹریسر گولیوں کی تیاری میں استعمال ہوتے ہیں۔
- 2- Ceria (CeO<sub>2</sub>) اور Thoria (ThO<sub>2</sub>) گیس لیپ مواد میں استعمال کیا جاتا ہے۔
- 3- سیریم نمکیات کا استعمال کپاس کو رنگنے، لیڈ اسٹوریج بیٹریوں اور اٹیپریرک کے طور پر کیا جاتا ہے۔
- 4- Lanthanides ان کی غیر معمولی کم عامیلت کی خاصیت کی وجہ سے میٹالو تھرک رد عمل میں استعمال ہوتے ہیں۔ لینتھانیڈس تھرک عمل کافی حد تک خالص Nb، Zr، Fe، Co، Ni، Mn، Y، W، U، B اور Si حاصل کر سکتے ہیں۔

5-Lanthanides کو مرکب دھاتوں کے طور پر جانا جاتا ہے۔ مش دھاتوں کے بڑے اجزاء (Ce (45–50%)، La (25%)، Nd (5%) اور چھوٹی مقدار میں دیگر لینتھانائیڈ دھاتیں اور Fe اور Ca نجاست ہیں۔ مش دھاتوں کا استعمال اسٹیل کے برانڈز جیسے ہیٹ ریزسٹنٹ، سٹینلیس اور انسٹرومیٹل اسٹیل کی تیاری کے لیے کیا جاتا ہے۔ جیٹ انجنوں کے پرزہ جات بنانے میں 30% مشمیٹل (Mish metal) اور 1% Zr پر مشتمل ایم جی الائی کارآمد ہوتی ہیں۔

#### Actinides کے استعمالات :

- 1-  $U^{235}$  جو کہ ایک Fissionable عنصر ہے Nuclear Power Plants میں Fuel کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔
- 2-  $U^{235}$  کو Nuclear Weapons کے Component کے طور پر بھی استعمال کیا جاتا ہے۔
- 3- Plutonium 235 کو Long Mission Space Probes میں Power Source کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔
- 4- Americium کو Smoke Detector کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔
- 5- Thorium کو Gas Mantle میں استعمال کیا جاتا ہے۔
- 6- Actinide Salts اور Glass Industries میں Green Color کے لئے استعمال کیا جاتا ہے اس کے علاوہ ان کا 'Textile، Industry 'Clinic اور Medicine میں بھی استعمال کیا جاتا ہے۔
- 7- Plutonium کو Atomic Bombs کی تیاری میں Nuclear Fuel کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔

#### 2.7 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی میں طلباء نے دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی سیریز کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ اس کے علاوہ طلباء کو ان عناصر کے طبعی اور کیمیائی خواص جیسے کہ الیکٹرانی تشکیل، تکسیدی حالت، رنگ مقناطیسی خصوصیات، Lanthanide Contraction اور Ion Exchange Method کے ذریعہ Separation of Lanthanide کے بارے میں معلومات فراہم کی گئی۔ مزید طلباء نے Lanthanides اور Actinides عناصر کے درمیان فرق کے بارے میں بھی جانکاری حاصل کی آخر میں طلباء Lanthanides اور Actinides کے استعمالات کے بارے میں معلومات حاصل کی ہیں۔

#### 2.8 کلیدی الفاظ (Keywords)

- 1- Transition Elements یا عبوری عناصر : دوری جدول میں موجود d-Block کے عناصر کو عبوری عناصر ( Transition Elements) کہتے ہیں یہ عناصر s اور p بلاک عناصر کے درمیان موجود ہوتے ہیں۔
- 2- Paramagnetic Compounds : ایسے عناصر یا مرکبات جو کہ Magnetic Field کی جانب Attract ہوتے ہیں Paramagnetic Compounds کہلاتے ہیں۔

3- **Lanthanide contraction**: Lanthanide سیریز میں Atomic Number کے اضافے کے ساتھ ساتھ ان کی جسامت میں کمی واقع ہوتی ہے اس عمل کو Lanthanide Contraction کہتے ہیں۔

4- **Lanthanides**: ایسے عناصر جن میں آخری الیکٹران 4f میں داخل ہوتا ہے Lanthanides کہلاتے ہیں۔

5- **Actinides**: ایسے عناصر جن میں آخری الیکٹران Anti Penultimate Shell میں موجود 5f Orbital میں داخل ہوتا ہے Actinides کہلاتے ہیں۔

2.9 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- عبوری عناصر (Transition Elements) کسے کہتے ہیں؟
- 2- عبوری عناصر دھات یا ادھات ہوتے ہیں بیان کریں۔
- 3- عبوری عناصر ایک دوسرے سے مل کر کیا بناتے ہیں؟
- 4- عبوری عناصر کس میں حل پذیر ہوتے ہیں بیان کیجئے۔
- 5- عبوری عناصر کو انکے جوہروں کی الیکٹرانی تشکیل کی بنیاد پر کتنی سیریز میں تقسیم کیا جاتا ہے۔
- 6- عبوری عناصر کی سیریز کو ایک ساتھ کیا کہتے ہیں؟
- 7- Platinum کی الیکٹرانی تشکیل لکھئے۔
- 8- دوسری اور تیسری عبوری عناصر سیریز کے عناصر کی تکسیدی حالتیں کیا ہوتی ہے۔
- 9- دوسری اور تیسری عبوری عناصر کے سیریز کی عناصر کی مقناطیسی خاصیت کیا ہوتی ہے؟
- 10- Lanthanide میں La سے Lu تک Electronegativity کے رجحان کو بیان کیجئے۔

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی سیریز کی مختصر تمہید بیان کیجئے؟
- 2- دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی سیریز کی چند خصوصیات کو بیان کیجئے۔
- 3- دوسری اور تیسری عبوری عناصر کی سیریز کے اراکین کی الیکٹرانی تشکیل کو مختصر بیان کیجئے۔
- 4- Lanthanide Contraction کے بارے میں بیان کیجئے۔
- 5- حسب ذیل پر مختصر نوٹ لکھئے۔

Complex Formation (b)

Atomic Size (a)

6- Actinides سے کیا مراد ہے؟

## طویل جوابات کے حامل سوالات

1- دوسرے اور تیسرے عبوری عناصر کی سیریز کی تکسیدی حالت (Oxidation State) کو تفصیل سے بیان کریں۔

2- حسب ذیل پر نوٹ لکھئے۔

Difficulties in Separation of Lanthanides (b)

Atomic Size (a)

3- Lanthanides کو Separate کرنے کے لئے Ion Exchange Methodology کو تفصیل سے بیان کریں۔

4- Lanthanides اور Actinides کے درمیان فرق کو تفصیل سے بیان کریں۔

## تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

2.10

1. A Text Books of Inorganic Chemistry. Revise 9<sup>th</sup> Ed. By A.K. De & Ambob Kumar De. New Age International(P) Ltd. Publisher
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malid, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S. Chand and Company Ltd.(S. Chand. Publications).
3. Concise Inorganics Chemistry by J.D. Lee
4. Inorganic Chemisty by A.D. Sharpe.
5. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, 1993
6. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry Wiley-VCH, 1999



# اکائی 3 : ہم ربطنی مرکبات

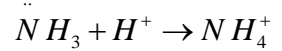
(Coordination Compounds)

اکائی کے اجزاء	
تمہید	3.0
مقاصد	3.1
لیگنڈس اور اس کی قسمیں	3.2
مربوط کیمیا میں استعمال ہونے والی اصطلاحات	3.3
ہم ربطنی کرہ	3.3.1
پچھیدہ آئن کا چارج نمبر اور دھاتی آئن کا تکسیدی عدد	3.3.2
مرکزی دھات کا ہم ربطنی عدد	3.3.3
دوہرے نمک اور پچھیدہ ہم ربطنی مرکبات	3.4
ہم ربطنی پچھیدہ مرکبات کا ورنظر یہ	3.5
کمپلیکس کی جماعت بندی	3.6
لیگنڈس کے اقسام کی بنیاد پر جماعت بندی	3.6.1
کمپلیکس پر موجود برقی بار کی بنیاد پر جماعت بندی	3.6.2
ہم ربطنی مرکبات کا IUPAC نظام تسمیہ	3.7
ہم ربطنی مرکبات میں ہم ترکیبیت	3.8
اسٹیریو آکسومیرزم	3.8.1
منانظری آکسومیرزم	3.8.2
ہم ربطنی مرکبات کے استعمالات	3.9
اکتسابی نتائج	3.10
کلیدی الفاظ	3.11
نمونہ امتحانی سوالات	3.12
تجویز کردہ اکتسابی مواد	3.13

اس قسم کے بند میں درکار اشتر کی الیکٹران جوڑا دونوں میں سے کوئی ایک جوہر فراہم کرتا ہے۔ جس کی وجہ سے جو بند بنتا ہے وہ ہم ربطی بند کہلاتا ہے اور یہ مرکبات ہم ربطی مرکبات کہلاتے ہیں۔ وہ جوہر جو الیکٹران جوڑا فراہم کرتا ہے قعطی (Donor) کہلاتا ہے۔ جبکہ دوسرا جو کہ الیکٹران فراہم نہیں کرتا بلکہ صرف الیکٹران جوڑے سے اشتراک کرتا ہے، قبول کنندہ (Acceptor) کہلاتا ہے اور ہم ربطی اشتریک گرفتی بند کو (→) تیر سے ظاہر کیا جاتا ہے جو معطی جوہر کی جانب سے شروع ہو کر قبول کنندہ جوہر کی جانب سمت کئے ہوئے ہوتا ہے۔

ہم ربطی مرکبات کو تیر کے نشان → کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔ جہاں تیر کا سر الیکٹرون قبول کرنے والے کو ظاہر کرتا ہے۔ ہم ربطی مرکب میں مرکزی دھاتی جوہر یا آئن الیکٹرون سے محروم ہوتا ہے اور لیگینڈ الیکٹرون سے مالدار اور الیکٹرون کا عطیہ دینے والا ہوتا ہے۔ ہم ربطی مرکب میں مرکزی دھاتی جوہر یا آئن Lewis Acid ہوتا ہے کیونکہ وہ الیکٹرونی جوڑی قبول کرتا ہے۔ جبکہ لیگینڈ Lewis Base ہوتے ہے کیونکہ وہ الیکٹرونی جوڑی کا عطیہ کرتے ہیں۔

”کسی ایک آئن یا سالمہ کے ذریعہ اپنی الیکٹرونی جوڑی کسی دوسرے آئن یا سالمہ کو دینے کی وجہ سے جو بندش تیار ہوتی ہے۔ ہم ربط بندش کہلاتی ہے اور ایسے مرکبات جن میں ہم ربط بندش پائی جاتی ہے، ہم ربطی مرکبات کہلاتے ہیں۔“



ایک ہم ربطی مرکب مرکزی دھاتی جوہر یا آئن پر مشتمل ہوتا ہے جو منفی آئن یا معتدل سالمات سے گھرا ہوتا ہے۔

مثال :- کیوتھرپی دوائی Cisplatin  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  ایک ربطی مرکب ہے۔ جس میں مرکزی پلائٹینم دھاتی آئن سے دو امونیا سالمات اور دو کلورائیڈ آئنوں سے گھرا ہوا ہے۔ مرکزی دھاتی جوہر آئن سے جڑے سالمات یا آئن کو لیگینڈ (Ligand) کہتے ہیں۔ لیگینڈس ہم ربطی بندش کے ذریعہ مرکزی دھاتی آئن سے براہ راست منسلک ہوتے ہیں۔ ہم ربط بندش کی تشکیل اس وقت ہوتی ہے جب مشترکہ الیکٹرونی جوڑی لیگینڈس کے ذریعہ عطیہ کی جاتی ہے۔

”ایسے مرکبات جن میں مرکزی دھاتی جوہر یا آئن لیگینڈس کی ایک خاص تعداد سے گھرے ہوتے ہیں، مرکزی دھاتی جوہر یا آئن اور لیگینڈس کے درمیان ہم ربطی بندش پائی جاتی ہے، ہم ربطی مرکبات کہلاتے ہیں۔“

اس اکائی کے مطالعہ سے طلباء لیگینڈس اور اس کی قسمیں 'مربوط کیمیاء میں استعمال ہونے والی اصطلاحات کے بارے میں جانکاری حاصل کریں گے۔ اسکے علاوہ طلباء دوہرے نمک اور پیچیدہ ہم ربطی مرکبات اور ہم ربطی پیچیدہ مرکبات کا در نظر یہ 'کمپلیکس کی جماعت بندی و لیگینڈس کے اقسام کی بنیاد پر جماعت بندی اور کمپلیکس پر موجود برقی بار کی بنیاد پر جماعت بندی کے بارے میں معلومات حاصل

کرنیے۔ اس اکائی میں طلباء ہم ربطی مرکبات کے IUPAC نظام تسمیہ اور ہم ربطی مرکبات میں ہم ترکیبیت کی قسموں کے بارے میں بھی جانکاری حاصل کرنیے۔ آخر میں طلباء ہم ربطی مرکبات کے استعمالات کے بارے میں بھی معلومات حاصل کرنیے۔

## 3.2 لیگنڈس اور اس کی قسمیں (Types of Ligands)

لیگنڈس Ligands :

”ہم ربطی مرکبات میں مرکزی دھاتی آئن سے جوڑے آئن یا سالمات لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“

لیگنڈس کی جماعت بندی:

(1) ایک دندان لیگنڈس Mono/Unidentate Ligands :

”ایسے لیگنڈس جو مرکزی دھاتی جوہر سے صرف ایک جانب سے جڑے ہوتے ہیں اور ایک الیکٹران جوڑا عطیہ کرتے ہیں۔ ایک دندان لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“

مثال:-  $I^-$ ,  $ONO^-$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  وغیرہ

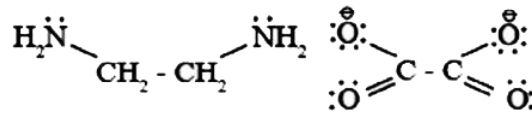
(2) کثیر دندان لیگنڈس Polydentate Ligands :

”ایسے لیگنڈس جو مرکزی دھاتی جوہر سے دو یا دو سے زائد جانب سے جڑے ہوتے ہیں اور دو یا دو سے زائد الیکٹران جوڑوں کا عطیہ کرتے ہیں۔ کثیر دندان لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“

(a) دو دندان لیگنڈس Di / Bidentate Ligands :

”ایسے لیگنڈس جو مرکزی دھاتی جوہر سے دو جانب سے جڑے ہوتے ہیں، دو دندان لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“

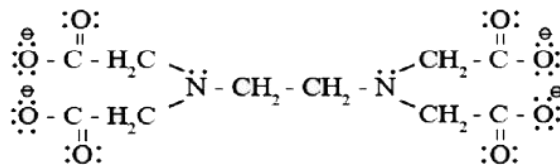
مثال: Ethylenediamine, Oxalate Ion :



(b) شش دندان لیگنڈس Hexadentate Ligands :

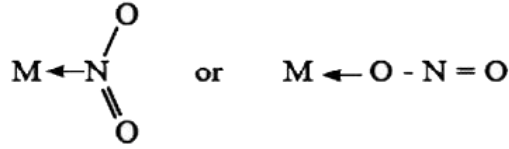
”ایسے لیگنڈس جو مرکزی دھاتی جوہر سے چاروں جانب سے جڑے ہوتے ہیں اور چھ الیکٹران جوڑوں کا عطیہ کرتے ہیں ان کو شش دندان لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“

مثال:- EDTA



### (3) Ambidentate Ligands لیگنڈس

”ایسے لیگنڈس جس کے پاس دو مختلف جوہر الیکٹرون جوڑنے کا عطیہ دے سکتے ہیں لیکن صرف ایک ہی مرکزی دھاتی جوہر ہم ربطی بندش تیار کرتا ہے، ایمبائیڈنٹیٹ لیگنڈس کہلاتے ہیں۔“



مثال:-  $\text{M} \leftarrow \text{SCN}$  or  $\text{M} \leftarrow \text{NCS}$

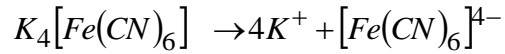
### 3.3 مربوط کیمیا میں استعمال ہونے والی اصطلاحات

(Terms used in Coordination Chemistry)

#### 3.3.1 ہم ربطی کرہ Coordination Sphere

مرکزی دھاتی جوہر یا آئن اور اس سے منسلک لیگنڈ کو مربع برکیٹ میں لکھا جاتا ہے اسے مجموعی طور پر Coordination Sphere کہتے ہیں۔ جو آئنی گروپ میں مربع برکیٹ کے باہر لکھا جاتا ہے۔ اُسے Counter Ion کہتے ہیں۔

مثال:-  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  مرکب میں



Counter Ion Complex Ion

#### 3.3.2 پیچیدہ آئن کا چارج نمبر اور دھاتی آئن کا تکسیدی عدد:

(Charge Number of Complex Ion & Oxidation State of Metal Ion)

Complex آئن پر ظاہر ہونے والے مجموعی برقی بار کو اس کا چارج نمبر کہتے ہیں۔ مرکزی دھاتی آئن کے برقی بار اور لیگنڈ کے برقی بار کے الجبرائی مجموعہ کو Complex آئن کا چارج نمبر کہتے ہیں۔

مثال:-  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  اس آئن کا چارج نمبر -4 ہے۔

چارج نمبر کا استعمال دھاتی جوہر کے تکسیدی عدد کو محسوب کرنے کے لئے کیا جاتا ہے۔

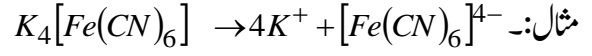
دھاتی آئن کا تکسیدی عدد مرکزی دھاتی جوہر کا تکسیدی عدد:-

Complex میں مرکزی دھاتی آئن پر موجود برقی بار کو اس کا تکسیدی عدد کہتے ہیں۔

یا

”ہم ربطی مرکبات میں جب تمام لیگینڈس کو الیکٹرونی جوڑیوں سمیت ہٹا لیا جائے تو مرکزی دھاتی جوہر پر اس وقت پیدا ہونے والے برقی بار کی تعداد اس مرکزی دھاتی جوہر کا تکسیدی عدد کہلاتا ہے۔“

چارج نمبر کا استعمال تکسیدی عدد معلوم کرنے کے لئے کیا جاتا ہے۔



$[Fe(CN)_6]^{4-}$  اس آئن کا چارج نمبر -4 ہے۔

$$-4 = \text{O.S of Fe} + 6 \times \text{charge of CN}$$

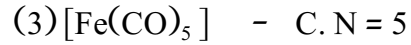
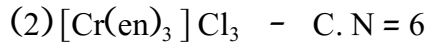
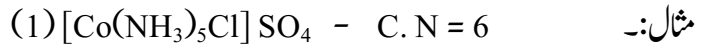
$$-4 = \text{O.S of Fe} + 6 \times (-1)$$

$$-4 = \text{O.S of Fe} - 6$$

$$+6 - 4 = +2$$

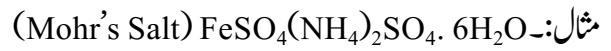
3.3.3 مرکزی دھات کا ہم ربطی عدد: Coordination Number (C.N.) of Central Metal Ion:

”ہم ربطی مرکب میں مرکزی دھاتی آئن یا جوہر سے جوڑے ہوئے کل لیگینڈ کی تعداد اس دھاتی آئن یا جوہر کا ہم ربطی عدد کہلاتا ہے۔“



3.4 دوہرے نمک اور پیچیدہ ہم ربطی مرکبات (Double Salt and Coordination Complex)

دوہرے نمک:- ”دو یا دو سے زائد نمک کے ملاپ سے بننے والے ایسے اضافی یا سالمی نمک جو آئنی انتشار کرنے پر اپنی پہچان کھودیتے ہیں، دوہرے نمک کہلاتے ہیں۔“



ہم ربطی مرکبات:- ”دو یا دو سے زائد نمک کے ملاپ سے بننے والے ایسے اضافی یا سالمی نمک جو آئنی انتشار کرنے پر اپنی پہچان باقی رکھتے

ہیں، ہم ربطی مرکبات کہلاتے ہیں۔“ مثال  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

دوہرے نمک اور ہم ربطی مرکب میں فرق

دوہرے نمک	ہم ربطی مرکب	
دو یا دو سے زائد نمک کے تناسب پیمائی اتحاد کے نتیجے میں دوہرے نمک تیار ہوتا ہے۔	ان مرکبات میں مرکزی دھاتی جوہر یا آئن لیگینڈس جوڑے ہوتے ہیں۔	-1

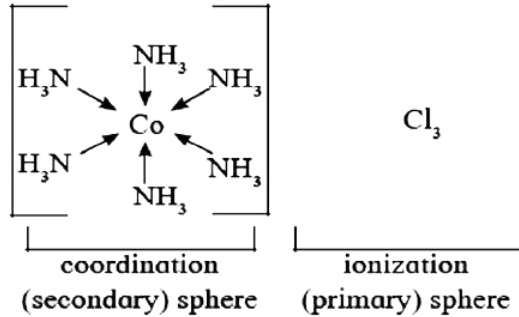
2-	دوہرے نمک پانی میں حل ہو کر مکمل طور پر آئنوں میں انتشار ہوتے ہیں۔	ہم ربطنی مرکب پانی میں مکمل طور پر آئنوں میں انتشار نہیں ہوتے یہ پیچیدہ آئن بناتے ہیں۔
3-	یہ صرف ٹھوس حالت میں ہوتے ہیں۔	یہ ٹھوس حالت اور آبی حالت دونوں میں ہوتے ہیں۔
4-	آبی محلولوں میں اپنا وجود دکھ دیتے ہیں۔	یہ آبی محلولوں میں اپنا وجود نہیں دکھتے۔
5-	ان میں دھاتی آئن کی عام گرفت ہوتی ہے۔	ان میں CMI کی دو گرفتیں ہوتی ہیں۔ پرائمری اور سیکنڈری

### 3.5 ہم ربطنی پیچیدہ مرکبات کا ورنر نظریہ (Werner Theory of Coordination Complexes)

Alfred Werner نے مختلف ہم ربطنی مرکبات تیار کر کے ان کی ساخت دنیا کے سامنے پیش کی۔

مفروضات:-

- 1- ہم ربطنی مرکبات میں دھاتی جوہر دو قسم کی گرفت ظاہر کرتے ہیں۔ ایک ابتدائی گرفت اور دوسری ثانوی گرفت۔
- 2- پرائمری گرفتیں عام طور سے آئینی ہوتی ہیں اور وہ منفی آئنوں سے مطمئن رہتی ہیں۔
- 3- سیکنڈری گرفتیں غیر آئینی ہوتی ہیں جیسے معتدل سالمات یا منفی آئنوں سے مطمئن کیا جاتا ہے۔
- 4- سیکنڈری گرفت ہم ربطنی عدد کے مساوی ہوتی ہیں اور اس کی قدر کسی دھات کے لئے مقرر ہوتی ہے۔
- 5- ہم ربطنی مرکبات میں درمیانی دھاتی آئن یا جوہر کی دونوں گرفتیں مطمئن کرنا لازمی ہوتا ہے۔
- 6- مرکزی دھاتی جوہر یا آئن کے گرد ثانوی گرفتیں خلاء میں ایک مخصوص سمت میں مرتب ہوتی ہیں۔ اس لئے ہم ربطنی مرکبات مخصوص ہندسوی ساخت رکھتے ہیں۔

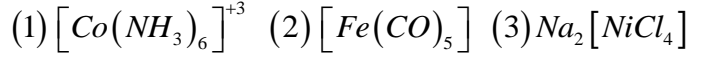


### 3.6 کمپلیکس پیچیدہ مرکبات کی جماعت بندی (Classification of Complexes)

3.6.1 لیگنڈس کے اقسام کی بنیاد پر جماعت بندی (Classification on the Basis of Types of Ligands):

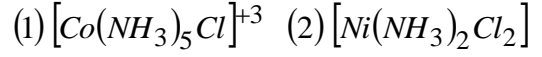
I- ہومولپٹک کمپلیکس (Homoleptic Complex):

ایسے پیچیدہ مرکبات جن میں ایک ہی قسم کے لیگینڈس پائے جاتے ہیں Homoleptic مرکبات کہلاتے ہیں۔



II۔ ہیٹرو لیپٹک کمپلیکس (Heteroleptic Complex) :

“ایسے پیچیدہ مرکبات جن میں مختلف قسم کے لیگینڈس پائے جاتے ہیں Heteroleptic مرکبات کہلاتے ہیں۔”

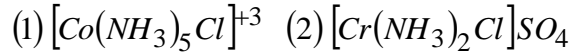


3.6.2 کمپلیکس پر موجود برقی بار کی بنیاد پر جماعت بندی

(Classification on the basis of charge on the complex)

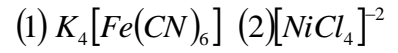
I۔ کیٹ آئیونک کمپلیکس (Cationic complex)

مثبت باردار پیچیدہ مرکبات: “ایسے پیچیدہ مرکبات جن میں پیچیدہ آئن پر مثبت برقی بار ہوتا ہے، مثبت باردار پیچیدہ مرکبات کہلاتے ہیں۔”



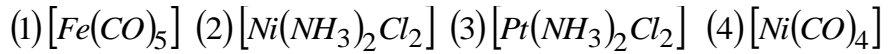
II۔ این آئیونک کمپلیکس (Anionic complex)

منفی باردار پیچیدہ مرکبات: “ایسے پیچیدہ مرکبات جن میں پیچیدہ آئن پر منفی برقی بار ہوتا ہے، منفی باردار پیچیدہ مرکبات کہلاتے ہیں۔”



III۔ معتدل کمپلیکس (Neutral complex)

معتدل پیچیدہ مرکبات: “ایسے پیچیدہ مرکبات جن میں پیچیدہ آئن پر کوئی برقی بار نہیں ہوتا ہے، معتدل باردار پیچیدہ مرکبات کہلاتے ہیں۔”



3.7 ہم ربطی مرکبات IUPAC نظام تسمیہ

(IUPAC Nomenclature of Coordination Compounds)

ہم ربطی مرکبات کو نام دینے کے لئے تجویز کردہ اصول مندرجہ ذیل ہیں۔

1۔ ہم ربطی آئن یا معتدل سالمہ کا نام لکھنے میں پہلے لیگینڈ کا نام لکھتے ہیں اور بعد میں دھاتی جوہر کا نام لکھتے ہیں۔

2۔ اگر لیگینڈ منفی باردار ہو تو اس کا نام 'O' پر ختم ہوتا ہے۔ جیسے کلورائیڈ کا نام Chloro اور Sulphate کا نام Sulphato

3۔ لیگینڈ اور دھات کے نام میں کوئی Space نہیں ہوتا۔

مثال:- Hexacyanoferrate (II) Ion  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(iv) اگر Complex میں یکساں لیگینڈ ہو تو ان کی تعداد کو di, tri, tetra, penta, hexa سے ظاہر کرتے ہیں۔

مثال:- [Fe(CO)<sub>5</sub>] Pentacarbonyl (0)

(v) اگر Complex میں دو مختلف لیگنڈ ہو تو ان کے نام حرف تہجی کی ترتیب کے مطابق لکھے جاتے ہیں۔

[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] Triamminetrinitrocobalt (III)

(vi) complex ion اگر منفی ہو تو دھات کا نام ate پر ختم کیا جاتا ہے۔

مثال:- [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> Hexacyanoferrate (II) Ion Complex

(vii) Complex اگر مثبت یا معتدل ہو تو دھات کا نام جیسے کا ویسا لکھا جاتا ہے۔

(viii) دھات کے نام کے بعد Roman عدد میں قوس میں تکسیدی حالت کو لکھا جاتا ہے۔

مثال:- [Co(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub> Pentaammineaquacobalt (II) Iodide

(ix) اگر لیگنڈ کے نام میں ہی tridi یا عددی سابقے ہو تو ایسی صورت میں ان کی تعداد کو بتانے کے لئے tetrakis, tris, bis لکھا جاتا ہے۔

(x) آینی Complex میں سب سے پہلے کیٹاین کا نام لکھا جاتا ہے اور بعد میں Anion کا نام لکھتے ہیں۔

مثال (III) Sodium hexafluoroaluminate [Na<sub>3</sub>(AlF<sub>6</sub>)]

(I) لیگنڈس کے نام:

Ligands	Name	Ligands	Name
Br <sup>-</sup> (Bromide)	Bromo	CN <sup>-</sup> (Cyanide)	Cyano
Cl <sup>-</sup> (Chloride)	Chloro	O <sup>-</sup> (Oxide)	Oxo
F <sup>-</sup> (Fluoride)	Floro	H <sup>-</sup> (Hydride)	Hydrido
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Carbonate)	Carbanato	I <sup>-</sup> (Iodide)	Iodo
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (Oxalate)	Oxalate	NO <sub>2</sub> <sup>-2</sup> (Nitrite)	Nitrito-N
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Aceto	<sup>-</sup> ONO	Nitrito – O
Dmg	Dimethyl Glyoxymate		

#### Natural Ligands

Ligands	Name	Ligands	Name
Co	Carbony	NH <sub>3</sub>	Amine
En	Ethylene Diamine	H <sub>2</sub> O	Aqua



Name of central metal atom in anionic complex

Metal	Name	Metal	Name
Al	Aluminate	Cu	Cuprate
Cr	Chromate	Au	Aurate
Co	Cobaltate	Fe	Ferrate
Pb	Plumbate	Mn	Manganate
Mo	Molybdate	Ag	Argentate
Ni	Nickelate	Sn	Stannate
Zn	Zinnate		

سوال: درج ذیل ہم ربطی مرکبات کے نام لکھئے۔

Formula	Name
1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$	Hexa ammine cobalt (III) chloride
2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{CO}_3]\text{Br}$	Penta aqua carbonato chromium (III) bromide
3) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Penta carbonyl iron (0)
4) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$	Tris ethylene diammine nickel (II) ion
5) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	Dichloride bis(ethylene diammine) cobalt (III) nitrate
6) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Potassium hexa cyano ferrate (III)
7) $\text{Na}_4[\text{Cr.F}_6]$	Sodium hexa fluoro chromate (II)
8) $\text{Ag}[\text{Ni.Cl}_2.\text{Br.NO}_2]$	Silver bromo dichloro nitrito-N nickelate (III)
9) $\text{Ag}[\text{Ni.Cl}_2.\text{Br.ONO}]$	Silver bromo dichloro nitrito-O nickelate (III)
10) $[\text{Ni}(\text{dmg})_2\text{Cl}_2]$	Dichloro (dimethyl gloximate) nickel (II)
11) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Potassium hexa cyano ferrate (II)

## پچیدہ آئینوں کی خصوصیات:

- 1- مرکزی دھاتی آئن عام طور پر d- بلاک کا عنصر ہوتا ہے۔
- 2- مرکزی دھاتی آئن متغیر تکسیدی حالت رکھتا ہے۔
- 3- مرکزی دھاتی آئن پر برقی بار زیادہ ہوتا ہے۔
- 4- مرکزی دھاتی آئن کی جسامت کم ہوتی ہے۔
- 5- مرکزی دھاتی آئن نامکمل یا خالی d- آر بیٹل رکھتا ہے۔
- 6- پچیدہ مرکبات بننے کے بعد مرکزی دھاتی آئن اپنی پہچان کھودیتا ہے۔
- 7- پچیدہ مرکبات پانی میں حل ہونے پر اپنی پہچان باقی رکھتے ہیں۔
- 8- پچیدہ مرکبات / آئن پر پائے جانے والا برقی بار دار اصل اس پچیدہ مرکب میں موجود لیگنڈس اور دھاتی آئن کا مجموعہ ہوتا ہے۔
- 9- ہم ربطی مرکبات کی قیام پذیری (Stability of Coordination Compounds) : ہم ربطی مرکبات کی قیام پذیری کو قیام پذیری مستقل K(Stability Const.) کے ذریعہ بیان کیا جاسکتا ہے۔ ان کی قیام پذیری دھاتی آئن اور لیگنڈس کے درمیان باہمی عمل پر منحصر ہوتی ہے۔

## 3.8 ہم ربطی مرکبات میں آکسو میرزم (Isomerism in Coordination Compounds)

### 3.8.1 اسٹیریو آکسو میرزم (Stereo Isomerism)

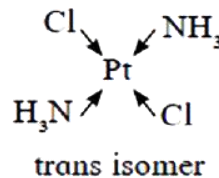
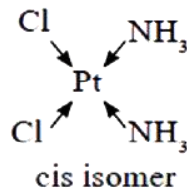
“ایسے آکسو مرس جن کے کیمیائی ضابطے اور کیمیائی بندشیں یکساں ہوتی ہیں لیکن مکانی ترتیب مختلف ہوتی ہے اسٹیریو آکسو میرزم کہلاتی ہیں۔”

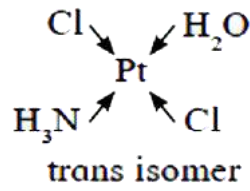
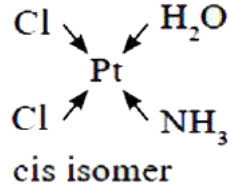
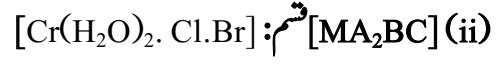
### (a) ہندسوی آکسو میرزم (Geometrical Isomerism)

(A) Tetrahedral مرکبات میں: Tetrahedral مرکبات میں ہندسوی ہم ترکیبیت ممکن نہیں ہے۔

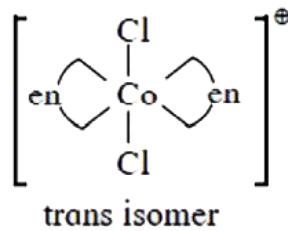
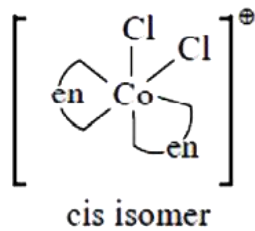
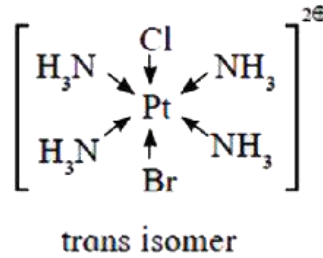
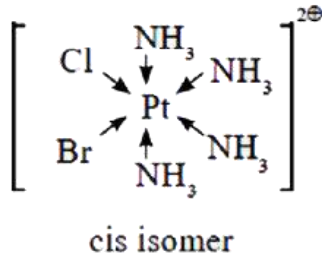
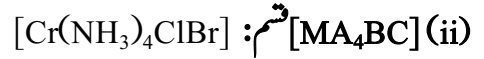
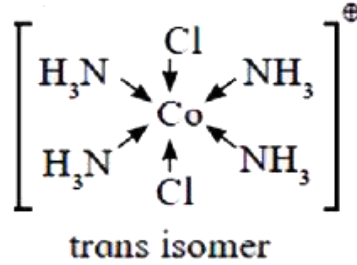
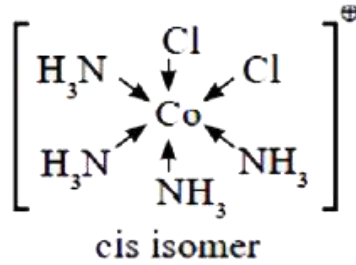
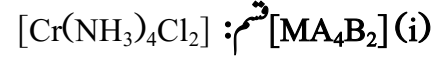
(B) Square planner مرکبات میں: ان مرکبات میں ہندسوی ہم ترکیبیت ممکن ہے۔

(i)  $[MA_2B_2]$  قسم:  $[Cr(NH_3)_2Cl_2]$  اور  $[CrCl_2(CN)_2]^{-2}$





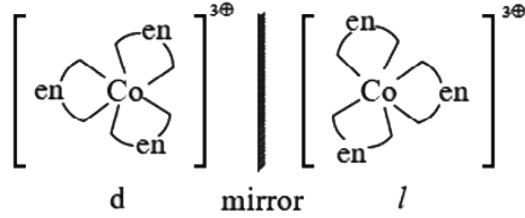
Octahedral (C) مرکبات میں:



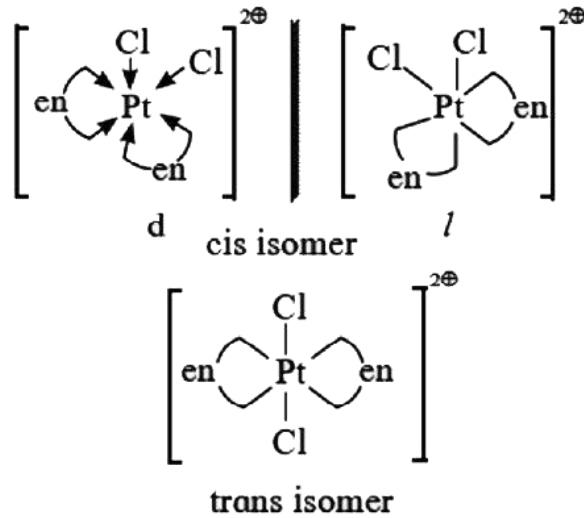
### 3.8.2 مناظری آئسو میرزم (Optical Isomerism)

مناظری عامل مرکب کے دو ایسے آئسو میرزم جو ایک دوسرے کے مجازی عکس لیکن ایک دوسرے پر غیر منطبق پذیر (Non-Super impossible) ہوتے ہیں، مناظری آئسو میرزم کہلاتے ہیں اور ان کی یہ خاصیت مناظری آئسو میرزم کہلاتی ہیں۔

#### i. Optical Isomers in Octahedral Complexes



ii. Octahedral Complexes Existing as both Geometric and Optical Isomers



(Structural Isomerism or Constitutional Isomers) ساختی آکسومیرزم (II)

(Linkage Isomerism) بندشی ہم ترکیبیت (a)

اس ہم ترکیبیت میں مرکبات کے سالمی ضابطے یکساں ہوتے ہیں، لیکن لیگینڈس کی مرکزی دھاتی آئین سے بندش مختلف ہوتی ہے۔

مثال:-  $[Cr(NH_3)_6NO_2]Cl_2$  اور  $[Cr(NH_3)_6ONO]Cl_2$

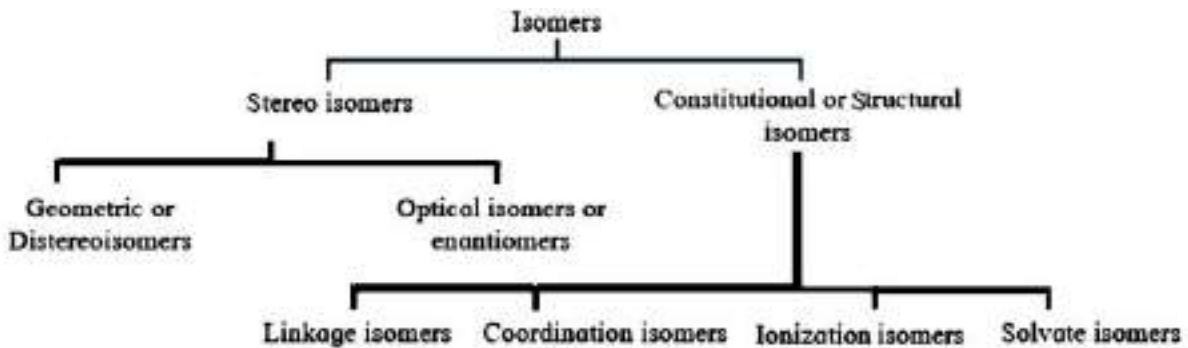


Figure 9.1: Classification of Isomers in Coordination Compounds

(a) ہم ربطی ہم ترکیبیت (Coordination Isomerism)

"اس ہم ترکیبیت میں مرکبات کے سالمی ضابطے یکساں ہوتے ہیں، لیکن مختلف دھاتی آئنوں کے کیٹ آئن اور این آئن کے

درمیان لیگینڈس کا تبادلہ ہوتا ہے۔"

مثال:  $[Cr(NH_3)_6][Co.F_6]$  اور  $[Cr(NH_3)_6][Co.F_6]$

(b) سالویٹ ہم ترکیبیت (Solvate / Hydrate Isomerism)

جب پانی کا استعمال محلول کے طور پر کیا جاتا ہے تو اس قسم کے آکسو میرزم سالویٹ آکسو میرزم کہلاتے ہیں۔

مثال:  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$  (green) اور  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  (violet)  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$  (pale green)

### IUPAC Names of Anionic and Neutral Ligands 3.9

#### IUPAC names of Anionic and Neutral Ligands

Anionic Ligand	IUPAC Name	Anionic Ligand	IUPAC Name
$Br^{\ominus}$ , Bromide	Bromo	$CO_3^{2\ominus}$ , Carbonate	Carbonato
$Cl^{\ominus}$ , Chloride	Chloro	$OH^{\ominus}$ , Hydroxide	Hydroxo
$F^{\ominus}$ , Fluoride	Fluoro	$C_2O_4^{2\ominus}$ , Oxalate	Oxalato
$I^{\ominus}$ Iodide	Iodo	$NO_2^{\ominus}$ , Nitrite	Nitro (For N – Bonded Ligand)
$CN^{\ominus}$ , Cyanide	Cyano	$ONO^{\ominus}$ , Nitrite	Nitro (For O – bonded ligand)
$SO_4^{2\ominus}$ , Sulphate	Sulphato	$SCN^{\ominus}$ , Thiocyanate	Thiocyanato (For Ligand donor atom S)
$NO_3^{\ominus}$ , Nitro	Nitrato	$NCS^{\ominus}$ , Thiocyanate	Isothiocyanato (For Ligand donor atom N)
Natural Ligand	IUPAC Name	Natural Ligand	IUPAC Name
$NH_3$ , Ammonia	Ammine (Note the spelling)	$H_2O$ , Water	Aqua
$CO$ , Carbon monoxide	Cabonyl	En, Ethylene diamine	Ethylenediamine

### IUPAC Names of Metals in Anionic Complexes

Metal	IUPAC Name	Metal	IUPAC Name
Aluminium, Al	Aluminate	Chromium, Cr	Chromate
Cobalt, Co	Cobaltate	Copper, Cu	Cuprate
Gold, Au	Aurate	Iron, Fe	Ferrate
Manganese, Mn	Manganate	Nickel, Ni	Nickelate
Platinum, Pt	Platinate	Zinc, Zn	Zincate

### IUPAC Names of Some Complexes

Complex	IUPAC Name
(1) Anionic Complex:	
(a) $[Ni(CN)_4]^{2-}$	Tetracyanonickelate (II) ion
(b) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	Trioxalatocobaltate (III) ion
(c) $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Hexacyanoferrate (II) ion
(ii) Compounds containing complex anions and metal cations:	
(a) $Na_3[Co(NO_2)_6]$	Sodium hexanitrocobaltate (II)
(b) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$	Potassium trioxalatoaluminate (III)
(c) $Na_3[AlF_6]$	Sodium hexafluoroaluminate (III)
iii. Cationic complex	
(a) $Cu(NH_3)_4^{2+}$	Tetraamminecopper (II) Ion
(b) $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$	Pentaaquaisothiocynatoiron (III) ion,
(c) $[Pt(en)_2(SCN)_2]^{2+}$	Bis (ethylenediamine) dithiocyanatoplatinum (IV)
iv. Compounds Containing Complex Cations and Anion	
(a) $[PtBr_2(NH_3)_4]Br_2$	Tetraamminedibromoplatinum (IV) bromide.

(b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3] \text{Cl}$	Pentaamminecarbonatocobalt (III) chloride.
(c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5] \text{I}_3$	Pentaammineaquacobalt (III) iodide.
v. Natural complexes:	
(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	Triamminetrinitrocobalt (III)
(b) $\text{Fe}(\text{CO})_3$	Pentacarbonyliron(0)
(c) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$	Triamminethrithiocyanatorhodium (III)

### 3.10 ہم ربطی مرکبات کی اہمیت اور استعمال

(Importance & Application of Coordination Compounds)

1- میگنیشیم دھات رکھنے والا chlorophyll ایک اہم ہم ربطی مرکب ہے۔ جو شعاعی ترکیب کے دوران تماسی عامل کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔

2- وٹامن  $\text{B}_{12}$  ہم ربطی مرکب میں کوبالٹ دھات موجود ہوتی ہے۔

3- خون میں موجود ہیموگلوبین بھی آئرن (Fe) کا ہم ربطی مرکب ہے۔

4- پانی کا بھاری پن جو کہ  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$  کی موجودگی سے ہوتا ہے کو جانچنے / ناپنے کے لئے EDTA ہم ربطی مرکب استعمال کرتے ہے۔

5- ہم ربطی مرکبات جو کہ  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$  کی موجودگی سے ہوتا ہے تجربہ گاہ میں مثبت باردار آئیوں کی جانچ میں استعمال کرتے ہیں۔

### 3.10 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء نے لیگنڈس اور اس کی قسمیں 'مربوط کیمیا میں استعمال ہونے والی اصطلاحات کے بارے میں جانکاری حاصل کی۔ اسکے علاوہ طلباء نے دوہرے نمک اور ہم ربطی مرکبات اور پیچیدہ مرکبات کا وزن نظریہ 'کمپلیکس کی جماعت بندی و لیگنڈس کے اقسام کی بنیاد پر جماعت بندی اور کمپلیکس پر موجود برقی بار کی بنیاد پر جماعت بندی کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ اس اکائی میں طلباء نے ہم ربطی مرکبات کے IUPAC نظام تسمیہ اور ہم ربطی مرکبات میں ہم ترکیبیت کی قسموں کے بارے میں بھی جانکاری حاصل کی۔ آخر میں طلباء نے ہم ربطی مرکبات کے استعمالات کے بارے میں بھی معلومات حاصل کی۔

### 3.11 کلیدی الفاظ (Keywords)

1- ہم ربطی مرکبات: کسی ایک آئن یا سالمہ کے ذریعہ اپنی الیکٹرونی جوڑی کسی دوسرے آئن یا سالمہ کو دینے کی وجہ سے جو بندش تیار ہوتی ہے۔ ہم ربط بندش کہلاتی ہے اور ایسے مرکبات جن میں ہم ربط بندش پائی جاتی ہے، ہم ربطی مرکبات کہلاتے ہیں۔

- 2- لیگینڈس: ہم ربطی مرکبات میں مرکزی دھاتی آئن سے جوڑے آئن یا سالمات لیگینڈس کہلاتے ہے۔  
 3- مرکزی دھات کا ہم ربطی عدد: ”ہم ربطی مرکب میں مرکزی دھاتی آئن یا جوہر سے جوڑے ہوئے کل لیگینڈ کی تعداد اس دھاتی آئن یا جوہر کا ہم ربطی عدد کہلاتا ہے۔“

3.12 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- ہم ربطی مرکبات سے کیا مراد کیا ہیں؟
- 2- لیگینڈ (Ligand) کسے کہتے ہیں؟
- 3- ایک دندان لیگینڈس (Mono/Unidentate Ligands) کی ایک مثال دیجئے۔
- 4- ہم ربطی کرہ (Coordination Sphere) سے کیا مراد ہے؟
- 5- مرکزی دھات کے ہم ربطی عدد (Coordination Number (C.N.) of Central Metal Ion) کی تعریف کیجئے۔
- 6- دوہرے نمک کیا ہے؟ ایک مثال دیجئے۔
- 7- ہو مولیپٹک کمپلیکس (Homoleptic Complex) سے کیا مراد ہے؟
- 8-  $[Co(NH_3)_6]Cl$  ہم ربطی مرکب کا نام لکھئے؟
- 9- Pentaamminecarbonatocobalt (III) Chloride کا فارمولہ لکھئے۔
- 10-  $[Cr(NH_3)_4Cl_2]$  کی Cis اور Trans ساخت کو بیان کرو۔

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- لیگینڈس کی کتنی قسمیں ہوتی ہیں۔ بیان کیجئے۔
- 2- دوہرے نمک اور ہم ربطی مرکب میں فرق کو بیان کیجئے۔
- 3- مربوط کیمیا میں استعمال ہونے والی اصطلاحات کو ایک مثالوں سے سمجھائیئے۔
- 4- پیچیدہ آئنوں کی خصوصیات کو بیان کیجئے۔
- 5- ہم ربطی مرکبات میں پائی جانے والی ہندسوی آکسو میرزم (Geometrical Isomerism) کو مثالوں کے ساتھ بیان کیجئے۔
- 6- ہم ربطی مرکبات میں پائی جانے والی مناظری آکسو میرزم (Optical Isomerism) کو مثالوں کے ساتھ بیان کیجئے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

- 1- پیچیدہ مرکبات کے ورنر نظریہ (Werner Theory of Complexes) کو تفصیل سے بیان کیجئے۔



-2 کمپلیکس / پیچیدہ مرکبات کی جماعت بندی (Classification of Complexes) کو بیان کیجئے۔

-3 IUPAC Nomenclature of Coordination Compounds پر ایک نوٹ لکھو؟

-4 ہم ربطنی مرکبات میں وقوع پذیر ہونے والی آکسو میرزم کو مع مثالوں کے بیان کیجئے۔

---

3.13 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

---

1. A Text Books of Inorganic Chemistry. Revised 9<sup>th</sup> Ed. By A.K. De & Ambob Kumar De. New Age Internationl (P) Ltd. Publisher
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand. Publications).
3. Concise Inorganics Chemistry by J. D. Lee
4. Inorganic Chemistry by A.G. Sharpe.
5. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, 1993
6. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry Wiley-VCH, 199

# اکائی 4: گرفت بندش نظریہ

(Valence Bond Theory)

اکائی کے اجزا	
تمہید	4.0
مقاصد	4.1
گرفت بندش نظریہ کا تعارف	4.2
گرفت بندش نظریہ کے مفروضات	4.3
دھات اور لیگینڈ بندش کے لئے درپیش مرحلے	4.4
گرفت بندش نظریہ کے استعمال سے Cr, Fe, Co, Ni, & Cu کے اندرونی و بیرونی مدار پیچیدے کی وضاحت مقناطیسی اور غیر مقناطیسی پیچیدے	4.5
مقناطیسی اور غیر مقناطیسی پیچیدے	4.6
گرفت بندش نظریہ کی خامیاں (Limitations of V.B.T)	4.7
اکتسابی نتائج	4.8
کلیدی الفاظ	4.9
نمونہ امتحانی سوالات	4.10
تجویز کردہ اکتسابی مواد	4.11

---

## تمہید (Introduction) 4.0

شریک گرفت بندش کے نظریہ کے مطابق کہ دو جوہروں میں سے ہر ایک کے ذریعے ایک الیکٹران کی شراکت یا ساجھیداری سے ان جوہروں کے مابین ایک بندش تیار ہوتی ہے جو ہم گرفت یا شریک گرفت بندش کہلاتی ہے اور دو جوہروں کے مابین تیار ہونے والی تمام ہم گرفت بندش مقام بند ہوتی ہے۔

---

#### 4.1 مقاصد (Objectives)

---

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء گرفت بندش نظریہ اور اس نظریہ کے مفروضات کے بارے میں معلومات حاصل کریں گے۔ اسکے علاوہ آخر میں طلباء گرفت بندش نظریہ کے استعمالات اور اسکی خامیوں کے بارے میں جانکاری پائیں گے۔

---

#### 4.2 گرفت بندش نظریہ (Valance Bond Theory)

---

ایسے بہت سارے نظریات ہیں جو ہم ربطی مرکبات میں موجود بندشوں کی نوعیت کے ساتھ ساتھ ان کی کئی خصوصیات کی تشریح کر سکتے ہیں۔ یہ نظریات درج ذیل ہیں۔

(i) گرفت بندش نظریہ (Valence Bond Theory)

(ii) قلم میدان نظریہ (Crystal Field Theory)

(iii) لیگینڈ میدان نظریہ (Ligand Field Theory)

(iv) سالمی مدارچی نظریہ (Molecular Orbital Theory)

---

#### 4.3 گرفت بندش نظریہ کا تعارف (Introduction of Valance Bond Theory)

---

گرفت بندش نظریہ کے مطابق دو جوہروں میں سے ہر ایک کے ذریعے ایک الیکٹران کی شراکت یا ساجھیداری سے ان جوہروں کے مابین ایک بندش تیار ہوتی ہے جو ہم گرفت یا شریک گرفت بندش کہلاتی ہے اور دو جوہروں کے مابین تیار ہونے والی تمام ہم گرفت بندش مقام بند ہوتی ہے۔ اسکے علاوہ نظریہ اس نظریہ کے مطابق ایک سالے کے اندر موجود الیکٹرانس انفرادی جوہروں پر بر اجمان ہوتے ہیں اور یہ بھی کہ ایک جوہر کا الیکٹران دیگر جوہر کے مرکزہ کے ذریعے راغب شدہ ہوتا ہے۔ اس طرح گرفت بندش نظریے کا بنیادی اصول یہ ہے کہ ہم گرفت بندش تب تیار ہوتی ہے جب دو جوہروں کے مدارچے منطبق ہوتے ہیں اور انطباقی علاقہ جو کہ دونوں جوہروں کے مرکزوں کے بیچ میں ہوتا ہے الیکٹرانوں کی جوڑی کے قبضے میں ہوتا ہے اس حالت میں دونوں مرکزوں کے مابین کے فاصلے کو بندش کی لمبائی کہتے ہیں۔

---

#### 4.4 گرفت بندش نظریہ کے مفروضات (Theories of Valance Bond Theory)

---

- 1- پیچیدہ مرکبات میں مرکزی دھاتی جوہر خالی  $d$  اور  $s$  اور  $p$  آر بیٹل رکھتا ہے۔
- 2- مرکزی دھاتی آئن کے ذریعہ دیے گئے خالی آر بیٹل کی تعداد اس کے ہم ربطی عدد کے مساوی ہوتی ہے۔
- 3- ان خالی آر بیٹل میں اختلاط کا عمل ہوتا ہے اور اتنی ہی تعداد کے نئے مخلوط آر بیٹل تیار ہوتے ہیں۔
- 4- ہر لیگینڈس کم سے کم ایک غیر بندشی الیکٹران جوڑی دیتا ہے۔
- 5- دھاتی جوہر کے مخلوط آر بیٹل، لیگینڈس کے بھرے ہوئے آر بیٹل سے انطباق کر کے دھات اور لیگینڈس ہم ربط بندش تیار کرتے ہیں۔

- 6- پیچیدہ آئن کی ہندسی ساخت، دھات کے مخلوط عمل پر منحصر ہوتی ہے۔  
 7- اگر مرکزی دھاتی جوہر میں غیر جوڑی دار الیکٹران ہو تو اسے مرکب اور اگر جوڑی دار الیکٹران ہو تو اسے پیچیدہ مرکب کہتے ہیں۔  
 8- اگر پیچیدہ مرکب میں قوی لیگنڈس استعمال ہو تو اس کی وجہ سے آزاد الیکٹران اپنی جوڑیاں بناتے ہیں۔

#### 4.4 دھات اور لیگنڈس بندش کے لئے درپیش مرحلے

- 1- مرکزی دھاتی آئن کا تکسیدی عدد معلوم کرنا۔
- 2- مرکزی دھاتی آئن کی گرفتی مدار کی الیکٹران کی تشکیل لکھنا۔
- 3- پیچیدہ مرکب کے لئے ادنیٰ گردش یا اعلیٰ گردش کی تلاش کرنا۔
- 4- لیگنڈ کی تعداد کے مطابق دھاتی آئن میں بندش کے لئے خالی آر بیٹل محسوب کرنا۔
- 5- دھاتی آئن کے آر بیٹل کی مدد سے مخلوطی عمل لکھنا۔
- 6- مخلوطی عمل کے بعد کی الیکٹران کی تشکیل لکھنا۔
- 7- پیچیدہ مرکب کی تیاری کے بعد بھرے ہوئے آر بیٹل کو ظاہر کرنا۔
- 8- جوڑی دار غیر جوڑی دار الیکٹران کی مدد سے مقناطیسی برتاؤ کرنا۔

#### 4.6 گرفت بندش نظریہ کے استعمال سے Ni, Cr, Fe, Co اور Cu کے اندرونی و بیرونی مدار

##### پیچیدے کی وضاحت

(1) گرفت بندش نظریہ (VBT) کی روشنی میں  $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$  پیچیدہ آئن کی تشریح:-

(پست گھماؤ)  $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$  Low Spin

i- کوبالٹ کی تکسیدی حالت +3 ہے۔

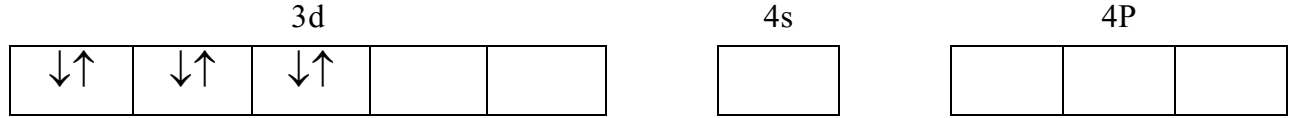
ii-  $Co^{3\oplus}$  کی گرفتی خول الیکٹرونی تشکیل کو باکس خاکے میں ذیل کی طرح ظاہر کیا جاتا ہے۔

3d	4s	4P
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↓↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">↑</div> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px;"></div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px;"></div> </div>

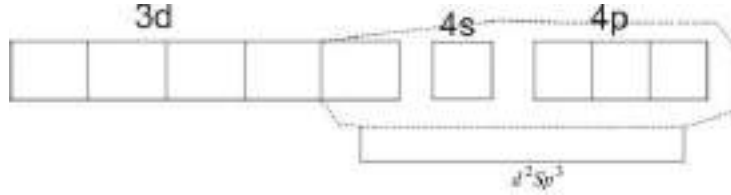
iii- امائن لیگنڈوں کی تعداد 6 ہے۔ لہذا لیگنڈوں کے ساتھ بندش بنانے کے لئے درکار دھاتی آئن کے مدار چوں کی تعداد بھی 6 ہونا چاہئے۔

iv- پیچیدہ پست گھماؤ (Low Spin) ہے تو الیکٹرانوں کی جفت سازی (Pairing) کا عمل مخلوطی عمل سے پہلے وقوع پذیر ہو گا۔

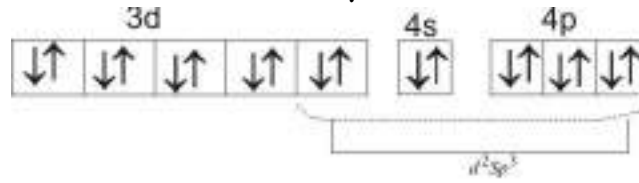
v- جفت سازی (Pairing) کے بعد کی الیکٹران کی تشکیل ذیل کی طرح ہوتی ہے۔



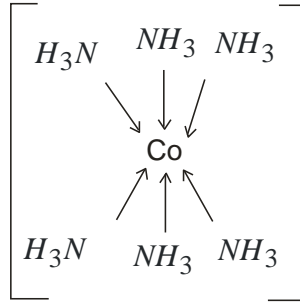
vi- مخلوطی عمل کے لئے چھ مدارچے یعنی دو 3d ایک 4s اور تین 4p مدارچے دستیاب ہیں۔



vii- پیچیدہ تیار ہونے کے بعد الیکٹران کی تشکیل ذیل کی طرح ہوتی ہے۔



viii- چونکہ اختلاط یا مخلوطی عمل کی قسم  $d^2sp^3$  ہے۔ لہذا پیچیدے کی ساخت آٹھ سطحی یا ہشت پہلوی (Octahedral) ذیل کی طرح ہوگی۔

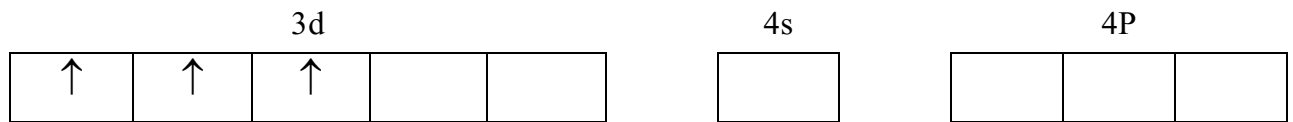


-Ix

x- جیسا کہ پیچیدے میں تمام الیکٹرانس جوڑا بنائے ہوئے (Paired) ہیں لہذا یہ ایک عرضی مقناطیسی (Diamagnetic) پیچیدہ ہے۔  
 (2) گرفت بندشی نظریہ (VBT) کی روشنی میں  $[Cr(NH_3)_6]^{3\oplus}$  پیچیدے میں بندشی (Bonding) اور ساخت کی تشریح:-

i- اس پیچیدے میں کرومیم (Cr) کی تکسیدی حالت +3 ہے۔

ii-  $Cr^{3\oplus}$  آئن کی گرفت خول الیکٹران کی تشکیل ذیل کی طرح ظاہر ہوتی ہے۔

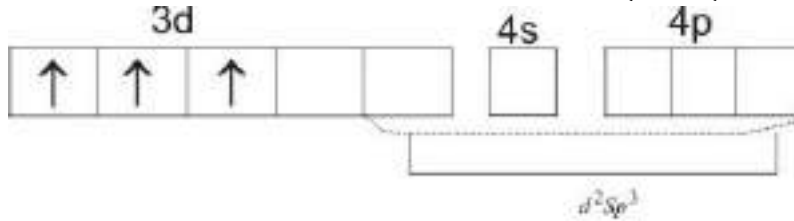


iii- امائن لیگنڈوں کی تعداد 6 ہے۔ مدارچوں کی تعداد بھی 6 ہونا چاہئے۔

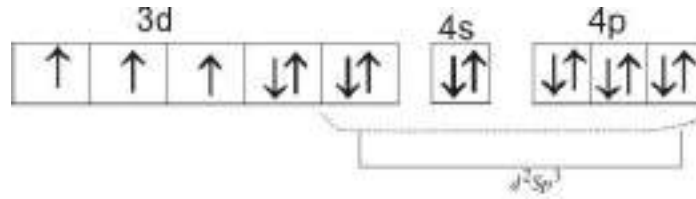
iv- پیچیدہ پست گھماؤ (Low Spin) یا بلند گھماؤ (High Spin) ہونے کی کوئی وضاحت نہیں کی گئی ہے۔ لیکن  $\text{NH}_3$  ایک کمزور میدان (Weak Field) لیکنیڈ ہے۔

v- پیچیدہ بلند گھماؤ یعنی کہ الیکٹران Pairing مخلوطی عمل سے پہلے وقوع پذیر نہیں ہوگی اور الیکٹران کی تشکیل ویسی ہی رہے گی۔

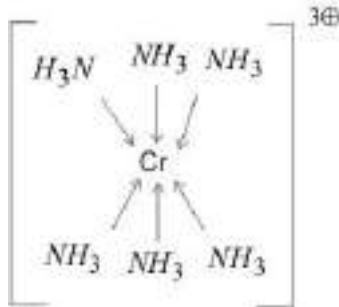
vi- مخلوطی عمل کے لئے دستیاب چھ مدار چھ مدار چھ یعنی دو  $3d$  ایک  $4s$  اور تین  $4p$  ہوں گے۔



vii- دھاتی آئن کے چھ  $d^2sp^3$  مخلوط مدار چھ لیکنیڈ  $\text{NH}_3$  کے چھ مدار چوں کے ساتھ منطبق ہو کر چھ  $\text{Cr-NH}_3$  ہم ربط بندشیں تیار کرتے ہیں۔



viii- یہ مقناطیسی قطبی (Paramagnetic) ہیں۔



ix-

(3) گرفت بندشی نظریے (VBT) کی نسبت سے  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  پیچیدہ آئن میں بندش (Bonding) اور ساخت کی تشریح:-

$[\text{CoF}_6]^{3-}$  High Spin (بلند گھماؤ)

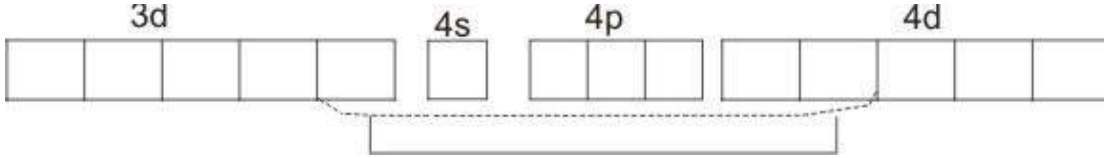
i- مرکزی دھات Co کی تکسیدی حالت +3 ہے۔

ii-  $\text{Co}^{3+}$  گرفت خول الیکٹرونی تشکیل درج ذیل ہے۔



iii- پیچیدے میں چھ فلورائڈ لیگنڈس  $F^{\ominus}$  ہیں۔ لہذا لیگنڈوں کے ساتھ بندش بنانے کے لئے درکار دھاتی آئن مدارچوں کی تعداد چھ (6) ہوگی۔

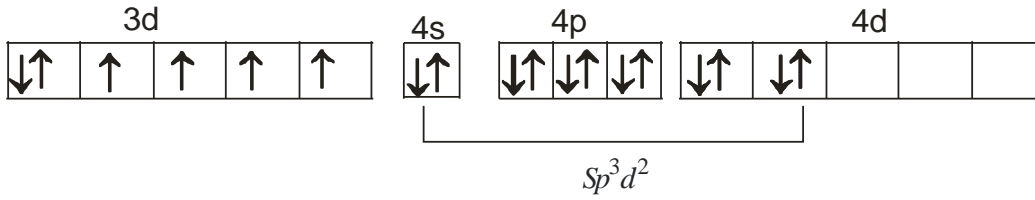
iv- پیچیدہ بلند گھماؤ (High Spin) ہے۔ یعنی الیکٹرانوں کی جفت سازی (Pairing) کا عمل مخلوط عمل سے پہلے وقوع پذیر نہیں ہوگا۔  
v- مخلوط عمل کے لئے چھ مدارچے درکار ہوں گے اور وہ ایک 4s، تین 4p اور دو 4d مدارچوں پر مشتمل ہے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے۔



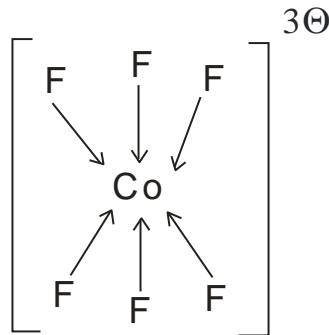
vi- دھات کے چھ مدارچوں نے چھ فلورائڈ آئین کے ساتھ بندش بنانے کے لئے  $sp^3d^2$  مخلوطی عمل کی پیش روائی (Lead) کی ہے۔ اس پیچیدے کی تیاری کے لئے مخلوطی عمل میں حصہ لینے والے d مدارچے 4d ہے۔

vii-  $Co^{3\oplus}$  آئن کے چھ خالی  $Sp^3d^2$  مخلوط مدارچے فلورائڈ لیگنڈ ( $F^{\ominus}$ ) کے چھ مدارچوں کے ساتھ انطباق (Overlap) کر کے چھ (Co-F) ہم ربط بندش تیار کرتے ہیں۔

viii- پیچیدہ تیار ہونے کے بعد الیکٹرانوں کی تشکیل ذیل کی طرح ہوتی ہے۔



ix- چونکہ مخلوط عمل کی قسم  $Sp^3d^2$  ہے لہذا پیچیدے کی ساخت آٹھ سطحی یا ہشت پہلوی ہوگی۔



x- چونکہ پیچیدہ چار بے جوڑ یا غیر جوڑی دار (Four Unpaired) الیکٹرانس رکھتا ہے یہ ایک قطبی مقناطیسی (Paramagnetic) پیچیدہ ہے۔

(4) گرفت بندشی نظریے VBT کی روشنی میں  $[FeF_6]^{3-}$  میں بندشی اور ساخت کی تشریح:-

چو سطحی یا چہار پہلوی پیچیدہ:-

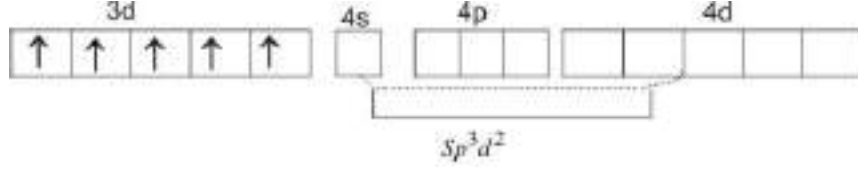
i- آرن (Fe) کی تکسیدی حالت +3 ہے۔

ii-  $Fe^{3\oplus}$  کی گرفت خول الیکٹرانوں کی تشکیل درج ذیل ہیں۔

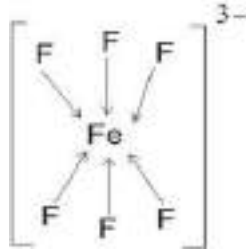
iii- پیچیدے میں لیگینڈوں کی تعداد 6 ( $F^-$ ) ہے۔

iv- پیچیدہ بلند گھماؤ (High Spin) ہے۔

v- مخلوطی عمل کے لئے چھ مدار چھ درکار ہوں گے اور وہ ایک 4s، تین 4p اور دو 4d مدار چھ ہوں گے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے۔



vi- چونکہ مخلوط عمل کی قسم  $sp^3d^2$  ہے لہذا پیچیدے کی ساخت آٹھ سطح یا ہشت پہلوی ہوگی۔



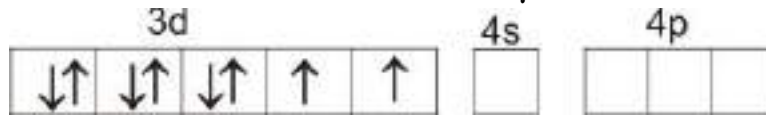
-Vii

viii- چونکہ پیچیدہ پانچ (5) بے جوڑ یا غیر جوڑی دار (Five Unpaired) الیکٹران رکھتا ہے یہ ایک قطبی مقناطیسی (Paramagnetic) پیچیدہ ہے۔

(5) گرفت بندشی نظریے (VBT) کی نسبت سے  $[Ni(Cl)_4]^{2-}$  پیچیدے میں بندش (Bonding) اور ساخت کی تشریح:-

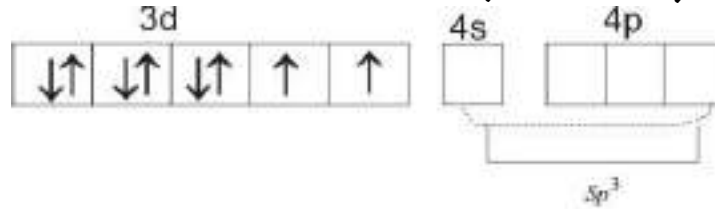
i- دھاتی آئن نکل (Ni) کی تکسیدی حالت +2 ہے۔

ii-  $Ni^{2+}$  کی گرفت خول الیکٹرونی تشکیل درج ذیل ہے۔



iii- کلورائیڈ لیگینڈوں ( $Cl^-$ ) کی تعداد 4 ہے۔

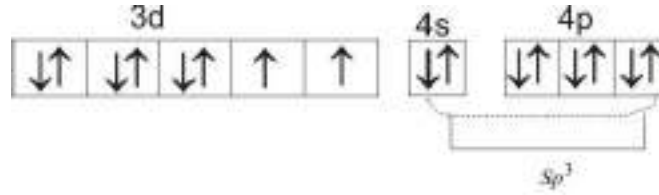
iv- مخلوطی عمل کے لئے دستیاب چار دھاتی آئن مدار چھ ایک 4s، اور تین 4p ہوں گے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے۔



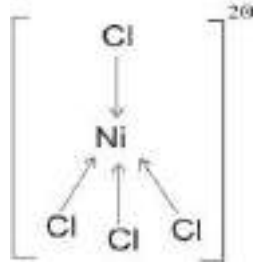
v- کلورائیڈ لیگینڈوں ( $Cl^-$ ) کے ساتھ بندش بنانے کے لئے درکار چار دھاتی آئن مدار چھ مخلوطی عمل سے اخذ کئے گئے ہیں۔



vi-  $Ni^{2+}$  کے چار خالی مخلوطی مدار چار کلورائیڈ لیگینڈوں ( $Cl^-$ ) کے مدار چوں کے ساتھ منطبق (Overlap) ہوتے ہیں اور چار  $Ni-Cl$  ہم ربط بندش تیار کرتے ہیں۔



vii- چونکہ مخلوطی عمل کی قسم  $Sp^3$  ہے اس پیچیدے کی ساخت جو سطحی یا چار پہلوی (Tetrahedral) ہوگی۔



-Viii

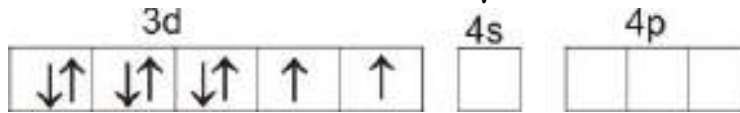
ix- یہ پیچیدہ دو (2) بے جوڑ (Unpaired) الیکٹرون رکھتا ہے۔ اس لئے یہ قطبی مقناطیسی (Paramagnetic) ہوتا ہے۔

مربعی مستوی نما پیچیدہ (Square Planar Complex)

(6) گرفت بندشی نظریے (VBT) کی روشنی میں  $[Ni(CN_4)^{2-}]$  میں بندش (Bonding) اور ساخت کی تشریح:-

i- نکل (Ni) کی تکسیدی حالت +2 ہے۔

ii-  $Ni^{2+}$  کی گرفت خول الیکٹرونی تشکیل درج ذیل ہے۔

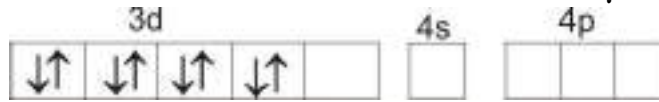


iii- پیچیدے میں لیگینڈوں ( $CN^-$ ) کی تعداد چار 4 ہے۔

iv- پیچیدہ مربعی مستوی نما (Square Planar) ہے۔

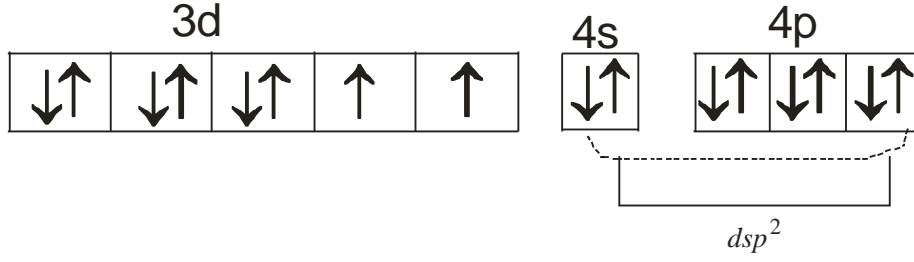
v- چونکہ مخلوطی عمل میں اندرونی d (n-1) مدار چہ حصہ لیتا ہے اس لئے 3d الیکٹرونس مخلوط عمل سے پہلے جوڑی بنا لیتا ہے۔ اور  $Ni^{2+}$  کی

الیکٹرونی تشکیل ذیل کی طرح ہو جاتی ہے۔

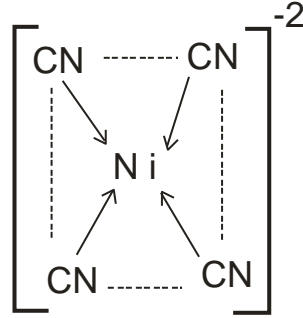


vi- مخلوطی عمل کے لئے ایک 3d، ایک 4s اور دو 4p مدار چہ دستیاب ہیں جو  $dsp^2$  عمل کو فروغ دیتے ہیں۔

vii- پیچیدہ تیار ہونے کے بعد الیکٹرونی تشکیل ذیل کی طرح ہو جاتی ہے۔



vii- چونکہ مخلوطی عمل کی قسم  $dsp^2$  ہے اس پچھیدے کی ساخت چو سطحی یا چار پہلوی (Square Planar) ہوگی۔



-viii

ix- یہ ایک عرض مقناطیسی (Diamagnetic) پچھیدہ ہے۔

#### 4.7 مقناطیسی اور غیر مقناطیسی پچھیدے

- 1- بہت سے پچھیدے مرکب مقناطیسی خاصیت رکھتے ہیں۔ تو بہت سے پچھیدے مرکب غیر مقناطیسی خاصیت رکھتے ہیں۔
- 2- Gouy's Method تجربے سے مرکب کے مقناطیسی یا غیر مقناطیسی خاصیت کو معلوم کیا جاسکتا ہے۔
- 3- وہ مرکب پچھیدہ جس کی الیکٹرانئی تشکیل میں کئی آر بیٹیل (مدارچہ) میں غیر جوڑی دار الیکٹران موجود ہوتا ہے اسے پیارا میگنیٹ پچھیدہ کہتے ہیں اور وہ مرکب پچھیدہ جس کی الیکٹرونئی تشکیل میں موجود تمام الیکٹران جوڑی دار ہوتے ہیں غیر مقناطیسی پچھیدہ یا ڈائی میگنیٹ پچھیدہ کہلاتا ہے۔

4- غیر جوڑی دار الیکٹران کی تعداد کی بنا پر پچھیدے کی کل شکل و جو میٹری بیان کی جاسکتی ہے۔ Spin Only Formula کی مدد سے

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}BM$$

پچھیدے کی مقناطیسی خاصیت معلوم کی جاسکتی ہے۔

n = جہاں غیر جوڑی دار الیکٹران کی تعداد

الیکٹران کے spin کی وجہ سے مقناطیسی حرکت  $\mu_s$

-5

پچھیدے	جوڑی دار غیر جوڑی دار $e^-$ الیکٹرانس کی تعداد	مقناطیسی اور غیر مقناطیسی
1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	تمام جوڑی دار $e^-$ الیکٹران	غیر مقناطیسی
2) $[\text{CoF}_6]^{3-}$	4 غیر جوڑی دار $e^-$ الیکٹران	مقناطیسی

3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	3 غیر جوڑی دار $e^-$ الیکٹران	مقتناطیسی
4) $[\text{FeF}_6]^{3-}$	5 غیر جوڑی دار $e^-$ الیکٹران	مقتناطیسی
5) $[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$	2 غیر جوڑی دار $e^-$ الیکٹران	مقتناطیسی
6) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	تمام جوڑی دار الیکٹرونی $e^-$ الیکٹرون	غیر مقتناطیسی

#### 4.8 گرفت بندش نظریہ کی خامیاں (Limitation of V.B.T)

- 1- یہ نظریہ ہم ربطی مرکبات کے رنگوں کی وضاحت نہیں کرتا۔
- 2- پیچیدہ مرکب Low Spin اور High Spin کی نوعیت کی وضاحت نہیں کرتا۔
- 3- یہ کمزور اور طاقتور کے درمیان فرق نہیں کرتا۔
- 4- یہ نظریہ Tetrahedral اور Square Planar ساختوں کی بارے میں صحیح صحیح معلومات فراہم نہیں کرتا۔
- 5- یہ نظریہ ہم ربطی مرکبات کی حرکیاتی قیام پذیری سے متعلق کوئی معلومات فراہم نہیں کرتا۔
- 6- یہ نظریہ تعامل کے درجہ کی تشریح نہیں کرتا۔

#### 4.9 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ سے طلباء اگر گرفت بندش نظریہ اور اس نظریہ کے مفروضات کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ اسکے علاوہ آخر میں طلباء گرفت بندش نظریہ کے استعمالات اور اسکی خامیوں کے بارے میں بھی جانکاری پائی۔

#### 4.10 کلیدی الفاظ (Keywords)

- 1- شریک گرفت بندش: شریک گرفت بندش کے نظریہ کے مطابق کہ دو جوہروں میں سے ہر ایک کے ذریعے ایک الیکٹران کی شراکت یا ساجھداری سے ان جوہروں کے مابین ایک بندش تیار ہوتی ہے جو ہم گرفت یا شریک گرفت بندش کہلاتی ہے۔
- 2- شریک گرفت بندش نظریہ: شریک گرفت بندش نظریہ کا بنیادی اصول یہ ہے کہ ہم گرفت بندش تب تیار ہوتی ہے جب دو جوہروں کے مدارچے منطبق ہوتے ہیں اور انطباتی علاقہ جو کہ دونوں جوہروں کے مرکروں کے بیچ میں ہوتا ہے الیکٹرانوں کی جوڑی کے قبضے میں ہوتا ہے اس حالت میں دونوں مرکروں کے مابین کے فاصلے کو بندش کی لمبائی کہتے ہیں۔

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- شریک گرفت بندش سے کیا مراد ہے؟
- 2- گرفت بندش نظریہ کی تعریف کیجئے۔
- 3- پیچیدہ مرکبات میں مرکزی دھات جوہر میں کونسے آرمیٹلس خالی ہوتے ہیں۔
- 4-  $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$  مرکب میں کوبالٹ کی تکسیدی حالت کیا ہوتی ہے؟
- 5-  $[Cr(NH_3)_6]^{3\oplus}$  کی ساخت بتائیے۔
- 6- گرفت بندشی نظریے (VBT) کی نسبت سے  $[CoF_6]^{3-}$  میں کتنے  $Sp^3d^2$  مخلوط مدار چے خالی ہوتے ہیں؟
- 7-  $[FeF_6]^{3-}$  پیچیدے میں لیگنڈوں کی تعداد کتنی ہوتی ہے؟
- 8-  $[Ni(Cl)_4]^{2\ominus}$  پیچیدے میں دھاتی آئن نکل (Ni) کی تکسیدی حالت کیا ہوتی ہے؟
- 9-  $[Ni(Cl)_4]^{2\ominus}$  پیچیدے کی مقناطیسی کیفطرت لکھئے۔
- 10- بتائیے کہ  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  میں تمام  $e^-$  الیکٹرانس جوڑی دار غیر جوڑی دار ہوتے ہیں۔

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- دھات اور لیگنڈس بندش کے لئے درپیش مرحلوں کو بیان کیجئے۔
- 2- گرفت بندشی نظریہ (VBT) کی روشنی میں  $[Cr(NH_3)_6]^{3\oplus}$  میں  $Cr^{3\oplus}$  آئن کی گرفت خول الیکٹرونی تشکیل کو ظاہر کیجئے؟
- 3- مقناطیسی اور غیر مقناطیسی پیچیدے کے بارے میں نوٹ لکھئے۔
- 4- گرفت بندش نظریہ کی خامیاں کو بیان کیجئے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

- 1- گرفت بندش نظریہ کے مفروضات کو بیان کیجئے۔
- 2- گرفت بندش نظریے (VBT) کی روشنی میں  $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$  پیچیدہ آئن کی تشریح کیجئے۔
- 3- گرفت بندشی نظریے (VBT) کی روشنی میں آپ کس طرح ثابت کریں گے کہ  $[FeF_6]^{3-}$  ایک چو سطحی یا چہار پہلوئی پیچیدہ (Tetrahedral Complex) ہے۔

1. A Text Books of Inorganic Chemistry. Revised 9<sup>th</sup> Ed. By A.K. De & Ambob Kumar De. New Age Internationl (P) Ltd. Publisher
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand. Publications).
3. Concise Inorganics Chemistry by J. D. Lee
4. Inorganic Chemistry by A.G. Sharpe.
5. Huheey, J.E., Inorganic Chemistry, Prentice Hall, 1993
6. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry Wiley-VCH, 1999

# اکائی 5: قلمی فیلڈ میدانی نظریہ

(Crystal Field Theory)

اکائی کے اجزا	
5.0	تمہید
5.1	مقاصد
5.2	قلمی فیلڈ میدانی نظریہ کا تعارف
5.3	قلمی میدانی نظریہ کی خصوصیات / مفروضات
5.4	d-اریٹلس کی ساخت
5.5	آٹھ سطحی قلمی میدان میں d-مدارچوں کا بکھراؤ
5.6	CFSE- قلمی میدانی استحکام توانائی
5.7	تقسیم شدہ مدارچوں میں الیکٹرانس کی تقسیم
5.8	قوی میدانی اور کمزور میدانی لیگینڈس
5.9	قوی میدانی اور کمزور میدانی پیچیدے میں قلمی میدانی اثر
5.10	پست گھماؤ اور بلند گھماؤ پیچیدے
5.11	Spectrochemical Series
5.12	قلم میدانی بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل
5.13	چار سطحی پیچیدوں میں d-مدارچوں کا بکھراؤ
5.14	CFSE پر مشتمل عددی مثالیں
5.15	آٹھ سطحی اور چار سطحی پیچیدوں میں CFSE کا موازنہ (قلمی میدانی استحکام توانائی)
5.16	اکتسابی نتائج
5.17	کلیدی الفاظ
5.18	نمونہ امتحانی سوالات
5.19	تجویز کردہ اکتسابی مواد

---

## 5.0 تمہید (Introduction)

---

قلمی میدان نظریہ کے مطابق جب لیگینڈس اور مرکزی دھاتی آئن قریب آتے ہیں تو مرکزی دھاتی جوہر کے پانچ  $d$ -مدار چے بکھر کر دو مختلف توانائی کی سطحوں میں تقسیم ہو جاتے ہیں۔

---

## 5.1 مقاصد (Objectives)

---

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد سے طلباء قلمی میدان نظریہ کی خصوصیات / مفروضات 'd-ارمیٹلس کی ساخت کے بارے میں معلومات حاصل کریں گے۔ اسکے علاوہ وہ CFSE- قلمی میدان استحکام توانائی، تقسیم شدہ مدارچوں میں الیکٹرانس کی تقسیم اور اس سے متعلقہ عنوانات کے بارے جانکاری حاصل کریں گے۔ مزید طلباء کے قلم میدان بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل وغیرہ کے بارے میں بھی معلومات فراہم کی جائیگی۔

---

## 5.2 قلمی فیلڈ میدان نظریہ کا تعارف (Introduction of Crystal Field Theory)

---

1929 میں قلمی میدان نظریہ H.Bethe نے پیش کیا۔ اس نظریہ کو 1932 میں J.H. VanVleck نے وسعت دی۔ قلمی میدان نظریہ کے مطابق جب لیگینڈس اور مرکزی دھاتی آئن قریب آتے ہیں تو مرکزی دھاتی جوہر کے پانچ  $d$ -مدار چے بکھر کر دو مختلف توانائی کی سطحوں میں تقسیم ہو جاتے ہیں۔ ایک زیادہ توانائی کا گروپ اور دوسرا کم توانائی کا گروپ  $e_g$  اور  $t_{2g}$  کہلاتا ہے۔ بکھرے ہوئے  $d$ -مدارچوں کی توانائی کے فرق کو  $10\Delta_q$  یا  $\Delta$  سے ظاہر کرتے ہیں۔

---

## 5.3 قلمی میدان نظریہ کے مفروضات (Assumptions of Crystal Field Theory)

---

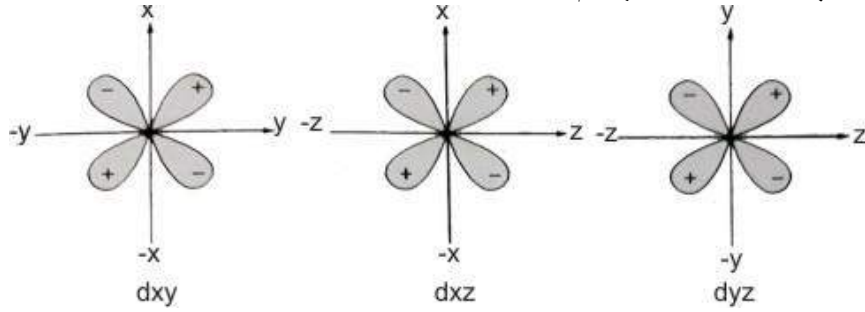
### Assumptions of Crystal Field Theory

- 1- درمیانی دھاتی آئن جوہر غیر جوڑی دار الیکٹران رکھنے والے لیگینڈس سے گھرا ہوتا ہے۔
- 2- لیگینڈس یا تو منفی بار (Negative Charge) رکھتے ہیں (e.g.  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ) یا معتدل مولیکول جیسے ( $H_2O$ ,  $NH_3$  وغیرہ) ہوتے ہیں جو نقطہ باروں (Point Charges) کی طرح تصور کیے جاتے ہیں۔
- 3- دھاتی آئن اور لیگینڈس کے درمیان باہمی عمل خالص برقی کشش (Attraction) سکونی (Purely Electrostatics) پر ہوتا ہے۔ ان کے درمیان بننے والے بانڈز %100 آئیونک بانڈ ہوتے ہیں۔
- 4- دھاتی آئن لیگینڈس ایک دوسرے کے قریب ہوتے ہیں تو ان کے درمیان بیک وقت اٹریکٹیو فورسز Attractive Forces اور رپلسیو فورسز Repulsive Forces عمل کرتی ہیں۔
- 5- ایک علیحدہ گیس دھاتی آئن میں پانچوں  $d$ -مدار چے یکساں توانائی رکھتے ہیں اور ناخلف ہوتے ہیں۔

- 6- جب لیگینڈس دھاتی آئن کے اطراف پہنچتے ہیں تو وہ دھاتی آئن کے اطراف قلم میدان Crystal Field کی تخلیق کرتے ہیں۔  
 7- لیگینڈس کی تعداد اور دھاتی آئن کے اطراف ان کا نظم، مختلف قلم میدان کی تخلیق کرتے ہیں۔  
 8- مختلف قلم میدان، مختلف d- مدار چوں کی Degeneracy کو برباد کرتا ہے۔  
 9- ان بکھرے ہوئے d- مدار چوں میں الیکٹرون کے داخل ہونے کا عمل ہنڈ کے اصول Hund's Rule کے مطابق ہوتا ہے۔

#### 5.4 d- مدار چوں کی ساخت (Shape of d-Orbital's)

پانچ d- مدار چے بنام  $dz^2$  اور  $dx^2-y^2$ ،  $dxz$ ،  $dyz$ ،  $dxy$  کو دو گروپ میں تقسیم کیا گیا ہے۔  
 1-  $t_{2g}$  گروپ۔ اس گروپ میں تین d- مدار چے بنام  $dxz$ ،  $dyz$ ،  $dxy$  جن کے لوہس lobes axes کے درمیان ہوتے ہیں۔



2-  $e_g$  گروپ۔ اس گروپ میں دو d- مدار چے بنام  $dx^2-y^2$  اور  $dz^2$  جن کے lobes axes کے اوپر ہوتے ہیں۔

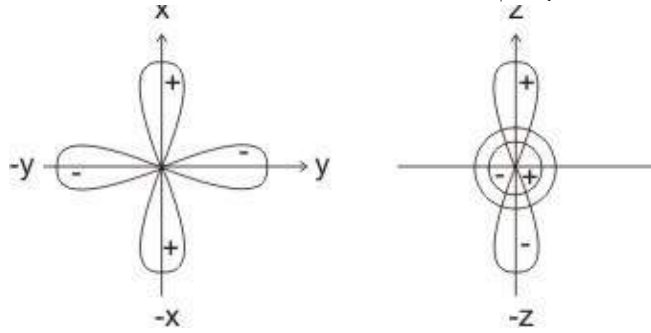
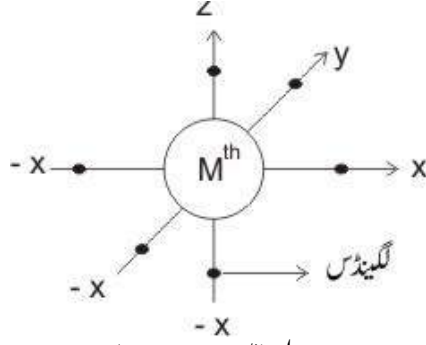


Figure -5.1: Shapes and Distribution d-Orbital's

#### 5.5 آٹھ سطحی قلمی میدان میں d- مدار چوں کا بکھراؤ

- 1- آٹھ سطحی پیچیدہ  $ML_6$  تصور کیجئے اس آٹھ سطحی پیچیدہ میں دھاتی جوہر آئن مٹنن مجسم کے درمیان اور 6 لیگینڈس اس مجسم کے 6 کونوں پر ہوتے ہیں۔





شکل 5.2: آٹھ سطحی قلمی میدان میں لگینڈس کی سمت

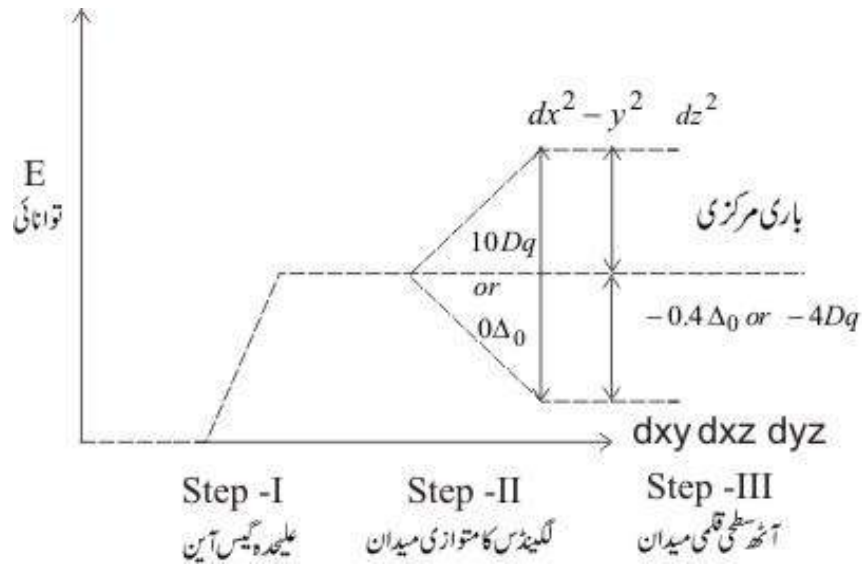
2- ایک علیحدہ گیس دھاتی آئن میں پانچ d- مدارچے ناخلف (Degenerate) ہوتے ہیں۔ لیکن آٹھ سطحی قلمی میدان میں ان مدارچوں کی ناخلفیت برباد ہو جاتی ہے اور یہ مدارچے دو گروپ میں تقسیم ہو جاتے ہیں اور یہ گروپ بکھر جاتے ہیں۔

3- آٹھ سطحی قلمی میدان میں eg گروپ جن کے لوہس، Axes کے اوپر ہوتے ہیں ان کے درمیان اور لیگینڈس کے درمیان تفاعل زیادہ ہوتا ہے۔ جو eg مدارچوں کی توانائی کو بڑھا دیتا ہے۔

4- آٹھ سطحی قلمی میدان میں ان eg مدارچوں کی بڑھی ہوئی توانائی کو متوازن کرنے کے لئے t<sub>2g</sub> مدارچوں کی توانائی میں کمی وقوع پذیر ہوئی ہے۔

5- ان دونوں گروپس کی توانائیوں کے مابین تفاوت کا ایک قلم میدان بکھراؤ پیرامیٹر ہوتا ہے جس کا اظہار  $10Dq / \Delta_0$  کے ذریعے کیا جاتا ہے جہاں 0 کا مطلب آٹھ سطحی ہے۔

6- ایک eg مدارچے  $0.6\Delta_0$  یا  $6Dq$  + باری مرکز کے اوپر اور ایک t<sub>2g</sub> مدارچے  $0.4\Delta_0$  یا  $4Dq$  - باری مرکز کے نیچے ہوتا ہے۔



شکل 5.3: آٹھ سطحی قلمی میدان میں d- مدارچوں کا بکھراؤ

## قلمی میدان کا بکھراؤ:

ایک علیحدہ گیس دھاتی جوہر آئین کے یکساں توانائی رکھنے والے پانچ مدارچے کی لیگینڈس کے ساتھ تفاعل سے مدارچوں کی دودیا دوسے زیادہ گروپ میں تقسیم کو قلمی میدان بکھراؤ Crystal Field Splitting کہتے ہیں۔

## 5.6 قلمی میدان مستحکم توانائی (Crystal Field Stabilization Energy)

CFSE کو اس طرح بیان کیا جاتا ہے کہ، "قلمی میدان اثر کی وجہ سے لیگینڈس کے ساتھ تفاعل پر درمیانی مرکزی دھات یا آئین کے مدارچوں کی توانائی میں وقوع پذیر ہونے والی تبدیلی کو CFSE کہا جاتا ہے۔"

## 5.7 تقسیم شدہ مدارچوں میں الیکٹرون کی تقسیم

- 1- کوئی بھی الیکٹرون پہلے کم توانائی والے مدار میں داخل ہوتا ہے۔
- 2- الیکٹرون کی تقسیم ہنڈ کے اصول Hund's Rule اور کے Aufbau's Principle مطابق ہوتی ہے۔
- 3- اگر کسی مدار میں الیکٹرون کی جوڑی بنتی ہے اس نظام کی توانائی (Pairing Energy)  $p$  جوڑی دار توانائی سے بڑھ جاتی ہے۔
- 4- اگر قلم میدان بکھراؤ پیرامیٹر  $P < \Delta$  ہو تو الیکٹرون کم توانائی رکھنے والے  $t_{2g}$  گروپ کے مدارچوں میں جوڑی بناتے ہیں۔
- 5- اگر قلم میدان بکھراؤ پیرامیٹر  $P > \Delta$  ہو تو الیکٹرون زیادہ توانائی والے  $e_g$  گروپ کے مدارچوں میں جوڑی بناتے ہیں۔

## 5.8 قوی میدان اور کمزور میدان لیگینڈس

(Strong Field Ligands and Weak Field Ligands)

قلم میدان بکھراؤ پیرامیٹر  $\Delta_0$  لیگینڈس کی قوت Strength پر منحصر ہوتا ہے اس سے لیگینڈس کی درجہ بندی

(a) قوی میدان Strong Field اور (b) کمزور میدان Weak Field لیگینڈس کے طور پر کی گئی ہے۔

(a) قوی میدان لیگینڈس (Strong Field Ligands):

قوی میدان لیگینڈس، وہ لیگینڈس ہوتے ہیں جو  $d$ -مدارچوں کے بڑے بکھراؤ (Large Splitting) کا سبب بنتے ہیں۔ قوی

میدانی لیگینڈس وہ ہوتے ہیں جن میں معطلی جوہر (Donor Atoms) کاربن (C) نائٹروجن (N) یا فاسفورس (P) ہوتے ہیں۔

لہذا مانیڈ،  $(CN^-)$ ، آکسو سائناڈ  $(NC^-)$ ، کاربن مونو آکسائیڈ  $(CO)$ ، امونیا  $(NH_3)$ ، ہتھی لین ڈالے امان ٹیٹرا ایسڈک ایسڈ

(EDTA)، ہتھی لین ڈالے امان (en) قوی لیگینڈس کے طور پر تسلیم کیے گئے ہیں۔

(b) کمزور میدان لیگینڈس (Weak Field Ligands) :-

کمزور میدان لیگینڈس وہ لیگینڈس ہوتے ہیں جو d-مدارچوں کے چھوٹے بکھراؤں (Small Splitting) کا سبب بنتے ہیں۔ کمزور میدان لیگینڈس وہ ہوتے ہیں جن میں معطی جوہر (Donor Atoms) ہیلوجن، آکسیجن، یا سلفر ہوتے ہیں۔ لہذا  $C_2O_4^{2-}, H_2O, I^-, Br^-, Cl^-, F^-$  کمزور لیگینڈس کے طور پر تسلیم کیے جاتے ہیں۔

5.9 قوی میدان اور کمزور میدان پیچیدے (Strong Field and Weak Field Complexes)

(a) قوی میدان پیچیدے:

وہ پیچیدے جن میں قوی میدان لیگینڈس ہوتے ہیں۔ ان میں موجود لیگینڈس مرکزی دھات کے الیکٹرون کی جوڑی سازی Pairing Elements کی حمایت یا اس کے حق میں ہوتے ہیں۔ eg:  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

(b) کمزور میدان پیچیدے :

وہ پیچیدے جن میں کمزور میدان لیگینڈس ہوتے ہیں۔ ان میں موجود لیگینڈس مرکزی دھات کے الیکٹرون کی جوڑی سازی تو انائی کی حمایت نہیں کرتے۔ eg  $[CoF_6]^{3-}$

5.10 پست گھماؤ اور بلند پیچیدے (Low Spin and High Spin Complexes)

پست گھماؤ پیچیدے:

کمزور میدان لیگینڈس میں قلمی میدان پیرامیٹر  $\Delta_0$  کی قدر الیکٹرونوں کی جوڑی سازی تو انائی (Electron Pairing Energy) کہلاتی ہے۔ کے مقابلے میں چھوٹی Smaller ہوتی ہے۔ اسے  $\Delta_0 > p$  سے ظاہر کرتے ہیں۔ ایسے کمزور میدان لیگینڈس والے پیچیدوں کو پست گھماؤ پیچیدے کہتے ہیں۔

بلند گھماؤ پیچیدے :

قوی میدان لیگینڈس میں قلمی میدان لیگینڈس پیرامیٹر  $\Delta_0$  کی قدر، الیکٹرون کی جوڑی سازی تو انائی کے مقابلے میں بڑی Larger ہوتی ہے اسے  $\Delta_0 < p$  سے ظاہر کرتے ہیں۔ ایسے قوی میدان لیگینڈس والے پیچیدے کو بلند گھماؤ پیچیدے کہتے ہیں۔ پست گھماؤ اور بلند گھماؤ پیچیدوں میں الیکٹرون کی تقسیم:-

1-  $d^1, d^2, d^3$  اور  $d^8, d^9$  الیکٹرونی تشکیل رکھنے والے الیکٹرون صرف کم تو انائی والے  $t_{2g}$  مدارچوں میں ہی براجمان رہتے ہیں اور ہنڈ کے اصول (Hund's Rule) کی تعمیل کرتے ہیں۔

2-  $d^4, d^5, d^6, d^7$  الیکٹرونی تشکیل کے لئے بلند گھماؤ اور پست گھماؤ تشاکل کی تمیز نہیں کی جاسکتی۔

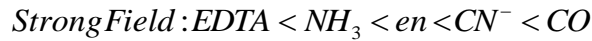
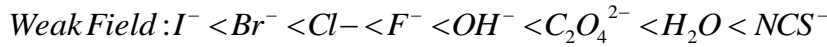
3- صرف  $d^4$  سے  $d^7$  تک کی الیکٹرونی تشکیل بلند اور پست گھماؤ پیچیدوں کی وضاحت فراہم کرتی ہیں۔ ان کی وضاحتوں کی تشریح ذیل کی شکل میں کی گئی ہے۔

الیکٹرونی تشکیل	High Spin $p > \Delta_0$ بلند گھماؤ		Low Spin $p < \Delta_0$ پست گھماؤ	
	$t_{2g}$	$e_g$	$t_{2g}$	$e_g$
$d^4$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow -$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$- -$
$d^5$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$- -$
$d^6$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$- -$
$d^7$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow -$
	Weak Field Ligands $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H_2O$		Strong Field Ligands $CN^-, Co, en, EDTA$	

جدول-5.1

### 5.11 لیگنڈس کی میدانی قوت اور ترتیب (Spectrochemical Series) طیف کیمیائی سلسلہ

قلمی میدانی پیرامیٹر  $\Delta_0$  لیگنڈوں کی قوت Strenght پر منحصر ہوتی ہے۔ مختلف لیگنڈوں کی مختلف قوت، قلمی میدانی پیرامیٹر پر مختلف اثر انداز کرتی ہے۔ جب ہم ان مختلف لیگنڈوں کو ان کے قلمی میدان پیرامیٹر  $\Delta_0$  پر برتری اثر سے ترتیب دے تو ایک لیگنڈوں کی ترتیب تیار ہوتی ہے۔ جسے Spectrochemical Series کہا جاتا ہے۔



### 5.12 قلمی میدانی بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل

قلمی میدانی بکھراؤ پیرامیٹر  $\Delta_0$  پر مندرجہ ذیل عوامل اثر انداز ہوتے ہیں۔

1- لیگنڈوں کی قوت (Strenght of Ligands) :

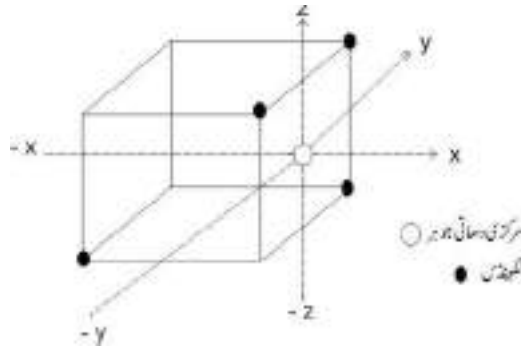
قلمی میدان بکھراؤ کی مصاحت (Magnititude) لیگنڈوں کی قوت پر منحصر ہوتی ہے۔ طبعی کیمیائی سلسلے میں نظر آنے والی قوی لیگنڈس مرکزی دھات کے نزدیک تک پہنچتے ہیں۔ جس کے نتیجے میں بڑا قلمی میدان بکھراؤ ہوتا ہے۔

2- دھات کی نکسیدی حالت (Oxidation State of Metal) :

ایک دھات اونچے مثبت بار کے ساتھ نیچے مثبت بار والی دھات کی بہ نسبت لیگینڈوں کو اس کے زیادہ قریب کھینچنے کے قابل ہوتی ہے۔ لہذا ایک دھات اونچی تکسیدی حالت میں مدار چوں کے  $t_{2g}$  اور  $eg$  گروپ کے درمیان بڑی علیحدگی (Large Splitting) کا سبب بنتی ہے۔ سہ گرتی (Trivalent) دھاتی آئین نظری دو گرتی Divalent دھاتی آئین کی بہ نسبت بڑے قلمی میدان بکھراؤ کا سبب بنتے ہیں۔

### 5.13 چار سطحی پیچیدوں میں d-مدار چوں کا بکھراؤ

1- چار سطحی پیچیدہ معکب نما ساخت رکھتے ہیں۔ جس میں چار لیگینڈ مکعب کے چار متبادل کونوں پر اور دھاتی جوہر یا آئین مکعب کے درمیان میں ماخوذ کیے جاسکتے ہیں۔



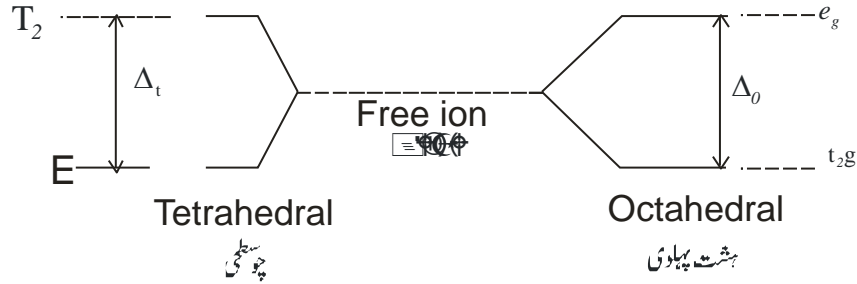
شکل 5.4: چار سطحی پیچیدے میں لیگنڈ کی جگہ

2- مرکز پر دھاتی جوہر M اور کونوں پر چار لیگینڈوں کی شمولیت رکھنے والے پیچیدے کی ساخت کو مندرجہ بالا شکل میں 9.4 میں دکھایا گیا ہے۔ اس پیچیدے میں  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  اور  $d_{xz}$  یعنی  $t_{2g}$  مدار چے ان کی لوپس (Lobes) کے ساتھ محوروں کے نقاط کے مابین لیگینڈوں کی سمت رخ کیے ہوئے رہتے ہیں۔ دوسری جانب  $d_{x^2 - y^2}$  اور  $d_{z^2}$  یعنی  $eg$  مدار چے دھاتی لیگینڈ بندشی محوروں پر موجود رہتے ہیں۔

3- یہاں  $t_{2g}$  مدار چے  $eg$  مدار چوں کی بہ نسبت لیگینڈوں سے زیادہ دفع (More Repulsion) محسوس کرتے ہیں۔ اس طرح کے بڑے دفع کی وجہ سے  $t_{2g}$  مدار چے اونچی توانائی کے مدار چے ہوتے ہیں جبکہ  $eg$  مدار چے نسبتاً نیچی توانائی کے مدار چے ہوتے ہیں۔

4- لیگینڈ میدان میں تصوراتی ناخلف مدار چوں کی توانائی کے مقابلے  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  اور  $d_{xz}$  یعنی  $t_{2g}$  مدار چوں میں سے کسی بھی مدار چے میں داخل ہونے والا ہر ایک الیکٹرون توانائی کو  $4Dq$  سے اٹھادیتا ہے۔ جبکہ  $d_{x^2 - y^2}$  اور  $d_{z^2}$  یعنی  $eg$  مدار چوں میں قابض ہونے والا ہر ایک الیکٹرون توانائی کو  $6Dq$  سے گھٹادیتا ہے۔ نیچا کر دیتا ہے۔

5- چو سطحی قلم میدان میں  $d$  مدار چوں کو بکھراؤ (جیسے  $10Dq$  تصور کیا گیا ہے) آٹھ سطحی یا بیشتر پہلوی ماحول کے مقابلہ میں کافی کم (شمیلاً  $4/9$ ) ہوتا ہے ایک چو سطحی لیگینڈ الیکٹرون میں  $d$  مدار چوں کے قلم میدانی بکھراؤ کا موازنہ ایک آٹھ سطحی میدان بکھراؤ کے ساتھ مندرجہ ذیل میں کیا گیا ہے۔



لہذا چوتھائی ماحول کبھی بھی الیکٹرونوں کی جوڑی بنانے (Pair in) کے حق (Favour) میں نہیں ہوتا ہے۔

6- مثال کے طور پر  $d^4$  تشکیل میں ایک الیکٹرون  $t_{2g}$  مدارچوں میں سے کسی ایک مدارچے میں قابض ہوگا۔ اس لئے چوتھائی پست گھماؤ پیچیدے نہیں پائے جاتے ہیں۔

7- مثلاً  $d^8$  الیکٹرونی تشکیل کے ساتھ مرکزی دھاتی آئن کی شمولیت رکھنے والے دھاتی پیچیدے مثلاً ٹرائاکاربونیل نیکل  $[Ni(CO)_4]$  چوتھائی ساخت کے حق (Favour) میں ہوتے ہیں۔

## 5.14 قلمی میدان مستحکم توانائی پر مبنی عددی مثالیں

“قلمی میدان اثر کی وجہ سے لیگنڈس کے ساتھ تفاعل ہونے پر درمیانی مرکزی دھات کے مدارچوں کی توانائی میں وقوع پذیر ہونے والی تبدیلی کو قلمی میدان مستحکم توانائی کہتے ہیں۔” (CFSE)

### 5.14.1 CFSE- آٹھ سطحی قلمی میدان میں قلمی میدان مستحکم توانائی :

آٹھ سطحی پیچیدے میں جب الیکٹرون  $t_{2g}$  مدارچوں کے کسی ایک مدارچے میں داخل ہوتا ہے تو اس کی توانائی 0.4- ہوتی ہے۔ اس الیکٹرون کے لئے CFSE نیچے دیے گئے ضابطے سے معلوم کی جاتی ہے۔

$$CFSE_{\Delta th} = \left[ \begin{array}{c} \text{loss in energy} \\ \text{due to } e^- \text{ in } t_g \\ \text{orbitals} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{gain in energy} \\ \text{due to } e^- \text{ in } e_g \\ \text{orbitals} \end{array} \right] + \text{Pairing energy}$$

$$CFSE_{\Delta th} = (-0.4\eta_{t_2g} + 0.6\eta_{e_g})\Delta_0 + xp \dots\dots(1)$$

$$\eta_{t_2g} = \text{الیکٹرون کی تعداد } t_{2g} \text{ مدارچوں میں}$$

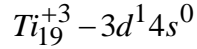
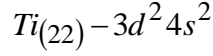
$$\eta_{e_g} = \text{الیکٹرون کی تعداد } e_g \text{ مدارچوں میں}$$

$$eg = xp \text{ اور } t_{2g} \text{ مدارچوں میں جوڑی دار الیکٹرون کی تعداد}$$

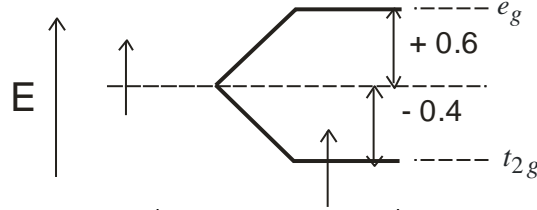
$$(1) \quad d^1 \text{ - تشکیل :- مثال } [Ti(H_2O)_6]^{3+}$$

آٹھ سطحی پیچیدہ ہے جس میں  $Ti^{+3}$  مرکزی دھاتی آئن ہے۔

$Ti$  کی گرفت خول الیکٹرونی تشکیل



یہ واحد ایک الیکٹرون  $t_{2g}$  مدار چوں کے کسی ایک مدار پے میں موجود ہوتا ہے۔



$$CFSE = (-0.4\eta_{t_{2g}} + 0.6\eta_{e_g})\Delta_0 + xp$$

$$CFSE = (-0.4 \times 1 + 0.6 \times 0)\Delta_0 + 0$$

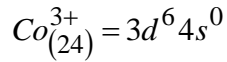
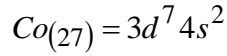
$$CFSE = -0.4\Delta_0$$

اس طرح ہم  $d^1$  سے  $d^{10}$  تشکیل کے لئے آٹھ سطحی پیچیدوں کی CFSE معلوم کر سکتے ہیں۔

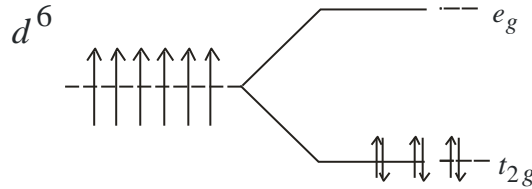
(2)  $d^6$  الیکٹران تشکیل کے لئے CFSE:-

مثال:-  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

اس میں Co مرکزی دھات ہے۔ جو  $Co^{+3}$  تکسیدی حالت میں ہے۔



اس مثال میں  $NH_3$  ایک قوی لیگینڈ ہے اسلئے یہاں  $\Delta_0 > p$  رہے گا۔ جس کی وجہ سے الیکٹران آسانی سے جوڑی بنا سکتے ہیں۔



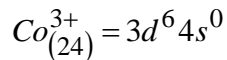
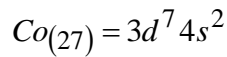
$$CFSE = (-0.4\eta_{t_{2g}} + 0.6\eta_{e_g})\Delta_0 + xp$$

$$CFSE = (-0.4 \times 6 + 0.6 \times 0)\Delta_0 + 3p$$

$$CFSE = -2.4\Delta_0 + 3p$$

مثال (3)  $[CoF_6]^{3+}$ :

اس میں Co مرکزی دھات ہے جو  $Co^{3+}$  تکسیدی حالت میں ہے۔



اس مثال میں  $F^-$  ایک کمزور لیگینڈ ہے۔ اس لئے یہ پست گھماؤ پیچیدہ ہے جہاں  $\Delta_0 < p$  رہے گا۔ جس کی وجہ سے الیکٹران آسانی سے جوڑی نہیں بنا سکتے۔

$$CFSE = (-0.4\eta_{t_2g} + 0.6\eta_{e_g})\Delta_0 + xp$$

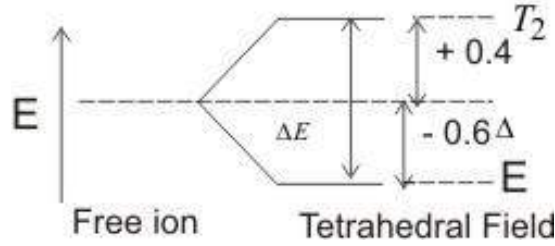
$$CFSE = (-0.4 \times 4 + 10.6 \times 2)\Delta_0 + 1p$$

$$CFSE = -1.6 + 1.2\Delta_0 + 1p$$

$$CFSE = -0.4\Delta_0 + 1p \quad \text{or} = 0.4\Delta_0 p$$

5.14.2 چار سطحی قلمی میدان میں CFSE:

چار سطحی قلمی میدان میں d مدارچوں کا بکھراؤ درج ذیل شکل کے مطابق ہوتا ہے۔



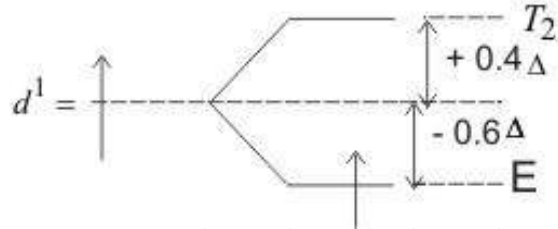
(1) مثال:-  $d^1$  تشکیل  $Ni[Ti(1_4)]$   $d^1$  configuration

اس مثال میں Ti مرکزی دھات ہے جو  $Ti^{3+}$  تکسیدی حالت میں ہے۔ جس کی الیکٹرانئی تشکیل مندرجہ ذیل ہے۔

$$Ti(22) = 3d^2 4s^2$$

$$Ti^{+3}_{(19)} = 3d^1 4s^0$$

اس چار قلمی میدان پیچیدہ میں d مدارچوں کا بکھراؤ اس طرح ہے۔



$$CFSE_{Td} = \eta_{eg} \times (-0.6\Delta) + \eta_{t_2g} \times (-0.4\Delta) + xp$$

$$CFSE_{Td} = 1 \times (-0.6)\Delta + 0 \times (-0.4)\Delta + 0p$$

$$CFSE_{Td} = -0.6\Delta$$



Config-uration	Distribution of electrons Weak field (high spin)		FSE	Distribution of electrons strong field (Low spin)		CFSE
	$t_{2g}$	$e_g$		$t_{2g}$	$e_g$	
1	$\uparrow$ — —	— —	- 4 Dq	$\uparrow$ — —	— —	- 4 Dq
2	$\uparrow$ $\uparrow$ —	— —	- 8 Dq	$\uparrow$ $\uparrow$ —	— —	- 8 Dq
3	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	— —	- 12 Dq	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	— —	- 12 Dq
4	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ —	- 6 Dq	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	— —	- 16 Dq + P
5	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	0	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	— —	-20Dq+2P
6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	-4 Dq + P	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	— —	-24 Dq + 3P
7	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	-8Dq + 2P	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ —	-18Dq + 3P
8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	-12Dq+3P	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	-12Dq+3P
9	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	- 6Dq + 4p	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	-6Dq + 4p
10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0 + 5P	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0 + 5P

جدول-5.2:- آٹھ سطحی قلم میدان میں الیکٹران کی تقسیم اور CFSE

Config-uration	Distribution of electrons		CFSE= $\eta_{t_{2g}} \times (- 6 Dq) + \eta_{e_g} \times (+4 Dq) + x P$
	$e_g$	$t_{2g}$	
$d^1$	$\uparrow$ —	— — —	- 6 Dq
$d^2$	$\uparrow$ $\uparrow$	— — —	- 12 Dq
$d^3$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ — —	- 08 Dq
$d^4$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ —	- 4 Dq
$d^5$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	0
$d^6$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	-6 Dq + P
$d^7$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	- 12Dq + 2P
$d^8$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	-8 Dq + 3P
$d^9$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	- 4 Dq + 4p
$d^{10}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0

جدول-5.3:- چھ سطحی قلم میدان میں الیکٹران کی تقسیم اور CSFE

## 5.15 آٹھ سطحی اور چار سطحی پیچیدوں میں CFSE کا موازنہ

$$CFSE_{\Delta h} = \eta_{t_2g} \times (-4Dq) + \eta_{eg} \times (+6Dq) + xp$$

$$CFSE_{Td} = \eta_{eg} \times (-6Dq) + \eta_{t_2g} \times (+4Dq) + xp \quad -1$$

2- چو سطحی قلم میدان میں d مدارچوں کا بکھراؤ آٹھ سطحی قلم میدان میں d- مدارچوں کے بکھراؤ کے مقابلے میں کافی کم ہوتا ہے۔ (شمیشلاً (4/9

$$\Delta_0 = \frac{9}{4} \Delta_t \text{ and } \Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0 \quad -3$$

4- آٹھ سطحی پیچیدوں میں Pairing Energy چو سطحی پیچیدے میں P.E. کے مقابلے کم ہوتی ہے۔

## 5.16 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء اس قابل ہو گئے کہ وہ قلمی میدان نظریہ کی خصوصیات / مفروضات 'd- اریٹھلس کی ساخت کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ اسکے علاوہ طلباء نے CFSE- قلمی میدان استحکام توانائی، تقسیم شدہ مدارچوں میں الیکٹرانس کی تقسیم اور اس سے متعلقہ عنوانات کے بارے جانکاری حاصل کی۔ آخر میں طلباء نے قلم میدان بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل وغیرہ کے بارے میں بھی معلومات حاصل کی۔

## 5.17 کلیدی الفاظ (Keywords)

1- قلمی میدان کا بکھراؤ: ایک علیحدہ گیس دھاتی جوہر / آئین کے یکساں توانائی رکھنے والے پانچ مدارچے کی لیگینڈس کے ساتھ تفاعل سے مدارچوں کی دو دیا دو سے زیادہ گروپ میں تقسیم کو قلمی میدان بکھراؤ Crystal Field Splitting کہتے ہیں۔

2- قوی میدان لیگینڈس: قوی میدان لیگینڈس، وہ لیگینڈس ہوتے ہیں جو d- مدارچوں کے بڑے بکھراؤ (Large Splitting) کا سبب بنتے ہیں۔ قوی میدان لیگینڈس وہ ہوتے ہیں جن میں معطی جوہر (Donor Atoms) کاربن (C) نائٹروجن (N) یا فاسفورس (p) ہوتے ہیں۔

3- کمزور میدان لیگینڈس: کمزور میدان لیگینڈس وہ لیگینڈس ہوتے ہیں جو d- مدارچوں کے چھوٹے بکھراؤ (Small Splitting) کا سبب بنتے ہیں۔ کمزور میدان لیگینڈس وہ ہوتے ہیں جن میں معطی جوہر (Donor Atoms) ہیلوجن، آکسیجن، یا سلفر ہوتے ہیں۔ لہذا  $C_2O_4^{2-}, H_2O, I^-, Br^-, Cl^-, F^-$  کمزور لیگینڈس کے طور پر تسلیم کیے جاتے ہیں۔

## 5.18 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

1- قلمی میدان نظریہ کے مطابق

(a) لیگینڈ اور دھاتی آئن کے درمیان ہم ربط بندش ہوتی ہے۔

(b) لیگینڈ اور دھاتی آئن کے مدارچوں کے درمیان انطباق ہوتا ہے۔

(c) لیگینڈ غیر جوڑی دار الیکٹرون رکھتے ہیں۔

(d) لیگینڈس منفی نقطی برقی بار ہوتے ہیں۔

2- پانچوں d مدارچوں میں سے کونسے مدارچے محدودوں کے درمیان ہوتے ہیں۔

(a)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (b)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (c)  $e_g$  اور  $t_{2g}$  (d)  $dxz$  اور  $dyz$

3-  $t_{2g}$  گروپ کے مدارچے درج ذیل ہیں۔

(a)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (b)  $dx^2 - y^2$  اور  $dxz$  (c)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (d)  $dxz$  اور  $dyz$

4-  $e_g$  گروپ کے مدارچے ..... ہیں۔

(a)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (b)  $dx^2 - y^2$  اور  $dxz$  (c)  $dx^2 - y^2$  اور  $dz^2$  (d)  $dxz$  اور  $dyz$

5- آٹھ سطحی پیچیدوں میں مدارچوں کی توانائی..... ترتیب میں ہوتی ہے۔

(a)  $t_{2g} > e_g$  (b)  $e_g > t_{2g}$  (c)  $t_{2g} = e_g$  (d)  $t_{2g} \leq e_g$

6- چار سطحی پیچیدوں میں مدارچوں کی توانائی..... ترتیب میں ہوتی ہے۔

(a)  $t_{2g} > e_g$  (b)  $e_g > t_{2g}$  (c)  $t_{2g} = e_g$  (d)  $t_{2g} \leq e_g$

7-..... پست گھماؤ پیچیدہ ہے۔

(a)  $[CoF_6]^{3-}$  (b)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  (c)  $[CoI_6]^{3-}$  (d)  $[CoCl_6]^{3-}$

8-..... بلند گھماؤ پیچیدہ ہے۔

(a)  $[CoF_6]^{3-}$  (b)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  (c)  $[Co(CN)_6]^{3-}$  (d)  $[Co(Co)_6]$

9- قلمی میدانی نظریہ کے مطابق  $[CoF_6]^{3-}$  کی الیکٹرونی تشکیل..... ہے۔

(a)  $t_{2g}^5 e_g^1$  (b)  $t_{2g}^6 e_g^0$  (c)  $t_{2g}^4 e_g^2$  (d)  $t_{2g}^3 e_g^3$

10- کس آٹھ سطحی پیچیدے میں  $dxz$  مدارچے کی توانائی..... سے گھٹ جاتی ہے۔

(a)  $0 \Delta_0$  (b)  $-0.4 \Delta_0$  (c)  $+0.6 \Delta_0$  (d)  $-0.8 \Delta_0$

11- کسی آٹھ سطحی پیچیدے میں  $dx^2 - y^2$  مدارچے کی توانائی..... سے بڑھ جاتی ہے۔

(a)  $0 \Delta_0$  (b)  $-0.4 \Delta_0$  (c)  $+0.6 \Delta_0$  (d)  $-0.8 \Delta_0$

12-  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  کی CFSE..... ہے۔

$-0.8\Delta_0$ (d)	$+0.6\Delta_0$ (c)	$-0.4\Delta_0$ (b)	$0\Delta_0$ (a)
			-13 $[CoF_6]^{3-}$ کی CFSE..... ہے۔
$-20Dq + 3p$ (d)	$-8Dq + 2p$ (c)	$-24Dq + 2p$ (b)	$-4Dq + p$ (a)
			-14 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ کی CFSE..... ہے۔
$-20Dq + 3p$ (d)	$-8Dq + 2p$ (c)	$-24Dq + 2p$ (b)	$-4Dq + p$ (a)
			-15..... پست گھماؤ لگینڈ ہے۔
$SCN^{\ominus}$ (d)	$CO$ (c)	$CN^{\ominus}$ (b)	$Cl^{\ominus}$ (a)

### مختصر جوابات کے حامل سوالات

1- قلمی میدان نظریہ کے کوئی دو مفروضات لکھئے۔

2-d- مدار چوں کی ساخت بنائیے۔

3- قلمی میدان بکھراؤ Crystal Field Splitting بیان کیجئے۔

4- قوی میدان اور کمزور میدان لیگینڈس پر نوٹ لکھئے۔

5- قوی میدان پیچیدے پر نوٹ لکھئے۔

6- کمزور میدان پیچیدے پر نوٹ لکھئے۔

7- پست گھماؤ پیچیدوں پر نوٹ لکھئے۔

8- بلند گھماؤ پیچیدوں پر نوٹ لکھئے۔

9-  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  پیچیدے کی CFSE معلوم کیجئے۔

10- CFSE معلوم کرنے کا ضابطہ لکھئے۔

### تفصیلی جوابات کے حامل سوالات

1- قلمی میدان نظریہ کے مفروضات لکھئے۔

2- آٹھ سطحی قلمی میدان میں d- مدار چوں کا بکھراؤ بیان کیجئے۔

3- چار سطحی قلمی میدان میں d- مدار چوں کا بکھراؤ مفصل بیان کیجئے۔

4- Spectrochemical Series پر مفصل نوٹ لکھئے۔

5- قلمی میدان بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل بیان کیجئے۔

6-  $[CoF_6]^{3-}$  اور  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  پیچیدوں کی CFSE معلوم کیجئے۔

- 7-  $d^4$  الیکٹرونی تشکیل پست گھماؤ اور بلند گھماؤ کی CFSE معلوم کیجئے۔  
8- آٹھ سطحی اور چار سطحی پیچیدوں میں CFSE کا موازنہ بیان کیجئے۔  
9-  $[Sc(H_2O)_6]^{2+}$  پیچیدے کی CFSE صفر ہوتی ہے؟ ثابت کیجئے۔  
10-  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  پیچیدے کی CSFE صفر ہوتی ہے؟ ثابت کیجئے۔

---

5.19 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

---

1. A Text Books of Inorganic Chemistry. Revised, 9<sup>th</sup> Ed. by A.K. De & Ambob Kumar De. New Age Internationl (P) Ltd. Publisher
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand Publications).
3. Concise Inorganics Chemistry by J. D. Lee

# اکائی 6 : نرم اور سخت ترشہ و اساس

(Hard and Soft Acids and Bases (HSAB))

اکائی کے اجزا

تمہید	6.0
مقاصد	6.1
ترشہ و اساس کی نرم اور سخت ترشہ و اساس میں درجہ بندی	6.2
HSAB کا پیرسن کا نظریہ	6.3
نرمی اور سختی کی نظریاتی بنیاد	6.4
ترشہ و اساس کی طاقت	6.5
ترشہ و اساس کی نرمی اور سختی	6.6
Symbiosis	6.7
نرمی اور سختی کی برقی منفیت	6.8
اکتسابی نتائج	6.9
کلیدی الفاظ	6.10
نمونہ امتحانی سوالات	6.11
تجویز کردہ اکتسابی مواد	6.12

---

تمہید (Introduction) 6.0

---

Lewis Acid Base کی نظریہ کے مطابق Lewis Acid اور Lewis Base کی تعامل سے مراد ایسا تعامل ہے جس میں کہ Lewis Acid اور Lewis Base مل کر Complex Ion (Adduct) بناتے ہیں۔ اس تعامل کے دوران Coordination Chemist نے یہ بات محسوس کی کہ Lewis Acid (Liquids) اور Lewis Base (Metal Ions) کے درمیان تعامل کی شرح مختلف ہوتی ہے یعنی کہ بعض Heavier Metal Ions، Liquids جیسے کہ  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$  وغیرہ کے ساتھ Complex بناتے ہیں جبکہ بعض Metal Ions، Liquids جیسے  $Tl^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  وغیرہ کے ساتھ Complex بناتے ہیں۔ اس

طرح Hard Bases اور Soft Bases میں درجہ بندی کی جاتی ہے۔ اس طرح ان کا مطالعہ علیحدہ طور پر Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) کے زمرہ میں کیا جاتا ہے۔

## 6.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی میں طلباء کو (HSAB) Hard and Soft Acids and Bases اور ان کی خصوصیات کے بارے میں معلومات فراہم کی جائیگی مزید اس اکائی میں طلباء کو HSAB کی درجہ بندی Pearson's HSAB Concept اور Acid Base Strength کے بارے میں بھی بتلایا جائیگا۔ اس کے علاوہ Acids & Bases کے Hardness اور Softness، Symbiosis اور Symbiosis اور Hardness اور Softness کی نظریاتی بنیاد (Theoretical Basis) کے بارے میں بھی طلباء کو معلومات فراہم کی جائیگی۔ آخر میں طلباء کو Electronegativity and Hardness and Softness کے بارے میں بھی بتلایا جائے گا۔

## 6.2 ترشہ و اساس کی نرم اور سخت ترشہ و اساس میں درجہ بندی

(Classification of Acids & Bases as a Hard and Soft)

6.2.1 تعارف:- جیسا کہ ہم جانتے ہیں Lewis Acid (Liquids) اور Lewis Base (Metal Ions) کے تعامل سے Complexes بنتے ہیں اور Metal Ions کو Pearson نامی سائنسدان نے 1963ء میں دو Categories میں درجہ بند کیا۔ Lewis Acid (Metal Ions) کو سخت ترشہ Hard Acids اور نرم ترشہ Soft Acids جبکہ Lewis (Base) کو سخت اساس اور نرم اساس Soft bases میں درجہ بند کیا گیا ہے۔ بعض Lewis Acid اور Lewis Base ایسے ہوتے ہیں جو کہ نہ تو Hard اور نہ ہی Soft Acid اور Bases کی خاصیت رکھتے ہیں ان کو علیحدہ طور پر Border Line Acids یا Border Line Bases کہتے ہیں۔

چند عام Metal Ions ایسے ہیں جو کہ Hard، Soft اور Border Line Acids کے طور پر عمل کرتے ہیں

جدول (1) میں Hard، Soft اور Border Line Acids بیان کئے گئے ہیں۔ Ahrland and Chott کے مطابق Hard Acids میں  $\alpha$  Metal Ions اور  $e^-$  Acceptor مرکبات  $\alpha$  جبکہ Soft Acids سے  $b$  Acceptors or Metal Ions،  $b$  ہے۔

جدول (2) میں عام Hard، Soft اور Border Line Bases کو بیان کیا گیا ہے۔

جدول (1) عام Hard، Soft اور Border Line Lewis Acids

Hard Acids ( $\alpha$ -Type Metal Ions)	Soft Acids ( $b$ Types Metal Ions)	Border Line Acids
$H^+, Li^+, Na^+, Mn^{2+}, Co^{2+}$	$Cu^+, Ag^+, Tl^+, Hg^+, CH_3Hg^+$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$

$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}$	$Pt^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Hg^{2+}, Ir^{2+}, Pt^{4+}, CH_3^+$	$Zn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, No^+$
$Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}$	$Tl^{3+}, BiI_3, GaI_3, GaBr_3$	$SO_2, B(Cl_3)_3, CaH_3$
$Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Ce^{3+}$	$GaI_3, InCl_3, Cs^+, Th^{2+}$	-
$Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Pl^{4+}$	$I^+, Br^+, Ho^+, Ro^+, CH_3Cd^+, C_2H_5Hg^+$	-
$UO_2^{2+}, VO_2^{2+}, MoO^{3+}, Cu^{2+}$	-	-
$BF, BCl_3, AlCl_3, AlH_3, Al(CH_3), Zn^{2+}$	$I_2, Br_2, ICN$	-
$Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}$	$O, Cl, Br, I, N$	-
$RCO^+, Co_2, NC^+, Hx$	$M, O, C$ (Metal Atom)	-
$Hx$ (Hydrogen Bonding Molecules)	$CH_2, Carbenes$	-

جدول (2) Some Common Hard, Soft, and Border Lines Bases

Hard Bases	Soft Bases	Border Line Bases
$NH_3, RNH_2, N_2H_4, H^+, CF_3^+$	$H^-, R^-, C_2H_5, C_6H_6, CH_3^+$	$C_6H_5, NH_2, C_6H_5N$
$N_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O$	$CN^-, RNC, CO, R_2S$	$N_2, N_3^-, NO_2^-$
$CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-$	$C_2O_3^{2-}, SCN^-, R_3P$	$Br^-$
$PO_4^{4+}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, F^-, Cl^-$	$R_3As, I^-, SH^-, S^{2-}, SO_3^{2-}$	-

6.2.2 سخت ترشہ کی خصوصیات (Characteristic of Hard Acids)

6.2.2.1 سخت ترشہ کی خصوصیات:

1- Ahrland اور Chatt نامی سائنسدان Hard Acid Metal Ions کو  $\alpha$  Metals یا  $\alpha$ -Acceptors کا نام دیا۔

2- عام طور پر Alkali Metal Ions، Alkaline Earth Metal Ions، Lighter and Highly Charged رکھنے والے

Hard Acid Metal Ions ہوتے ہیں۔

3- سخت ترشہ عام طور پر High Positive Oxidation States یا High Positive Charge رکھتے ہیں۔

4- سخت ترشہ میں Small Acceptor Atoms ہوتے ہیں۔



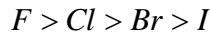
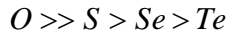
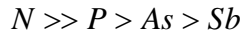
5- سخت ترشہ میں Valence Electron زیادہ نہیں ہوتے ہیں۔ اس لئے یہ Valence Electron آسانی سے Distort نہیں ہوتے ہیں۔

6- سخت ترشہ کی Electro Negativity یا (برقی منفیت) زیادہ ہوتی ہے۔

7- سخت ترشہ پروٹون کے ساتھ بہت ہی مضبوط بندش میں ہوتے ہیں۔

8- سخت ترشہ عام طور پر ایسے اساس کے ساتھ Stable Complexes بناتے ہیں جو کہ پروٹون کے ساتھ آسانی سے گرفت ہوتے ہیں۔

9- Ligands کا مختلف Atom کے ذریعہ Complex بنانے کی صلاحیت کا رجحان حسب ذیل ہوتا ہے۔



6.2.2.2 نرم ترشہ کی خصوصیات (Characteristics of Soft Acids) :

1- Ahrland اور Chatt کے مطابق Soft Acid Metal Ions کو Metal یا b-Acceptor کہتے ہیں۔

2- عام طور پر Soft Acid-Heavier Transition Metal Ions ہوتے ہیں۔

3- نرم ترشہ میں Large Acceptor Atoms موجود ہوتے ہیں۔

4- نرم ترشہ کی میں Low (or Even Zero) Positive Oxidation State کو ظاہر کرتا ہے۔

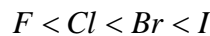
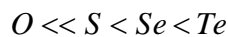
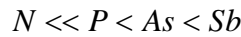
5- نرم ترشہ میں Large Number of Valence Electrons موجود ہوتے ہیں اس لئے انکے Valence Electrons آسانی کے

ساتھ Distort ہو جاتے ہیں۔ اس طرح Soft Acid آسانی سے Polarizes ہو جاتے ہیں۔

6- نرم ترشہ ان اساس کے ساتھ Stable Complexes بناتے ہیں جو کہ Highly Polarizable ہوتے ہیں۔

7- نرم ترشہ کی برقی منفیت بہت کم ہوتی ہے۔

8- نرم ترشہ کے ساتھ مختلف Ligands کے Atoms کی Complex بنانے کی صلاحیت کا رجحان حسب ذیل ہوتا ہے۔



6.2.2.3 سخت اساس کی خصوصیات (Characteristics of Hard Bases) :

1- سخت اساس عام طور پر آئین یا نیوٹرل Molecules ہوتے ہیں۔

2- سخت اساس میں موجود Donor Atoms کی برقی منفیت (Electronegativity) بہت زیادہ ہوتی ہے۔

3- سخت اساس میں موجود Donor Atoms بہت کم Polarizability رکھتے ہیں اور Hard Bases کے Donor Atoms آسانی

سے Polarized نہیں ہوتے ہیں۔

4- سخت اساس کے Donor Atoms آسانی کے ساتھ Oxidize نہیں ہوتے ہیں۔

5- سخت اساس میں Strong Based Valence Electrons ہوتے ہیں۔ اس لئے یہ Less Polarize ہوتے ہیں۔

6- سخت اساس میں Low Energy Orbital مکمل طور پر Filled ہوتے ہیں۔

7- سخت اساس عام طور پر Hard Bases کے ساتھ Coordinate کرتے ہیں۔

#### 6.2.2.4 نرم اساس کی خصوصیات (Characteristics of Soft Bases) :

1- نرم اساس عام طور پر Anions یا Neutral Molecules ہوتے ہیں۔

2- نرم اساس میں Donor Atoms کی برقی منفیت (Electro Negativity) کم ہوتی ہے۔

3- نرم اساس کے High Polarizability Donor Atoms رکھتے ہیں یعنی کہ Soft Bases کے Donor Atoms آسانی سے Polarized ہو سکتے ہیں۔

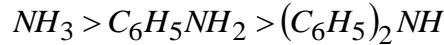
4- نرم اساس آسانی سے Oxidize ہو سکتے ہیں۔

5- نرم اساس Soft Bases میں Loosely, Valence Electrons (hdd) بندھے ہوتے ہیں۔

6- نرم اساس میں Empty Low Energy Orbitals ہوتے ہیں۔

7- نرم اساس Soft Acids کے ساتھ Combine ہوتے ہیں۔

8- یہاں یہ بات قابل ذکر ہے کہ ایسے اساس جن میں ایک جیسے Donor Atoms ہوتے ہیں مساوی طور پر Hard نہیں ہوتے ہیں۔ مثال کے طور پر  $(C_6H_5)_2NH$ ،  $\alpha$ -Bases،  $C_6H_5NH_2$  اور  $NH_3$  کی Hardness کا Order حسب ذیل ہو گا۔



دراصل  $(C_6H_5)_2NH$  ایک Soft Base ہے۔

#### 6.2.2.5 Border Line Acids اور Border Line Bases کی خصوصیات :

(Characteristics of Border Line Acids and Border Line Bases)

Border Line Acids اور Border Line Bases کی خصوصیات جیسے کہ Polarizability, Oxidation State, Size وغیرہ نہ ہی بہت کم اور نہ ہی بہت زیادہ ہوتی ہے ان کی یہ خصوصیات Hard/Soft Acids اور Hard/Soft Bases کے درمیانہ (Intermediate) ہوتی ہے۔

1963 میں Pearson نامی سائنسدان نے کسی بھی تعامل کی امکانیت یا Feasibility کو ظاہر کرنے (Predict) کرنے کے لئے ایک Rule کو بیان کیا جس کے مطابق کوئی بھی تعامل اُس وقت ممکن (Feasible) ہوگا۔ جب کہ Hard Base, Hard Acid کے ساتھ اور Soft Base, Soft Acid کے ساتھ تعامل کرتا ہے۔

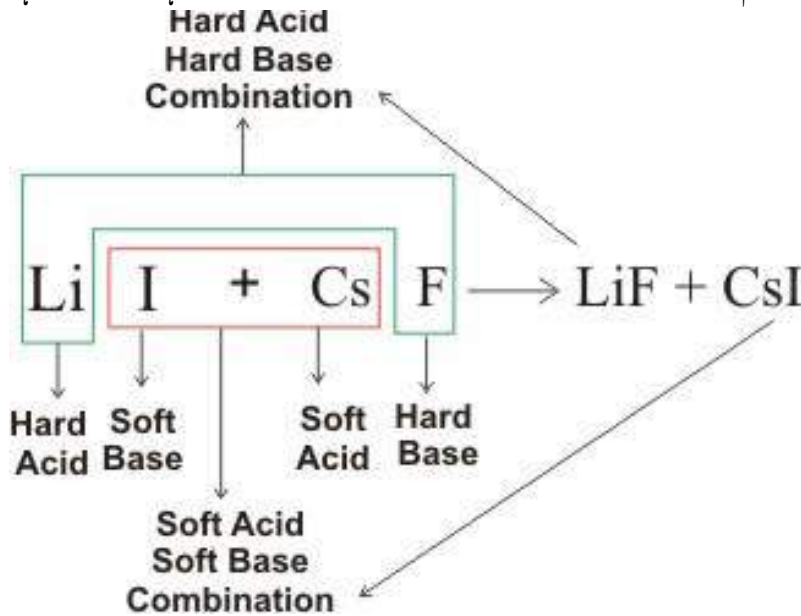
یا

کوئی تعامل اُس وقت ہی ممکن (Feasible) ہوگا جبکہ حاصل ہونے والے سخت تیزاب اور سخت اساس (Hard Base, Hard Acid) یا نرم تیزاب اور نرم اساس (Soft Base, Soft Acid) کے Combinations ہو۔

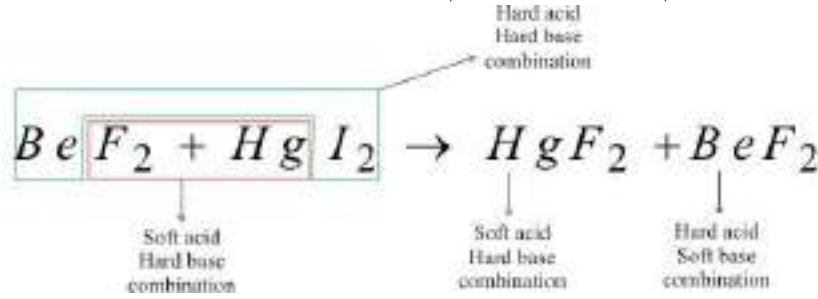
یا

کوئی بھی تعامل اس وقت ممکن (Feasible) نہیں ہو سکتی جبکہ حاصل ہونے والے Products سخت تیزاب اور سخت اساس (Hard Base, Hard Acid) یا نرم تیزاب اور نرم اساس (Soft Base, Soft Acid) کے Combinations ہوتے ہیں۔  
تشریحی مثال Illustrative Example:-

(1) حسب ذیل تعامل ممکن (Feasible) ہو سکتا ہے کیونکہ اس میں سخت تیزاب (Hard Acid)  $(Li^{\oplus})$  سخت اساس (Hard Base)  $(F^{\ominus})$  سے Combined ہوتا ہے اس طرح اور (Soft Acid)  $(Cs^{\oplus})$  نرم تیزاب (Soft Base)  $(I^{\ominus})$  کے ساتھ Combines ہوتا ہے اس طرح  $LiF$  (جو کہ سخت تیزاب اور سخت اساس Hard Acid – Hard Base Combination) اور  $CsI$  (جو کہ نرم تیزاب اور نرم اساس Soft Acid – Soft Base Combination) ہے حاصل ہوتی ہے۔



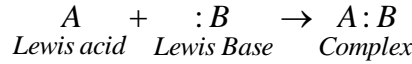
(2) دوسری ایک اور مثال میں  $BeF_2$  میں جب  $HgI_2$  کے ساتھ تعامل کرتا ہے تو  $HgF_2$  اور  $BeI_2$  حاصل ہوتا ہے اس تعامل میں سخت تیزاب (Be)، سخت تیزاب ( $F_2$ ) اور نرم تیزاب ( $Hg$ ) اور نرم اساس ( $I_2$ ) کے طور پر عمل کرتے ہیں۔



6.3.1 سخت تیزاب اور نرم اساس کے اصول کا اطلاق (Application of HASB Principle):

سخت تیزاب اور نرم اساس کے اصول کا اطلاق کی کئی مثالیں ہیں جن میں سے چند اہم اطلاق کے کئی ایک اطلاق (Application) ہے اس کے چند ایک اہم اطلاق (Application) کو درج ذیل میں بیان کیا جا رہا ہے۔

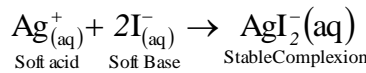
**1- Relative Stability Complex:** Pearson نامی سائنسدان نے 1963 میں سخت تیزاب اور نرم اساس کے اصول کی بنیاد پر Relative Stability Complex کو بیان کیا ہے Pearson نے حسب ذیل تعامل کی مثال کے ذریعہ اس کو بیان کیا ہے۔



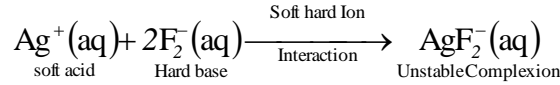
سخت تیزاب اور نرم اساس کے اصول کے مطابق  $A : B$  Complex اُس وقت Stable (قیام پذیر) ہو گا جب کہ (Lewis Acid) اور A اور B (Lewis Base) دونوں بھی یا تو سخت یا نرم ہو مثلاً Hard Acid + Hard Base اور Soft Acid + Soft Base کے Combination سے Most Stable Complex حاصل ہوتے ہیں۔

اسی طرح  $A : B$  Complex اُس وقت Least Stable ہو گا جبکہ Hard A (Lewis Acid) اور (Lewis Base) Soft Base ہو یا اسکے برخلاف (Vice Versa) ہو مثلاً Hard Acid + Soft Base یا Soft Acid + Hard Base کے Complex سے حاصل ہونے والے Complexes

مثال کے طور پر  $AgI_2^-$  ایک Stable Complex Ion ہوتا ہے جبکہ  $AgI_2^-$  ایک Unstable Complex Ion ہے چونکہ  $AB^+$  ایک Soft Acid ہے اور  $I^-$  ایک Soft Base اس لئے ان کے ملنے سے  $AgI_2^-$  Stable Complex Ion بنتا ہے۔



اس طرح  $AgI_2^-$  ion جو کہ Soft Acid ہے  $F^{\ominus}$  ion جو کہ Hard Base ہے آپس میں ملتے ہیں تو Unstable Complex Ion بنتا ہے۔



## : Formulation of Complexes with Ambidentate Ligands -2

HSAB Principle کے ذریعہ Ambidentate Ligands کے ساتھ Complex Formation کو Explain کیا جاسکتا ہے۔  
 Two Ambidentate Ligands ایک ایسا Ambidentate Ligand (Monodentate) ہے جو کہ Metal Ion کے اپنے Coordinate Atoms کے ساتھ Coordinate ہوتا ہے۔

مثال کے طور پر  $\text{SCN}^\ominus$  ion ایک Ambidentate Ligand ہے کیونکہ یہ S اور N دونوں Atoms کے ذریعہ Coordinate ہوتا ہے۔ اگر یہ Ligand Metal Ions کے ساتھ 'S' کے ذریعہ Coordinate ہوتا ہے۔ تو Thiocyanato Complexes کے ذریعے Coordinate کرتا ہے تو Isothiocyanato Complexes بناتا ہے اس میں N-Atom Thiocyanato Ligand ہے اور Hard Base، S-Atom ہے۔ Soft Base۔ یہ  $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$  قسم کے Thiocyanato Complexes بناتا ہے جبکہ  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{2+}$  وغیرہ جو کہ Cations ہیں اور Soft Acids کے طور پر عمل کرتے ہیں جب یہ S Atoms کے ذریعہ Coordinate ہوتا ہے۔

اس طرح سے جب یہ N-Atom, Ligand کے ذریعہ  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  کے ساتھ Coordinate ہوتا ہے تو  $[\text{M}(\text{NCS})_4]^{2-}$  قسم کے Isothiocyanato Complexes بناتا ہے۔  
 جیسا کہ اس کے علاوہ HSAB Principle کئی اور جگہ استعمال ہوتا ہے۔

- 1- کسی بھی تیزاب یا اساس کی سختی اور نرمی کو Predict کیا جاسکتا ہے۔
- 2- اس کے ذریعہ کسی بھی تعامل کی Feasibility کو Predict کیا جاسکتا ہے۔
- 3- اس کے ذریعہ Reaction کی Direction کو Predict کیا جاسکتا ہے۔
- 4- Hydrogen Halides (HX) جیسے X = F, Cl, Br, I کی Order of Stability کو بیان کیا جاسکتا ہے۔
- 5- اس کے ذریعہ N Atom میں موجود Metals کے Occurrence کو بیان کیا جاسکتا ہے۔
- 6- مزید اس کے ذریعہ Poisoning Metal Catalysis کو بھی بیان کیا جاسکتا ہے۔

## 6.4 تیزاب اور اساس کی سختی اور نرمی کے نظریاتی بنیاد

(Theoretical Basis of Hardness & Softness of Acid and Bases)

Hard Acid اور Hard Base اور Soft Acid – Soft Base کی Basis کو بیان کرنے کے لئے کئی ایک نظریات (Theories) کو پیش کیا گیا ہے البتہ کوئی بھی نظریہ مکمل طور پر اس بات کی تصدیق (Satisfactory) نہیں کرتا۔ یہ نظریات حسب ذیل ہیں۔

### : Hard Acid – Hard base Electrostatic (Ionic) Interactions-1

اس نظریہ کے مطابق جو کہ سب سے زیادہ قابل قبول ہے Hard Acid – Hard Base کے درمیان Interactions، Electrostatic (Ionic) Interactions ہوتے ہیں۔ مثلاً Hard Acid – Hard Base کے درمیان Bonding خاص طور پر Ionic ہوتی ہے۔ جیسا کہ  $K^+, Na^+, Li^+$  Hard Acids وغیرہ اور  $O_2^-, F^-, OH^-$  Hard Base کے درمیان Interactions جس سے Ionic Compounds حاصل ہوتے ہیں۔ جیسا کہ ہمیں یہ بات اچھی طرح معلوم ہے کہ اگر دونوں Ions (Positive ions اور Negative Ions) اگر جسامت میں چھوٹے ہونگے تو انکے درمیان Inter Nuclear Distance بھی کم ہوگا اس طرح انکے درمیان کا Attraction بہت ہی زیادہ ہوگا۔ اس کے نتیجے میں Hard Acid Hard Base کے Interactions سے حاصل ہونے والا Compound Highly Stable ہوتا ہے۔

### : Soft acid – Soft Base Covalent Interaction-2

ہمیں یہ بات اچھی طرح معلوم ہے کہ Transition Metal Ions Soft Acids ہوتے ہیں اور یہ اپنے d-Orbitals میں 6 یا 10 الیکٹرونس رکھتے ہیں۔ یہ (Soft Acids) Metal Ions کے یہ Polarizing Power, d – Electrons رکھتے ہیں اور اس کی وجہ سے نرم اساس جیسے کہ  $S^{2-}$  اور  $I^-$  وغیرہ آسانی کے ساتھ Polarized ہو سکتے ہیں اس کے نتیجے میں نرم تیزاب اور نرم اساس کے درمیان بندش عام طور پر Covalent ہوتی ہے۔ مثلاً  $Li^+$  میں  $I^-$  Covalent Bond پایا جاتا ہے۔

### : $\pi$ – Bonding in Soft Acid – Soft Base Interaction-3

Soft Acid – Soft Base کے درمیان ہونے والے Interaction میں  $\pi$  – Bonding کا اہم Role ہوتا ہے۔ اس طرح Soft Acid جو کہ عام طور پر Low Oxidation State رکھنے والے Metal Ions ہوتے ہیں اور Soft Bases جو کہ Bonding Ligands ہوتے ہیں کہ ساتھ Pi-Bond بناتے ہیں۔

### 6.5 ترشہ و اساس کی طاقت (Acid Base Strength)

کسی بھی Acid یا Base کی Hardness یا Softness کا اُس Acid کی Acidic Strength یا Base کی Basic Strength سے کوئی Relationship نہیں ہوتا ہے مثال کے طور پر:

1-  $OH^-$  اور  $F^\ominus$  دونوں Hard Bases ہیں لیکن  $OH^\ominus$  ایک بہت ہی طاقتور Base ہے جس کی طاقت  $10^{13}$  گنا زیادہ ہوتی ہے۔

2-  $SO_3^{2-}$  اور  $Et_3P$  جو کہ دونوں بھی Soft Bases ہیں لیکن  $Et_3P$ ،  $SO_3^{2-}$  سے  $10^7$  گنا طاقتور ہے۔

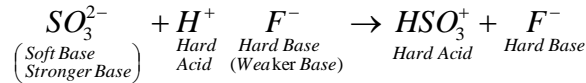
3-  $F^-$  Ion،  $SO_3^{2-}$  Ion سے زیادہ Strong Base ہے۔

4-  $SO_3^{2-}$  Ion,  $OH^-$  Ion سے زیادہ طاقتور ہے۔

کئی ایک تعاملات جو کہ Left to Right کی جانب Proceed ہوتے ہیں اور ایسے تعاملات کو HSAB Principle کی بنیاد پر Explain نہیں کیا جاسکتا کیونکہ ایسے تعاملات Hard Soft اور Soft Hard Interactions کے ذریعہ نہیں بنتے ہیں۔  
ایسی تعاملات کو Relative Basic Strength of Bases کی بنیاد پر Explain کیا جاسکتا ہے۔

مثلاً:

حسب ذیل تعاملات Left سے Right کی جانب Proceed ہوتے ہیں۔



اس تعامل پر حاصل ہونے والے  $HSO_3^-$  کو HSAB Principle کی بنیاد پر Explain کیا جاسکتا ہے۔ کیونکہ اس تعامل میں Product جو کہ  $(H^+)$  Hard Acid اور  $(SO_3^{2-})$  Soft Base کے Interactions کی وجہ سے حاصل ہوتا ہے جیسا کہ HSAB Principle کے مطابق  $HSO_3^-$  (Product) یا تو Hard Acid – Hard Base یا پھر Soft Acid – Soft Base کے Interactions سے بنا چاہئے جو کہ یہاں پر نہیں ہوتا ہے۔

اوپر کے تعامل کو حسب ذیل طریقہ سے Explain کریں گے۔

اس تعامل کی Feasibility کو  $SO_3^{2-}$  اور  $F^-$  Base کی Relative Basic Strength کی بنیاد پر Explain کیا جاسکتا ہے جیسا کہ  $F^-$  Ion،  $SO_3^{2-}$  Ion سے زیادہ طاقتور Base ہے اس لئے  $SO_3^{2-}$  Ion، HF سے  $F^-$  Ion کو آسانی سے Displace کر کے  $HSO_3^-$  بناتا ہے۔ جو کہ  $(H^+)$  Hard Acid اور  $(SO_3^{2-})$  Soft Base کا Product ہے۔

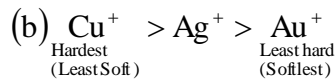
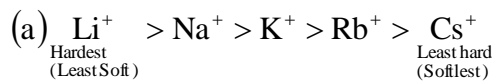
## 6.6 ترشہ و اساس کی نرمی اور سختی (Hardness and Softness of Acids Bases)

تیزاب اور اساس کی نرمی اور سختی کو حسب ذیل طریقہ پر بیان کیا جاتا ہے۔

### 1- Variation of Hardness and Softness of Cations in a Group

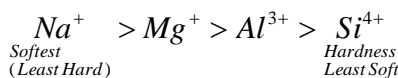
کسی بھی گروپ میں عناصر کے Cations کا Atomic Number، Size کے بڑھنے کے ساتھ ساتھ بڑھتا ہے اس طرح

جسامت کے بڑھنے کی وجہ سے Cations کی سختی میں کمی اور نرمی میں اضافہ ہوتا ہے مثلاً



### 2- Variation of Hardness and Softness of Cations in a Period

جب ہم Period میں Left سے Right کی جانب جاتے ہیں تو Cations پر Charge بڑھتا ہے اور اس طرح سے Cations کے Hardness میں اضافہ ہوتا ہے مثلاً



اس طرح سے ایک Period میں Alkali Metal Cations سب سے زیادہ Soft ہوتے ہیں۔

### 3- Cations With High Charges are Hard Acids

یہ مانا جاتا ہے کہ ایسے Cations جن پر High Charge ہوتا ہے جیسے کہ  $Os^{8+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{7^{8+}}$ ,  $Pt^{6+}$ ,  $I^{7+}$ ,  $S^{6+}$  Hard Acids ہوتے ہیں اس Nature یا طرز عمل کو اس Fact کے ذریعہ Confirm کیا جاسکتا ہے کہ یہ Hard Bases، Cations جیسے کہ  $F^-$  اور  $O^{2-}$  کے ساتھ Combine ہو کر Complex Stable Compound بناتے ہیں۔ مثلاً  $SF_6$  اور  $IF_7$ ,  $PtF_6$ ,  $OsO_4$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$

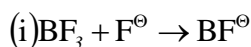
### 4- Transition Metal Ions in Their Low Oxidation States are Soft Acids

یہ دیکھا گیا ہے کہ Low Oxidation State رکھنے والے Transition Metal Ions Soft Acids کی طرح عمل (Act) کرتے ہیں اور Soft Bases جیسے کہ  $PR_3$ ,  $CNR$ ,  $CO$  وغیرہ کے ساتھ مل کر Stable Complexes بناتے ہیں مثلاً  $Ni(PCl_3)_4$ ,  $Ni(CNR)_4$ ,  $Cr(CO)_6$ ,  $Ni(CO)_4$ ,  $NFe(CO)_6$  وغیرہ

## Symbiosis 6.7

1868 میں Jorgenson نامی سائنسدان نے Symbiosis کے لفظ کو متعارف کروایا۔ Jorgenson کے مطابق Soft Ligands کی یہ خاصیت ہوتی ہے کہ  $\alpha$  central Metal ions کے ساتھ combine ہو سکتے ہیں جو پہلے سے ہی Soft Ligands سے جڑا ہوا ہوتا ہے اسی طرح سے Hard Ligands بھی یہ خاصیت رکھتے ہیں کہ وہ اس Center کے ساتھ ہوتے ہیں جو کہ پہلے سے ہی Hard Ligands سے جڑا ہوتا ہے۔

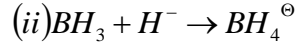
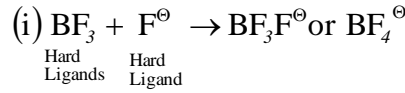
اس طرح سے Symbiosis کا لفظ Jorgenson کی نشاندہی (Indicates) کرتا ہے جس میں کہ (Metal Ions) Centre کے Ligands کے ہوتا ہے جو کہ پہلے ہی Ligands سے جڑا ہوتا ہے۔ مثلاً (i)



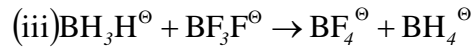
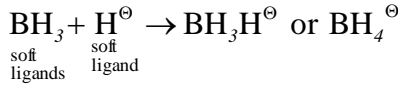
اس میں  $BF_3$  کے سالمہ میں B-Atom دوسرے میں Hard Ligands ( $F^-$  Ions) سے جڑا ہوا ہوتا ہے اس کے بعد  $F^\ominus$  Ion کی Symbiosis کی خاصیت کی وجہ سے یہ  $F^\ominus$  Ion (Hard Ligand) یا  $BF_3$  Ligand میں موجود Hard  $F^-$  ion



(Ligands سے Combine ہوتا ہے اور اس طرح کے  $BF^{\ominus} Ion$  بناتا ہے اس طرح کے  $BF^{\ominus} Ion$  کی تیاری کو حسب ذیل میں مساوات سے بیان کیا جاسکتا ہے۔

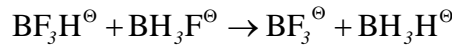
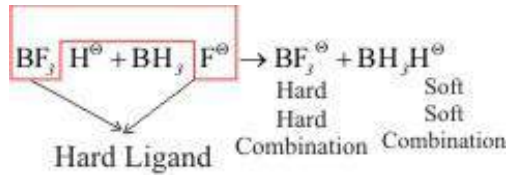


چونکہ  $BH_3$  سالمہ میں موجود Soft Ligands H-Atoms ہوتے ہیں۔ اور  $H^- Ion$  جو کہ خود ایک Soft Ligand ہے کہ ساتھ مل کر  $BH_4^{\ominus} Ion$  بناتے ہیں۔

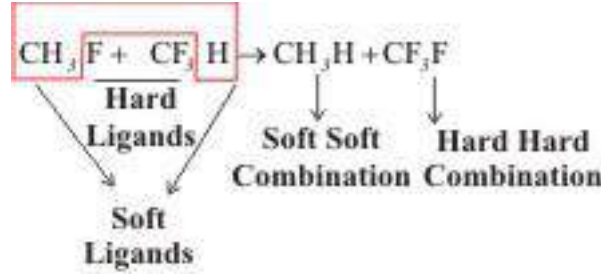


$BF_3$  جو ہر میں B-Atom تین ( $F^{\ominus} Ions$ ) Hard Ligand کے ساتھ لگے ہوتے ہیں اور  $H^{\ominus}$  جو کہ  $BF_3H^{\ominus}$  میں موجود ہوتا ہے Soft Ligand ہے  $BF_3$  میں B-Atom تین Soft Ligand (H-Atoms) سے جڑا ہوتا ہے اور  $F^- Ion$  جو کہ  $BF_3F^{\ominus}$  میں ہوتا ہے وہ Hard Ligand ہوتا ہے اس تعامل میں  $F^{\ominus} Ions$  (Hard Ligand) جو کہ  $BF_3$  کے ساتھ،  $BF_3$  کے ساتھ Atom کے ساتھ Preferably Combined ہوتا ہے جس میں کہ پہلے سے ہی F Atoms (Hard Ligand) ہوتے ہیں اور اس طرح یہ  $BF_4^{\ominus} Ion$  بناتا ہے۔

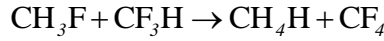
اسی طرح سے  $H^- Ion$  میں جو کہ Soft Ligand ہے اور یہ  $BF_3H^{\ominus} Ion$  میں موجود ہوتا ہے Preferably  $BF_3$  کے ساتھ B-Atom جو کہ پہلے سے ہی Soft Ligand (H-Atoms) سے جڑا ہوتا ہے کے ساتھ Combine ہوتا ہے اس طرح  $BF_4^{\ominus}$  اور  $BH_4^{\ominus}$  کے Formation کو بیان کیا جاسکتا ہے۔



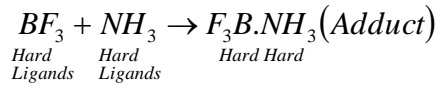
(iv) Fluorinated Methane ( $CH_3$  &  $CHF_3$ ) اس طرح کے تعامل کرتے ہیں جس طرح سے  $BF_3H^{\ominus}$  اور  $BH_3F^{\ominus}$  کرتے ہیں۔



یا



BF<sub>3</sub> کے سالمہ میں B-Atom تین Hard Ligands (F-Atoms) کے ساتھ جڑا ہوتا ہے اور NH<sub>3</sub> کا سالمہ جو کہ Hard Ligand ہے سے بھی جڑا ہوتا ہے۔ اس لئے NH<sub>3</sub> (Hard Ligand) BF<sub>3</sub> سے سالمے سے B-Atom جڑ کر (Associate) ہو کر F<sub>3</sub>B.NH<sub>3</sub> (Adduct) بناتا ہے۔



## 6.8 نرمی اور سختی کی برقی منفیت (Electronegativity and Hardness and Softness)

یہ بات قابل قبول اور غور ہے کہ Acids & Bases کی Hardness اور Softness ان کی Electronegative Values سے Related ہوتی ہے عام طور پر یہ دیکھا گیا ہے کہ ایسے species یا Compounds جن کی Electronegativity زیادہ ہوتی ہے وہ Hard ہوتے ہیں اور ایسی Species یا Compounds جن کی Electronegativity کم ہوتی ہے Soft ہوتے ہیں مثال کے طور پر Li<sup>+</sup> اور Na<sup>+</sup> وغیرہ Ions کی Electronegativity زیادہ ہوتی ہے اس لئے یہ Ion Hard Acids ہوتے ہیں جبکہ اس کے برخلاف چونکہ Transition Metal Ions جس کے Oxidation State Low ہوتے ہیں جیسے کہ Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> وغیرہ کی EN کم ہوتی ہے اس لئے یہ soft acid ions ہوتے ہیں اسی بنیاد کی bases کی بھی hardness اور softness کو بیان کیا جاسکتا ہے۔

Acid Bases کی Hardness اور Softness کی EN کے Relationship کے ذریعے ہم یہ آسانی سے بیان کر سکتے ہیں کہ CH<sub>3</sub> Group، CF<sub>3</sub> Group کے بہ نسبت Harder ہوتا ہے اس طرح کے BF<sub>3</sub> سالمہ BH<sub>3</sub> سالمہ سے زیادہ Harder ہوتا ہے۔ اس کی وجہ سے یہ کہ ان سالموں CF<sub>3</sub> اور BF<sub>3</sub> میں Highly Electronegative کر دیں موجود ہوتے ہیں۔

## 6.9 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ سے طلباء نے HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) اور ان کی خصوصیات کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ مزید اس اکائی طلباء نے HSAB کی درجہ بندی Pearson's HSAB Concept اور Acid Base

Strength کے بارے میں بھی جانکاری حاصل کی۔ اس کے علاوہ Acids & Bases کے Softness اور Hardness، Symbiosis اور Hardness اور Softness کی Theoretical Basis کے بارے میں بھی طلباء کو معلومات فراہم کی گئی۔ آخر میں طلباء کو Electronegativity and Hardness and Softness کے بارے میں بھی بتلایا گیا۔

## 6.10 کلیدی الفاظ (Keywords)

1. **Hard Acid** : عام طور پر Alkali Metal Ions، Alkaline Earth Metal Ions، lighter and Highly charged رکھنے والے Metal Ions 'Hard Acid ہوتے ہیں۔
2. **Soft Acid** : عام طور پر Heavier Transition Metal Ions، Soft Acid ہوتے ہیں
3. **Hard Bases** : عام طور پر آئین یا نیوٹرل Molecules ہوتے ہیں۔
4. **Soft Bases** : عام طور پر Anions یا Neutral Molecules ہوتے ہیں۔

## 6.11 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

### مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- Lewis Acid Base کی نظریہ کے مطابق Lewis Acid اور Lewis Base کی تعامل سے کیا مراد ہے؟
- 2- Ahrland اور Chatt نامی سائنسدان Hard Acid یا Metal Ions کو کیا نام دیا؟
- 3- سخت ترشہ عام طور پر کونسی Oxidation States اور کونسی Charge رکھتے ہیں؟
- 4- عام طور پر Soft Acid کونسے ہوتے ہیں؟
- 5- عام طور پر آئین یا نیوٹرل Molecules کیا کہلاتے ہیں؟
- 6- نرم اساس میں Donor Atoms کی برقی منفیت (Electronegativity) کیسی ہوتی ہے؟
- 7- Ambidentate Ligands سے کیا مراد ہے؟
- 8- کونسے اساس کے High Polarizability Donor Atoms رکھتے ہیں؟
- 9- بتلائے سخت اساس کے Donor Atoms آسانی کے ساتھ (تسکید یا تحویل) کونسے عمل کو انجام دیتے ہیں۔
- 10- نرم ترشہ کے ساتھ مختلف Ligands کے Atoms کی Complex بنانے کی صلاحیت کے رُجحان کو بتلائیے۔

### مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- ترشہ و اساس کی نرمی اور سختی (Hardness and Softness of Acids Bases) کو بیان کیجیے؟
- 2- Symbiosis کے عمل کو بیان کیجیے؟

-3  $\pi$  - Bonding in Soft Acid - Soft Base Interaction کے بارے میں بیان کیجیے۔

-4 HSAB Principle کے استعمالات کو بیان کیجیے۔

-5 Border Line Acids اور Border Line Bases کی خصوصیات کو بیان کیجیے؟

-6 سخت ترشہ کی خصوصیات کو بیان کیجیے؟

طویل جوابات کے حامل سوالات

-1 HSAB کا پیرسن کا نظریہ کو معہ مثالوں سے بیان کیجیے؟

-2 نرمی اور سختی کی برقی منفیت (Electronegativity and Hardness and Softness) کے بارے میں بیان کیجیے۔

-3 ترشہ و اساس کی طاقت (Acid Base Strength) کو معہ مثالوں کی بیان کیجیے۔

-4 سخت تیزاب اور نرم اساس کے اصول کا اطلاق (Application of HASB Principle) کو بیان کیجیے؟

6.12 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

1. Selected Topic in Inorganic Chemistry by Dr. Whahid.U.Malik, Dr. G.G. Tuli, Dr. R.D Madan, S.Chand Publication
2. Concise Inorganic Chemistry by J. D. Lee., 5<sup>th</sup> Edition, 1998, Blackwell Science Publisher.
3. Inorganic Chemistry by A.G. Sharpe., 3<sup>rd</sup> Edition Publisher : Pearson Education India., ISBN: 9788131706992, 8131706990. Year : 2002
4. Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity, J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter : 4th Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997.
5. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo, Manfred Bochmann. ISBN: 978-0-471-19957- 1999. Wiley-VCH.

# اکائی 7: حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا

(Bioinorganic Chemistry)

اکائی کے اجزا	
تمہید	1.0
مقاصد	7.1
Bioinorganic Chemistry حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا کیا ہے	7.2
حیاتیاتی عمل میں ضروری اور ٹریس عناصر	7.3
Metalloporphyrins with Reference to Hemoglobin and Myoglobin	7.4
Biological Role of Alkali and Alkaline Earth Metal Ion with reference to $Ca^{2+}$ and	7.5
Nitrogen Fixation	
اکتسابی نتائج	7.6
کلیدی الفاظ	7.7
نمونہ امتحانی سوالات	7.8
تجویز کردہ اکتسابی مواد	7.9

---

تمہید (Introduction) 7.0

---

Bioinorganic Chemistry حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا، کیمیا کی ایسی شاخ ہے جس میں کہ حیاتیات (Biology) میں کے بارے میں پڑھا (Study) جاتا ہے یہ شاخ Biochemistry اور Inorganic Chemistry کا Combine ہے اور اس میں حسب ذیل امور کے بارے میں جانا جاتا ہے۔

Dynamics of Metal Ions in Living System-1

The Functions of Metalloproteinase-2

Applications of Inorganic Medicines-3

یہ بات بہت ہی اہمیت اور قابل غور ہے کہ Inorganic Molecules جیسا کہ Metal Ions اور Coordination Compounds کئی ایک Organisms کی Life کے لئے ضروری (Essential) ہوتے ہیں یہ Enzymes کے اہم سالمات اور ان کے Transport میں اہم حصہ ادا کرتے ہیں۔

Bioinorganic Chemistry بہت ہی اہمیت کی حامل شاخ ہے کیونکہ اس کے سائنسدانوں کو مختلف Inorganic Substances & Metals کا مختلف Organisms کے ساتھ تعلق کو جاننے میں مدد ملتی ہے۔  
Bioinorganic Chemistry کے اصول کا اطلاق کئی ایک Fields جیسے کہ Environment Medicines اور Chemical Reactions وغیرہ میں ہوتا ہے۔

## 7.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی میں طلباء کو Bioinorganic Chemistry کے تعارف کے بارے میں بتلایا جائے گا۔ مزید طلباء کو Biological Process میں حصہ لینے والے اہم Essential and Trace Elements کے بارے میں جانکاری دی جائیگی۔ طلباء کو Metalloproteinase اور Hemoglobin اور Myoglobin کے بارے میں معلومات فراہم کی جائیگی۔ آخر میں طلباء کو Alkali and Alkaline Earth Metal Ions کے Biology میں Role کے بارے میں بتلایا جائے گا۔

## 7.2 حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا (Bioinorganic Chemistry)

Bioinorganic Chemistry ایسی شاخ ہے جس میں کہ Inorganic Elements اور Compounds کی Biochemistry پر مطالعہ کیا جاتا ہے اس میں Living System میں Metal Ions کی حرکت (Dynamics) Metalloproteins کے Functions اور Inorganic Medicines کے Application کے بارے میں جانا جاتا ہے۔

یہ بات کافی غور طلب ہے کہ کئی ایک ایسی Biological Reactions ایسے ہیں جس میں کہ Metal Ions حصہ لیتے ہیں کچھ Metals ایسے بھی ہیں جو کہ Essential Elements کے طور پر جانے جاتے ہیں کیونکہ وہ Living Organism میں اہم حصہ ادا کرتے ہیں۔

حسب ذیل فہرست میں کچھ مخصوص Bioactive Substances کے بارے میں بتایا گیا ہے جس میں Metals موجود

ہوتے ہیں

-:Electron Carrier-1

Fe = Cytochrome, Ions Sulfur Protein

Cu = Blue Copper Protein

Metal Storage Components-2

Fe = Ferritin, Transferrin,

Zn = Metallothionein

Oxygen Transportation Agents-3

Fe = Hemoglobin, Myoglobin,

Cu = Hemolyanin

Photosynthesis-4

Mg = Chlorophyll

Hydrolase -5

Zn = Carboxypeptidase, Mg = Aminopeptidase

Oxidoreductase-6

Fe = Oxygenase, Hydrogenase Fe

Mo = Nitrogenase

Isomerase-7

Fe = Aconitase

Co = Vitamin B12 Co-Enzyme

---

7.3 حیاتیاتی عمل میں ضروری اور ٹریس عناصر

(Essential and Trace Elements in Biological Process)

---

کوئی بھی ایسا عنصر یا Element جو کہ زندگی کو Maintain کرنے کے لئے ضروری ہوتا ہے Essential Elements کہلاتا ہے یہ بات مانی جاتی ہے کہ 30 عناصر ہیں جو کہ Plants اور Animals میں زندگی کے لئے ضروری ہوتے ہیں درج ذیل میں کچھ Biological 'Ions کے role کے بارے میں جانا جائے گا۔ یہ Mg, Ca, K, Na, Metals۔ جنکے Biological

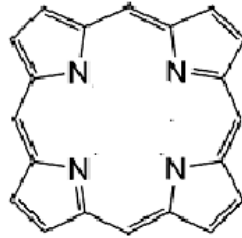
System میں موجود رہتے ہیں اور انکو Bulk Metals کہا جاتا ہے جبکہ Metals جیسے کہ Ni, W, Mo, Mn, Cr, Zn, Co, Cu, Fe وغیرہ جنکے Biological System Ions میں Trace Amount میں پائے جاتے ہیں اسلئے ان کو Trace Elements کہتے ہیں۔ یہاں یہ بات قابل ذکر ہے کہ تمام کے تمام Essential Elements اور Trace Elements ہر Plants اور Animal کے لئے ضروری نہیں ہوتے ہیں مثال کے طور پر Na ' انسان اور بڑے جانور کے لئے بہت ہی ضروری عنصر ہے جبکہ Bacterial Level میں اس کا کوئی Role نہیں ہے۔

کچھ ایک Higher Plants میں B, Al اور V کی ضرورت ہوتی ہے لیکن ان عناصر کی Human میں کوئی ضرورت نہیں ہوتی ہے۔ کچھ Essential Elements ایسے ہیں جو کہ Toxic ہوتی ہیں یہاں تک کہ Fatal (جان لیوا) بھی ہوتے ہیں جب ان کا ارتکاز بہت زیادہ ہوتا ہے۔

#### Metalloporphyrins with Reference to Hemoglobin and Myoglobin

7.4

Ring System ایک Porphine Ligand ہے جو کہ چار Pyrrole Rings سے مل کر بنتا ہے یہ Pyrrole Rings آپس میں Methane Bridges کے ذریعہ جڑے ہوتے ہیں اور ان کو C, B, A اور D کہا جاتا ہے شکل نمبر (7.1) ان Porphine میں Conjugated Double Bonds ہوتے ہیں۔



شکل نمبر 7.1: Porphine

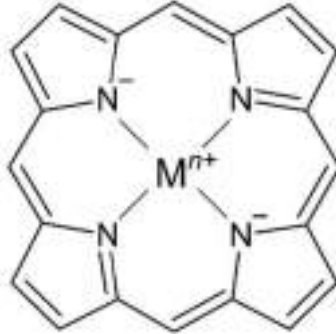
Porphine میں چار N-Atoms ہوتے ہیں جو Donor Atoms کے طور پر کام کرتے ہیں یہ N - Atoms Pyrrole Rings میں موجود ہوتے ہیں ان چار N-Atoms میں سے دو NH, N - Atoms کی شکل اور دو N - Atoms کی شکل میں ہوتے ہیں۔ اگر دو NH گروپس کے لگے ہوئے Protons کو Remove کر دیا جاتا ہے تو اس صورت میں تمام چار N - Atoms،  $M^{2+}$ ، Metallic Ion جیسے کہ  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+} = M^{2+}$  وغیرہ سے ہو کر بنتے ہیں جنکو Metalloporphyrins کہتے ہیں۔

یہ Neutral Complexes ہوتے ہیں اس Complex Formation کے دوران Porphine کے Tetradentate

Dinegative Ligand کے طور پر عمل کرتا ہے۔



Porphine Bioinorganic ، Metalloporphyrins ہے اور Biological System میں اہم Role ادا کرتے ہیں۔  
Ligands کے تعامل سے بننے والے Metalloporphyrins کو شکل نمبر (7.2) میں بتایا گیا ہے۔



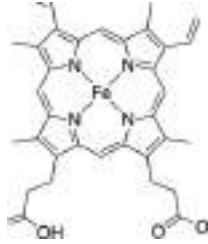
شکل نمبر (2)

شکل نمبر 7.2 :  $Mg^{2+}$  Complex ( $Mg^{2+} = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$  etc) With Porphine Ligand

تمام Metalloporphyrins میں Heme اور Chlorophyll دو اہم Metalloporphyrins ہے۔

#### : Heme 7.4.1

Heme ' Porphyrin کا Fe(II) کے ساتھ Complex ہے۔ اس Fe(II) Porphyrin Complex میں  
Tetrahedral Monocyclic Ligand جن کو Porphyrin کہتے ہیں جس میں کہ چار Nitrogen Donors ، Square  
Planar شکل میں پائے جاتے ہیں۔ Heme کی ساخت کو شکل نمبر (7.3) میں بتایا گیا ہے۔

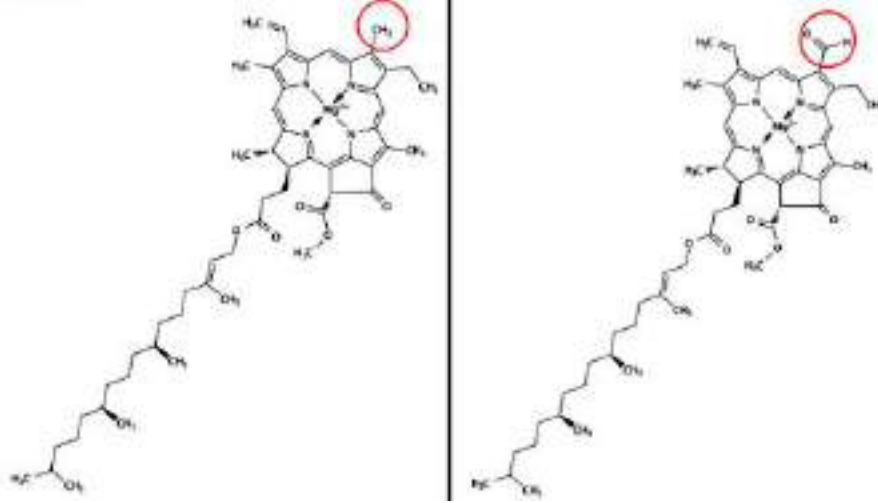


شکل نمبر 7.3 : Heme کی ساخت

اس میں Pyrrole Rings کے دو NH-Protons کے ساتھ Binding کے دوران Lost ہو جاتے ہیں۔ Fe-N- کا  
Distance  $\sim 2.2 \text{ \AA}$  ہوتا ہے اسلئے Protein سے Fe(II) کے Histidine حصہ لینے کے لیے Imidazole کے N-  
Atom سے Coordinate کرتا ہے Fe(II) کا six Coordination Position غالباً Histidine N Atoms سے Trans میں  
H<sub>2</sub>O Molecule کے ذریعہ پُر (Occupy) ہوتا ہے۔

#### Chlorophyll: Photosynthetic Catalysts 7.4.2

Photosynthetic Cells میں Green Pigments ہوتے ہیں جو کہ Solar Energy (Solar Light) کو Absorb کرتے ہیں ان Pigments کو جو کہ Light Absorb کرتے ہیں Chlorophylls کہتے ہیں۔  
Photosynthetic Cells میں دو قسم کے Chlorophyll ہوتے ہیں جنہیں Chlorophyll -a اور Chlorophyll -b کہتے ہیں۔ ان Chlorophylls کی ساخت (Structure) کو شکل نمبر (7.4) میں بتلایا گیا ہے۔



شکل نمبر 7.4 : Chlorophylls کی ساخت

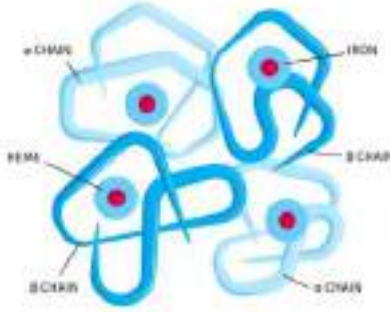
اس شکل میں Chlorophyll -a میں  $R = CH_3$  ہے جبکہ Chlorophyll -b میں  $R = CHO$  ہے۔ ان دونوں Chlorophyll میں ایک Long Phytol Side Chain ہوتی ہے یہ Chlorophyll کی Units مخصوص Proteins سے Bounded ہوتی ہیں۔ دونوں بھی Chlorophylls کے Mg(II) Planer Complexes ہے جن میں چار Square Plane, Nitrogen's کے چاروں Corners پر پائے جاتے ہیں یہ Mg(II) Heterocycles Conjugated کے اطراف Rigid Planner Environment کو پیدا کرتے ہیں یہ ہے Hemoglobin, Porphyrin کی Resemblance (مماثلت) رکھتی ہیں۔ لیکن Heme Protein میں Metal Centre (FeII) کے طور پر ہوتا ہے جبکہ Chlorophylls میں Metal Centre (Mg(II)) کے طور پر ہوتا ہے۔

a and b Chlorophyll کی خالص طور پر Chromatographic Technique کے ذریعہ Leaf Extract سے Isolate کیا گیا ہے۔ حالانکہ دونوں بھی Chlorophyll کی Forms Green ہے لیکن ان کے Spectrum میں کچھ حد تک Different ہوتا ہے۔

Chlorophyll a 680 nm اور 670 nm پر دو Red Bands پر مشتمل Bands دیتا ہے جو کہ Equal Intensity کے ہوتے ہیں اس کے علاوہ تیسرا Band 685 nm پر دیتا ہے جو کہ Weak ہوتا ہے۔

### : Haemoglobin 7.4.3

انسان کے جسم کے (4Kg) کے وزن کا تقریباً 65% Iron Hemoglobin (Hb) کی شکل میں پایا جاتا ہے۔ Hb انسانی جسم کے Red Blood Cells (RBC's) میں Red Pigment کی شکل میں موجود رہتا ہے۔ ایک عام آدمی کے 100 ml خون (Blood) میں تقریباً 15 g Hb پایا جاتا ہے Hb میں تقریباً 0.95% Iron موجود ہوتا ہے Hb ایک Fe(II) Porphyrin ہے Hb کی ساخت کو شکل نمبر (7.5) میں دیا گیا ہے۔



شکل نمبر 7.5: Structure of Hb

Hb میں چار Identical Units ہوتی ہیں جو کہ تقریباً Tetrahedrally Arranged ہوتی ہیں ہر Unit میں ایک Heme Group ہوتا ہے جس کی ساخت کو ہم پہلے ہی دیکھ چکے ہیں۔

Hb کا Molar Mass 64500 ہوتا ہے۔ ہر Hb کے سالمہ میں چار Heme گروپس موجود ہوتے ہیں جنکو Heme-1 اور Heme-4 کا نام دیا جاتا ہے یہ چاروں Heme Unit 'Globin کی سطح سے بندھے ہوتے ہیں۔ ایک Protein ہے۔ اس طرح سے Hb ایک Heme رکھنے والا Protein ہے۔ Hb میں موجود چار Heme گروپس کو Subunits of Hb کہتے ہیں۔ Hb ایک Fe(II) کا Octahedral Complex ہے جس میں کہ Fe(II) درمیان میں ہوتا ہے اور چاروں کناروں پر Heme Group کے N-Atoms ہوتے ہیں ایک Axial Position پر Histidine کا N-Atom ہوتا ہے اور دوسرے Axial Positions پر H<sub>2</sub>O کا سالمہ موجود ہوتا ہے یہ چاروں Heme کی Subunits ایک دوسرے سے چار Polypeptide Chain کے درمیان Salt Bridges کے ذریعہ جڑے ہوتے ہیں یہ بات مانی جاتی ہے کہ Hb کی Polypeptide Chain کے درمیان موجود Salt Bridges کی موجودگی کی وجہ سے Hb کے سالمہ میں Strain پیدا ہوتا ہے۔ ایسا Hb جو کہ O<sub>2</sub> کو حاصل نہیں کرتا (Deoxy-Hb) Deoxy-Haemoglobin کہلاتا ہے جبکہ ایسا Haemoglobin جو کہ O<sub>2</sub> کو حاصل کرتا ہے (Oxy-Hb) Oxy-Haemoglobin کہلاتا ہے۔ Fe(II) جبکہ Hb میں موجود ہوتا ہے Controlled Coordination میں Fe(III) میں Oxidized Haemoglobin

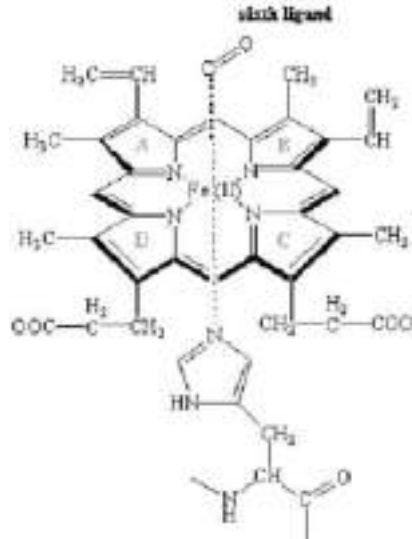
ہو کر Fe(III) Protein بناتا ہے جس کو Mel-Haemoglobin کہتے ہیں۔ Old Meal, Fe(III)- Protein اور اس سے حاصل شدہ Drive Blood کے Brown Color کے لئے ذمہ دار ہوتا ہے۔

#### : Myoglobin 7.4.4

Metal یا Metallo-Protein ایک Mb ہے یا Heme Containing Protein ایک (Mb) Myoglobin Porphyrin جس میں کہ Heme Group موجود ہوتا ہے۔

Polypeptide Chain ایک Mb (Hb) Haemoglobin کا Monomer ہے اور یہ ایک Heme Unit جو کہ ایک Polypeptide Chain (Globin) سے جڑا ہوتا ہے Mb میں Heme Group (Globin) Polypeptide Chain کی Coiling سے بنتے ہوئے دراز (Cervix) میں Embedded (دھنسا ہوا) ہوتا ہے۔ Mb کی Polypeptide Chain 150 یا Amino Acids Residues 160 پر مشتمل ہوتی ہے۔

Coordination کے ساتھ Iron کے N-جوہر سے Heme Group, Polypeptide Chain کی Mb کے ذریعے جڑی ہوتی ہے۔ Mb کا Molar Mass (سالمی وزن) 17000 ہوتا ہے جس میں کہ Oxygen نہیں موجود ہوتی ہے۔ Deoxy Myoglobin (Ddeoxy-mb) یا Myoglobin کہلاتا ہے۔ جبکہ Mb جو کہ  $O_2$  کو لیتا ہے Oxygenated۔ Myoglobin یا Oxy Myoglobin یا Oxy - PHb کہلاتا ہے۔ Deoxy-mb کی ساخت شکل نمبر (7.6) میں دی گئی ہے۔



شکل نمبر 7.6 : Deoxy-mb کی ساخت

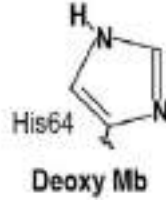
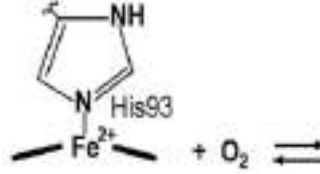
#### : Square Pyramidal Structure of Deoxy-Mb 7.4.4.1

Deoxy-Mb ایک Five Coordinated سالمہ ہے اس کے چار Positions پر Prophyrin کے N-Atoms اور پانچویں پر Protein کے Histidine Residue کا N-جوہر Coordinate ہوتا ہے۔ چونکہ اس میں  $O_2$  غیر موجود ہوتا ہے اس لئے

Weak, Deoxy-Mb ہوتا ہے۔ اور اس کا Configuration  $d^6 = HS = t_{2g}^4 e_g^2$  ..... ہے اس لئے Deoxy- Configuration میں  $n = 4$  ہوتا ہے جو کہ غالباً 4 Unpaired Electrons کی موجودگی کی وجہ سے ہوتا ہے اس لئے Deoxy- Paramagnetic 'Mb خاصیت رکھتا ہے اس سالہ میں  $Fe^{2+}$  Ion کا Radius بڑا ہوتا ہے۔

Fe-N بند کا فاصلہ تقریباً 218 pm ہوتا ہے جو کہ Porphyrin Ring کے Central Hole کے Size سے بڑا ہوتا ہے اس

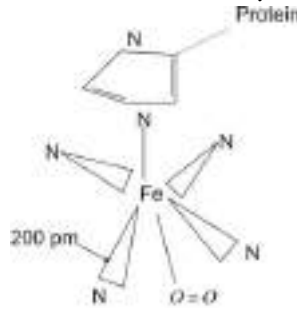
لئے Fe چار N جو ہروں کی وجہ سے Plane کے اوپر 70 pm فاصلہ پر رہتا ہے۔ شکل نمبر (7.7)



شکل نمبر 7.7: Deoxy Mb کی ساخت

#### 7.4.4.2 : Octahedral Structure of Oxy – Mb

جب Fe-II کا چھٹا Position جو کہ Histidine سے Trans Position پر ہوتا ہے  $O_2$  کو Occupy کرتا ہے تو اس وقت ہمیں Oxy-Mb حاصل ہوتا ہے جو کہ Octahedral ساخت رکھتا ہے شکل نمبر (7.8)



شکل نمبر 7.8 : Oxy – Mb کی ساخت

جیسے ہی  $O_2$  کا سالہ  $Fe(II)$  کے ساتھ Coordinate ہوتا ہے تو Ligand کی Field اس قدر Strong ہو جاتی ہے کہ اس کی وجہ Spin Poising سے شروع ہو جاتی ہے اور یہ Low Spin Structure دیتا ہے جس کی Configuration  $t_{2g}^4$  ہوتی ہے جہاں پر  $n = 0$  ہوتا ہے اس لئے Oxy-Mb Diamagnetic ہے اور اس میں Fe-N کے بند کا فاصلہ تقریباً 200 Pm ہے کہ Porphyrin Hole سے Match ہوتا ہے اس لئے 'Coplanar'  $Fe(II)$  ہو جاتا ہے اس طرح سے 'Strain Energy' Release ہوتی ہے جسکی

وجہ Square Pyramidal ساخت توانائی کے Loss کی وجہ سے 5-Coordinated Deoxy-Mb or (Deoxy Hb) سے 6-Coordinated Oxy Mb (Oxy-Hb) میں تبدیل ہو جاتا ہے اس لئے O<sub>2</sub> کا Fe (II) کے ساتھ Aerial Position Coordination پر ہوتا ہے جس کے نتیجے میں Heme Group کے Fe(II) کے N-Atoms کے Plane میں داخل ہو جاتا ہے۔

#### :Rate of Hemoglobin (Hb) and Myoglobin (Mb) in Biological System 7.4.5

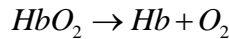
انسانی جسم میں O<sub>2</sub> پھیپھڑے (Lungs) کے ذریعہ Inhaled کی جاسکتی ہے Lungs میں چونکہ O<sub>2</sub> میں Hb کا Potential Circulation Process بہت ہی High ہوتا ہے اس لئے Inhale کی ہوئی O<sub>2</sub> Lungs میں موجود Blood کے Hb سے Bind ہو کر Oxygenated Haemoglobin (HbO<sub>2</sub>) جس کو Oxyhaemoglobin کہتے ہیں بنتی ہے جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ Hb میں Fe(II) کا چھٹا 'Position Coordinated H<sub>2</sub>O' کے سالمہ کے ذریعہ پُر ہوتا ہے اور یہ Histidine کے N-Atoms سے Trans ہوتا ہے۔ جب Hb 'O<sub>2</sub> کے ساتھ بند بنا کر HbO<sub>2</sub> بناتا ہے تو H<sub>2</sub>O کا سالمہ جو کہ Hb میں موجود ہوتا ہے O<sub>2</sub> کے سالمہ کو Reversibly Replaced کر کر HbO<sub>2</sub> بناتا ہے۔



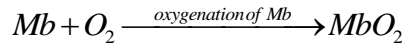
یا



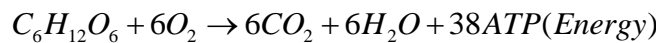
جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ HbO<sub>2</sub> Arteries کے ذریعہ Muscular Tissues تک پہنچتا ہے اس کی وجہ سے Muscular Tissues میں O<sub>2</sub> کا Partial Pressure کم ہوتا ہے۔ اور HbO<sub>2</sub> سے O<sub>2</sub> liberates، ہوتی ہے۔



اس طرح سے Liberate ہوئی O<sub>2</sub> کو Myoglobin (Mb) لے لیتا ہے Oxygenated Myoglobin (MbO<sub>2</sub>) بناتا ہے اس کو Mb کا Oxygenation کہتے ہیں۔



جیسے ہی خون Arteries کے ذریعہ Tissues تک پہنچتا ہے تو MbO<sub>2</sub> سے جڑا ہوا O<sub>2</sub> free ہو جاتا ہے Combustion (Oxidation) of Food Free O<sub>2</sub> (گلوکوز) کے لئے استعمال ہوتی ہے۔



گلوکوز کا Oxidation کا عمل جس میں کہ CO<sub>2</sub> حاصل ہوتی ہے ایک Energy Redesign Process ہے۔ جس میں کہ Energy کی شکل میں Produce ہوتی ہے یہ Energy جاندار اجسام میں انکے مختلف Metabolic Activities کے لئے اور جسم کی تپش کو برقرار رکھنے کے لئے استعمال ہوتی ہے۔ اوپر کے تعامل سے حاصل ہونے والا H<sub>2</sub>O یا پانی جسم میں ہی رہ جاتا ہے۔ جبکہ اس سے حاصل

ہونے والی  $CO_2$  Haemoglobin کے Amino Group کے ساتھ مل کر Carbo-Amino Haemoglobin بناتا ہے جو کہ Decomposed ہو کر  $CO_2$  اور Haemoglobin دیتا ہے اس طرح  $CO_2$  جسم سے خارج ہو جاتی ہے اور Haemoglobin دوبارہ پھیپھڑے کو پہنچ جاتی ہے اور اس طرح reuse ہوتا ہے۔ اس طرح اوپر کئے گئے تذکرہ سے یہ بات ثابت ہوتی ہے کہ Hb کا ہمارے جسم میں اہم رول ہے۔ جسم کے مختلف حصوں کو  $O_2$  کی Supply کرتا ہے اس لئے Hb ایک Oxygen Carrier ہے۔

## Biological Role Alkali and Alkaline Earth Metal Ions With Special Reference to $Ca^{2+}$ 7.5 and Nitrogen Fixation

Alkali اور Alkaline Earth Metals Ions کے 'حیاتیاتی نظام میں بہت ہی اہم کردار ادا کرتے ہیں جنکو مندرجہ

ذیل میں بیان کیا گیا ہے۔

### :Biological Importance of Alkali Metals 7.5.1

الکالی دھات جیسے سوڈیم، پوٹاشیم کا حیاتیاتی نظام میں بہت ہی اہم کردار ہوتا ہے۔ مثلاً

#### : Biological Importance of Sodium ( $Na^+$ ions) 7.5.1.1

- (1)  $Na^+$  Ions جانوروں اور انسانی Extracellular Fluids میں سب سے زیادہ پایا جانے والا مثبت روان ہے۔
- (2) سوڈیم کافی حد تک Bones میں Phosphate کی شکل میں رہتا ہے۔
- (3) سوڈیم عام طور پر Chloride اور Bicarbonate کی شکل میں رہتا ہے۔
- (4) بعض جانوروں میں  $Na^+$  روان کی موجودگی سے کچھ مخصوص Enzymes عامل کے حامل ہوتے ہیں۔
- (5)  $Na^+$  روان کی زیادہ مقدار سے Hypertension ہوتا ہے۔
- (6)  $Na^+$  روان کی زیادہ مقدار والے پانی میں  $Na^+$  روان کی اکثریت کی وجہ سے کئی پودے اور آبی زندگی کو نقصان پہنچتا ہے کیونکہ  $Na^+$  روان Toxic ہوتے ہیں۔
- (7) حیاتیاتی نظام میں  $Na^+$  روان، ترشی و اساس کے توازن کو برقرار رکھتے ہیں۔
- (8)  $Na^+$  روان، Stomach میں HCl کے تشکیل کے لئے ضروری ہوتا ہے کیونکہ یہ HCl کی اکثریت کو معتدل کر دیتا ہے۔ اس کے علاوہ یہ Muscle Contraction میں بھی اہم رول ادا کرتا ہے۔
- (9) یہ Body کے ولوجی دباؤ یا Osmotic Pressure کو بھی maintain کرنے میں اہم رول ادا کرتا ہے۔
- (10) یہ Nerve Action اور Heart کے Function میں بھی اہم رول ادا کرتا ہے۔

#### :Biological Importance of $K^+$ Ions 7.5.1.2

- (1)  $K^+$  روان، عام طور پر Intracellular Fluid اور Extracellular Fluid میں موجود رہتے ہیں۔
- (2)  $K^+$  روان، Nerve Impulse اور Muscle Contract کے لئے ضروری ہوتے ہیں۔
- (3)  $K^+$  روان، Blue Green Algae کے علاوہ تمام Organisms کے لئے ضروری ہوتے ہیں۔
- (4) یہ بھی Sodium کی طرح Acid-Base Equilibrium کے لئے ضروری ہوتے ہیں۔
- (5)  $K^+$  روان، Cells میں (a) Glucose Metabolism (b) Protein Synthesis (c) Enzyme Activation کے لئے ضروری ہوتے ہیں۔
- (6) یہ Ribosome's کے ذریعہ Protein Biosynthesis میں اہم رول ادا کرتے ہیں۔

### :Biological Importance of Alkaline Earth Metal 7.5.2

Alkaline Earth Metals پودوں اور جانوروں دونوں کی زندگی کے لئے بہت اہمیت رکھتے ہیں یہ عناصر کیمیائی اور Biological Processes میں اہم رول ادا کرتے ہیں ان عناصر کی چند ایک اہم رول حسب ذیل میں بیان کئے گئے ہیں۔

#### :Biological Importance of Beryllium 7.5.2.1

- (1) Be کو Blood Samples میں HIV اور دوسری بیماریوں کی تشخیص (Detection) کے لئے استعمال کیا جاتا ہے۔
- (2) اس کا استعمال X-ray Experiments میں Radiation Windows بنانے کے لئے کیا جاتا ہے۔
- (3) Breast Cancer اور Tumor کے تشخیص کے لئے Beryllium پر مبنی Beryllium Mammography کی Technique کا استعمال کیا جاتا ہے۔

#### :Biological Importance of Magnesium 7.5.2.2

- (1) میگنیشیم پروٹین کی تالیف و Cell Growth میں مددگار ثابت ہوتا ہے۔
- (2) یہ Blood Pressure اور Muscles کی حرکت میں اہم رول ادا کرتا ہے۔
- (3) یہ Bones اور Teeth کو طاقتور بنانے میں مددگار ثابت ہوتے ہیں۔
- (4) یہ Asthma اور دوسری Lung Diseases کا علاج کرنے میں مددگار ثابت ہوتا ہے۔
- (5) یہ خون کو منجمد (Coagulation) ہونے سے روکنے میں مددگار ثابت ہوتا ہے۔

#### :Biological Importance of Calcium 7.5.2.3

- (1) Ca کے چند ایک اہم Minerals Aragonite  $(CaCO_3)$ ، Calcite  $(CaCO_3)$ ،  $[Ca_3(OH)(PO_4)_3]$  اور Hydroxyl Apatite وغیرہ ہیں۔



(2) دانتوں پر جو Enamel (تاجھینسی) لگائی جاتی ہے وہ دراصل Ca کا Double Salt ہوتی ہے جس کا ضابطہ  $3Ca_3(PO_4)_2$  ہے۔  
- CaF<sub>2</sub> ہے۔

(3) کیلشیم ہڈی و دانت کا اہم جز ہے۔

(4) کیلشیم روان انسانوں اور جانوروں کے Bones میں Phosphates کی شکل میں موجود رہتے ہیں۔ یہ Muscle کے کھینچاؤ میں اہم رول ادا کرتے ہیں۔

(5) بچوں میں کیلشیم روان کی وجہ سے Malnutrition پیدا ہوتی ہے۔

(6) جسم میں موجود جملہ Ca کا 99% اس کے Skeletons میں موجود ہوتا ہے باقی Ca کا Body Fluid میں رہتا ہے اور یہ Blood

Coagulation, Nerves, Muscles, Heart وغیرہ کو Maintain کرنے میں معاون ہوتا ہے اس کے علاوہ یہ Membrane

Permeability میں اہم رول ادا کرتا ہے۔

(7) انسانی جسم کے Bone کا زیادہ غیر نامیاتی حصہ Calcium Phosphate کا بنا ہوتا ہے۔

(8) Blood Clotting Calcium Ions اور Heart Beat میں Muscle Contract کے لئے ضروری ہوتے ہیں۔

(9) Ca<sup>2+</sup> کی Deficiency سے Tetany نامی Disease ہوتی ہے جبکہ اسکی Excess موجودگی سے Calcification کا عمل ہوتا ہے۔

(10) Ca<sup>2+</sup> ion حسب ذیل Biological Roles ادا کرتا ہے۔

(الف) یہ Hormonal Action کے لئے Messenger کے طور پر عمل کرتا ہے۔

(ب) یہ Blood Clotting میں Initiation کے طور پر عمل کرتا ہے۔

(ج) یہ Protein Structure کو Stabilize کرنے میں اہم رول ادا کرتا ہے۔

(د) یہ دل کی دھڑکن کو برقرار رکھنے میں مدد کرتا ہے۔

(11) کیلشیم سے بھرپور غذاؤں میں Milk, Egg, Spinach اور Dairy Products شامل ہے۔

(12) غذا کے طور پر استعمال کی جانے والی کیلشیم پہلے پیٹ میں حل ہوتی ہے اور پھر یہ چھوٹی آنت تک پہنچتی ہے جہاں پر Ca 'Blood میں

جذب ہو جاتی ہے۔ اس طرح جذب شدہ کیلشیم یا تو Bones پر جمع ہو جاتی ہے یا پھر Excrete ہو جاتی ہے۔

#### 7.5.2.3.1 : Role of Ca<sup>2+</sup> In Transport Calcium Pump

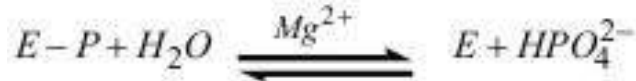
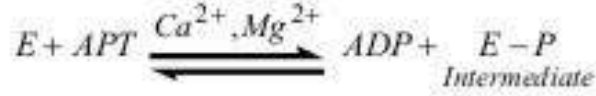
Muscles Ca<sup>2+</sup> میں اہم رول ادا کرتا ہے یہ Signals کو Trigger کرتا ہے جس سے کہ Muscles Stimulate ہو کر

Contract ہو جاتے ہیں۔ Normal State میں Inter Cellular Fluids کا ارتکاز بہت ہی کم ہوتا ہے جس کی وجہ سے تقریباً تمام

Muscles میں موجود Ca<sup>2+</sup> Ions ایک Complex Network of Vessels جس کو Sarcoplasmic Reticulum (SR)

کہتے ہیں Pump ہوتا ہے  $Ca^{2+}$  ions کا Inter Cellular Fluids میں ارتکاز Extracellular Fluids کے ارتکاز میں 10,000 Times کم ہوتا ہے۔ Intercellular Fluids میں  $Ca^{2+}$  Ions کے ارتکاز کو Maintenance کرنے کا عمل ایک Biological Process جس کو Calcium Pump or  $Ca^{2+}$  Pump کہتے ہیں کے ذریعہ تکمیل پاتا ہے۔

$Ca^{2+}$  Pump کا Mechanism حسب ذیل طریقہ سے عمل کرتا ہے۔



اس Cycle کے دوران دو  $Ca^{2+}$  ہر ایک ATP کو Hydrolyze کرنے کے لئے Transport ہوتے ہیں۔

: Nitrogen Fixation 7.5.2.4

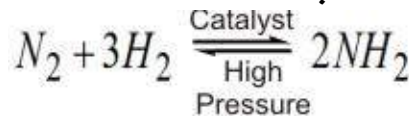
؟ کیا ہے Nitrogen Fixation

ایسا عمل جس میں کہ Free Atmospheric Nitrogen، Artificial یا قدرتی طریقوں سے مفید Nitrogenous Compounds میں تبدیل کیا جاتا ہے۔ Fixation of Nitrogen کہلاتا ہے۔ اس طرح سے حاصل ہونے والے Nitrogenous Compounds میں موجود Nitrogen کو Fixation of Combined Nitrogen کہتے ہیں۔ حسب ذیل میں Nitrogen Fixation کے چند Artificial Methods کو بیان کیا گیا ہے۔

**Fixation of  $N_2$  as  $NH_3$  By Haber's Process (1)**

Haber's Process کے ذریعہ  $N_2$  Fixation کے ذریعہ  $NH_3$  کا حصول:

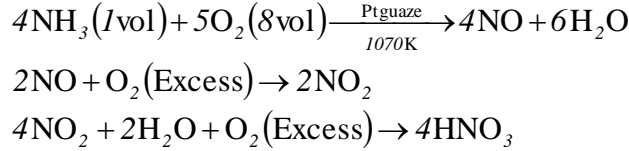
Haber's Process میں Nitrogen جس کو Liquid Fraction of Air حاصل کیا جاتا ہے اور Hydrogen کے کچر کو 1 : 3 کے تناسب میں جب  $550^{\circ}C$  پر (Finely Divided Iron + Molybdenum) Catalyst کے 200 - 500 پر Atmosphere دباؤ پر گزارا جاتا ہے تو امونیا حاصل ہوتی ہے یہ عمل امونیا کی تیاری کے لئے Haber's Process کے خام کے نام ہے بعد میں یہ امونیا مختلف Acids کے ساتھ Treatment پر Ammonium Salts میں تبدیل ہو جاتی ہے۔



**:Fixation of  $N_2$  as  $HNO_3$  by Ostwald's Process (2)**

Ostwald's Process کے ذریعہ  $N_2$  Fixation کے ذریعہ  $HNO_3$  کا حصول:

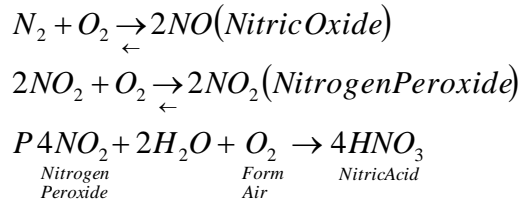
اس طریقہ میں Ostwald's Process کے حاصل شدہ  $\text{NH}_3$  کو Nitric Oxide (NO) میں Oxidize کیا جاتا ہے اس میں  $\text{NH}_3$  اور Air (8 Volumes) کے مکچر کو 1070 K پر گرم کیا جاتا ہے اور Pt Gauze پر سے گزارنے پر NO حاصل ہوتا ہے اس کے بعد اس NO کو مزید  $\text{O}_2$  کے ساتھ ملانے پر  $\text{NO}_2$  (Nitrogen Dioxide) حاصل ہوتا ہے جو کہ ہوا کی زیادہ مقدار کی موجودگی میں پانی میں جذب (Absorbs) ہو کر  $\text{HNO}_3$  دیتا ہے۔



### Fixation of $\text{N}_2$ as $\text{HNO}_3$ By Birkland – Eyde Process (3)

#### Fixation of $\text{N}_2$ کے ذریعہ Birkland – Eyde Process کے عمل سے $\text{HNO}_3$ کا حصول:

اس عمل میں جب ہوا میں موجود  $\text{N}_2$ ،  $\text{O}_2$  کے ساتھ اعلیٰ تپش جو کہ High Tension Electric Arc کی وجہ سے پیدا ہوتی ہے کے زیر اثر Nitric Oxide حاصل ہوتا ہے۔ پھر یہ مزید  $\text{O}_2$  کے ساتھ تعامل کر کے Nitrogen Peroxide بناتی ہے یہ پھر Excess of Air کی موجودگی میں پانی میں جذب ہو کر Nitric Acid دیتی ہے جو کہ بعد میں Nitrogenous Fertilizers کی تیاری میں استعمال ہوتے ہیں۔



### Fixation of $\text{N}_2$ as ammonium salts and Nitrates (4)

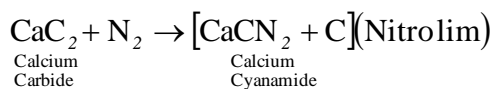
#### Ammonium salts اور Nitrates کی شکل میں $\text{N}_2$ کے Fixation:

Harber's Process کے حاصل شدہ  $\text{NH}_3$  اور Ostward Process اور Birkland – Eyde Process کے حاصل شدہ  $\text{HNO}_3$  کو Ammonium Salts اور Nitrates کی تیاری میں استعمال کیا جاتا ہے یہ Ammonium Salts اور Nitrates Fertilizer کے طور پر استعمال ہوتے ہیں۔

### Fixation of Nitrogen as Calcium Cyanamide ( $\text{CaN}_2$ ) (5)

#### $\text{N}_2$ کے Fixation کے ذریعہ Calcium Cyanamide ( $\text{CaN}_2$ ) کا حصول:

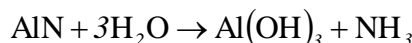
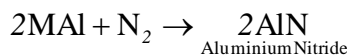
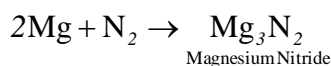
نائٹروجن گیس جس کو Liquid Air کے Evaporation کے عمل سے حاصل کیا جاتا ہے کو  $1000 - 800$  °C پر گرم کئے ہوئے Calcium Cyanamide پر سے گزارنے پر Carbon اور Calcium Cyanamide کا مکچر حاصل ہوتا ہے جس کو مخصوص طور پر Nitrolin کے نام سے Fertilizer کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔



### Fixation of Nitrogen as Nitrides (6)

**N<sub>2</sub> کے Fixation کے ذریعہ Nitrides کا حصول:**

ناٹروجن، میگنیشیم اور ایلمینیم کے ساتھ مخصوص تپش پر ملکر Nitrides بناتے ہیں۔ یہ Ammonia Nitrides کے Source کے طور پر استعمال ہوتے ہیں یہ پانی کے ذریعہ Decompose ہو کر NH<sub>3</sub> کو خارج کرتے ہیں۔



### 7.6 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء نے Bioinorganic Chemistry کے تعارف کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ مزید طلباء کو Biological Process میں حصہ لینے والے اہم Essential and Trace Elements کے بارے میں جانکاری گئی۔ طلباء کو Alkali and Hemoglobin ' Metalloproteinase اور Myoglobin کے بارے میں معلومات فراہم کی گئی۔ آخر میں طلباء کو Alkali and Earth Metal Ions کے Biology میں Role کے بارے میں گیا۔

### 7.7 کلیدی الفاظ (Keywords)

1- **Bioinorganic Chemistry** حیاتیاتی غیر نامیاتی کیمیا: کیمیا کی ایسی شاخ ہے جس میں کہ حیاتیات (Biology) میں کے بارے میں پڑھا (Study) جاتا ہے یہ شاخ Biochemistry اور Inorganic Chemistry کا Combine ہے اور اس میں حسب ذیل عمور کے بارے میں جانا جاتا ہے۔

2- **Essential Elements**: کوئی بھی ایسا عنصر یا Elements جو کہ life کو Maintain کرنے کے لئے ضروری ہوتا ہے Essential Elements کہلاتا ہے

3- **Porphine Ligand**: یہ ایک Ring System ہے جو کہ چار Pyrrole Rings سے مل کر بنتا ہے یہ Pyrrole Rings آپس میں Methane Bridges کے ذریعہ جڑے ہوتے ہیں

4- **Chlorophylls**: Photosynthetic Cells میں Green Pigments ہوتے ہیں جو کہ Solar Energy (Solar Light) کو Absorb کرتے ہیں ان Pigments کو جو کہ Light Absorb کرتے ہیں Chlorophylls کہتے ہیں۔

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- Bioinorganic Chemistry حیاتاتی غیر نامیاتی کیمیا سے کیا مراد ہے؟
- 2- Bioinorganic Chemistry حیاتاتی غیر نامیاتی کیمیا کے مختلف اطلاق لکھیے۔
- 3- Cytochrome میں کونسا Metal موجود ہوتا ہے۔
- 4- Photosynthesis میں کونسا Pigment موجود ہوتا ہے۔
- 5- Porphine Ligand کون سے Ring System سے مل کر بنتا ہے؟
- 6- 'Heme' Porphyrin اور کون سے Metal کا Complex ہے؟
- 7- Myoglobin (Mb) کس کا Monomer ہے؟
- 8- Deoxy- Myoglobin کی ساخت کیسی ہوتی ہے؟
- 9- O<sub>2</sub> Hb کے ساتھ بند بنا کر HbO<sub>2</sub> بناتا ہے اس عمل کو تعامل کے ذریعہ بتائے۔
- 10- سوڈیم کافی حد تک Bones میں کس شکل میں رہتا ہے؟

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- Bioinorganic Chemistry حیاتاتی غیر نامیاتی کیمیا کے بارے میں مختصر تعارف دیجئے۔
- 2- Biological Process میں Essential and Trace Elements کی اہمیت کو بیان کیجئے۔
- 3- بیان کیجئے کی کس طرح 'Chlorophyll' Photosynthetic Catalysts کے طور پر عمل کرتا ہے۔
- 4- Deoxy- Myoglobin کی ساخت کو سمجھائے۔
- 5- Ca<sup>2+</sup> کا Calcium Pump کے Transport کیا رول ہے بیان کیجئے۔
- 6- Magnesium کی Biological Importance کو بیان کیجئے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

- 1- Haemoglobin and Myoglobin کے ذریعہ Metalloporphyrins کی ساخت کو تفصیل سے بیان کریں۔
- 2- Alkali اور Alkaline Earth Metals کے Ions کی Biological System میں رول کو Potassium' Sodium اور Beryllium کے ذریعہ تفصیل سے بیان کیجئے۔

3- Nitrogen Fixation کیا ہے؟ دو مثالوں کے ذریعہ تفصیل سے بیان کیجئے۔

4- بتائیے کی کس طرح Biological System میں Haemoglobin (Hb) and Myoglobin (Mb) تنفس کے عمل کو انجام دیتے ہیں؟

7.9 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

1. Selected Topics in Inorganic Chemistry: Dr. Wahid V. Malik, Dr. G.G. Juli, Dr R.Q Modan BY S. Chand Publication 2017 Edition
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand. Publications).
3. Concise Inorganic Chemistry by J. D. Lee, Publisher: Wiley India Pvt. Ltd, Genre: Science: SBN: 9788126564200, Edition: Fourth, 2020.
4. Inorganic Chemistry 3rd Edition , Sharpe Alan G. Publisher: Pearson Education India Genre: Science, ISBN: 9788131706992, 8131706990: Edition: 3rd Edition, 2002.
5. Inorganic Chemistry (4th Edition), Principles of Structure and Reactivity by James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, Huheey / . Medhi, Keiter Huheey, Hardcover, 964 Pages, Published 1997 by Prentice Hall, ISBN-13: 978-0-06-042995-9,
6. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo, Manfred Bochmann, ISBN: 978-0-471-19957-1 April 1999, Wiley Science.

# اکائی 8 : نوبل گیسوں کی کیمیا

(Chemistry of Noble Gas Elements)

اکائی کے اجزا	
تمہید	8.0
مقاصد	8.1
نوبل گیسوں کا تعارف	8.2
کمیاب گیسوں کی وقوع پذیری	8.3
نوبل گیسوں کی تیاری	8.4
نوبل گیسوں کی کیمیائی خصوصیات	8.5
نوبل گیسوں کے مرکب	8.6
نوبل گیسوں کے استعمالات	8.7
اکتسابی نتائج	8.8
کلیدی الفاظ	8.9
نمونہ امتحانی سوالات	8.10
تجویز کردہ اکتسابی مواد	8.11

---

## تمہید (Introduction) 8.0

نوبل گیسوں کے عناصر (Noble Gases) جن کو غیر عامل گیسوں (Inert Gases) یا کمیاب گیسوں (Rare Gases) بھی کہتے ہیں ایسے عناصر ہیں جو کہ دوری جدول کے 18 - Group سے تعلق رکھتے ہیں۔ اس گروپ سے تعلق رکھنے والے عناصر حسب ذیل ہیں۔

Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn)

یہ تمام عناصر عام تپش اور دباؤ میں گیس کی حالت میں وقوع پذیر ہوتے ہیں یہ عناصر بہت ہی کم کیمیائی تعامل کی صلاحیت رکھتے ہیں اسی لئے انکو Inter Gases کہتے ہیں اس کی وجہ یہ ہے کہ ان تمام عناصر میں Stable Electronic Configuration ہوتی ہے اسی لئے یہ Noble Gases آسانی سے سالمات نہیں بناتے اور زیادہ تر Mono Atomic Gases کی شکل میں پائے جاتے ہیں۔

### 8.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی میں طلباء کو Noble Gases کے بارے میں معلومات فراہم کی جائیں گی۔ جیسے کہ Noble Gases گیسوں کی کیا ہوتے ہیں اور ان کا وقوع پذیر وغیرہ ہے اسکے علاوہ طلباء کو طبعی اور ان کے طبعی و کیمیائی خواص (Physico-chemical Properties) کے بارے میں معلومات فراہم کی جائیں گی مزید طلباء کو Xenon کے مرکبات کی کیمیائی ساخت کے بارے میں بھی جانکاری دی جائیگی۔ آخر میں طلباء کو Xenon کے مرکبات جیسے کہ  $XeF_2$ ,  $XeF_6$  اور  $XeF_6$  کی ساخت اور کیمیائی بندش کے بارے میں معلومات فراہم کی جائیں گی۔

### 8.2 نوبل گیسوں کا تعارف (Introduction of Noble Gases)

نوبل گیسوں (Noble Gases) یا کمیاب گیسوں ایسے عناصر ہیں جو کہ دوری جدول کے 'Most Column' Right اختتام پر دائیں جانب میں پائے جاتے ہیں۔ یہ غیر (Inert) خاصیت رکھتے ہیں یعنی کہ دوسرے عناصر سے تعامل نہیں کرتے ہیں۔ یہ گیسوں مل کر دوری جدول کے گروپ 18 کو بناتے ہیں۔ اس گروپ کے عناصر میں Helium(He), Neon(Ne), Argon(Ar), Krypton(Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn) شامل ہیں یہ گیسوں بہت ہی کم متعامل ہوتی ہیں کیونکہ ان میں گرتی قول میں s اور p آر بیٹل مکمل طور پر ہوئے Valence Orbital میں Full Valence Electrons ہوتے ہیں ان کی عام الیکٹرانئی تشکیل  $ns^2 np^6$  ہوتی ہے۔ اس وجہ سے اس گروپ یعنی کہ گروپ 18 کے عناصر کیمیائی طور پر غیر عامل ہوتے ہیں۔ (شکل-8.1)

### 8.3 کمیاب گیسوں کی وقوع پذیری (Occurrence of Noble Gases)

جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ گروپ 18 کے عناصر جن کو کمیاب گیسوں (Noble Gases) یا Inter Gases بھی کہتے ہیں۔ ان کے Valence Shells مکمل طور پر (Completely Filled) ہوتے ہیں اسی لئے یہ بہت زیادہ قیام پذیر (Stable) ہوتے ہیں یہ دوری جدول کے آخری گروپ جس کو گروپ 18 کہتے ہیں میں موجود رہتے ہیں اور یہ گروپ 18 چھ عناصر Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon پر مشتمل ہوتا ہے۔

سن 1868 میں پہلی بار ہیلیم (Helium) کی وقوع پذیری (Occurrence) یا Existence کا دعویٰ کیا گیا۔ ہیلیم (Helium) کے وجود کو ثابت کرنے کے لئے Radioactive Elements کا استعمال کیا گیا ہے۔ یہ Earth اور Atmosphere میں بہت ہی کم مقدار میں Small Quantities میں موجود ہوتا ہے۔



# Periodic Table of the Elements

1 1IA 11A	Periodic Table of the Elements																18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.00260																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.00644	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948										
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.9062	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 101.0642	46 Pd Palladium 106.3675	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.96657	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222.01753
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 268	110 Ds Darmstadtium 285	111 Rg Roentgenium 281	112 Cn Copernicium 285	113 Uut Ununtrium 288	114 Fl Flerovium 289	115 Uup Ununpentium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Uus Ununseptium 289	118 Uuo Ununoctium 294
Lanthanide Series			57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.9127	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.255	69 Tm Thulium 168.93402	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series			89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.036888	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237.048173	94 Pu Plutonium 244.06422	95 Am Americium 243.061361	96 Cm Curium 247.07645	97 Bk Berkelium 247.0703	98 Cf Californium 251.079589	99 Es Einsteinium 252.083223	100 Fm Fermium 257.1035	101 Md Mendelevium 258.103868	102 No Nobelium 259.103868	103 Lr Lawrencium 260.103868
			Alkali Metals	Alkaline Earths	Transition Metals	Basic Metals	Semi-Metals	Nonmetals	Halogens	Noble Gases	Lanthanides	Actinides					

شکل-8.1: جد دوری جدول

Argon قدرت (Nature) میں Dry Air میں 0.947% پایا جاتا ہے یہ Dry Air میں بہت ہی زیادہ (Abundant) پائی جانے والی Nobel Gases ہے Argon کا سمندر کی سطح پر ارتکاز زیادہ ہوتا ہے پانی میں Argon کی حل پذیری نائٹروجن سے زیادہ ہوتی ہے اسی لئے یہ سمندر اور ندیوں کے پانی میں موجود رہتی ہے اسی وجہ سے Argon مچھلیوں کے Gas Bladder میں موجود رہتی ہے یہ پودوں اور جانوروں میں Free State موجود رہتی ہے۔

Neon گیس 1898 میں Morris W. Travers and Sir Williams Ramsy نے دریافت کیا۔ یہ گیس کائنات (Universe) میں Widely Distributed ہوتی ہے اور یہ Universe میں سب سے زیادہ پایا جانے والا پانچواں (Element) عنصر ہے۔ Neon کو اعلیٰ تپش پر Oxygen اور Carbon کے Thermonuclear Reaction کے ذریعہ تیار کیا جاسکتا ہے یہ عمل Star Cores میں وقوع پذیر ہوتا ہے اس تعامل کی وجہ سے کئی ایک (Stars) ستاروں میں Neon کے Stable Isotopes موجود ہوتے ہیں۔

Krypton کو 1898 میں Morris W. Travers and Sir Williams Ramsy نے ہی دریافت کیا۔ Earth's Atmosphere میں Krypton کا ارتکاز تقریباً 1 ppm ہوتا ہے۔ Krypton ایک بے رنگ بے بو اور بے مزہ گیس ہے جو کہ عام طور پر دوسری Rare Gases کے ساتھ Fluorescent Lamps میں استعمال ہوتی ہے۔

Earth Atmosphere, Xenon Trace Elements کی شکل میں موجود رہتا ہے اس کے علاوہ کچھ Mineral Springs ایسے Springs جن میں Mineral حل پذیر حالت میں پائے جاتے ہیں (Mineral Springs) کہلاتے ہیں۔ Xenon کو خارج (Emit) کرتے ہیں۔ Commercially جب Air کو Oxygen اور Nitrogen میں علیحدہ کیا جاتا ہے Xenon by Product کے طور پر حاصل ہوتی ہے۔ Xenon کے 8 قدرتی طور پر پائے جانے والے Isotopes اور تقریباً 40 Unstable Isotopes ہوتے ہیں جو کہ Radioactive Decay کے عمل کو انجام دیتے ہیں۔ Jupiter Planet کے Atmosphere میں Xenon کثیر مقدار میں موجود ہوتی ہے۔

Radon کو 1900 میں Friedrich Ernst Dorn نامی سائنسدان نے دریافت کیا۔ Radon، Phosphate، Metamorphic، Uranium Rocks اور Igneous Rocks میں پایا جاتا ہے۔ اور یہ 226 - Radium کے Decay کی وجہ سے حاصل ہوتا ہے۔ صنعتی طور پر Radon کے Uraniferous Ores کے Process کے دوران by Product کے طور پر حاصل ہوتی ہے۔

## 8.4 نوبل گیسوں کی تیاری (Preparation of Noble Gases)

Noble Gases نوبل گیسوں کے کو عام طور پر حسب ذیل طریقوں سے تیار کیا جاتا ہے۔

Fractionation of Liquid Air 8.4.1

Dewar's Coconut Charcoal Method 8.4.2

From Natural Gas Production of Helium 8.4.3

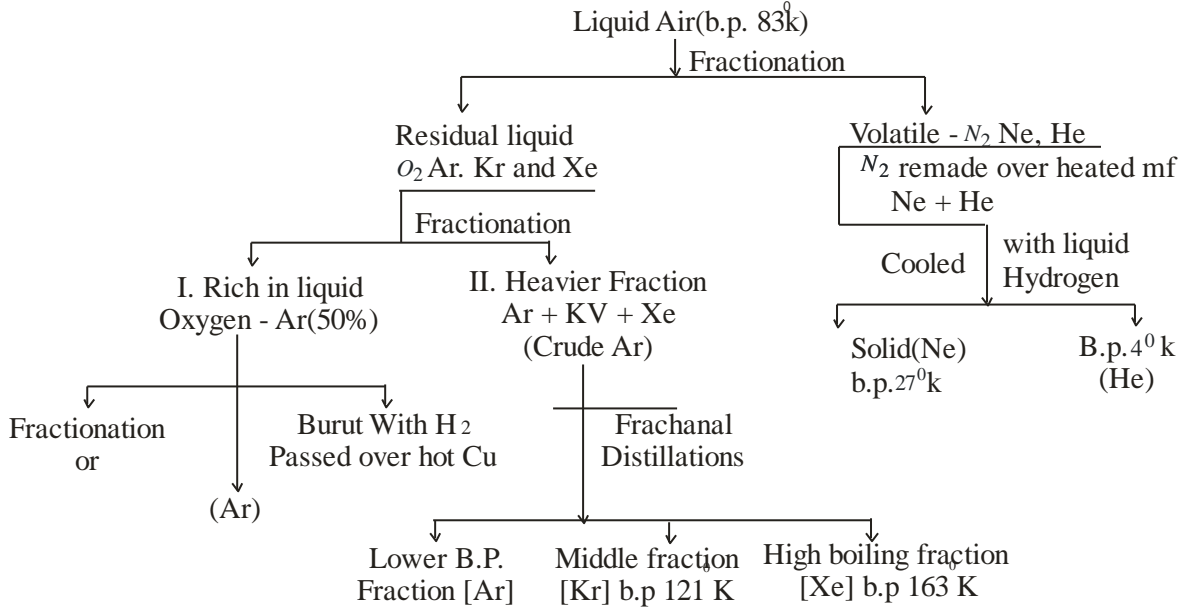
Inert Gases یا Noble Gases کا Atmosphere کے Isolation کا عمل کافی Complicated ہوتا ہے جو کہ Boiling اور Rectification Process پر مشتمل ہوتا ہے اور یہ Isolation ان گیسوں کے Boiling Point کے Difference کی بنیاد پر ہوتا ہے مختلف گیسوں کے B.P.s اور دوسری خواص کو جدول نمبر 8.1 میں بتلایا گیا ہے۔

**جدول-8.1: Relative Abundance and Physical Properties of Atmospheric Gases**

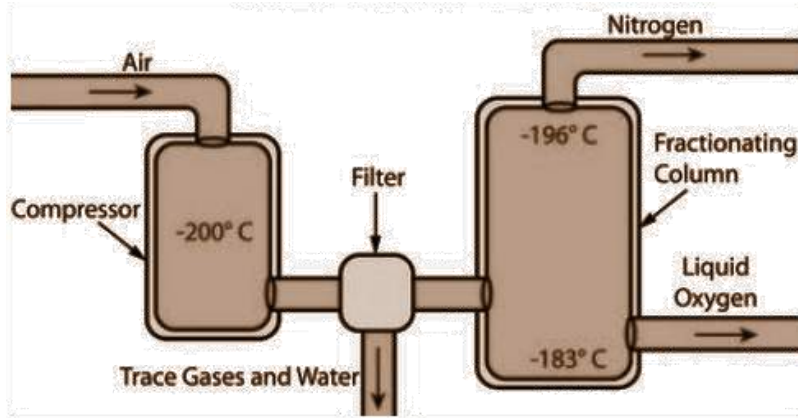
Sn.No	Gas	% by volume	Boiling Point <sup>0</sup> K( - 273 <sup>0</sup> C)	Melting point <sup>0</sup> K
1	N <sub>2</sub>	78.03	77.2	63
2	O <sub>2</sub>	20.99	90.1	54.4
3	Ar	0.94	874	83.9
4	CO <sub>2</sub>	0.03	-	217(5.3 atm)
5	H <sub>2</sub>	0.01	20.23	13.95
6	Ne	0.0015	27.2	24.43
7	He	0.005	4.22	0.9
8	Kr	0.00011	121.3	104.
9	Xe	0.000000	163.9	133

Noble Gases کے Isolation کے Process کو حسب ذیل Flow-Sheet Diagram کے ذریعہ Flow Chart-8.1 میں بتلایا گیا ہے۔

### Flow Chart-8.1



اوپر کے Flow Chart-1 سے یہ بات ظاہر ہوتی ہے کہ اوپری حصہ سے Neon, Helium کے ساتھ  $N_2$  (50%) Liberate ہوتی ہیں۔ اس کے بعد Oxygen کے ساتھ ملی ہوئی Liquid Oxygen Argon کے اوپر Collect کی جاتی ہے اور آسانی کے ساتھ Down Out (باہر خارج) کر دی جاتی ہے جبکہ Xenon اور Krypton یا مائع Liquid حالت میں Liquid Oxygen کے ساتھ آگے کے درمیانی حصے سے حاصل (Collect) کی جاتی ہے حسب ذیل سلسلے سے کیا بگسیس کو علیحدہ کیا جاتا ہے۔ شکل نمبر 8.2



شکل نمبر 8.2 Fractionation of liquid Air

1۔ پہلے مرحلے میں Liquid Air کا Volatile Fraction جس میں کہ Neon, Helium اور Nitrogen موجود ہوتی ہے۔ Liquid Nitrogen میں متفرق (Immersed) Spiral Tube میں Pump کیا جاتا ہے۔ یا پھر Magnesium رکھنے والے Heated Tube سے گذارا جاتا ہے اس طرح سے Nitrogen کو Remove کیا جاتا ہے اس کے علاوہ باقی نائٹروجن کو Hot Calcium

Carbide کی Layer سے گیس مچھر کو گزار کر علیحدہ کیا جاتا ہے آخر میں Helium اور Neon کے مچھر کو Spiral Tube سے گزار کر Liquid Hydrogen میں ٹھنڈا کیا جاتا ہے جہاں پر Condense Neon تکثیف ہو کر Solidified ہو جاتی ہے جبکہ Helium گیس کی شکل میں Escape خارج ہو جاتی ہے جس کو باہر خارج کر کے Pump Out کر کے Collect کیا جاتا ہے۔

2- دوسرے مرحلہ میں Argon کے ساتھ ملی ہوئی گیس Oxygen کو Liquid Nitrogen سے بھر ہوئے Coils کے اطراف Circulate کیا جاتا ہے۔ تو زیادہ تر Oxygen اُس Coil پر Condense ہو جاتی ہے جبکہ Argon باہر آ جاتی ہے اس کے بعد باقی Oxygen کو Heated Copper سے گزارنے کے بعد علیحدہ کر لیا جاتا ہے۔

اس طرح اس عمل کے ذریعہ Xenon اور Krypton, Argon, Neon صنعتی طور پر حاصل کئے جاتے ہیں۔

#### 8.4.2 ڈیوار کا کوکونٹ چارکول کا طریقہ: Dewar's Coconut Charcoal Method :

اس طریقہ میں انفرادی گیس اپنے مچھر سے Activated Coconut Charcoal پر Adsorption کے عمل کے ذریعہ علیحدہ کی جاتی ہے۔  $190^{\circ}\text{C}$  پر، Neon، Argon، Krypton اور Xenon Charcoal پر Absorb ہو جاتی ہیں جبکہ Helium اور Hydrogen نہیں ہوتی ہیں۔ مزید  $100^{\circ}\text{C}$  پر صرف Krypton، Argon، Xenon Absorbed ہوتی ہیں۔  $100^{\circ}\text{C}$  تپش پر Coconut Charcoal پر مشتمل Bulb میں گیس کا آمیزہ Gas Mixture کو داخل کیا جاتا ہے اس میں Krypton اور Xenon Absorbed ہو جاتی ہیں جبکہ Neon، Helium اور Argon کا کچھ حصہ باہر خارج ہو جاتا ہے جس کو ایک دوسرے Bulb جس میں Coconut Charcoal موجود ہوتا ہے سے  $180^{\circ}\text{C}$  پر گزارا جاتا ہے Neon اور Argon مکمل طور پر جذب (Adsorb) ہو جاتے ہیں جبکہ Helium تقریباً Pure Form میں بہت ہی کم مقدار میں Neon کے ساتھ حاصل ہوتی ہے اس کے بعد Helium-Neon Free کو  $1100^{\circ}\text{C}$  پر گرم Quartz Tube سے گزارنے پر حاصل کیا جاتا ہے یہ Helium مکمل طور پر Pure ہوتی ہے۔

Pure Neon کے Bulb کو کمرہ کے درجہ حرارت تک گرم کرنے پر جس میں کہ Neon موجود ہوتی ہے خالص Neon Gas حاصل ہوتی ہے۔ بعد میں Argon، Krypton اور Xenon، گیسوں، Charcoal، Bulb پر Adsorb ہو جاتے ہیں۔

1-  $100^{\circ}\text{C}$  پر اس Bulb کو دوسرے Charcoal Bulb سے جوڑنے پر علیحدہ ہوتی ہیں۔

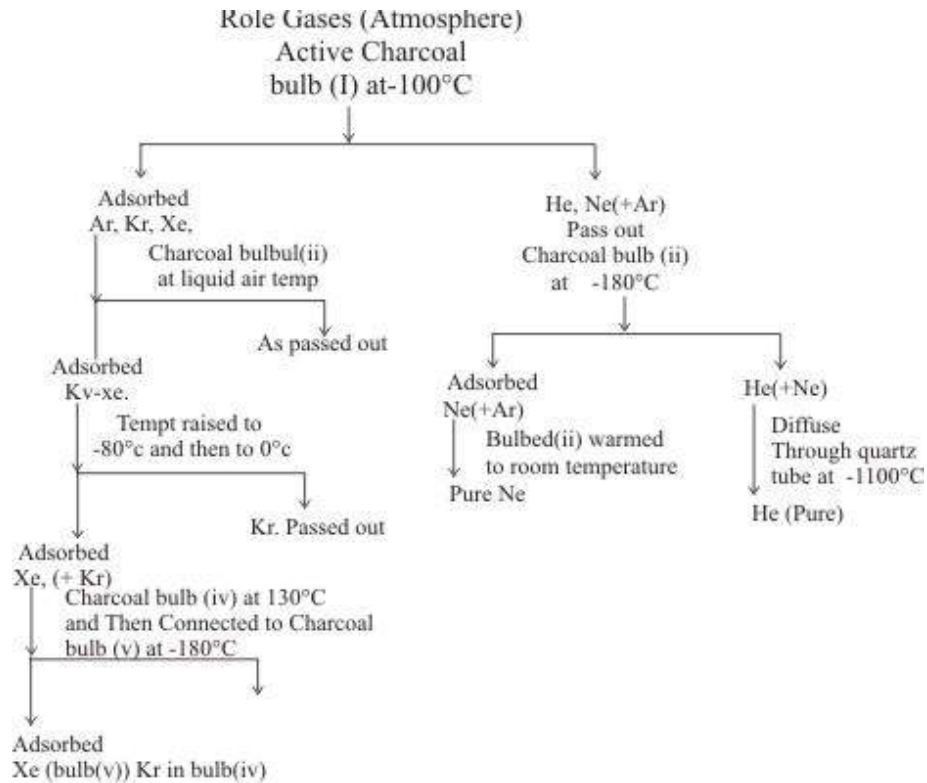
2- جب Liquid Air کی تپش ( $19^{\circ}\text{C}$  B.P.) ہوتا ہے Argon Bulb سے باہر خارج ہو جاتی ہے اور علیحدہ کر لی جاتی ہے۔

جب Charcoal Bulb (1) جس میں کہ Krypton اور Xenon Absorb ہوئی ہوتی ہے کو  $80^{\circ}\text{C}$  پر گرم کیا جاتا ہے۔ تو Pure Krypton خارج ہوتی ہے اور جب  $0^{\circ}\text{C}$  پر گرم کیا جاتا ہے تو Krypton اور Xenon دونوں خارج ہوتے ہیں اس گیس کے مچھر کو Charcoal Bulb (iv) میں  $150^{\circ}\text{C}$  پر Condensed کر لیا جاتا ہے یہ Bulb مزید Charcoal Bulb (v) سے جوڑ لیا جاتا ہے

جب  $180^{\circ}\text{C}$  پر اس Bulb (iv) کو گرم کیا جاتا ہے تو Krypton Bulb سے گزر کر Bulb (v) میں جاتی ہے اور Bulb (iv) Xenon میں ہی رہ جاتی ہے۔

اس تمام عمل کو 2-Flow Chart میں بیان کیا گیا ہے۔

**Chart-8.2:** Separation of Inert Gases by Selective Adsorption of Charcoal Flow



8.4.3 قدرتی گیس سے ہیلیم کی پیداوار :

Helium کو بڑے پیمانے پر USA کے Kansas State میں قدرتی گیس سے حاصل کیا گیا تھا۔ قدرتی گیس میں 8 فی صد Helium اور زیادہ تر Nitrogen اور Methane ملی ہوتی ہے۔ Helium کا Compressors, Heat Exchanger, Product اور Fraction Units پر مشتمل ہوتا ہے۔ اس Plant میں پہلے کاربن ڈائی آکسائیڈ کو Lime Water کے ساتھ دھونے کے عمل سے علیحدہ کیا جاتا ہے اس کے بعد گیس کے کچر کو Heat Exchanger سے گذرا جاتا ہے جہاں پر دوسرے Higher Hydrocarbons، کو Chilled کر کے خارج کئے جاتے ہیں۔ اس کے بعد باقی گیس کو ایک اور Heat Exchanger سے گذرا جاتا ہے جہاں پر مزید Chilling کا عمل انجام پاتا ہے اور دوسرے Hydrocarbons اور Nitrogen خارج ہوتے ہیں اور Finally، 2500 lbs pressure per sq. inch کے دباؤ پر  $190^{\circ}\text{C}$  پر Cooling کے عمل سے مابقی نائٹروجن Liquefy ہو کر علیحدہ ہو جاتی ہے اس طرح سے 98% سے زیادہ خالص Helium Recover کر لی جاتی ہے۔

#### 8.4.4: Preparation of Radon

Radon کو Radium Salts کے Tubes سے حاصل کیا جاتا ہے Radium کو Radioactive Decay کے حاصل ہونے والے Product کے طور پر حاصل کیا جاتا ہے Radium Salts کو پانی میں حل کر کے Acidified کیا جاتا ہے اس کے بعد خارج ہونے والی گیس کو Pumped Off کر لیا جاتا ہے ہائیڈروجن اور آکسیجن کو Sparking کے عمل کے ذریعہ خارج کیا جاتا ہے۔ کاربن ڈائی آکسائیڈ کو پوٹیشیم ڈائی آکسائیڈ اور پانی اور فاسفورک آکسائیڈ کے عمل کے ذریعہ علیحدہ کیا جاتا ہے۔ آخر میں Radon باہر خارج ہو کر Freeze ہو جاتی ہے جبکہ نائٹروجن اور ہیلیم خارج (Escape) ہو جاتے ہیں۔

#### 8.5 نوبل گیسوں کی کیمیائی خصوصیات (Chemical Properties of Noble Gases)

Noble Gases کے عناصر کی حسب ذیل کیمیائی خصوصیات ہوتی ہے۔

- 1- یہ تمام بے رنگ، بے مزہ اور بے بو گیسوں ہیں۔
  - 2- یہ پانی میں Slightly Soluble ہوتے ہیں اور Mono Atomic Molecules کی شکل میں ہوتے ہیں۔
  - 3- ان گیسوں میں  $ns^2 np^6$  قیام پذیر الیکٹرونی تشکیل پائی جاتی ہے ماسوائے ہیلیم کے اس کی  $1s^2$  تشکیل ہوتی ہے۔
  - 4- ان عناصر کی Electron Affinity، صفر ہوتی ہے جبکہ دوسرے عناصر سے Ionization Potential زیادہ ہوتی ہے۔ اسی لئے یہ Normal Conditions عام حالت میں نہ ہی الیکٹرانس کو حاصل کر سکتے ہیں اور نہ ہی دے سکتے ہیں اور اسی وجہ سے Chemical Bonding میں حصہ نہیں لیتے یعنی بند نہیں بنا سکتے ہیں۔
- Noble Gases کی الیکٹرونی تشکیل کو جدول-3 میں دیا گیا ہے۔

#### جدول-3: Electronic Configuration : 8.3

Elements	Atomic No	K	L	M	N	Ci	P
		1s	2s <sup>2</sup> 2p	3s 3p <sup>3</sup> 3d	4s, 4p, 4d, 4f	5s, 5p, 5d	6s, 6f
Helium	2	2					
Neon	10	2	2	6			
Argon	18	2	2, 6	2, 6			
Krypton	36	2	2, 6	2, 6, 10	2		
Xenon	54	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2, 6	
Radon	86	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14	2, 6, 10	2, 6

حالانکہ Noble Gases غیر عامل ہوتی ہیں لیکن کچھ مخصوص حالات (Certain Conditions) میں کچھ مرکبات بناتے ہیں جو کہ Abnormal ہوتے ہیں یا پھر Chemical Compounds نہیں ہوتے ہیں جن کو حسب ذیل دو Cases کے ذریعہ بیان کیا گیا ہے۔

(A) آکسائی حالت میں مرکبات کی تشکیل : Compound Formation Under Excited Condition

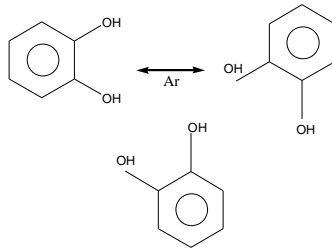
جب ایک Glow Discharge Tube میں، ہیلم کی موجودگی میں Tungsten کے الیکٹرانس کو Bombard کیا جاتا ہے تو Tungsten Halide ( $WHe_2$ ) حاصل ہوتا ہے اور اس کے بعد ( $HgHe_{10}$ ) Mercury Halide تیار ہوتی ہے۔

مزید دوسری جانب جب کچھ Metals کو Inert Gases رکھنے والے Discharge Tubes میں Electrodes کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے تو ان Inert Gases کی Stoichiometric Qualities کو جذب کر کے ان کے متعلقہ Products بناتی ہے جب کہ  $PdHe$ ,  $Pt_3He$  اور  $BiHe$  تیار ہوتے ہیں۔

(B) کلتھیریٹ مرکبات : Clathrate Compounds

Clathrate Compounds، Noble Gases بناتے ہیں انکو Cage Compounds بھی کہتے ہیں۔ Clathrate Compounds ایسے مرکبات ہیں جن میں اس مرکب کے سالمے جو کہ عام طور پر Noble Gases ہوتے ہیں مکمل طور پر دوسرے مرکب کے Crystal Structure کے اندر دھسنے ہوتے ہیں یعنی Noble Gases موضوع Inorganic یا Organic Compound کی Crystal Lattice کے Holes میں یہ Noble Gases Trapped ہوتے ہیں اس کی بہترین مثال میں Zeolite Structures میں Encapsulate ہو کر Clathrate بناتے ہیں اسی طرح سے  $Xe$  اور  $Kr$  میں  $Xe$  Trapped ہو کر Clathrate بناتے ہیں۔

Clathrate Compounds کی مثال حسب ذیل میں بیان کی گئی ہے جب Ortho-Quinol ( $O-C_6H_4(OH)_2$ ) کو پانی یا الکحل کے ساتھ Inert Gas جیسے کہ Ar کی موجودگی میں 10-42 Atmosphere دباؤ میں Crystallization کے عمل سے گزارا جاتا ہے تو 1 cm Length کے Crystals، Produce ہوتے ہیں ان Crystals میں Inert Gas (Ar) Quinol کے Lattice میں Trapped ہوئی ہوتی ہے ان Crystals کو پانی میں حل کرنے پر یا پھر گرم کرنے پر Inert Gas Release ہو جاتی ہے۔ اس Clathrate Compounds کی ساخت شکل نمبر (8.3) میں دی گئی ہے۔



شکل نمبر (8.3)



حالانکہ Noble Gases غیر عامل (Un-Reactive) یا Inert ہوتے ہیں اس میں لیکن Xenon (Xe) جیسے عناصر جن کی Electronegativity زیادہ ہوتی ہے۔

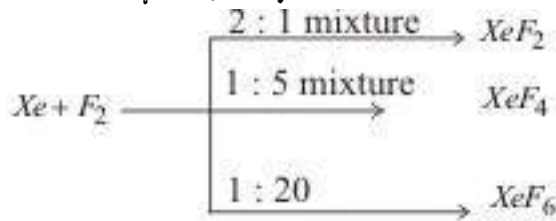
سب سے پہلا Xenon کا مرکب 1962 میں XePtF<sub>6</sub> کے طور پر N BartLeft نامی سائنسدان نے بنایا بعد میں جب اسی مرکب کو Fluorine Gas کے ساتھ گرم یا ہلکا یا HF کی موجودگی میں Excite کیا جاتا ہے تو XeF<sub>2</sub>، XeF<sub>4</sub> اور XeF<sub>6</sub> حاصل ہوتے ہیں جدول-8.4 میں Xenon کے مرکبات کی تفصیل دی گئی ہے۔

**Xenon Compounds : 8.4-جدول**

Oxidation State	Compounds	M.P. (°C)	Form	Structure
II	XeF <sub>2</sub> ,	129	Colorless Crystals	Linear
	XeF <sub>2</sub> , 2SnF <sub>2</sub> ,	63	Yellow Solid Crystals	
IV	XeF <sub>4</sub>	117	Colorless Less Crystals	Square Planner
	XeOF <sub>2</sub>	31	Colorless Less Crystals	Square Planner
VI	XeF <sub>6</sub>	49.6	Colorless Less Crystals	Distorted octahedral
	XeOF <sub>4</sub>	- 46	Colorless Less Liquid	Octahedral
	XeO <sub>3</sub>	-	Colorless Less Crystals	Tetrahedral
VII	XeO <sub>4</sub>	-	Colorless Gas	Tetrahedral
	XeO <sub>6</sub>	-	Colorless Salt	Octahedral

**: Fluorides (A)**

جب Xenon کو Fluorine کے ساتھ Nickel Vessel میں 400°C پر گرم کرنے سے Xenon کے Fluorides حاصل ہوتے ہیں۔ اور Fluoride کی قسم Fluorine کی مقدار کے استعمال پر منحصر ہوتی ہے۔



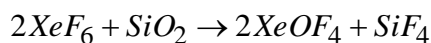
$XeF_2$  :- جب Xenon اور Fluorine کی مساوی مقدار (1 : 1) کو Nickel Vessel میں Ultraviolet Light گزارنے سے  $XeF_2$  حاصل ہوتا ہے اس طرح حاصل شدہ Product کو  $78^\circ C$  - پر ٹھنڈا کر کے Xenon اور Fluorine کو نکال کر دیا جاتا ہے پھر آخر میں Distillation کے ذریعہ  $XeF_2$  کو خالص حالت میں حاصل کیا جاتا ہے۔

$XeF_4$  :- جب Xenon اور Fluorine کو (1 : 5) کے تناسب Nickel Vessel میں  $400^\circ C$  پر ایک گھنٹہ تک 6 atm pressure میں گرم کیا جاتا ہے تو  $XeF_4$  حاصل ہوتی ہے۔ اس حاصل شدہ  $XeF_4$  کے  $78^\circ C$  - پر ٹھنڈا کرنے پر اضافی Fluorine خارج ہو جاتا ہے اس کے بعد  $XeF_4$  کے خوبصورت Colorless Crystal اور 99% Yield میں حاصل ہوتے ہیں۔

$XeF_6$  :-  $XeF_6$  کو جب Xenon کا 1 حصہ اور 20 Fluorine حصہ (1 : 20) کو Nickel Vessel 16 گھنٹے تک 60 atm pressure کے تحت میں  $300^\circ C$  پر گرم کرنے پر حاصل کیا جاتا ہے اسکی 95% Yield سے زیادہ ہوتی ہے اور  $XeF_6$  کو Flash Distillation کے ذریعہ Purify کیا جاتا ہے۔

### خصوصیات (Properties) :

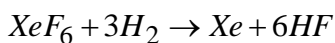
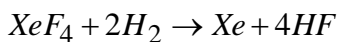
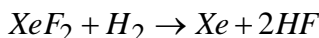
$XeF_2$ ,  $XeF_4$ , اور  $XeF_6$  کمرہ کی تپش پر قلمی ٹھوس ہوتے ہیں۔ جو کہ نقطہ امانت،  $XeF_2$  (129)،  $XeF_4$  (117) اور (49.6)  $XeF_6$  ہوتے ہیں۔  $XeF_2$  اور  $XeF_4$  یکساں  $25^\circ C$  at پر 3mm Vapors pressures رکھتے ہیں جبکہ  $XeF_6$  تقریباً 10 گنا (V.P. Volatile  $25^\circ C$  at 29 mm ہوتا ہے۔۔  $XeF_2$  اور  $XeF_4$  کے Colorless Vapors ہوتے ہیں جبکہ  $XeF_6$  کے Yellow Green Color Vapors کے ہوتے ہیں۔ ان Fluorides کو Nickel Container میں کمرہ کی تپش پر جمع کیا جاتا ہے۔۔  $XeF_2$  اور  $XeF_4$  کو Dried Quartz Vessels میں Store, Indefinitely کیا جاسکتا ہے جبکہ  $XeF_6$ ، Quartz کے ساتھ تعامل کر کے  $XeOF_4$  دیتا ہے۔



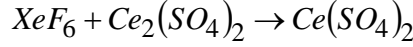
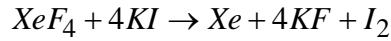
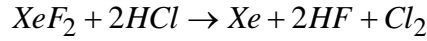
تمام Fluorides، Anhydrous Hydrogen Fluoride میں حل پذیر ہوتے ہیں۔  $XeF_2$  اور  $XeF_6$  کا محلول بہت ہی زیادہ Electrical Conductivity کو ظاہر کرتا ہے اور یہ عمل Extensive Ionization کو ظاہر کرتا ہے۔



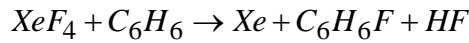
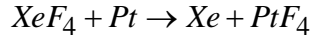
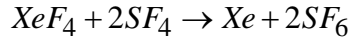
Fluorides بہت ہی طاقتور Oxidizing Agents اور Fluorinating Agents ہوتے ہیں یہ  $H_2$  کے ساتھ Qualitatively تعامل کرتے ہیں۔



Xenon کے مرکبات Chloride کو  $Cl_2$  میں Iodide کو  $I_2$  میں Cerium (III) کو Cerium (IV) میں Oxidized کرتے ہیں۔

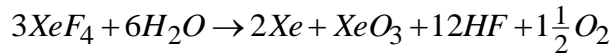


Fluorination کی کچھ تعاملات حسب ذیل ہیں۔

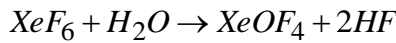
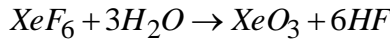


### : Xenon Oxides Compounds

$XeF_4$ ، آب پاشدگی عمل سے گذر کر  $XeO_3$  (Oxides) بناتا ہے۔



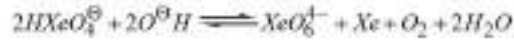
اس طرح  $XeF_6$  بھی پانی سے تعامل کر کے  $XeO_3$  Explosive دیتا ہے جبکہ Partial Hydrolysis پر  $XeOF_4$  دیتا ہے۔



$XeO_3$  ایک بے رنگ Deliquescent Solid ہے جو کہ Highly Explosive ہوتا ہے۔

Alkaline Medium میں  $XeO_3$ ،  $4XeO_4^-$  (Perxenate Ion) کی شکل میں موجود رہتا ہے جو کہ  $XeO_4^-$  کے Slow

Disproportionation سے حاصل ہوتا ہے۔



اس طرح Xe کے کئی ایک  $Ba_2XeO_6 \cdot 5H_2O$ ، Stable Insoluble، Perxenate Salts، Reported ہیں۔ جیسے کہ

$Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$  وغیرہ Xenon Tetra Oxide ( $XeO_4$ ) ایک Highly Unstable اور Explosive مرکب ہے جو کہ

$Ba_2XeO_6$  پر  $H_2SO_4$  کے عمل سے حاصل ہوتا ہے Electron Diffraction تقمینہ کہ تحت اسکی ساخت Tetrahedral ہوتی ہے

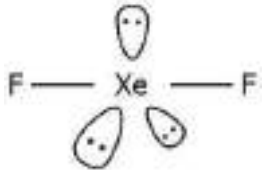
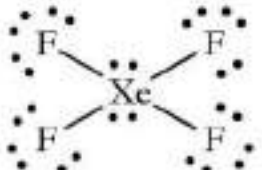
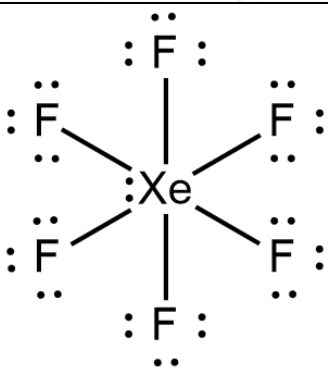
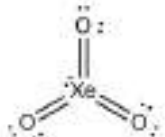
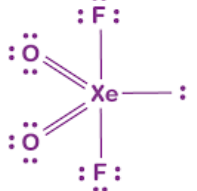
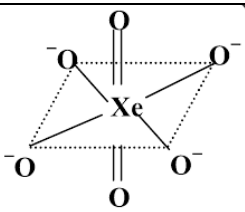
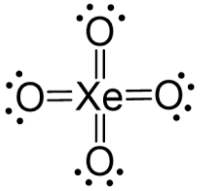
جس میں کہ Xe - O کا بند  $1.74^{\circ}$  کا ہوتا ہے۔

### : Structure of Xenon Compound

Xenon کے مرکبات کی ساختوں کو جدول -8.5 میں دیا گیا ہے ان میں Xenon کے Oxides Halides اور - Oxy

Ions شامل ہیں۔

جدول-8.5 Structure of Some Xenon Compound:

Compound	Oxidation state of Xe	Structure	No of Electron Lane Pair
$\text{XeF}_2$	+ 2		3
$\text{XeF}_4$	+ 4		2
$\text{XeF}_6$	+ 6		1
$\text{XeO}_3$	+ 6		1
$\text{XeO}_2\text{F}_2$	+ 6		1
$\text{XeO}_6^{-4}$	+ 8		0
$\text{XeO}_4$	+ 8		0

---

## نوبل گیسوں کے استعمالات (Applications of Noble Gases)

8.7

نوبل گیسوں کے چند اہم استعمالات حسب ذیل ہیں۔

1- ہیلیم چونکہ Light, Inert اور Non Inflammable ہوتی ہے اس لئے اس کو ہائیڈروجن کی جگہ (Ballons) غباروں میں استعمال کیا جاتا ہے۔

2- نائٹروجن اور ہیلیم Blood Stream میں Divers اور دوسرے Works میں Under High Pressure استعمال ہوتی ہے۔

3- ہیلیم مائع ( $0^{\circ}\text{C} - 269$  b.p.) ہونے کی وجہ سے کم درجہ حرارت کو حاصل کرنے اور پھر Maintain کرنے کے لئے کافی مفید ثابت ہوتی ہے۔

4- چونکہ Krypton اور Xenon کی Thermal Conductivity Argon سے کم ہوتی ہے اس لئے اسکو Electrical Light Bulb میں Fill کیا جاتا ہے اس لئے یہ ان کی Life Long ہوتی ہے اور یہ Nitrogen یا Argon کے Bulbs کے بہ نسبت سستے (Economical) ہوتے ہیں۔

5- آرگن اور ہیلیم کو Geiger Counters میں Proportional Counter Gases کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔

6- Radon کو Medical Science میں Malignancies کے Treatment کے لئے استعمال کیا جاتا ہے۔

7- Radon کو Industrial Radiology میں X-Ray کے Substitute کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔

8- Argon کو Stainless Steel Aluminum, Titanium اور Magnesium کی Welding میں Inert Atmosphere کو Create پیدا کرنے کے لئے استعمال کیا جاتا ہے۔

9- Nuclear Reactions میں Helium کو Cooling Gas کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے۔

10- Helium کو Liquid Gas Chromatography میں استعمال کیا جاتا ہے۔

---

## اكتسابی نتائج (Outcomes)

8.8

اس اکائی میں طلباء نے Noble Gases کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ جیسے کہ Noble Gases کیا ہے اور ان کا وقوع پذیری وغیرہ اسکے علاوہ طلباء کو ان کی طبعی و کیمیائی خصوصیات کے بارے میں معلومات فراہم کی گئی۔ مزید طلباء کو Xenon کے مرکبات کی کیمیائی ساخت کے بارے میں بھی جانکاری دی گئی۔ آخر میں طلباء کو Xenon کے مختلف مرکب جیسے کہ  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  اور  $\text{XeF}_6$  کی ساخت اور بندش کے بارے میں معلومات فراہم کی گئی۔

---

## کلیدی الفاظ (Keywords)

8.9

- 1- نوبل گیسس (Noble Gases): نوبل گیس جن کو کہ Inert Gases یا Aerogeous بھی کہتے ہیں ایسے عناصر ہے جو کہ دوری جدول کے 18-Group سے تعلق رکھتے ہیں
- 2- ڈیوار کا کوکونٹ چارکول کا طریقہ: Dewar's Coconut Charcoal Method :- اس طریقہ میں انفرادی گیس اپنے کچر سے Activated Coconut Charcoal پر Adsorption کے عمل کے ذریعہ علیحدہ کی جاتی ہے۔
- 3- کلا تھریٹ مرکبات: Noble Gases، Clathrate Compounds بناتے ہیں انکو Cage Compounds بھی کہتے ہیں۔ Clathrate Compounds ایسے مرکبات ہے جن میں کہ Noble Gases کے سالمے مکمل طور پر دوسرے مرکب کے Crystal Structure کے اندر دھنسنے ہوتے ہیں۔

8.10 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- نوبل گیسس (Noble Gases) جن کو کہ Inert Gases بھی کہتے ہیں کا تعلق دوری جدول کے کونسے گروپ سے ہے۔
- 2- نوبل گیسس (Noble Gases) کی عام الیکٹرونی تشکیل کیا ہوتی ہے؟
- 3- Krypton (Kr) کا جوہری عدد کیا ہے؟
- 4- Radon کو کس نے دریافت کیا؟
- 5- Jupiter Planet کے Atmosphere میں کونسی نوبل گیس کثیر مقدار میں موجود ہوتی ہے؟
- 6- نوبل گیسس (Noble Gases) کی عناصر کیا ہوتی ہے؟
- 7- نوبل گیسس (Noble Gases) دوسرے کے نسبت کیسی ہوتی ہے؟
- 8-  $H_2$  Fluorides کے Qualitatively تعامل کو مشاوات کے ذریعہ بتلائیے۔
- 9-  $XeF_2$  میں Xe کی Oxidation State کیا ہوتی ہے۔
- 10- Radon کو Industrial Radiology میں کس کے Substitute کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے؟

مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- کمیاب گیسوں کی وقوع پذیری کو مختصر طور پر بیان کیجیے۔
- 2- Helium کو Natural Gas سے کس طرح حاصل کیا جاتا ہے؟
- 3- Noble Gases کی الیکٹرونی تشکیل کو جدول کی شکل میں دیجیے۔

4- Xenon کے Fluorine مرکبات پر نوٹ لکھیے۔

5- نوبل گیسوں کے استعمالات کو بیان کیجیے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

1- نوبل گیسوں حسب ذیل طریقوں سے کس طرح تیار کیا جاتا ہے۔

Fractionation of Liquid Air (1)

Dewar's Coconut Charcoal Method (2)

2- Noble Gases کے عناصر کی کیمیائی خصوصیات بیان کیجیے۔

3- نوبل گیسوں کے مرکبات (Compounds of Noble Gases) کے بارے میں نوٹ لکھیے۔

4- Xenon کے مختلف Oxides کو مختصر طور پر بیان کیجیے۔

8.11 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Suggested Learning Resources)

1. Selected Topics in Inorganic Chemistry: Dr. Wahid V. Malik, Dr. G.G. Juli, Dr R.Q Modan BY S. Chand Publication 2017 Edition
2. Selected Topics in Inorganic Chemistry (For B.Sc(Hons) and M.Sc. Students) by Dr. Wahid, V. Malik, Dr. G.D. Tuli & Dr. R.D. Madan, Revised Edition, S.Chand and Company Ltd. (S. Chand. Publications).
3. Concise Inorganic Chemistry by J. D. Lee, Publisher: Wiley India Pvt. Ltd, Genre: Science: SBN: 9788126564200, Edition: Fourth, 2020.
4. Inorganic Chemistry 3rd Edition, Sharpe Alan G. Publisher: Pearson Education India Genre: Science, ISBN: 9788131706992, 8131706990: Edition: 3rd Edition, 2002.
5. Inorganic Chemistry (4th Edition), Principles of Structure and Reactivity by James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, Huheey / . Medhi, Keiter Huheey, Hardcover, 964 Pages, Published 1997 by Prentice Hall, ISBN-13: 978-0-06-042995-9,

# اکائی 9 : ٹھوس حالت-1

(Solid State-1)

اکائی کے اجزا	
تمہید	9.0
مقاصد	9.1
ٹھوس کی اقسام	9.2
قلمی ٹھوس	9.2.1
غیر قلمی ٹھوس	9.2.2
قلمی ٹھوس اور غیر قلمی ٹھوس کے درمیان تمیز	9.2.3
اکائی خانہ	9.3
قلم جالی	9.3.1
اکائی خانہ کی نقاط جالی کی بنیاد پر درجہ بندی	9.3.2
مختلف اقسام کے اکائی خانوں میں فی اکائی خانہ جو اہر کی تعداد	9.3.3
بریوز جالی (برویز جالی)	9.4
قلمی نظام کے اقسام	9.4.1
قلمی جالی کے اقسام	9.4.2
ٹھوس میں پیکنگ	9.5
ایک بُعد میں قریب قریب پیکنگ	9.5.1
دو ابعاد میں قریب قریب پیکنگ	9.5.2
سہ ابعاد میں قریب قریب پیکنگ	9.5.3
نقطہ قطر تناسب اصول	9.5.4
ٹھوس میں پیکنگ لیاقت	9.5.5
مختلف اقسام کے قلمی نظام میں کثافت کی تحسب	9.5.5
اکتسابی نتائج	9.6



کلیدی الفاظ	9.7
پرچہ امتحانی سوالات	9.8
تجویز کردہ اکتسابی مواد	9.9

## 9.0 تمہید (Introduction)

ہم جانتے ہیں کہ ہمارے اطراف مادے کی ٹھوس، مائع اور گیس میں درجہ بندی کی جاسکتی ہے مادے کی یہ حالتیں ٹھوس، گیس اور مائع کی مختلف خصوصیات ہیں۔ ٹھوس میں ذرات انتہائی قریب قریب پیک ہوتے ہیں اور ان کے درمیان بہت ہی کم خلاء ہوتا ہے۔ ٹھوس میں بین ذراتی قوتیں بڑی ہوتی ہیں۔ ٹھوس کی مخصوص ساخت اور حجم ہوتا ہے اس کے برعکس گیسوں میں ذرات ڈھیلی پیکنگ اور ان کے درمیان زیادہ خلاء ہوتا ہے۔ گیسوں میں بین ذراتی فاصلہ بہت زیادہ ہوتا ہے اور گیسوں کی کوئی خاص شکل یا حجم نہیں ہوتی لیکن یہ جس برتن میں رکھے جاتے ہیں اسی کا حجم اور شکل اختیار کر لیتے ہیں۔ مادے کی مائع حالت کی خصوصیات ٹھوس اور گیس کی درمیانہ ہوتی ہیں۔ مائع میں اجزاء ذرات میں بین سالماتی قوت بھی درمیانہ ہوتی ہیں۔ معانیات کا حجم تو مخصوص ہوتا ہے لیکن ان کی شکل مخصوص نہیں ہوتی جس برتن میں موجود ہوتے ہیں اسی کی شکل اختیار کر لیتے ہیں۔

## 9.1 مقاصد (Objectives)

اس سبق کے ذریعہ طلباء بنیادی اصطلاحات جیسے ٹھوس کی ساخت سے منسلک اکائی خانہ، قلم جالی، پلر اشاریے، بریگ کا کُلّیہ طلباء ٹھوس حالت تشاکل کے اصولی اقسام کا مطالعہ کریں گے۔ بشمول نقطہ گروپ تشاکل عناصر (مثلاً گردشی محور، الٹ مرکز آئینی سطح اور ان کے حالت اتصال) و وسیع ٹھوس میں تشاکل کا (مثلاً سبک رو سطح و پیچیدار محور) اور یہ کیسے قلماتی خلائی گروپ سے منسلک ہیں طلباء ٹھوس میں نقائص کے بنیادی اصول اور ٹھوس کی طبعی خصوصیات جیسے مقناطیسی اور برقی خصوصیات سیکھیں گے۔



ٹھوس، مائع اور گیس ذرات کے درمیان بین جوہری فاصلہ

شکل-9.1

## 9.2 ٹھوس کی اقسام (Types of Solids)

ٹھوس اشیاء کو ان کے اجزاء ذرات کی ترتیب کی بنیاد پر دو اقسام میں درجہ بند کیا گیا ہے۔

قلمی ٹھوس اور غیر قلمی (نقلی) ٹھوس

## 9.2.1 قلمی ٹھوس (Crystalline Solid) :

ٹھوس جن میں اجزاء ذرات (جوہر، آئین، سالمات) ایک مخصوص اور متعین جیومیٹریائی سہ ابعاد ترتیب میں مرتب ہوتے ہیں یہ ترتیب وسیع حد تک مرتب ہوتی ہے ایسے ٹھوس کے نقطہ پگھلاؤ متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً غیر قلمی ٹھوس سے زیادہ ہوتے ہیں۔ اجزاء ذرات کے وسیع حد تک مرتب ترتیب میں ہونے کی وجہ سے یہ اپنی فطرت میں مختلف الاطراف (Anisotropic) ہوتے ہیں ان کی طبعی خصوصیات جیسے انعطاف نما (Refractive index)، برقی موصلیت (Electrical conductivity) اور حراری پھیلاؤ مختلف سمتوں میں مختلف ہوتا ہے۔



شکل-9.2

قلمی ٹھوس کے اجزاء ذرات کی وسیع حد تک مرتب ترتیب

قلم میں مختلف الاطراف نوعیت ذرات کی مختلف سمتوں میں مختلف مرتب ترتیب

ان ٹھوس کو جب چاقو سے کاٹا جاتا ہے تو ہموار سطح حاصل ہوتی ہے چونکہ ان میں سوڈیم دھات جیسی ہموار چیر خصوصیت ہوتی ہے۔

## 9.2.2 غیر قلمی ٹھوس (Amorphous Solid) :

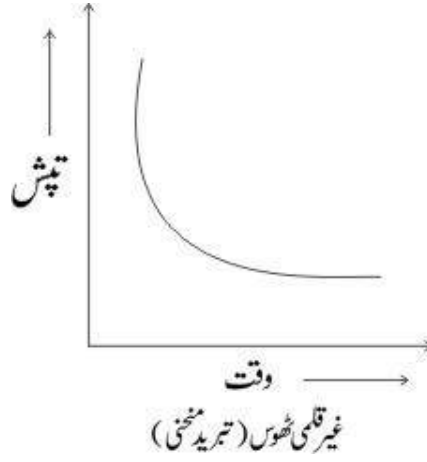
جن ٹھوس میں مختصر حدی جیومیٹریائی سہ ابعادی ترتیب میں اجزاء ذرات (جوہر آئین سالمات) مرتب ہوتے ہیں۔ انکے بھی نقطہ پگھلاؤ بھی متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً قلمی ٹھوس سے کم ہوتے ہیں۔ غیر قلمی ٹھوس کے اجزاء ذرات کی مختصر حدی مرتب ترتیب کی وجہ سے غیر قلمی ٹھوس ہم طرف (Isotropic) نوعیت کے ہوتے ہیں انکے طبعی خصوصیات جیسے انعطاف نما برقی موصلیت اور حرارتی مختلف سمتوں میں یکساں ہوتی ہے۔



شکل-9.3

غیر قلمی ٹھوس میں اجزاء ذرات کی ترتیب

غیر قلمی ٹھوس کا ہم طرف برتاؤ




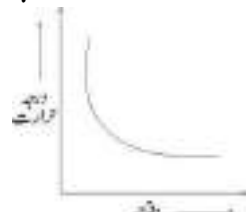
شکل-9.4

غیر قلمی ٹھوس کی تبرید منحنی ہموار ہوتی ہے اس میں عبوری حالت یا ٹھنڈا ہونے کے عملیہ میں روک نہیں ہوتی کیونکہ ایسے ٹھوس میں عمل قلماء بھی نہیں ہوتا۔

9.2.3 قلمی اور غیر قلمی ٹھوس میں فرق (تمیز)

(Difference between Amorphous Solid and Crystalline Solid)

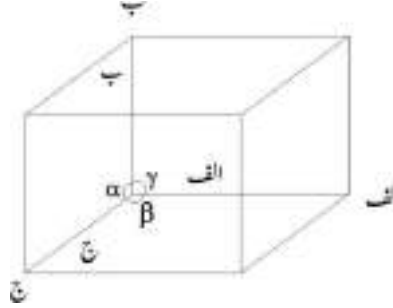
خصوصیات	غیر قلمی ٹھوس	قلمی ٹھوس
اجزاء ذرات کی ترتیب	غیر قلمی ٹھوس میں اجزاء ذرات اچھی طرح مرتب ترتیب میں نہیں ہوتے اور ان میں مختصر حدی ترتیب ہوتی ہے۔	قلمی ٹھوس میں اجزاء ذرات اچھی طرح مرتب ترتیب میں ہوتے ہیں ان میں وسیع حدی ترتیب ہوتی ہے۔
نقطہ پگھلاؤ	ان کا نقطہ پگھلاؤ متعین مستعد نہیں ہوتا یہ تپش کی بڑی حد	ان کا نقطہ پگھلاؤ متعین مستعد ہوتا ہے اور ایک مخصوص درجہ

	حرارت پر پگھلنے لگتے ہیں۔ میں بتدریج پگھلتے ہیں اور حرارت دینے پر مختلف اشکال میں ڈھل جاتے ہیں۔	
ان میں دہرائی جانے والی اکائی خانہ ہوتے ہیں	ان میں دہرائی جانے والی اکائی یا اکائی خانہ نہیں ہوتا۔	دہرائی جانے والی اکائی
قلمی ٹھوس کو اصلی ٹھوس کہتے ہیں۔	غیر قلمی ٹھوس کو نقلی ٹھوس بھی کہتے ہیں۔	ٹھوس کی نوعیت
قلمی ٹھوس کی پگھلاؤ کی انتھالپی اونچی اور متعین ہوتی ہے یعنی قلمی ٹھوس کو پگھلانے کے لئے زیادہ توانائی درکار ہوتی ہے۔	غیر قلمی ٹھوس کے پگھلاؤ کی انتھالپی متعین نہیں ہوتی ہے غیر قلمی ٹھوس کو پگھلانے کے لئے کم توانائی لگتی ہے۔	پگھلاؤ کی انتھالپی
قلمی ٹھوس کی منحنی تبرید ہموار نہیں ہوتی ہے۔	غیر قلمی ٹھوس کی منحنی تبرید ہموار ہوتی ہے۔	منحنی تبرید
		قلمی ٹھوس کی منحنی تبرید غیر قلمی ٹھوس کی منحنی تبرید
ٹھوس کلورائیڈ، سوڈیم دھات، گار (سنگ مردہ) وغیرہ	پالی آکسوپرین، پالی اسٹھیلین، شیشہ وغیرہ	مثالیں

### اکائی خانہ (Unit Cell)

9.3

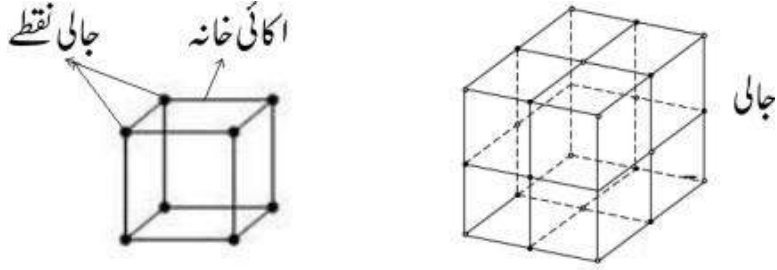
قلمی ٹھوس دہرائی جانے والی بنیادی ساختی اکائی جیسے اکائی خانہ کہتے ہیں پر مشتمل ہوتا ہے اکائی خانہ جو ہر یا آئین پر مشتمل ہوتا ہے اکائی خانہ میں جو ہر یا آئین کے مقام کو جالی کے نقطے کہتے ہیں، کنارے طول الف، ب اور ج اور محوری زاویے  $\alpha$ ،  $\beta$  اور  $\gamma$  ہیں یہ اکائی خانہ پیرامیٹر کہلاتے ہیں۔



شکل-9.5

### 9.3.1 قلمی جال (Crystal Lattice):

اکائی خانوں کے دہرائے جانے سے تیار ہونے والی سہ ابعادی خلاء میں سہ ابعادی ساخت کو قلم جالی کہتے ہیں۔



شکل-9.6

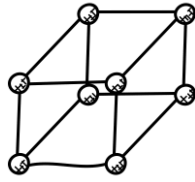
اوپر کی شکل-9.6 اکائی خانہ کے باہر داہر انے سے تیار قلم جالی کو ظاہر کرتی ہیں اس میں اکائی خانہ کے دو عکس دکھائے گئے ہیں۔ مکعب کو اکائی خانہ اور کنارے کے کرؤں (جوہر / آئین) کو جالی نقطے لیبل کئے گئے ہیں۔ دوسری تصویر میں اکائی خانہ کے دہرائے جانے سے تیار قلم جالی دکھائی گئی ہے۔

### 9.3.2 جالی نقاط کی بنیاد پر اکائی خانہ کی جماعت :

(Classification of Unit Cell Based on Lattice Points)

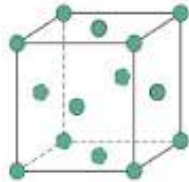
**(الف) سادہ مکعبی خانہ (Simple Cubic Cell):** سادہ مکعبی اکائی خانہ میں جالی نقاط (جوہر یا آئین) اکائی خانہ کے صرف کناروں پر ہوتے ہیں۔ انھیں سادہ بنیادی یا ابتدائی اکائی خانہ کہتے ہیں۔ جو قلم جالی صرف ابتدائی اکائی خانوں پر مشتمل ہوتی ہے۔ اُسے سادہ قلم جالی کہتے ہیں۔ سادہ مکعبی اکائی خانہ میں اکائی خانہ کے ہر کنار پر ایک جوہر اس طرح کل 8 جوہر ہوتے ہیں۔ ہر کنار پر مقیم ہر جوہر اکائی خانہ کے حجم میں  $1/8$  واں حصہ ادا کرتا ہے۔ جوہر  $8 \times \frac{1}{8}$

اس لئے ہر سادہ اکائی خانہ میں کل جوہروں کی تعداد 1 ہوتی ہے۔



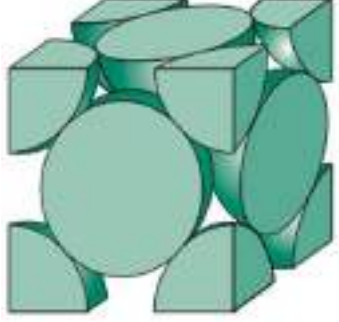
شکل-9.7: سادہ مکعبی اکائی خانہ

**(ب) رخ مرکزی مکعبی اکائی خانہ (Face Centered Cubic Cell):** جس میں جالی نقاط (جوہر یا آئین) اکائی خانہ کے ہر کنار علاوہ ازیں ہر سطح کے مرکز میں ہوتی ہے انھیں رخ مرکزی مکعبی اکائی خانہ کہتے ہیں۔

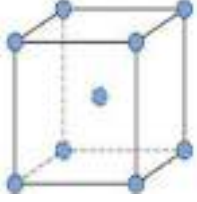


شکل-9.8: رخ مرکزی مکعبی

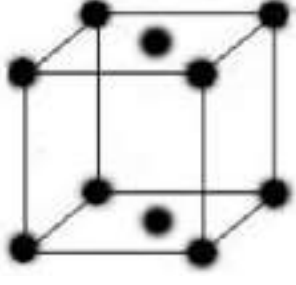
FCC اکائی خانہ میں 8 جواہر آٹھ کارنروں پر ہوتے ہیں۔ کل ایک جواہر اکائی خانہ کے اندر اکائی خانہ کے ہر سطح کے مرکز میں ایک ذرہ موجود ہوتا ہے جو اسکا آدھا حجم اکائی خانہ کو مہیا کرتا ہے تمام 6 سطح اکائی خانہ کو تین جواہر مہیا کرتے ہیں پس ہر رخ مرکزی مکعبی اکائی میں کل چار (04) جواہر ہوتے ہیں۔

 <p>شکل-9.9</p>	<p>1/8 جواہر کارنر پر  <math>\frac{1}{8} \times 8 = 1</math> کارنر          1/2 جواہر پر سطح پر          6 سطحیں  <math>6 \times \frac{1}{2} = 3</math> کل جواہر          1 کارنر جواہر + 3 سطح جواہر = 4 جواہر فی اکائی خانہ</p>
--	---

(ج) جسم مرکزی مکعبی (Body Centered Cubic Cell (BCC)) اکائی: جس میں ہر مکعب کے کارنر پر علاوہ ازیں اکائی خانہ کے جسم میں جواہر ہوتا ہے میں اکائی خانہ ہر کارنر پر ایک اس طرح 8 جواہر اکائی خانہ کو 1 جواہر مہیا کرتے ہیں اکائی خانہ کے مرکز میں موجود جواہر اپنا کل حجم اکائی خانہ کو مہیا کرتا ہے پس جسم مرکزی مکعبی (BCC) اکائی خانہ میں موجود کل جواہر کی تعداد 2 ہیں۔

 <p>شکل-9.10</p>	<p>1 = جسم کے مرکز کا حصہ  <math>\frac{1}{8}</math> = کارنر کا حصہ  <math>1 \times 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 1 + 1 = 2</math> کل جواہر کی تعداد</p>
---	--

(د) ختم مرکزی مکعبی جالی اکائی خانہ (End Centered Cubic Cell (ECC)): ختم مرکزی اکائی خانہ میں ہر کارنر پر جالی نقاط (جواہر یا آئین) علاوہ ازیں اکائی خانہ کے کسی بھی دو مخالف سطحوں کے مرکز میں جواہر ہوتے ہیں۔ اکائی خانہ کو آٹھ کارنر پر موجود جواہر ایک جواہر مہیا کرتے ہیں جبکہ اکائی خانہ کے دو مخالف سطحوں پر موجود جواہر اکائی خانہ کے اندر ایک جواہر مہیا کرتے ہیں۔ ختم مرکزی اکائی خانہ جب جواہر اکائی خانہ کے کارنر اور کسی دو مخالف سطح کے مرکز میں ہوتے ہیں یہ ECC اکائی خانہ کی ذیلی قسم ہے۔

 <p>شکل-9.11</p>	<p>فی اکائی خانہ حصہ</p> $= 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2}$ <p>سطح کے مرکز سے کارنس سے</p> $= 1 + 1$ $= 2$
---	---

### 9.3.3 مختلف اقسام کے اکائی خانوں میں فی اکائی جواہر کی تعداد:

اکائی خانہ	پر جوہروں کی تعداد			فی اکائی خانہ جوہروں کی تعداد
	کارنس	مرکز	سطح	
سادہ مکعبی	$8 \times \frac{1}{8} = 1$	0	0	1
جسم مرکزی مکعبی (BCC)	$8 \times \frac{1}{8} = 1$	1	0	2
سطح مرکزی مکعبی (FCC)	$8 \times \frac{1}{8} = 1$	0	$6 \times \frac{1}{2} = 3$	4

### 9.4 برویز جالی (Bravais Lattice)

اکائی خانہ کے اندر جوہروں کی تعداد کے علاوہ اکائی خانوں کو کنار کے طول (الف، ب، ج) اکائی خانہ کے کناروں کے درمیان زاویے ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) بنیاد پر 14 مختلف قسم کے سہ ابعادی ترتیبیں جنہیں برویز جالی کہتے ہیں درج ذیل ہیں۔

#### 9.4.1 قلم نظام کے اقسام:

(الف) مکعبی نظام:

مکعبی نظاموں میں برویز جالیوں کے طول کنار اور بین السطوحی زاویوں کے درمیان درج ذیل تعلق ہے۔

$$a = b = c$$

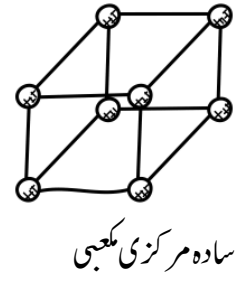
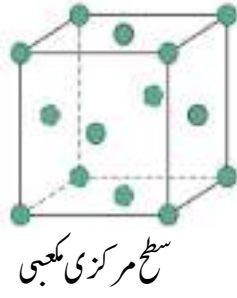
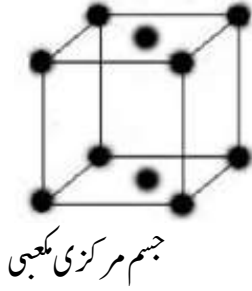
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

مکعبی نظام کی صورت میں برویز جالیوں کے درج ذیل تین اقسام ہیں۔

(الف) سادہ مکعبی یا ابتدائی مکعبی خانہ (SCC)

(ب) سطح مرکزی مکعبی خانہ (FCC)

(ج) جسم مرکزی مکعبی خانہ (BCC)



شکل-9.12

مثالیں:- لوہے کی ساخت جسم مرکزی مکعبی ہے۔

پولونیم کی ساخت سادہ مکعبی ہے۔

تانبرہ کی ساخت سطح مرکزی مکعبی ہے۔

(ب) چوگوشی نظام:

برویز جالیوں کے طول کنار اور بین اسطیحی زاویوں کے درمیان درجہ ذیل تعلق ہوتا ہے۔

$$a = b \neq c$$

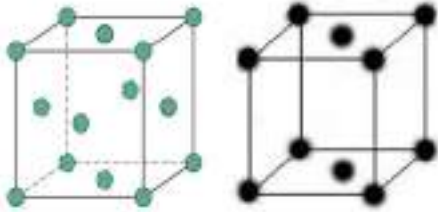
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

دو قسم کے اکائی خانے درج ذیل ہیں۔

(الف) جسم مرکزی چوگوشی خانہ

(ب) سادہ مکعبی چوگوشی اکائی خانہ میں موجود ہے۔ جبکہ ٹینائیم آکسائیڈ میں

جسم مرکزی چوگوشی اکائی خانہ موجود ہے۔



شکل-9.13: جسم مرکزی مکعبی اکائی خانہ سادہ مکعبی

$$a \neq c$$

(ج) آر تھورومبک نظام:

آر تھورومبک نظام برویز جالیوں کے کنار طول اور بین اسطیحی زاویوں کے درمیان درج ذیل تعلق ہوتا ہے۔

$$a \neq b \neq c$$

$$\gamma = \beta = \alpha$$

چار اقسام کے آر تھورومبک نظاموں کے چار اقسام کی ترتیبیں ہو سکتی ہیں۔

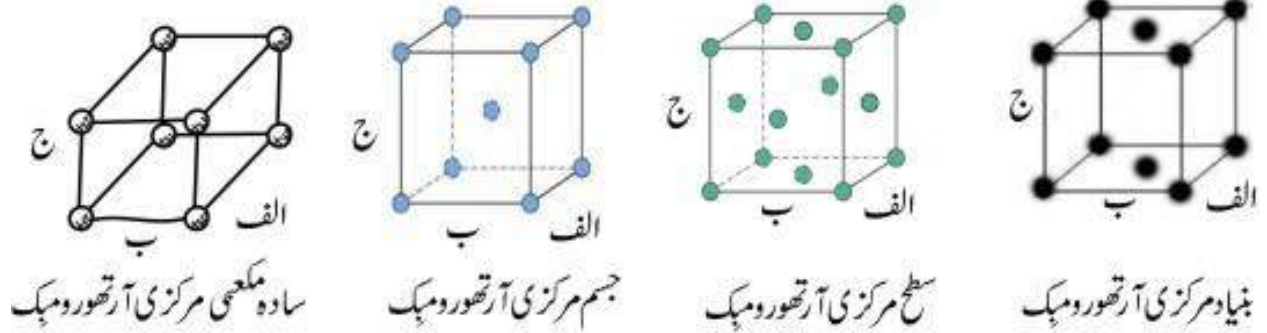
(الف) سادہ مکعبی آر تھورومبک اکائی خانہ

(ب) بنیاد مرکزی آر تھورومبک اکائی خانہ



(ج) سطح مرکزی آرتھورومبک اکائی خانہ

(د) جسم مرکزی آرتھورومبک اکائی خانہ



شکل-9.14

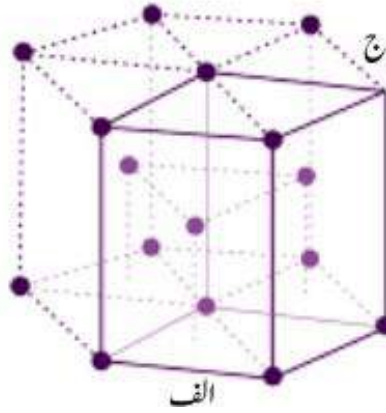
(د) شش گوشہ نظام:

شش گوشہ برویز جالیوں کے کنار طول اور بین السطی زاویوں کے درمیان درج ذیل تعلق ہے۔

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ اور } \gamma = 120^\circ$$

ج = الف



شکل-9.15

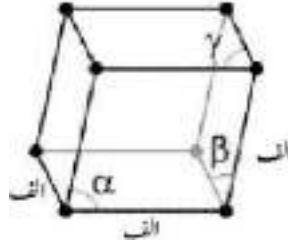
(و) رومیو ہیڈرل نظام (معین پہلوی):

(معین پہلوی) رومیو ہیڈرل برویز جالیوں کے کنار طول اور بین السطی زاویوں کے درمیان درج ذیل تعلق ہے۔

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

سادہ رومیو ہیڈرل اکائی خانہ کالساہیٹ اور سوڈیم ٹائٹریٹ میں ہوتا ہے۔



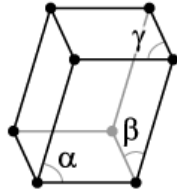
شکل-9.16

(ہ) سہ ماہی (ٹرائے کلنک) سہ ماہی بریوز جالیوں کے کنار طول اور بین اسطیحی زاویوں کے درمیان تعلق درج ذیل ہے۔

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

سہ ماہی اکائی خانہ بنیادی طور پر سادہ یا ابتدائی سہ ماہی اکائی خانہ کی صورت میں ملتے ہیں پوٹاشیم ڈائ کرومیٹ ( $K_2Cr_2O_7$ ) میں سادہ سہ ماہی اکائی خانے ہوتے ہیں۔



$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$

شکل-9.17

(ج) یک ماہی (مونو کلنک) بریوز جالیوں کے کنار طول اور بین اسطیحی زاویوں کے درمیان تعلق درج ذیل ہے۔

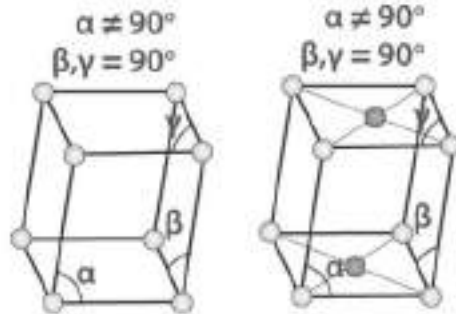
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq 90^\circ \text{ اور } \beta = \gamma = 90^\circ$$

یک ماہی نظام (Monoclinic Systems) کو دو اقسام میں تقسیم کیا جاسکتا ہے۔

(الف) سادہ یا قدیم یک ماہی خانے

(ب) بنیاد مرکزی یک ماہی خانے



شکل-9.18

پس یہ کہا جاسکتا ہے کہ اکائی خانہ کے بنیاد مرکزی کنار کی لمبائی (کنار طول) اور زاویوں کے تعلق کی بنیاد پر 14 اقسام کے جالیاں ممکن ہے انھیں فرینچ طبعیات داں آگسٹ بریوز کے نام پر بریوز جالیاں کہتے ہیں۔

9.4.2 سات قلم نظام اور ان کی 14 برویز جالیوں میں تقسیم دکھانے والا جدول :  
جدول: سات قلم نظام کی چودہ (14) برویز جالیوں میں تقسیم

مثالیں	امتیازی تشاکلی عناصر	اکائی خانہ امتیازی خصوصیات	برویز جالیاں	نظام
NaCl, CaF <sub>2</sub> , NaClO <sub>3</sub>	چار سہ تہہ گھماؤ محور میں	$a = b = c$ الف = ب = ج $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	سادہ جسم مرکزی سطح مرکزی	مکعبی
NiSO <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> انڈیم سفیدرٹن	ایک چوتہہ گھماؤ محور	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ الف = ب $\neq$ ج	سادہ جسم مرکزی	چو گوشہ
KNO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> باقوت ذرد، گندھک	تین باہمی آر تھو گونل -2 تہہ گھماؤ محور	$a \neq b \neq c$ الف $\neq$ ب $\neq$ ج $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	سادہ بنیاد مرکزی جسم مرکزی سطح مرکزی	آر تھورومبک
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	ایک دو تہہ گھماؤ محور	الف $\neq$ ب $\neq$ ج $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	سادہ بنیاد مرکزی	یک مائل (مونو کلنک)
CuSO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	کوئی نہیں	الف $\neq$ ب $\neq$ ج $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	سادہ	سہ مائل (ٹرائے کلنک)
CaSO <sub>4</sub> , Bi, Sb, Calcite	ایک تہہ گھماؤ محور	الف = ب = ج $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	سادہ	سہ گوشہ (رومبوہیڈرل)
ٹورمالین، یا قوت ذرد	ایک تہہ گھماؤ محور	الف = ب $\neq$ ج $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	سادہ	شش گوشہ (ہکزا گونل)

ٹھوس میں گٹھڑی بندی کے معنی ہے مادے کے کرؤں کی قریب قریب ایسی ترتیب جس میں اجزاء ذرات کے درمیان انتہائی کم فاصلہ اور قلمی جالی میں انتہائی زیادہ کثافت ہوتی ہے۔ قریبی پڑوسی ذرات کی تعداد جو قریبی رابطہ میں ہوتے ہیں ان امر کے ساتھ۔

1- اطرائی ذرات کی تعداد کو ہم رابطی عدد (Co-ordination number) کہتے ہیں۔

2- ٹھوسوں میں گٹھڑی بندی (پیکنگ) تین اقسام کی ہو سکتی ہے۔

9.5.1 ایک بُعد میں نزدیکی گٹھڑی بندی (Close Packing in One Dimension) :

ایک دوسرے میں مس (ٹچ) کرتے ہوئے اجزاء ذرات کی ایک قطار میں ترتیب ہم رابطی عدد 2 ہے یعنی ہر ذرہ دوسرے دو ذرات سے نزدیکی رابطہ میں ہے۔



ذرہ دوسرے دو ذرات سے نزدیکی رابطہ میں ہے۔

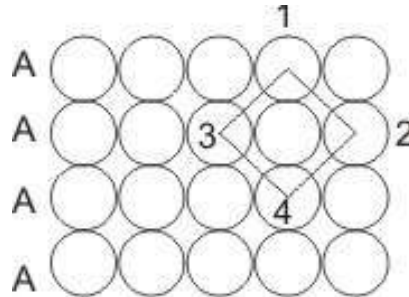
شکل-9.19

9.5.2 دو العباد نزدیکی گٹھڑی بندی (پیکنگ) (Close Packing in Two Dimension) :

دو العباد نزدیکی گٹھڑی بندی میں اجزاء ذرات کو ایک سطح میں ایک بُعد قطاروں کو ایک پر ایک رکھ کر مرتب کیا جاتا ہے دو العباد ترتیبیں دو قسم کو ہو سکتی ہیں۔

(الف) مربعی نزدیکی گٹھڑی بندی:

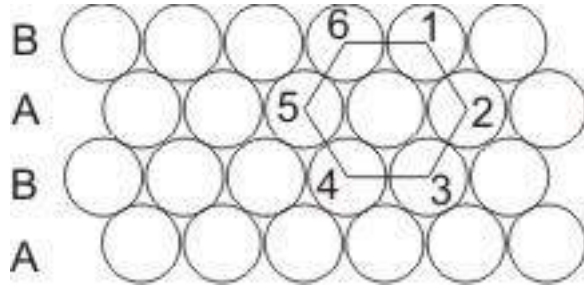
دو العباد مربعی نزدیکی پیکنگ میں ایک بُعد نزدیکی پیکنگ کی قطاریں رابطہ میں اس طرح ہوتی ہیں کہ دوسری قطار کے کرؤں کے مراکز پہلی قطار کے کرؤں کے مراکز سے اہم خطی اور عمودی و افقی شکل کی طرح ہوتے ہیں مربعی نزدیکی پیکنگ کا ہم رابطہ عدد چار (04) ہے اس طرح کی ترتیب کو AAA قسم کی ترتیب کہتے ہیں۔



شکل-9.20

## (ب) مسدسی نزدیکی پکینگ:

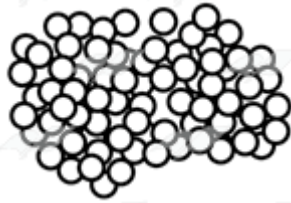
دو العباد مسدسی نزدیکی پکینگ میں ذرات کی دوسری قطار ذرات کی پہلی قطار کے گڑھے میں رکھے ہوئے ہیں اگر ہم پہلی قطار کو 'A' تصور کریں تو دوسری قطار کے ذرات کے مراکز پہلی قطار کے ذرات کے ساتھ ہم خطی نہیں ہونگے اب دوسری قطار کو B قطار کہیں گے۔ تیسری قطار کے ذرات کو دوسری قطار کے گڑھے جوف میں رکھیں تو ہم نظر آتا ہے کہ تیسری قطار کے ذرات پہلی قطار کے ذرات کے ساتھ ہم خطی ہیں پس تیسری قطار ہو بہو پہلی قطار جیسا برتاؤ کرتی ہے اسے بھی قطار A کہیں گے ایسی ترتیب کو دو العباد میں مسدسی نزدیکی پکینگ کہیں گے۔ ایسی ترتیب کو ABAB قسم ترتیب کہتے ہیں دو العباد مسدسی نزدیکی پکینگ میں ہم رابطہ عدد '6' ہو گا جیسا کہ شکل میں دکھایا گیا ہے۔



شکل-9.21

نوٹ دو العبادی مسدسی پکینگ زیادہ موثر پکینگ ہے کیونکہ مربعی نزدیکی پکینگ کی بہ نسبت اس میں خالی جگہ کم ہوتی ہے۔  
سہ العبادی نزدیکی کا ظہور دو العبادی نزدیکی پکینگ پر ذرات کی تہہ رکھنے سے ہوتا ہے اور یہ یا تو مربعی نزدیکی پکینگ پر یا مسدسی نزدیکی پکینگ پر کوئی تہہ رکھ کر کیا جاسکتا ہے۔

(الف) دو العبادی مربعی پکینگ ساخت سے سہ العبادی نزدیکی پکینگ ساخت اس قسم کی نزدیکی پکینگ میں مربعی نزدیکی پکینگ ساخت پر ایک ذراتی تہہ اس طرح رکھی جائے کہ اوپری تہہ کے ذرات مربعی نزدیکی پکینگ کے ذرات سے افقی اور عمودی دونوں طرح ہم خطی ہو اس قسم کی ترتیب میں اوپر سے نیچے تک ایک ہی قسم کی قطاریں حاصل ہوتی ہیں اس طرح کی ترتیب کو AAA قسم کی ترتیب کہتے ہیں۔ سہ العبادی نزدیکی پکینگ کا ہم رابطہ عدد 6 ہو گا جیسا کہ خاکہ میں دکھایا گیا ہے۔



شکل-9.22

(ب) دو العبادی مسدسی نزدیکی پکینگ تہہ سے سہ العبادی نزدیکی پکینگ

دو العبادی مسدسی پیلنگ کی پہلی تہہ کے جوف (گڑھے) میں دوسری تہہ رکھ کر سہ العبادی نزدیکی پیکسڈ ساخت تیار ہوتی ہے اس کے نتیجہ میں دو قسم کے خلاء چوپہلوی اور شش پہلوی تخلیق ہوتے ہیں۔

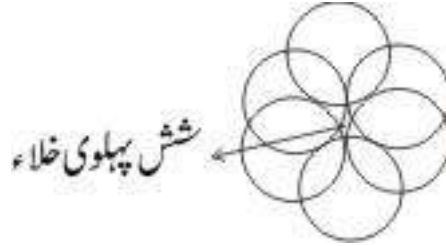
شش پہلوی = O،

چوپہلوی = T

دوسری تہہ

پہلی تہہ

ہشت پہلوی خلاء سہ العبادی قصائے بسیت میں چھ (6) ذروں یا کروں کے ذریعہ بنائی گئی خالی جگہ ہے۔ ہشت پہلوی خلاء کا ہم رابطہ عدد چھ (6) ہے۔ ہشت پہلوی خلاء کی تعداد نزدیکی پیکسڈ ساخت کو بنانے والے کروں کی تعداد کے مساوی ہوتی ہے۔ اگر نزدیکی پیکسڈ س کروں کی تعداد N ہو تب ہشت پہلوی خلاء کی تعداد = N



شکل-9.23

ہشت پہلوی خلاء کی نصف قطر نسبت اور نزدیکی پیلنگ میں جوہروں کا نصف قطر قیاس کیجئے کہ اکائی خانہ کا طول (لسبائی) 9 س م اور شش پہلوی خلاء کا نصف قطر r اور گروہ کا نصف قطر R ہے۔

تب زاویہ قائمہ ABC

س م AB = BC = a

وتر AC ہوگا۔

$$AC = \sqrt{(AB^2 + BC^2)} = \sqrt{(a^2 + a^2)} = \sqrt{(2a)}$$

$$\frac{AC}{AB} = \frac{\sqrt{(2)} \times a}{a} = \frac{\sqrt{2}}{1}$$

$$AC = R + 2r + R$$

$$AB = 2R$$

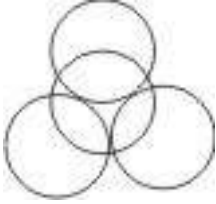
$$1 + \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{(2)}}{1}$$

یا

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2-1}$$

$$\frac{r}{R} = 1.414-1$$

$$\frac{r}{R} = 0.414R$$



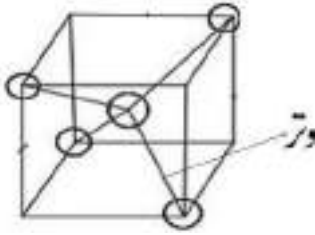
پس ہشت پہلوی خلاء پر قابض ہونے کے لئے جو ہر کا نصف قطر کرہ کے نصف قطر کا 0.414 گنا ہونا چاہئے اس سے یہ ثابت ہوتا ہے کہ چو پہلوی خلاء ہشت پہلوی خلاء سے چھوٹا ہوتا ہے۔

چو پہلوی خلاء چار کرؤں کی چو پہلوی ترتیب کے ذریعہ بنی خالی جگہ کو چو پہلوی خلاء کہتے ہیں۔ شکل-9.24

چو پہلوی خلاء کی نصف قطر نسبت اور

نزدیکی پیکنگ میں جوہروں کا نصف قطر

یہ نوٹ کیا جانا چاہئے کہ تمام چار کرہ ایک دوسرے سے نزدیکی رابطہ میں ہیں۔ فرض کیجئے کہ مربع کے ہر کنار کی لمبائی (طول) ایک س م اور چو پہلوی خلاء کا نصف قطر r اور کرہ کا نصف قطر R ہے۔



$$AC^2 = \sqrt{AB^2 + BC^2} = \sqrt{(AB^2 + BC^2)}$$

$$= \sqrt{(a^2 + a^2)} = \sqrt{2}.a$$

A اور C مربع کی سطح پر وتر ہیں۔

شکل-9.25

$$2R = \sqrt{2} a \text{ یا } R = \sqrt{2}.a/2 \text{ .....(i)}$$

اب مثلث قائمہ الزاویہ ACD میں AD جس میں وتر ہے اس لئے

$$AD^2 = AC^2 + CD^2$$

$$AD = \sqrt{(AC^2 + CD^2)}$$

$$= \sqrt{2a^2 + a^2} = \sqrt{3}.a$$

وتر AD کے مرکز میں چو پہلو ٹھوس جسم موجود ہے اس لئے اس وتر کی نصف لمبائی نصف قطر R اور r کے مجموعہ کے برابر ہے۔

$$R + r = \frac{AD}{2} = \frac{(\sqrt{3} \times a)}{2} \text{ .....(ii)}$$

مساوات (ii) کو مساوات (i) سے تقسیم کرنے پر

9.5.3 نصف قطر تناسب کلیہ:

آئینی مرکب کی ساخت تناسب پیمائی اور آئین کی جسامت کے ذریعہ معلوم کی جاسکتی ہے بڑے مثبت برق پارے شش گوشی خلاء میں فٹ ہو سکتے ہیں جبکہ چھوٹے مثبت برق پارے چو گوشی خلاء میں فٹ ہو سکتے ہیں۔ اگر ہم آئین کی ترتیب نزدیکی سیکڈ مکعبی ترتیب میں قیاس کریں تو شش گوشی اور چو گوشی خلاء کے قطر متفق نہیں ہوں گے۔ نتیجتاً مثبت برق پارے صرف اسی وقت خلاء پر قابض ہوتے ہیں جب ان کے لئے وہاں مناسب جگہ ہو۔ اس لئے نصف قطر رسد مثبت اور منفی برق پاروں کی جسامت کا تناسب ہے۔

$$R = \frac{r^+}{r^-}$$

یہ قلم جالی میں پیننگ کی قسم اور قلمی ساخت کے بارے میں دلالت کرتا ہے۔ نصف قطر تناسب کا استعمال منفی برق پارے کی استعداد معلوم کرنے کے لئے کیا جاسکتا ہے کہ یہ مثبت برق پارے کو خلاء میں توثیق کرتا ہے۔

اکائی خانہ کی بناوٹ کو بھی قلمی ساخت میں برق پارے کے ہم رابطہ عدد سے بھی معلوم کیا جاتا ہے نصف قطر تناسب کی مخصوص ہم رابطہ عدد کے لئے مخصوص حد ہوتی ہے جیسا کہ ذیل کے جدول میں دیا گیا ہے۔

نصف قطر کی انتہائی قدر جدول میں دی گئی ہے۔

نصف قطر تناسب	ہم رابطہ عدد	ساخت
0.225 سے کم	3	سہ گوشی سطحی
0.225 - 0.414	4	چو گوشہ
0.414 - 0.73	6	ہشت گوشہ (FCC) نمونہ
0.73 سے زیادہ	8	جسم مرکزی مکعبی BCC

9.5.4 مختلف اقسام کے قلم نظام کی کثافت کی تحسیب (Calculation of Density of Different Types of Crystal System)

$$\text{کثافت} = \frac{n \times \text{جوہری کمیت}}{\text{ایورگاڈور عدد} \times \text{اکائی خانہ کا حجم}}$$

$n =$  اکائی خانہ کے اندر جوہروں کی تعداد

$$\frac{M}{N_0} = \frac{\text{جوہری کمیت}}{\text{ایورگاڈور عدد}} \quad m = \text{ہر جوہر کی کمیت}$$



قلم کی کثافت  $P = \frac{I \times M}{N_A \times a^3}$  ہر مکعبی قلم کے لئے، اکائی خانہ کا حجم  $= 9^3$  سادہ مکعبی کے لئے کثافت کے ذریعہ دی گئی ہے۔

قلم کی کثافت  $P = \frac{2 \times M}{N_A \times a^3}$  جسم مرکزی مکعبی کے لئے کثافت کے ذریعہ دی گئی ہے۔

قلم کی کثافت  $P = \frac{4 \times M}{N_A \times a^3}$  سطح مرکزی مکعبی کے لئے کثافت

نوٹ قلم کی کثافت اور اکائی خانہ کی کثافت ایک جیسی ہے۔

خلاصہ

FCC	BCC	SCC	اکائی خانہ کی خصوصیت
$r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$	$r = \frac{\sqrt{3} a}{4}$	$r = \frac{a}{2}$	جوہری نصف قطر
4	2	1	فی اکائی خانہ جوہروں کی تعداد
12	8	6	ہم رابطہ عدد
$P = \frac{4 \times M}{N_A \times a^3}$	$P = \frac{2 \times M}{N_A \times a^3}$	$P = \frac{I \times M}{N_A \times a^3}$	قلم جال کی کثافت
74%	68%	52%	پکنگ کسر

سوال :-  $M_0$  کی کثافت محسوب کیجئے جو جسم مرکزی مکعبی قلم بناتا ہے نزدیک جوہروں کے مرکزوں کے درمیان فاصلہ 274 Pm ( $M_0$  کی جوہری کمیت % 95.94)

جسم مرکزی مکعبی قلم میں ایک دوسرے کو مس کرتے جوہروں کے درمیان نزدیک ترین فاصلہ  $d_B$

$$d_3 = 2r = \frac{\sqrt{3}}{2} a = 274 \text{ Pm}$$

حل :-

$$a = \frac{274 \times 2}{\sqrt{3}} = 316.4 \text{ Pm} = 3.164 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

n = 2 اور وہاں

$$P = \frac{n \times M}{N_A \times a^3}$$

$$P = \frac{2 \times 95.94}{6.023_A \times 10^{23} \times (3.164 \times 10^{-8})^3}$$

$$(P) \text{ کثافت} = 10.06 \text{ g cm}^{-3}$$

9.6 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے اہم مقاصد ٹھوس کی ساخت میں جوہروں کی ترتیب کی بنیاد پر ٹھوس کی اندرونی ساخت اور خصوصیات سے منسلک بنیادی تصورات کو متعارف کرنا ہے۔ بریوز جالیاں، قلمی جال اور اکائی خانہ جیسی اہم اصطلاحات کی تعریفیں سمجھنا اہم ہے ان تصورات کے ٹھوسوں میں کئی اطلاقات ہیں ان کی اہمیت کو سمجھنا طلباء کے لئے فیصلہ کن ہے۔ اکائی کو سمجھ کر طلباء ٹھوسوں کی ساخت اور ان کی عام خصوصیات جیسے کثافت، برقی موصلیت اور مقناطیسی خصوصیات سے جڑے روز مرہ کے تصفیہ طلب امر کو حل کر سکیں گے۔ اس کے علاوہ وہ ہیرے اور گریفاٹ NaCl اور CsCl اور کئی تشاکلی عناصر کے درمیان فرق سیکھنے جن کا اطلاق مختلف اقسام کے قلمی ساختوں کو سیکھ سکیں گے۔

9.7 کلیدی الفاظ (Keywords)

- 1 قلمی ٹھوس: ایسے ٹھوس جن میں اجزاء ذرات (جوہر، آئین، سالمات) ایک مخصوص اور متعین جیومیٹریائی سہ ابعاد ترتیب میں مرتب ہوتے ہیں یہ ترتیب وسیع حد تک مرتب ہوتی ہے ایسے ٹھوس کے نقطہ پگھلاؤ متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً غیر قلمی ٹھوس سے زیادہ ہوتے ہیں۔ انکو قلمی ٹھوس کہتے ہیں۔
- 2- غیر قلمی ٹھوس: ایسے ٹھوس جن میں مختصر حدی جیومیٹریائی سہ ابعادی ترتیب میں اجزاء ذرات (جوہر آئین سالمات) مرتب ہوتے ہیں۔ انکے بھی نقطہ پگھلاؤ بھی متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً قلمی ٹھوس سے کم ہوتے ہیں۔ انکو غیر قلمی ٹھوس کہتے ہیں۔
- 3- اکائی خانہ: قلمی ٹھوس میں دہرائی جانے والی بنیادی ساختی اکائی کو اکائی خانہ یہ اکائی خانہ جوہر یا آئین پر مشتمل ہوتا ہے۔ اکائی خانہ میں جوہر یا آئین کے مقام کو جالی کے نقطے کہتے ہیں

9.8 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- CsCl کی قلم ساخت ہے.....
- 2- کوئی دو مرکبات کے نام دیجئے جن کی قلم ساخت روٹائل (Rutile) جیسی ہے۔
- 3- سطح مرکزی اکائی خانہ میں فی اکائی خانہ جوہروں کی کل تعداد ہے.....
- 4- اصطلاح اکائی خانہ کی تعریف لکھئے۔
- 5- ذیل کے اصطلاحات کی تعریف لکھئے (1) قلم جالی (Crystal Lattice) (2) اکائی خانہ (Unit Cell)
- 6- جالی مستقلہ اور کثافت کے درمیان کیا تعلق ہے۔
- 7- ٹھوسوں دبا یا نہیں جاسکتا جبکہ گیسوں کو آسانی دبا یا جاتا ہے۔

8۔ پولونیم کا قلماء سادہ مکعبی اکائی خانہ میں ہوتا ہے اس کے لئے اکائی خانہ کی کثافت محسوب کیجئے۔

مختصر جوابات کے حامل سوالات

1۔ ایک جیسے کرڑوں کی نزدیکی پلنگ سے کیا سمجھے؟ سٹکنگ سلسلہ ABAB اور ABC سے کیا مراد ہے؟ یہ دونوں ساختیں ایک دوسرے سے کیسے مختلف ہیں۔

2۔ کرومیم کا اکائی خانہ جسم مرکزی مکعبی ہے اس کے خانہ کے کنارے 300 Pm ہے۔ اکائی خانہ کی کثافت محسوب کیجئے۔ (کرومیم کی سالمی کمیت =  $52 \text{ g mol}^{-1}$ ، ایواگاڈرو عدد  $N = 6.023 \times 10^{23}$  مول)

3۔ اگر تانبہ، کثافت =  $9.0 \text{ g / cm}^3$  اور جوہری کمیت 63.5 کا اکائی خانہ سطح مرکزی ہو تب ہر تانبہ کے جوہر کا سطحی رقبہ سے حجم کا تناسب کیا ہوگا؟

طویل جوابات کے حامل سوالات

1۔ مثالوں کے ساتھ بریوز جالیوں کے 14 اقسام کی وضاحت کیجئے۔

2۔ ذیل کو حل کیجئے۔

(الف) زنک بلینڈ اور وورزائٹ (Wurzite) کے قلم ساخت کا خاکہ بنائے اور اسکی وضاحت کیجئے۔

(ب) ایک مرکب X اور Y دو عناصر سے بنا ہے عنصر Y کے جوہروں (بطور منفی برق پارے) CCP بناتے ہیں اور عنصر X (بطور مثبت برق پارے) تمام ہشت پہلوں خلاء کو پُر کرتے ہیں۔ اس مرکب کا ضابطہ کیا ہے؟

9.9 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

1. Physical Chemistry, G. M. Barrow, International Student Edition, McGraw Hill.
2. Physical Chemistry, P. W. Atkins, & J. de Paula, 10th Ed., Oxford University Press (2014).
3. Advanced Physical Chemistry by Gurdeep Raj
4. Fundamentals of Photochemistry by K. K. Rohatgi.

## اکائی 10 : ٹھوس حالت-2

(Solid State – 2)

اکائی کے اجزا	
تمہید	10.0
مقاصد	10.1
قلمیات کے کلمیات (توانین)	10.2
بین السطحی زاویہ کی استقامت کا کلیہ (قانون)	10.2.1
تشاکل کے استقامت کا کلیہ (قانون)	10.2.2
ناطیق اشارے کا کلیہ (قانون)	10.2.3
مٹر اشارے	10.3
مٹر اشارے کے ذریعے قلم سطح کی اشاریہ سازی	10.3.1
قلم نظام میں بین سطحی فاصلہ بندی	10.3.2
بریگ کی مساوات	10.4
لاوے Laue طریقہ	10.4.1
سٹوف طریقہ	10.4.2
کچھ مخصوص جالیوں کی ساختیں	10.5
NaCl قلم کی ساخت	10.5.1
CsCl قلم کی ساخت	10.5.2
زنک بلینڈ (Sphalerite) ZnS	10.5.3
ورٹرائیٹ (ZnS)	10.5.4
فلورائیٹ ساخت (CaF <sub>2</sub> ) AB <sub>2</sub> قسم	10.5.5
پرووسکیٹ (Perovskite) ساخت	10.5.6
ٹھوس نقائص یا عیب خامیاں	10.6
مقادیر پیمائش نقائص	10.6.1

غیر متقادیر پیمائش نفاص	10.6.2
ٹھوسوں میں ملوان (doping)	10.7
ٹھوسوں کی مقناطیسی خصوصیات	10.8
اکتسابی نتائج	10.9
کلیدی الفاظ	10.10
نمونہ امتحانی سوالات	10.11
تجویز کردہ اکتسابی مواد	10.12

---

## تمہید (Introduction) 10.0

---

ہم جانتے ہیں کہ ٹھوس میں اجزاء ذرات کی ترتیب کی بنیاد پر ٹھوسوں کے دوز مروں غیر قلمی اور قلمی میں تقسیم کیا جاسکتا ہے غیر قلمی ٹھوس ہم طرئی اور محتانس ہوتے ہیں کیونکہ ان کی اندرونی ساخت میں اجزاء ذرات کی طویل حدی دوریت یا طویل حدی ترتیب نہیں ہے۔ اس کے برخلاف قلمی ٹھوسوں میں اجزاء ذرات کی خصوصی باضابطہ ترتیب دور تک ہوتی ہے۔ اس لئے قلمی قطبیت دار ہیں اور ان کی خصوصیات سمت کے ساتھ بدلتی ہے مثلاً قلم میں بین جوہری خلاء سمت بندی کے ساتھ تبدیل ہوتا ہے اور دباؤ کے لئے چکیلارڈ عمل ہوتا ہے ٹھوس عموماً مختلف جسامت اور ساخت کے کئی قلموں کا گچھا ہوتے ہیں۔ یہ کثیر قلمی مادے ایسی خصوصیات رکھتے ہیں جو انفرادی قلموں کی فطری پر منحصر ہوتے ہیں ساتھ ہی اجتماعی خصوصیات جیسے قلموں کی جسامت اور ساخت تقسیم اور انفرادی قلموں کے درمیان سمت بندی تعلقات ہوتے ہیں۔ قلموں کی سمت بندی میں بے قاعدگی بناوٹ کی پیمائش ہوتی ہے۔ جیسے ٹرانسفارمر سنٹیل، پورانیم اینڈین سلاخیں اور مشروبات بالٹی کی تیاری میں قابو میں کیا جانا چاہئے۔

---

## مقاصد (Objectives) 10.1

---

اس باب سے طلباء ٹھوس کی ساخت سے جڑی بنیادی اصطلاحات جیسے لمر اشاریے، یرگ کاکلیہ سیکھینگے، طلباء ٹھوس حالت تشاکل کے بنیادی اقسام بشمول گروپ تشاکل عناصر (مثلاً گردشی محور، آئینی سطحیں، تقلیب مرکز، اور انکے باہم مربوط) دراز شدہ (مَسبوط) ٹھوسوں میں تشاکل (مثلاً پیچ دار محور، پھسلن مستوی)

---

## قلمیات کے قوانین (کلیات) (Laws of Crystallography) 10.2

---

10.2.1 بین السطحی زاویہ کی استقامت کا کلیہ: (Law of Constancy of Interfacial Angle)

مختلف حالات میں قلموں کی بناوٹ یا سطحوں کی جسامت مختلف ہو سکتی ہے لیکن مقابل کی سطحوں کے درمیان بین السطھی زاویہ یکساں ہوتے ہیں۔ بین السطھی زاویہ کی استقامت کا کلیہ یہ بیان کرتا ہے سیکہ ایک ہی شے کے مختلف قلموں میں مقابل کی سطحوں کے درمیان زاویہ مستقل ہوتے ہیں۔ اس قانون کو تجربات کے سلسلہ کو انجام دے کر 1669 میں سٹینو (Steno) نے تیار کیا تھا۔ اس قانون کو سٹینو کا کلیہ بھی کہتے ہیں۔

### 10.2.2 تشاکل کے استقامت کا کلیہ: (Law of Constancy of Symmetry)

اس کلیہ کے مطابق ایک شے کے تمام قلموں ایک جیسے تشاکل عناصر رکھتے ہیں جو تشاکلی سطح تشاکلی محور اور تشاکلی مرکز بھی ہوتے ہیں۔ ایسی کاروائی جس کے کرنے پر شے پہلے جیسی ہی دکھائی دیتی ہے اُسے تشاکلی عناصر یا تشاکلی کاروائی کہتے ہیں۔ ان میں انعکاس، تقلیب اور گردش (گھماؤ) شامل ہیں۔

#### تشاکل عنصر:

مخصوص تشاکلی کاروائی کے لئے تشاکلی جز جیسے خط، سطح یا نقطہ جس پر تشاکلی کاروائی کی جاتی ہے جو تشاکل صرف گردش کی بنیاد پر ہوتا ہے اُسے اولین قسم کا تشاکل کہتے ہیں جبکہ جو تشاکل انعکاس (یا) گردش۔ انعکاس کی بنیاد پر ہو اسے کمتر قسم کا تشاکل کہتے ہیں۔

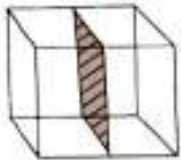
تشاکل عناصر	تشاکل کاروائی
1- مناسب محور (Cu)	محور کے ارد گرد ایک یا زیادہ گردشیں
2- سطح ( $\delta$ )	سطح میں انعکاس
3- نامناسب محور ( $\delta n$ )	ایک یا زیادہ سلسلے کا دہرانا گردش محور کے عمودی سطح میں گھماؤ کے بعد انعکاس
4- تشاکل کا مرکز (یا) تقلیب کا مرکز	مرکز سے تمام جوہروں کی تقلیب

نوٹ:- کعب میں موجود تشاکل کے عناصر کی کل تعداد 23 ہے۔

#### (الف) تشاکل کی سطح (مستوی):

یہ ایک خیالی مستوی ہے جو سالمہ سے گذرتی ہے اور اُسے دو مساوی حصوں میں تقسیم کرتی ہے جو ایک دوسرے کے آئینی عکس ہوتے ہیں۔ تشاکل کی مستوی کے درج ذیل اقسام ہو سکتے ہیں۔

#### (1) مستطیہ مستوی تشاکل:



یہ شکل 10.1 میں دکھایا ہے اس طرح کے دو مزید مستوی ہونگے لہذا کل تین مستطیہ مستوی تشاکل ہونگے۔

شکل 10.1

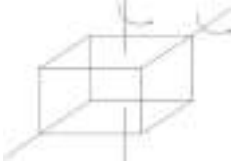
## (2) وتری مستوی تشاکل:



جیسا کہ شکل 10.2 میں دکھایا گیا ہے مکعب سے گذرتے ہوئے وتر مستوی ہیں وہاں کل چھ اس طرح کے مستوی مکعب سے وتری طور پر گذرتے ہیں۔

شکل 10.2

## (ب) تشاکل کا محور:

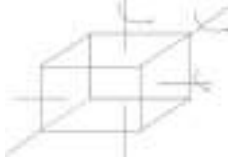


یہ ایک خیالی خط (لکیر) جو مکعب کو دو مساوی حصوں میں تقسیم کرتا ہے اس لئے دو حصے بنتے ہیں جو ایک دوسرے کے آئینہ عکس ہیں تشاکل کے محور کر تشاکل کا خطہ (تشاکل کی لکیر) یا آئینہ لکیر بھی کہتے ہیں۔ (شکل 10.3)

شکل 10.3

تشاکل کے محور کے درج ذیل اقسام ہو سکتے ہیں۔

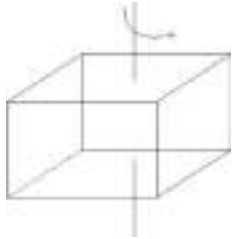
## (1) ڈگنا تشاکل کے محور:



شکل 10.4 میں ایک ڈگنا تشاکل محور دکھایا گیا ہے مکعب کے وتری کنار کے مراکز سے گذرنے والے کل چھ ڈگنا محور ممکن ہیں۔

شکل 10.4

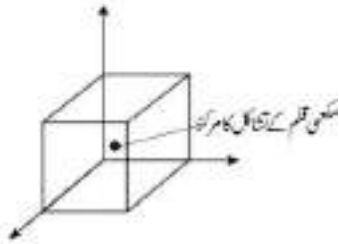
## (2) تگنا تشاکل کے محور:



ایک تگنا تشاکل کا محور شکل 10.5 میں دکھایا گیا ہے مکعب کے جسم وتر سے گذرنے والے کل چار تگنا تشاکل کے محور ممکن ہیں۔

شکل 10.5

## (3) چوگنا تشاکل کے محور:



ایک چوچنا محور شکل 10.6 میں دکھایا گیا ہے خانہ محور کے متوازی مخالف سطحی مراکز کے جوڑوں سے گذرنے والے کل تین ایسے چوچنا محور ممکن ہیں۔

شکل 10.6

### (ج) تشاکل کا مرکز:

تشاکل کا مرکز کی تعریف ایسے نقطے کے طور پر کی جاسکتی ہے جو مکعب C کے مرکز میں ہو اور مکعب کا ہر کونہ یا اس اکائی خانہ سے مساوی فاصلے پر ہو۔

صرف سادہ مکعبی نظام میں ایک تشاکل کا مرکز ہوتا ہے دوسرے نظاموں میں تشاکل کا مرکز نہیں ہوتا اسے شکل میں دکھایا گیا ہے۔ اس طرح ایک مکعبی قلم میں کل 23 تشاکل کے اجزاء (عناصر) ہوتے ہیں۔

$$\text{کل تشاکل کی مستوع} = 9 = (3 + 6)$$

$$\text{کل تشاکل کے محور} = 13 = (3 + 4 + 6)$$

$$\text{کل تشاکل کے مرکز} = 1 = (1)$$

$$\text{تشاکل کے کل اجزاء (عناصر)} = 23$$

### 10.2.3 ناطق اشاریے کا کلیہ (ہائے Haüy کا کلیہ) (Law of Rational Indices):

بین اسطیحی زاویے کی استقامت کا قانون کہتا ہے کہ قلم کی ساخت اسکی بیرونی وضع کے مطالعہ سے معلوم کی جاسکتی ہے لیکن 1784 میں اے رینے ہائے (Abbe Rene Haüy) نے تجویز کیا کہ قلم کی باقاعدہ بیرونی وضع اس کے اندرونی ترتیبی باقاعدگیوں کا نتیجہ ہے۔ اکائی خانے قلمی اشیاء کی تعمیری اکائی ہے۔ ایسے اکائی خانوں کو تین قلمیاتی محور اصطلاح میں تعریف کی جاسکتی ہے۔ قلم کی مستوع بھی تین قلمیاتی محور اصطلاح میں ظاہر کی جاسکتی ہیں۔

یہ قانون کہتا ہے کہ قلم کے مختلف سطحوں سے تین محوروں کا قاطع مستقل ہے اور اسے کسی ناطق عدد سے ظاہر کیا جاسکتا ہے قلم کی کسی بھی سطح کا قاطع قلمیاتی محوروں پر یا تو اکائی قاطع (یعنی اکائی خانہ کے ذریعہ کیا گیا قاطع) الف، ب، ج، یا انکے مختلف سادہ معانی عدد جیسے الف، n، ب، n<sub>1</sub>، ج، n<sub>2</sub>، جہاں n<sub>1</sub>، n<sub>2</sub>، n<sub>3</sub> اور n<sub>3</sub> کو وائس اشاریے (Weiss Indices) کہتے ہیں۔ متصل قلموں کو جوڑنے والے نقطہ اتصال کی قلمیاتی کثیر قلمی مجموعیہ کے برتاؤ کی خرابی کو معلوم کر سکتے ہیں۔ ایسے نقطہ اتصال پر ملاوٹوں کے تنہاسازی کے درجہ پر اس کے اثر سے ٹھوس کی سختی کو بھی متاثر کر سکتا ہے۔

1- وائس اشاریے (Weiss Indices) قلمی پیرامیٹر ہیں اور قلم کی مستوع کی نمائندگی کرنے کے لئے بھی استعمال ہوتے ہیں۔

2- وائس اشاریے عموماً صحیح عدد ہوتے ہیں لیکن یہ کسریا لا محدودیت (Infinity) بھی ہو سکتے ہیں۔

### 10.3 ملر اشاریے (Miller Indices)

وائس اشاریے کے علاوہ 1839 میں ملر کے ذریعہ تیار کئے گئے ملر اشاریے طریقے قلمیاتی محور اور محوری تناسب کے لحاظ سے قلم کی سطح کی نمائندگی کر سکتے ہیں۔ اگر سطحیں قلمیاتی محور کے متوازی ہوں تو وائس اشاریے میں لا محدودیت (Infinity) کا استعمال کیا جاتا ہے۔ جن کی تحسیب



بہت مشکل ہے۔ انھیں پلر اشاریے سے بحال کیا گیا۔ پلر اشاریے کی تعریف یوں کی جاسکتی ہے جیسے اکائی سطح کے ذریعہ کئے گئے قاطع کے قدر کا معکوس یہ ایک صحیح عدد ہوتا ہے جالی سطح کی سمت بندی کو پلر اشاریے سے بیان کیا جاتا ہے۔  
 قلمیاتی محور جو عموماً حرف h, k اور l سے ظاہر کئے جاتے ہیں۔

$$a - x = h \text{ محور پر سطح کا قاطع}$$

$$b - y = k \text{ محور پر سطح کا قاطع}$$

$$c - x = l \text{ محور پر سطح کا قاطع}$$

پس اس سے یہ نتیجہ اخذ کر سکتے ہیں کہ

(الف) قاطع کی قدر جتنی اونچی ہوگی پلر اشاریے کی قدر اتنی ہی کم ہوگی۔

(ب) جب سطح محور کے متوازی ہوتی ہے تو یہ محور کو لامحدودیت پر قطع کرتی ہے پس پلر کا اشاریہ صفر ہوتا ہے۔

(ج) اگر سطح کا قاطع منفی ہو یعنی سطح کو جب مخالف سمت میں آگے بڑھایا جاتا ہے۔ وائس

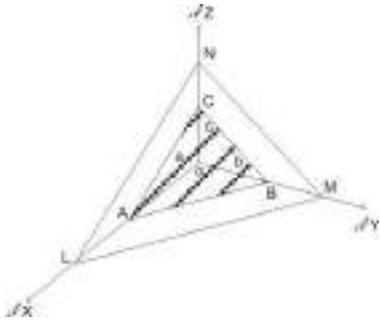
اشاریہ کی قدر منحنی ہوتی ہے پلر اشاریے کی قدر لکھنے کے لئے ارپر بار لگایا جاتا ہے۔

(i) OY, OX اور OZ قلمیاتی محوروں کی نمائندگی کرتے ہیں۔

(ii) ABC اکائی مستوع ہے۔

(iii) c, b, a اکائی قاطع ہیں۔

(iv) abc, KLM کے ضعف ہیں۔



شکل 10.7

کسی مستوع کے لئے پلر اشاریے کی تحسب کا طریقہ درج ذیل ہے۔ (شکل 10.7)

(الف) تین ستون کا ایک جدول بنائیے اکائی خانہ محوروں کو ستون کے سب سے اوپر رکھئے۔

(ب) ہر ستون میں قاطع کو داخل کیجئے (a, b, c کو ضعف کے طور پر ظاہر کیجئے)۔

(ج) تمام اعداد کا معکوس لیجئے۔

(د) تمام معکوس کو h, k اور l کے لئے مکمل عدد میں تبدیل کیجئے۔

نوٹ: صحیح عدد پر بار پلر اشاریے میں منفی علامت کو دکھاتا ہے، پلر اشاریے تو سین میں بند ہوتے ہیں۔

وائس اشاریے: a, b اور c کی قدریں وائس اشاریے کہلاتی ہیں۔

سوال (1) قلم سطحوں کے پلر اشاریے تحسب کیجئے جو قلم محوروں کو (2a, 3b, c) پر قطع کرتے ہیں۔

حل:-

اکائی خانہ محوریں	A	B	C
قاطع	2	3	1
معکوس	1/2	1/3	1
واضح کسر	3	2	6

اس لئے پلر اشاریے ہیں (3 2 6)

سوال (2) قلم سطحوں کے پلر اشاریے تحدیب کیجئے جو قلم محوروں کو  $(2a, -3b, -3c)$  پر قطع کرتے ہیں۔

حل:-

اکائی خانہ محوریں	A	B	C
قاطع	2	-3	-3
معکوس	1/2	-1/3	-1/3
واضح کسر	3	-2	-2

اس لئے پلر اشاریے ہیں  $(3, -2, -2)$

مشق: سوال (1) اگر سطح محوروں کو فاصلوں کے تناسب  $(\alpha:3:4)$  پر قطع کریں تو پلر اشاریے تحدیب کیجئے۔

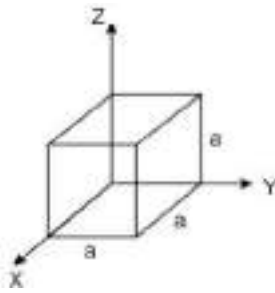
10.3.1 پلر اشاریے  $(h k l)$  کے ذریعہ قلم سطحوں کی اشاریہ کاری:

ایک سطح یا قلم مستوی کی تشریح کا تعین اس بات کے ذریعہ کیا جاسکتا ہے کہ وہ سطح کس طرح

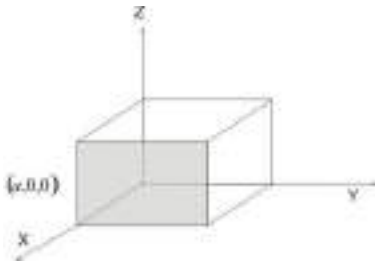
ٹھوس قلمیاتی محوروں سے قطع کرتی ہے اصولوں کے ایک سیٹ کے اطلاق سے پلر اشاریے  $(h k l)$  کی

تفویض ہوتی ہے جو اعداد کا ایک سیٹ ہے۔ جو قاطع کو شماریاتی طور پر ظاہر کرتے ہیں۔ اس طرح انھیں

سطح یا مستوع کو بے مثال طور پر شناخت کرنے کے لئے استعمال کیا جاسکتا ہے۔ (شکل 10.8)



شکل 10.8



شکل 10.9

پلر اشاریے کی تفویض میں استعمال طریقہ کار کعبی قلمی نظام (کعبی اکائی خانہ جس کی حدود ابعاد

$a \times a \times a$  ہوتے ہیں۔) کے لئے قیاس کیا جائے گا۔ (شکل 10.9)

یہ طریقہ کار ایک مثال استعمال کر کے باسانی بیان کیا جاتا ہے۔ اس لئے ہم درج ذیل سطح مستوع پر پہلے غور کریں گے۔

مرحلہ (1)  $X, Y, Z$  محور پر قاطع کی شناخت کیجئے دی گئی مثال میں  $X$ ۔ محور پر قاطع  $X = a$  اور سطح  $Y$  اور  $Z$  محوروں کے متوازی ہے۔ اس لئے وہاں قاطع نہیں ہے۔ اس لئے ہمیں قیام کرنا ہو گا کہ قطع لامحدودیت ( $\alpha$ ) ہے۔  $X, Y, Z$  محوروں پر قاطع  $\alpha, \alpha, a$  دیئے جاسکتے ہیں۔

مرحلہ (2) قاطع کسری ہم ربط کو متعلقہ حدود ابعاد سے تقسیم کر کے کسری قاطع میں تبدیل کیجئے مثال کے طور پر اکائی خانہ میں نقاط  $(X, Y, Z)$  جن کا حدود ابعاد  $a \times b \times c$  ہے کہ کسری ہم ربط  $(X/a, Y/b, Z/c)$  ہیں۔ ہر مکعبی اکائی خانہ میں ہر ہم ربط کو محض مکعبی خانہ مستقلہ سے تقسیم کریں گے اس سے کسری قاطع  $a/a, \alpha/a, \beta/a$  یعنی  $1, \alpha, \alpha$  حاصل ہوتے ہیں۔

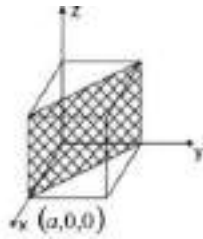
مرحلہ (3) کسری قاطع کے معکوس سے ملنے کے اشاریے بنتے ہیں ان کی صراحت بغیر کسی کاما یا کوئی اور علامت کے الگ کئے بغیر کی جانی چاہئے ملر اشاریے کو بھی توسین میں ملفوف کریں۔

پس اگر کوئی ایسی مخصوص سطح جیسے یہاں غور کیا جا رہا ہے تو  $1$  اور  $\alpha$  کے معکوس بالترتیب  $1$  اور  $0$  ہیں۔ لہذا ملر اشاریے  $(1\ 0\ 0)$  حاصل ہوتے ہیں۔

مثالیں (1)  $(1\ 1\ 0)$  سطح

قاطع  $a, a, \alpha$  کسری قاطع  $1, 1, \alpha$

ملر اشاریے  $(1\ 1\ 0)$

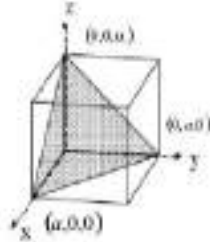


شکل 10.10

مثالیں (2)  $(1\ 1\ 1)$  سطح

قاطع  $a, a, a$  کسری قاطع  $1, 1, 1$

ملر اشاریے  $(1\ 1\ 1)$

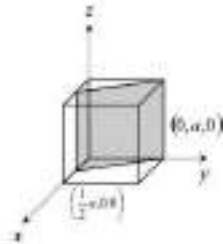


شکل 10.11

مثالیں (3)  $(2\ 1\ 0)$  سطح

قاطع  $\frac{1}{2}a, a, \alpha$  کسری قاطع  $1, 1, \alpha$

ملر اشاریے  $(2\ 1\ 0)$



شکل 10.12

### 10.3.2 قلم نظام میں سطحوں کے مابین فاصلہ:

یہ دکھایا جاسکتا ہے کہ قلم بین سطحی فاصلہ (d) دو مماثل سطحوں کے درمیان کا فاصلہ ہے۔

$$\frac{1}{(d_{hkl})} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \dots\dots(1)$$

جہاں مکعبی نظام کے لئے  $a = b = c$  اور  $h, k, l$  سطح کے پلر اشاریے اور  $a, b, c$  اکائی خانہ کے حدود ابعاد ہیں پس مساوات 1 بن جاتی ہے۔

$$(d_{hkl}) = \frac{d}{\sqrt{k^2 + h^2 + l^2}}$$

چو گوشہ نظام  $a = b \neq c$  کے لئے مساوات (1) بن جاتی ہے۔

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \left(\frac{1}{c}\right)^2$$

ارتھورومبک نظام  $a \neq b \neq c$  کے لئے مساوات (1) ایسی لگتی ہے۔

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

سوال (1) ارتھورومبک اکائی خانہ کے حدود ابعاد  $a = 50 \text{ pm}$ ،  $b = 100 \text{ pm}$  اور  $c = 150 \text{ pm}$  ہیں۔ سطح (1 2 3) کے مابین فاصلہ محسوب کیجئے۔

حل :- ہم جانتے ہیں کہ ارتھورومبک نظام کے لئے  $a \neq b \neq c$  پس  $d_{hkl}$  سے دیا گیا ہے۔

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \left(\frac{1}{50}\right)^2 + \left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{3}{150}\right)^2 = 3\left(\frac{1}{50}\right)^2$$

$$\frac{1}{(d_{123})} = \frac{\sqrt{3}}{50}$$

$$d_{123} = \frac{50}{\sqrt{3}} = 29 \text{ pm}$$

### 10.4 براگ کی مساوات (The Bragg's Equation)

براگ کی مساوات سے اندرونی ساخت جیسے بین السطوحی فاصلے کا مطالعہ کیا جاسکتا ہے۔

$$2\lambda = 2d \sin \theta$$

یہ X-شعاع کے انعکاس اموار کے لئے براگ کے قانون کا ریاضیاتی بیان ہے۔

جہاں  $\lambda =$  استعمال کی گئی X- شعاع کا طول موج

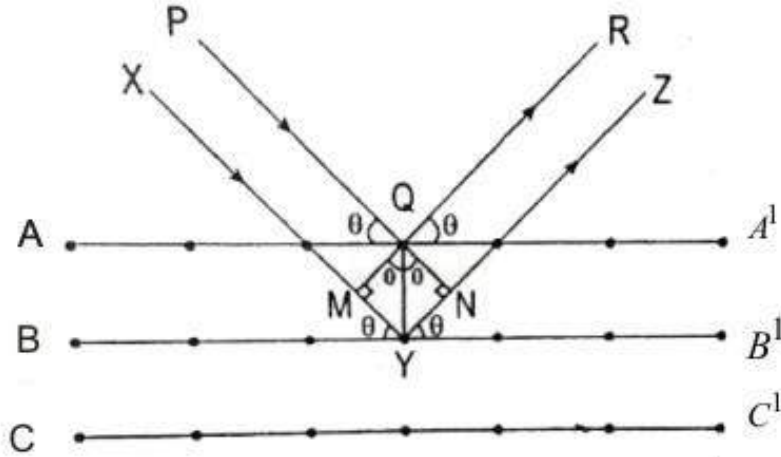
$d =$  اندرونی سطحی فاصلہ

$n =$  انعکاس کا درجہ

$\theta =$  شعاع کے وقوع کا زاویہ (نزولی زاویہ)

براگ کلمیہ کے مطابق جب X- شعاع قلمی سطح نزولی زاویہ  $\theta$  سے ٹکراتی ہے X- شعاع اسی زاویہ  $\theta$  سے منتشر ہوتی ہے۔ نتیجتاً تعمیری تداخل ہوتا ہے یہ تکرار راہ 'd' جو طول موج کے ضعف n مکمل عدد کے مساوی ہوتا ہے قلم سطح پر نزولی X- شعاع اور اس کے انعکاس کے درمیان تعلق کو اس قانون سے اچھی طرح سمجھایا جاسکتا ہے۔

قلم ترسلی جالی کی طرح برتاؤ کرتی ہیں کیونکہ یہ مساوی فاصلے کی جوہری سطحیں پر مشتمل ہوتا ہے۔ چلو غور کریں  $AA^1, BB^1$  اور  $CC^1$  ایک قلم کے مساوی فاصلہ کی متوازی سطحیں ہیں اور ان سطحوں کے بین السطوحی فاصلہ d ہے چلو غور کریں ایک لونی X- شعاع PQ سطح  $AA^1$  پر  $\theta$  زاویہ سے نزول ہوتی ہے اور QR پر منعکس ہوتی ہے۔ اسی طرح دوسری شعاع XY دوسری سطح  $BB^1$  پر  $\theta$  زاویہ سے نزول ہوتی ہے اور YZ کے درمیان منعکس ہوتی ہے۔ (شکل 10.13)



شکل 10.13: منعکس شعاعوں کے درمیان کا فرق  $MY + NY$  اور  $d \sin \theta = MY = NY$

راستوں کا فرق  $= MY + NY = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$

یہاں بین مستوع فاصلہ  $d =$

اب ہم جانتے ہیں کہ تعمیری تداخل کے لئے دو شعاعوں کے درمیانی راستے کا فرق X- شعاع کے طول موج کے مکمل عددی ضعف ہونا ہی چاہئے یعنی

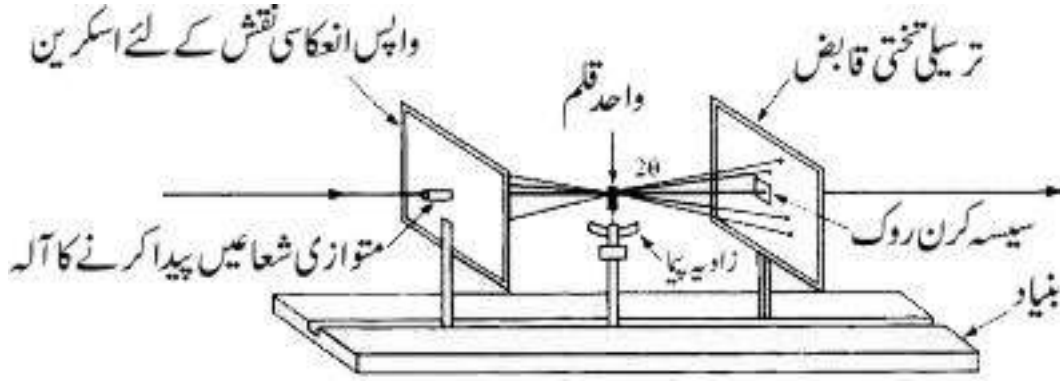
$2\lambda = 2d \sin \theta$  اس مساوات کو براگ مساوات کہتے ہیں جہاں  $n = 1, 2, 3, \dots$  ہے۔ انعکاس کے درجہ کی صراحت

کرتا ہے۔ (اول درجی انعکاس کے لئے  $n = 1$  اور دو درجی انعکاس کے لئے  $n = 2$  وغیرہ وغیرہ)

براگ کی مساوات کے اطلاق: (Application of Bragg's Equation)  
 براق کی مساوات قلم جالی کے بین مستوع فاصلہ اور کثافت کی تحدید کے لئے موزوں ہے۔

#### 10.4.1 لاؤ طریقہ: (Laue Method)

لاؤ طریقہ مادوں کی قلمی ساخت کے مطالعہ کی تکنیک ہے۔ جو X- شعاع انکسار امواج میں استعمال کی جاتی ہے۔ (X- شعاع طول امواج کا مکمل طیف) اس میں ایک لونی X- شعاع کرنا قلم پر ٹکرانا اور اس کے نتیجہ میں حاصل ہونے والے انکسار امواج کی ترتیب کا مطالعہ شامل ہے یہ ترتیب قلم جالی میں جوہروں کی ترتیب بہم پہنچاتا ہے یہ طریقہ نامعلوم مادوں کی قلمی ساخت معلوم کرنے کا قیمتی طریقہ ہے۔ اسے مادیاتی سائنس میں بہت زیادہ استعمال کیا جاتا ہے۔ اس کی ایک مثال سنگِ مُردار بنیادی وقت پیمائش (Horology) ہے جس میں مصنوعی سنگِ مُردار قلم کی اس رخ سے کٹ کیا جاتا ہے جو وقت کی پیمائش کی معکوس داب برقی اثر کے ذریعہ اجازت دیتا ہے۔ لاؤ طریقہ قلم کے ساختی مطالعہ میں استعمال ہونے والے بنیادی طریقوں میں سے ایک سمجھا جاتا ہے۔ (شکل 10.14)



شکل 10.14: لاؤ طریقہ - اصول، بناوٹ اور کارکردگی

ایک واحد قلم کو گھومتے ہوئے میز پر رکھا جاتا ہے جو قلم کو مخصوص معلوم زاویوں کے ساتھ گھوما سکتا ہے۔ اور مختلف طول موج کی X- شعاع کرن کے ساتھ غیر متحرک رکھا جاسکتا ہے قلم ان تعین شدہ لیمبرڈا ( $\lambda$ ) کی مجرد اقدار کو منتخب کر کے انھیں مخصوص فاصلہ  $d$  اور شعاعی زاویہ جن کے لئے قلم مستوع موجود ہو منعکس کرتا ہے جس سے براگ مساوات  $n\lambda = 2d \sin \theta$  مطمئن ہو۔ ایک مہین، متوازی کرن قلم پر سیدھ باندھتی ہے ترسیلی یا انعکاسی کرنوں کو حاصل کرنے کے لئے فوٹو گرافی فلوس رکھی جاتی ہیں اس کے نتیجہ میں نقشہ حاصل ہوتا ہے جو تیز اور واضح مقامات کے سلسلے پر مشتمل ہوتا ہے یہ قلم ساخت کے کامل مظہر ہوتے ہیں جبکہ شکستہ پھیلے ہوئے مقامات قلم میں بگاڑ اور نقائص کو ظاہر کرتے ہیں۔

فوائد:

- 1- یہ قلمی تشریح کی انکشاف کا فوری طریقہ ہے۔
- 2- قلم میں موجود تشاکل وسیع تر انداز میں مطالعہ کرنے کے لئے مختلف نقشے حاصل کئے جاسکتے ہیں۔

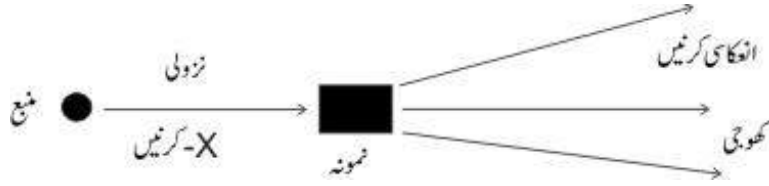
نقصانات:

- 1- وسیع حدی طول امواج کی وجہ سے وہاں مختلف قلم مستوع کی اکثر انعکاسی عکسوں کی پرپوشی ہوتی ہے۔
- 2- وسیع حدی طول موج کے استعمال کی وجہ سے نزولی X- شعاعوں کی شدت میں تغیر ہوتا ہے۔
- 3- قلم کے اندر مختلف انعکاس ہو سکتے ہیں جو حاصل ہونے والی تصویر کو پیچیدہ اور ان کی پیمائش کو ناممکن بنا سکتی ہیں۔

#### 10.4.2 سفوف طریقہ: (The Soff Method)

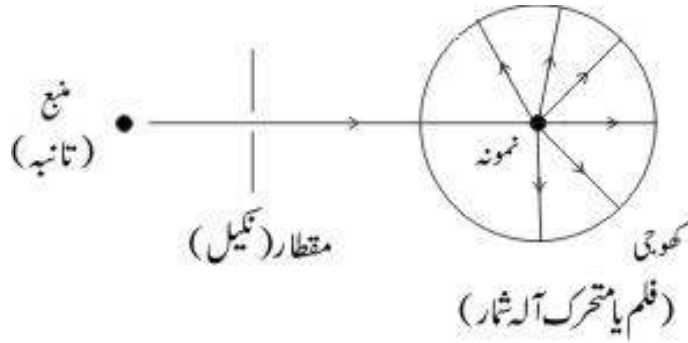
سفوف طریقہ: اصول اور استعمال، سفوف طریقے کے اصول جیسے نتیجے شکل 10.15 میں دی گئی ہے۔

جب ایک لوئی X- شعاع کرن نمونے کے انتہائی باریک سفوف جو انتہائی چھوٹی بے قاعدہ ہر مملہ تشریق میں بکھری ہوتی ہے سے ٹکراتی ہے۔



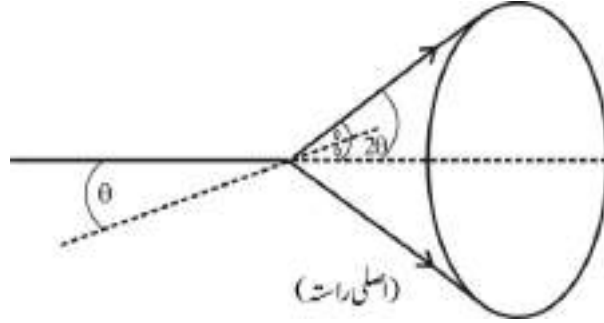
شکل 10.15

چونکہ نمونہ سفوف مختلف جالی مستوی پر مشتمل ہوتا ہے جو عام ممکنہ تشریق میں بھی موجود ہوتے ہیں اس لئے کم از کم کچھ قلمیں نزولی کرنوں کے لئے براگ کے زاویہ  $\theta$  سے تشریق ہونی ہی چاہئے تاکہ ان قلموں اور مستوعی کے لئے انعکاس ہو سکے۔ انعکاسی کرنوں کی کھوج نمونہ کے ارد گرد فوٹوگرافی فلم رکھ کر یا متحرک کھوجی کے استعمال کے ذریعہ کی جاتی ہے۔ (شکل 10.16)



شکل 10.16

انکسار امواج ہونے کے لئے صرف شرط یہ ہے کہ مستوعی نزولی کرن سے براگ زاویہ  $\theta$  پر ہونا چاہئے (نوٹ نزولی کرن کے محور کے ساتھ مستوع کی زاویائی تشریق پر کوئی مزاحمت نہیں رکھنی چاہئے) مادے کے انتہائی باریک سفوف میں قلمیں نزولی کرن کے ہر ممکنہ زاویائی مقام پر موجود ہوتے ہیں اور کرنوں کا انکسار کرتے ہیں جس کے نتیجے میں نمونہ سے نکلتی شعاع پاشی کے مخروط کی شکل 10.17 میں نظر آتی ہیں۔



شکل 10.17

اگر براگ زاویہ  $\theta$  ہے تو انکساری اور غیر انکساری کرنوں کے درمیان  $2\theta$  اور مخروط کا زاویہ  $4\theta$  (راس کا زاویہ) مستوی کاہر سٹ خود کا شعاع پاشی مخروط بناتا ہے یہ مخروط سفوف کے اطراف لپٹی ہوئی فلم کی پٹی پٹی سے محسوس کی جاتی ہے۔ نیچے شکل میں دیکھئے ہر مخروط فلم کو دو مختصر قوسوں کے طور پر قطع کرتے ہیں۔

## 10.5 چند نمائندہ جالیوں کی ساختیں (Structures of Some Typical Lattice)

(1) آئنی قلموں کی AB قسم کی ساختیں: مثال NaCl, CsCl اور ZnS (Sphalerite) فلم

(2) آئنی قلموں کی  $AB_2$  قسم کی ساختیں: مثال  $CaF_2$  (فلورائیٹ ساخت)

(3) آئنی قلموں کی  $A_2B$  قسم کی ساختیں: مثال  $Na_2F$  (ضد فلورائیٹ ساخت)

(3) آئنی قلموں کی  $ABX_3$  قسم کی ساختی مثال پروڈسکٹ ساخت

### 10.5.1 NaCl کی قلم کی ساخت: (Structural Null Crystal)

سوڈیم کلورائیڈ (NaCl) کی ترتیب سطح مرکزی مکعبی (یا CCPI) ہے کلورائیڈ برقی پارے ( $Cl^-$ ) اکائی خانہ کے کوٹوں اور مستوی کے مرکزوں پر قابض ہوتے ہیں جبکہ سوڈیم آئین ( $Na^+$ ) اکائی خانہ کے جسم مرکز اور کنارہ مرکزوں پر قابض ہوتے ہیں ہر کلورائیڈ برقی پارہ چھ (6) سوڈیم برقی پاروں سے گھرا ہوتا ہے اور ہر سوڈیم برقی پارہ چھ (6) کلورائیڈ برقی پاروں سے گھرا ہوتا ہے۔ اس لئے NaCl کا ہم آہنگی عدد 6:6 ہے۔

فی اکائی خانہ NaCl اکائیوں کی تعداد کی تحسیب (Calculation):

(i) کلورائیڈ برقی پاروں کی تعداد

$$= 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

آٹھ کونوں پر فی اکائی  $1/8$  آئین مہیا کرتے ہیں۔

$$= 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

چھ مستوی مرکزوں پر فی اکائی خانہ  $1/2$  آئین مہیا کرتے ہیں۔

$$= 1 + 3 = 4$$

کلورین برقی پاروں کی کل تعداد



(ii) سوڈیم ( $Na^+$ ) برق پاروں کی تعداد

$$12 = 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

کنار مرکزوں پر فی اکائی 1/4 آئین مہیا کرتے ہیں۔

$$1 \times 1 = 1$$

جسم مرکز پر کامل ایک آئین مہیا کرتے ہیں۔

$$3 + 1 = 4$$

سوڈیم ( $Na^+$ ) برق پاروں کی کل تعداد

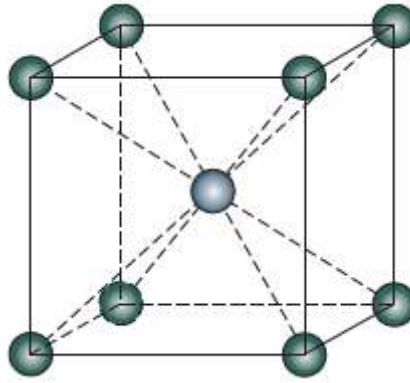
اس لئے ایک اکائی خانہ میں چار (4) NaCl سالماتی ہوتے ہیں ایک اکائی خانہ میں 4 کلورائڈ برق پارے اور 4 سوڈیم برق پارے

ہوتے ہیں ایک اکائی خانہ میں کل 8 (آٹھ) برق پارے ہوتے ہیں۔

10.5.2 CsCl قلم کی ساخت:

CsCl کی ساخت میں Cl برق پاروں کو ٹھوس دائروں سے جبکہ Cs برق پاروں کو کھوکھلے (خال) دائروں سے ظاہر کیا گیا ہے

CsCl کی ساخت ذیل میں بیان کی گئی ہے۔ شکل (10.18)



شکل 10.18

CsCl ساخت کے اہم نکات:

- CsCl قلم کے لئے نصف قطر نسبت  $\left(\frac{r^+}{r^-}\right)$  قدر 0.884 ہے چونکہ یہ قدر 0.732-، 1.000 حد میں آتی ہے۔ یہ تجویز کرتے ہیں کہ اسکی جالی BCC قسم کی ہیں۔
- کلورائڈ برق پارے جسم کے مرکز، کناروں کے مرکز اور مستویوں (سطحوں) کے مراکز پر موجود ہوتے ہیں جبکہ Cs برق پارے انفرادی اکائی خانہ کے جسم کے مرکز پر موجود ہوتے ہیں۔
- ہر کلورائڈ برق پارہ 8  $Cs^+$  برق پاروں سے گھرا ہوتا ہے اور ہر  $Cs^+$  برق پارہ 8 کلورائڈ برق پاروں سے گھرا ہوتا ہے اس لئے قلم کا ہم آہنگی عدد 8 : 8 ہے۔

### شیشیم ( $\text{Cs}^+$ ) اور کلورائیڈ ( $\text{Cl}^-$ ) برق پاروں کی ترتیب

$\text{CsCl}$  قلم کا اکائی خانہ  $8 \text{Cs}^+$  برق پارے اور  $27 \text{Cl}^-$  برق پاروں پر مشتمل ہوتا ہے۔ اکائی خانہ کے آٹھ کونوں پر  $8 \text{Cl}^-$  برق پارے موجود ہوتے ہیں، اکائی خانہ کے ہر کنارے کے مرکزوں پر  $12 \text{Cl}^-$  برق پارے موجود ہیں جبکہ ہر اکائی خانہ کے ہر مستوع مرکز پر  $6 \text{Cl}^-$  برق پارے کبھی اکائی خانہ کے مرکز پر مقیم ہے۔ تمام  $8 \text{Cs}^+$  برق پارے اکائی خانہ کے خلاؤں کے اندر موجود ہیں۔

#### $\text{Cl}^-$ برق پاروں کے تعداد کی تحسیب:

$$= \frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ کو نوں پر جو ہروں کو مہیا کرتے ہیں۔}$$

$$= \frac{1}{2} \times 6 = 3 \text{ مستوع کے مرکز پر جو ہروں کو مہیا کرتے ہیں۔}$$

$$= 1 \times 1 = 1 \text{ جسم کے مرکز پر جو ہر مہیا کرتے ہیں۔}$$

$$= \frac{1}{4} \times 12 = 3 \text{ کناروں کے مرکز پر جو ہروں کو مہیا کرتے ہیں۔}$$

$$= 1 + 3 + 1 + 3 = 8 \text{ کلورائیڈ آئین کی کل تعداد}$$

#### $\text{Cs}^+$ برق پاروں کے تعداد کی تحسیب:

چھوٹی اکائیوں کے لئے یہ 1 ہے۔

بڑی اکائیوں کے لئے یہ 8 ہے۔

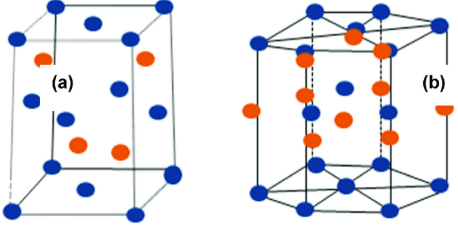
• پس  $\text{Cl}^-$  اور  $\text{Cs}^+$  برق پاروں کی کل تعداد  $(8+8)$  یعنی 16 ہے۔

• اس لئے  $\text{CsCl}$  کے ایک اکائی خانہ میں 8 سالمات ہوتے ہیں۔

• دوسری مثالیں  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiBr}$ ,  $\text{TiCl}$ ,  $\text{CsCN}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{CsBr}$  وغیرہ

### 10.5.3 زنک بلینڈ ( $\text{ZnS}$ ) (Sphalerite):

$\text{ZnS}$  کی قلمی شکلوں کی دو اقسام ہیں۔ ہر ایک کا ہم آہنگی عدد 4 ہے۔ اسکی ہندسی شکل دراصل بالکل ہیرے جیسی یکے بعد دیگرے  $\text{Zn}$  اور  $\text{S}$  کی تہیں ہوتی ہیں یہ اسطرح بھی بیان کیا جاسکتا ہے کہ زنک برق پارے ( $\text{Zn}^{+2}$ ) اور سلفر برق پارے ( $\text{S}^{2-}$ ) ہر ایک سطح مرکزی جالیوں میں اسطرح ہوتے ہیں کہ ہر ایک برق پارہ دوسری جالی کے چوگوشہ خلاء میں ہوتا ہے تناسب پیمائی کے لئے ضروری ہے کہ یہ چوگوشہ خلاء ایک کے بعد دیگرے خالی اور قابض ہوں۔ شکل (10.19)

<p>اہم خصوصیات</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• ترتیب (F.C.C یا C.C.P) ہے۔ <math>S^{2-}</math> برق پارے کونوں اور مستوی مرکزوں پر موجود ہوتے ہیں۔</li> <li>• <math>Zn^{2+}</math> برق پارے ایک کے بعد دیگر چوکوشہ خلاء میں موجود ہوتے ہیں (یعنی <math>Zn^{2+}</math> برق پارے ایک کے بعد دیگر مکعبوں میں چھوٹے مکعب کے جسم مرکز میں ہوتے ہیں۔</li> </ul>	 <p>شکل 10.19</p>
--	---

ہر  $Zn^{2+}$  برق پارہ چوکوشی طور پر  $S^{2-}$  برق پاروں سے اور ہر  $S^{2-}$  برق پارہ چوکوشی طور پر  $Zn^{2+}$  برق پاروں سے گھرا ہوتا ہے۔ اس لئے یہ ساخت 4 : 4 ہم آہنگ ہے۔

فی اکائی  $S^{2-}$  برق پاروں کے تعداد کی تحسیب:

ہر گوشہ (کونا) مہیا کرتا ہے۔

$$\frac{1}{8} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

مستوی مرکز پر چھ (6) مہیا کرتا ہے۔

$$\frac{1}{2} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

4 = فی اکائی خانہ کل  $S^{2-}$  برق پارے

فی اکائی خانہ  $Zn^{2+}$  برق پاروں کی تعداد کی تحسیب

$$1 \times 4 = 4$$

پس ہر اکائی خانہ میں 4  $Zn^{2+}$  اور 4  $S^{2-}$  برق پارے کل 8 برق پارے ہوتے ہیں۔ چونکہ  $Zn^{2+}$  برق پارے نصف چوکوشہ مقامات پر

قابلض ہوتا ہے فی اکائی خانہ 4  $Zn^{2+}$  کی تعداد ہوگی۔

فی اکائی خانہ کل ZnS کی تعداد = 4

دوسری مثالیں BeS, AgI, CuI, CuBr, CuCl

10.5.4 : (ZnS) Wurtzite

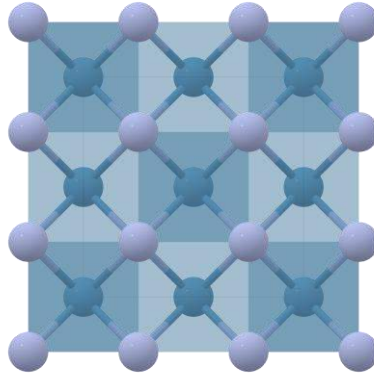
ZnS کی Wurtzite صورت زنک بلینڈ سے زیادہ خام ہوتی ہے۔ Wurtzite ساخت زنک بلینڈ سے اونچی تپش پر تیار ہوتی ہے۔

Wurtzite (ZnS) ساخت میں  $(S^{2-})$  سلفائیڈ برق پارے hcp (شش گوشہ قریبی پیک) ساخت میں مرتب ہوتے ہیں۔  
 نصف گوشہ خلاؤں پر  $Zn^{2+}$  برق پارے قابض ہوتے ہیں۔ ZnS کی صورت میں ہم آہنگی عدد 4 : 4 ہے۔ پس فی اکائی خانہ میں 6 سائے  
 اکائیاں ہوتی ہیں۔

اہم خصوصیات:

- سلفائیڈ برق پارے شش گوشہ قریبی پیک (HCP) بناتے ہیں۔
- نصف چوگوشی مقامات  $Zn^{2+}$  برق پاروں قابض کرتے ہیں۔
- ہر سلفائیڈ برق پارہ چوگوشی طور پر زنک برق پاروں ( $Zn^{2+}$ ) سے گھرا ہوتا ہے اور ہر زنک برق پارہ ( $Zn^{2+}$ ) چوگوشی طور پر  
 سلفائیڈ برق پارہ ( $S^{2-}$ ) سے گھرا ہوتا ہے اس لئے ساخت کا ہم آہنگی عدد 4 : 4 ہے۔
- Wurtzite قلم کی نصف قطر نسبت  $\left(\frac{r^+}{r^-}\right)$  قدر 0.40 ہے جو تجویز کرتی ہیں کہ اس کا ہم آہنگی عدد 4 ہے۔
- زنک بلینڈ (Zns) اور Wurtzite (Zns) کا بنیادی فرق یہ ہے کہ Wurtzite میں  $S^{2-}$  برق پارے HCP میں مرتب ہیں (یعنی  
 ABAB قسم) اور زنک بلینڈ میں یہ CCP ہے۔ (یعنی ABC ABC قسم)

10.5.5 فلورائیٹ ( $CaF_2$ ) ساخت  $AB_2$  قسم:



شکل 10.20: فلورائیٹ ( $CaF_2$ ) ساخت  $AB_2$  قسم

فلورائیٹ قلم  $AB_2$  قسم کی ہے اسے کیلشیم فلورائیڈ قلم بھی کہتے ہیں۔

$CaF_2$  قلم کی نمایاں خصوصیات:

- (الف) دونوں برق پارے یعنی  $Ca^{2+}$  اور  $F^-$  برق پارے چوگوشی مقامات پر موجود ہوتے ہیں۔
- $Ca^{2+}$  برق پارے مکعبی ترتیبی پیکنگ ترتیب (FCC) بناتے ہیں۔
- $Ca^{2+}$  برق پارے مکعب کے تمام چھ مستوعی مرکزوں اور تمام آٹھ کونوں پر ہوتے ہیں۔

- ہر چھوٹے مکعب کے جسم کو فلورائڈ برق پارے قبضہ کئے ہوتے ہیں۔ (یعنی تمام دستیاب چوگوشی خلاؤں میں) کیلشیم فلورائڈ قلم کا ضابطہ اور ہم آہنگی عدد:

کیلشیم برق پاروں کی تعداد

$$\bullet \text{ مستوعی مرکزی پر } 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\bullet \text{ کونوں پر } \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

• پس کل کیلشیم برق پاروں ( $\text{Ca}^{2+}$ ) کی تعداد 4 ہے۔

• فلورائڈ برق پاروں ( $\text{F}^-$ ) کی تعداد = 8

•  $\text{Ca}^{2+}$  ہر آٹھ ( $8 \text{F}^-$ ) سے گھرا ہے جبکہ ہر  $\text{F}^-$  چار ( $4 \text{Ca}^{2+}$ ) سے گھرا ہے۔ اس لئے اس کی ہم آہنگی 4 : 8 ہے۔

•  $\text{CaF}_2$  قلم کی نصف قطر نسبت  $\left(\frac{r^+}{r^-}\right)$  قدر 0.73 ہے چونکہ قدر 1.00 - 0.732 حد میں ہے۔  $\text{CaF}_2$  میں  $\text{Ca}^{2+}$  برق پارے کا ہم آہنگی عدد 8 کے مساوی ہے۔

• اسی طرح  $\text{CaF}_2$  میں  $\text{F}^-$  کا ہم آہنگی عدد  $\text{F}^-$  برق پارے کے اطراف 4،  $\text{Ca}^{2+}$  برق پاروں کی چوگوشی ترتیب کی وجہ سے 4 ہے۔

• اس لئے  $\text{CaF}_2$  میں آئنی قلموں میں ہم آہنگی عدد 4 : 8 ہے۔

• فی اکائی خانہ  $\text{Ca}^{2+}$  کی تعداد 4 ہے۔  $\text{F}^-$  کی تعداد 8 ہے (کیونکہ تمام چوگوشی خلائیں پر  $\text{F}^-$  برق پارے قابض ہیں) اس لئے وہاں

فی اکائی خانہ 4  $\text{CaF}_2$  اکائیاں ہیں۔

فلورائٹ ساخت کی دیگر مثالیں  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$

ضد فلورائٹ قلمی ساخت :- ضد فلورائٹ قلمی ساخت فلورائٹ ساخت کے برعکس ہوتی ہے۔ منفی برق پارے کعبی قریبی پیکنگ

(CCP/FCC) ساخت بناتے ہیں اور مثبت برق پارے CCP یا FCC ساخت کے جسم مرکز پر ہوتے ہیں۔

• یہ ساخت عام طور پر اساسی دھاتی آکسائیڈ اور سلفائیڈز میں موجود ہوتے ہیں۔

• FCC یا CCP ساخت بنانے کے لئے اکائی خانہ کے مستوی مرکز اور کونوں پر منفی برق پارے ( $\text{O}^{2-}/\text{S}^{2-}$  برق پارے)

موجود ہوتے ہیں۔

• مثبت برق پارے ( $\text{Na}^+$ ) تمام چوگوشی مقامات پر قابض ہوتے ہیں اس لئے یہ ہر مکعب کے جسم پر موجود ہوتے ہیں۔

برق پاروں (ions) کی تعداد کی تحسیب :-

$$\text{کونوں پر منفی برق پاروں (Anions) کی تعداد} = 1 = \frac{1}{8} \times 8 =$$

$$\text{مستوعی کے مرکزی پر} = 3 = 6 \times \frac{1}{2} =$$

اس لئے فی اکائی خانہ منفی برقی پاروں ( $O^{2-}/S^{2-}$  Anions) کی تعداد = 4

مثبت برقی پاروں کی تعداد = 8

ہر منفی برقی پاروں ( $O^{2-}$ ) 8 مثبت برقی پاروں ( $Na^+$ ) سے گھرا ہے۔

ضد فلورائیٹ ساخت  $Na_2O$  کی صورت میں ہم آہنگی عدد 8 : 4 ہے۔

فی اکائی خانہ  $Na_2O$  سالموں کی تعداد 4 ہے۔

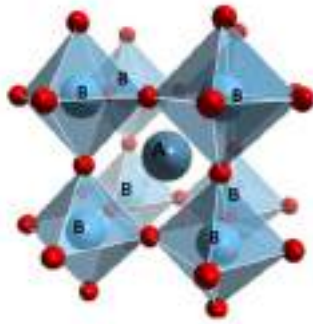
### 10.5.6 پرووزکائیٹ (Perovskite) ساخت:

پرووزکائیٹ کے لئے عام ضابطہ  $ABO_3$  ہے جیسے  $CaTiO_3$  جہاں  $A$   $Ca^{2+}$  برقی پارے اور  $B$   $TiB$  مثبت برقی پارے ہیں۔ 8

(آٹھ)  $BO_6$  ہشت سطحی کے لئے بنائے گئے ہر سوراخ پر  $A$  ( $Ca^{2+}$ ) مثبت برقی پارہ قابض ہوتا ہے اس طرح مثبت برقی پارہ ( $Ca^{2+}$ ) 12

آکسیجن جوہروں سے گھرا ہوتا ہے اور  $B$  مثبت برقی پارہ ( $Ti$ ) 6 آکسیجن جوہروں سے گھرا ہوتا ہے ہر آکسیجن جوہر 4 ٹائٹنیم ( $Ti$ ) جوہروں

سے گھرا ہوتا ہے۔



### شکل 10.21 : پرووزکائیٹ (Perovskite) ساخت

اس لئے کیلشیم کا ہم آہنگی عدد 12،  $Ti$  جوہر 6 اور آکسیجن جوہر 4 ہے۔ ایسی ساخت کی دیگر مثالیں  $S_2TiO_3$  اور  $BaTiO_3$  میں

### 10.5.7 ہیرے اور گریفائیٹ کی ساخت:

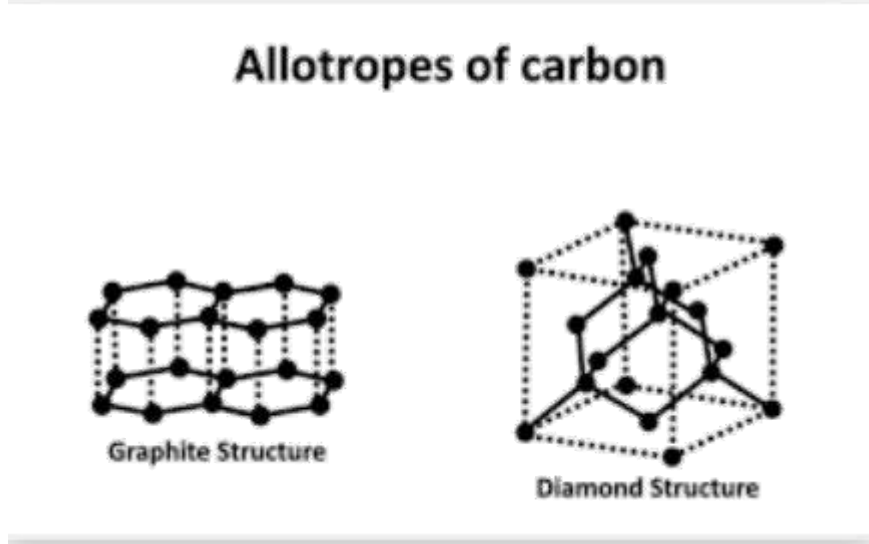
کاربن عام طور پر تین قلمی صورتوں میں پایا جاتا ہے ہیرا، گریفائیٹ اور فُل ارین (Fullerene) ہیرے کی ساخت انتہائی سخت

ہے۔ ہیرے میں ہر کاربن جوہر چوگوشی طور پر دیگر چار کاربن جوہروں سے گھرا ہوتا ہے اس قسم کی بندیشوں کے نتیجے میں باہم مربوط جال

جیسا ٹھوس بنتا ہے۔ نتیجتاً ہیرا انتہائی سخت، قدرتی پائے جانے والے مرکبات میں سب سے زیادہ سخت ہے۔ ہر کاربن جوہر  $Sp^3$  مخلوطی ہے۔

گریفائیٹ:

دوسری طرف گریفائیٹ کاربن جوہروں کے چھ (6) رکنی حلقوں کی ملی جھلی تہوں پر مشتمل ہوتا ہے ان تہوں میں ہر کاربن جوہر  $SP^2$  مخلوطی ہوتا ہے کاربن جوہر پر ایک غیر مخلوط  $P$  آر بیٹل ہوتا ہے جو تہوں سے متوازی ہوتے ہیں اور کشادہ  $\pi$ -بندشیں بناتے ہیں۔ نتیجتاً غیر مقیم  $\pi$ -الیکٹرونی کثافت تہوں پر تیار ہوتی ہے کاربن جوہروں کی تہیں ایک دوسرے سے کمزور ونڈروال قوت کشش سے جڑے ہوتے ہیں تہوں کے درمیان نسبتاً کمزور کی وجہ سے تہیں ایک دوسرے پر سے پھسلنے کے لئے آزاد ہوتی ہے۔ اور  $\pi$ (پائے) الیکٹرون پر تہ کے اندر آزادانہ گھومتے ہیں۔ جو گریفائیٹ کو بہتر چکنائی (Lubricant) اور برقی موصل بناتے ہیں۔ (شکل 10.20) (جدول-1)



شکل 10.22: گریفائیٹ اور ہیرے کی ساخت

جدول-1: ہیرے اور گریفائیٹ کی طبعی خصوصیات

گریفائیٹ	ہیرا	خصوصیات
2.260	3.513	کثافت
$1.570 \times 10^{-5}$	$10^{11}$	برقی قوت مزاحمت
5.740	2.365	معیاری سالمی انٹروپی (ناکارگی) ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )
(تہہ کے اندرونی حصہ میں) 141 (تہہ کے درمیان) 325	1.54	C – C فاصلہ (Pm)

کمرے کی تپش پر گریفائیٹ حر حرکیاتی طور پر زیادہ قیام پذیر شکل ہے تاہم ہیرے کی کثافت گریفائیٹ سے بہت زیادہ ہے اور گریفائیٹ کو بہت زیادہ اونچے دباؤ پر ہیرے میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔

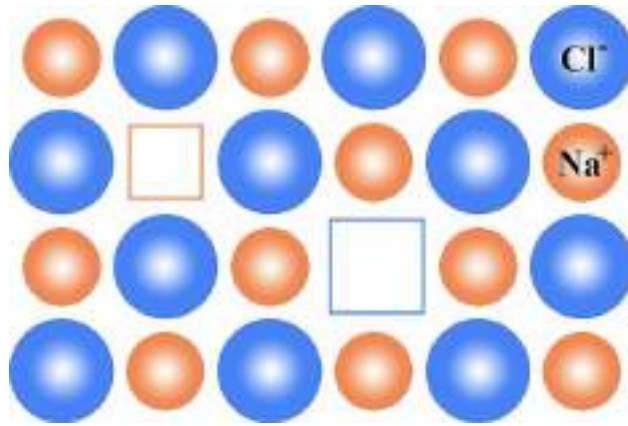
قلم جس میں تمام جالی نقاط ذرات یا ذراتی گروپ سے قابض ہوتے ہیں انہیں مثالی قلم کہتے ہیں۔ ٹھوس حالت میں ذرات اپنے وسطی مقام کی نسبت سے اتھرازی حرکت کر سکتے ہیں مطلق صفر درجہ حرارت پر تمام اقسام کے حرکات رُک جاتے ہیں۔ اس لئے قلم ایک کالم ترتیب میں ہوتے ہیں۔ جیسے ہی درجہ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے سالماتی حرکت میں اضافہ ہوتا ہے اور برق پارے اپنے عمومی مقام کھو کر یا تو قلم چھوڑ دیتے ہیں یا اس میں جو فی مقام پر قابض ہوتے ہیں یعنی مرتب ترتیب سے انحراف ہوتا ہے قلم میں کامل مرتب ترتیب سے انحراف نقص یا عیب پیدا کرتا ہے۔ قلم میں نقص یا تو حرارت کے اثر یا ڈوپنگ عمل سے ظاہر ہوتے ہیں قلموں میں نقص دو قسم کے ہو سکتے ہیں۔

### 10.6.1 تناسب پیمائی نقائص (Stoichiometric Defects):

ایسے مرکبات جن میں مثبت اور منفی برق پاروں کی تعداد انکے کیمیائی ضابطے میں ظاہر تناسب کے ہو بہو ہوتے ہیں انہیں تناسب پیمائی مرکبات کہتے ہیں ان مرکبات میں دو قسم کے نقائص دکھائی دیتے ہیں۔

#### (i) شائکی نقص (Schottky Defect):

اس قسم کا نقص پیدا ہوتا ہے جب ساری تعداد میں مثبت برق پارے اور منفی برق پارے اپنے مستقل مقامات سے غائب ہو جاتے ہیں اور پیچھے خلاء یا خالی جگہ (سوراخ) چھوڑ جاتے ہیں۔ قلم معتدل رہتی ہے کیونکہ قلم جال سے مساوی تعداد میں مثبت برق پارے (Cation) اور منفی برق پارے (anion) غائب ہوتے ہیں۔ شائکی نقص عام طور پر آئینی مرکبات میں نظر آتا ہے جن میں مثبت برق پارے اور منفی برق پاروں کے نصف قطر ایک جیسے ہوتے ہیں جن مرکبات کے ہم آہنگی عدد بہت اونچے ہوتے ہیں ان میں شائکی نقص ظہور میں آتا ہے شائکی نقص دکھانے والے مرکبات ہیں  $KCl, CsCl, NaCl, KBr$  وغیر (شکل 10.21)



شکل 10.23 : شائکی نقص (Schottky Defect)



### شائکی نقائص کے اثرات (Effects of Schottky Defects):

کثافت میں تخفیف (کمی): قلم جال سے مثبت اور منفی برق پاروں کے اخراج سے جال کی کمیت کم ہو جاتی ہے اس لئے قلم کی کثافت میں تخفیف ہوتی ہے۔

موصلیت میں اضافہ:- قلم میں سوراج یا خلاء کی دستیابی کی وجہ سے قلم برقی رو کی کچھ حد تک موصلیت آئینی میکازم سے شروع کرتی ہے۔ جال کی قیام پذیری میں کمی:- جال میں بہت زیادہ خلاؤں کی موجودگی سے جال کی قیام پذیری کو گھٹا دیتی ہے۔

### (ii) فرینکل نقص (Frenkel defect):

جب برق پارہ اپنے جالی نقطہ کو چھوڑ کر جونی مقام میں جاتا ہے تو اس قسم کا نقص پیدا ہوتا ہے اور جال میں سوراج (چھید) یا خالی جگہ بناتا ہے۔ عام طور پر چھوٹی جسامت کے مثبت برق پارے اپنے جال سے کھسک کر جونی مقام پر قابض ہو جاتے ہیں یہ نقص قلم کی معتدلیت کو متاثر نہیں کرتا۔ چونکہ قلم جال میں اب بھی مساوی تعداد میں مثبت اور منفی برق پارے ہوتے ہیں جن آئنی مرکبات میں نصف قطر نسبت  $\left(\frac{r^+}{r^-}\right)$  یعنی مثبت برق پارے اور منفی برق پارے کے جسامت کا تناسب کم ہوتا ہے جن ٹھوسوں میں مثبت برق پاروں اور منفی برق

پاروں میں زیادہ فرق ہوتا ہے اور جن کا ہم آہنگی عدد کم ہوتا ہے ان میں یہ نقص نمایاں ہوتا ہے مثلاً  $AgCl$  اور  $AgI$ ,  $AgBr$ ,  $ZnS$  میں

### فرینکل نقص کے اثرات (Effects of Frenkel defect):

قلم کے نوعی امالی گنجائش میں اضافہ:- قلم میں ایک جیسے بار کی نزدیکی اسکے نوعی امالی گنجائش کو بڑھاتی ہے۔ موصلیت میں اضافہ:- فرینکل نقص والی قلم آئنی میکازم کے ذریعہ کچھ حد تک برقی رو کی ترسیل کرتی ہے۔ کثافت پر کوئی اثر نہیں ہوتا: قلم کی کثافت وہی رہتی ہے۔

### 10.6.2 غیر متناسبی نقائص (Asymmetry defects):

اس قسم کے نقائص عبوری عناصر (Transitional Element) کے مرکبات ظاہر کرتے ہیں یہ نقائص یا تو دھاتی برق پاروں یا ادھاتی برق پاروں کی بہتات (زیادتی) سے پیدا ہوتے ہیں۔

### (i) منفی برق پارہ خلاؤں کی وجہ سے دھاتی بہتات:

مرکبات میں دھاتی برق پاروں کی کثرت یا تو منفی برق پاروں کے اپنے مخصوص جالی مقام سے غائب ہو کر اس کی جگہ الیکٹرون یا خلاء چھوڑنے پر ہوتی ہے یا آئینی مرکبات جن میں سائیکل نقص ہونے کا امکان ہو میں اس قسم کا دھاتی بہتات نقص دکھائی دیتا ہے جب دھاتی ہلائڈز کو القلی دھاتی بخاراتی فضا میں گرم کیا جاتا ہے تو کچھ منفی برق پارے (ہلائڈ برق پارے) پگھل کر اپنے مخصوص جالی مقام سے قلم کی سطح پر آکر نئے تیار دھاتی برق پاروں سے مل جاتے ہیں۔ دھاتی جوہر کے ذریعہ کھوئے ہوئے الیکٹرون قلم میں پہنچ کر منفی برق پاروں (Anion) کے ذریعے بنے خلاء پر قابض ہو جاتے ہیں۔ آزاد الیکٹرون والے خلاؤں کو F مراکز کہتے ہیں۔ دھاتی کثرت نقص کا اہم

اثر قلم میں رنگ نمایاں کرتا ہے مثلاً جب NaCl قلم کو سوڈیم بخاراتی فضا میں گرم کیا جاتا ہے تو یہ پیلا ہو جاتی ہے۔ اسی طرح KCl قلموں کو پوٹاشیم بخاراتی فضا میں گرم کیا جاتا ہے تو یہ بیگنی رنگ کی نظر آتی ہے۔

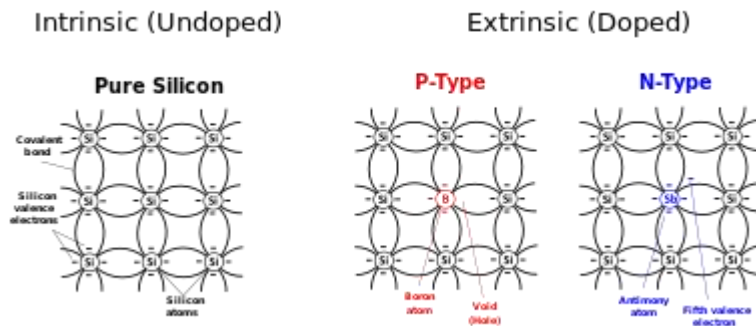
(ii) جوئی (شگانی) مثبت برق پاروں (Cations) کی وجہ سے دھاتی بہتات (کثرت):

اس قسم کا نقص امکانی فرینکل نقص دکھانے والے قلموں میں دکھایا گیا ہے زیادہ مثبت برق پارے شگانی مقامات پر مقیم ہوتے ہیں برق تعدیلیت کو برقرار رکھنے کے لئے شگانی مقامات پر الیکٹرون موجود ہوتے ہیں۔

اس قسم کا نقص دکھانے والے مثال ZnO ہے۔ جب ZnO کو گرم کیا جاتا ہے تو سہ معکوس طور پر آکسیجن کھوتی ہے زیادہ  $Zn^{2+}$  برق پارے شگانی مقامات پر ٹھہرائے جاتے ہیں اور الیکٹرون پڑوسی شگانیوں میں بند ہو جاتے ہیں۔ گرم ZnO کا پیلا رنگ ان ہی پھینے ہوئے الیکٹرون کی وجہ سے ہوتا ہے۔

## 10.7 ٹھوسوں میں ڈوپنگ (Doping in Solids)

میزبان قلم میں تھوڑی مقدار میں ملاوٹ جمع کرنے کو ڈوپنگ کہتے ہیں۔ اس سے قلم کی برقی موصلیت میں اضافہ ہوتا ہے گروپ 14 کے عناصر (جیسے Ge, Si وغیرہ) کی گروپ 15 کے عناصر (جیسے Sb, As وغیرہ) سے ڈوپنگ کرنے پر قلم میں الیکٹرون کی کثرت ہو جاتی ہے اس طرح n-قسم کے نیم موصل بنتے ہیں۔ گروپ 14 کے عناصر کی گروپ 13 کے عناصر (جیسے انڈیم) سے ڈوپنگ کرنے پر قلموں میں سوراخ (الیکٹرون کی کمی) پیدا ہوتے ہیں۔ اس طرح P-قسم کے نیم موصل بنتے ہیں تب علامت 'P' مثبت بار کے بہاؤ کی نشان دہی کرتا ہے۔ (شکل 10.22)



شکل 10.24: ٹھوسوں میں ڈوپنگ (Doping in solids)

## 10.8 ٹھوسوں میں مقناطیسی خصوصیات (Magnetic Properties of Solids)

(i) **پیرامقناطیسی Paramagnetic**: ایسے مادے دائمی جفت قطب (Dipoles) پر مشتمل ہوتے ہیں کیونکہ جوہروں، برق پاروں یا سالمات جیسے  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  میں بے جوڑ الیکٹرونس ہوتے ہیں اور یہ مقناطیسی میدان کے ذریعہ کی طرف کشش کرتے ہیں۔ لیکن مقناطیسی میدان کی غیر موجودگی میں یہ اپنی مناسبت کھودیتے ہیں۔

(ii) **عرض مقناطیسی Diamagnetic**:

یہ کمزوری سے مقناطیسی میدان کا دفع کرتے ہیں عرض مقناطیسی بے جوڑ الیکٹرون کی غیر موجودگی سے پیدا ہوتی ہے۔ جیسے  $Be^{+2}$ ,  $Li^{+}$ ,  $H^{-}$  (2- الیکٹرون قسم)  $O^{-2}$ ,  $F^{-}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Mg^{+2}$  (8 الیکٹرون قسم)  $Ag^{+}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+3}$  (18 الیکٹرون قسم)

(iii) **فیرو مقناطیسی Ferromagnetic**:

یہ بے جوڑ الیکٹرون کی از خود ایک ہی سمت میں مقناطیسی حرکت کی صف بندی کے سبب ہوتا ہے لوہ مقناطیسی مقناطیسی مادے میں دائمی مقناطیسی پیدا کرتی ہے جیسے Ni, Co, Fe وغیرہ

(iv) **فیری مقناطیسی (Ferrimagnetisms)**:

جب متوازی اور غیر متوازی سمتوں میں حرکات کی صف بندی غیر مساوی تعداد میں واقع ہوتی ہے نتیجتاً کل حرکت ہوتی ہے مثلاً  $FeSO_4$

(v) **ضد لوہ مقناطیسی (Anti Ferromagnetic)**:

اگر حرکات کی صف بندی تعدیلی انداز ہوتی ہے تو کل حرکت صفر ہوتی ہے تو یہ واقع ہوتا ہے مثلاً  $MnO$

پیرامقناطیسی	لوہ مقناطیسی	فیری مقناطیسی	ضد فیرو مقناطیسی
↑↓ ↑↑ ↓↓ ↑↑	↑↑ ↑↑ ↑↑ ↑↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

تمام مقناطیسی طور پر مرتب ٹھوس (فیرو مقناطیسی اور ضد فیرو مقناطیسی ٹھوس) کسی اونچی تپش پر پیرامقناطیسی حالت میں تبدیل ہو جاتے ہیں ایسا غالباً گھماؤ کی بے قاعدگیوں کی وجہ سے ہوتا ہے۔

## 10.9 اکتسابی نتائج (Outcome)

اس اکائی کا مقصد ٹھوس ساختوں میں جوہروں کی ترتیب کی بنیاد پر ٹھوسوں کی ساخت اور خصوصیات سے منسلک بنیادی تصورات کو متعارف کرانا ہے۔ اکائی خانہ، قلم جالی اور ٹھوسوں کے نقائص کی تعریفیں اور بریگ کلیہ، برویز جالیاں، پلر اشاریے اور ٹھوسوں میں ان تصورات کے تازہ ترن اطلاقات کو سمجھنے کے ساتھ ہی ذہین نشین کرانا بھی اہم ہیں۔ اس اکائی کو مکمل کرنے پر طلباء سیکھے ہوئے ہنر کا اطلاق ٹھوسوں کی ساخت اور عام خصوصیات جیسے کثافت، برقی موصلیت اور ٹھوسوں کی مقناطیسی خصوصیات سے جڑے روز مرہ کے مسائل پر کر سکنے کے قابل ہونگے۔ وہ ہیرے اور گریفائٹ NaCl اور CsCl کی ساخت کے درمیان فرق کے بارے میں بھی سیکھیں گے۔ علاوہ ازیں مختلف تشاکلی عناصر جو مختلف قسم کی قلم ساختوں پر استعمال کر سکتے ہیں۔

10.10 کلیدی الفاظ (Keywords)

1 قلمی ٹھوس: ایسے ٹھوس جن میں اجزاء ذرات (جوہر، آئین، سالمات) ایک مخصوص اور متعین جیومیٹریائی سہ ابعاد ترتیب میں مرتب ہوتے ہیں یہ ترتیب وسیع حد تک مرتب ہوتی ہے ایسے ٹھوس کے نقطہ پگھلاؤ متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً غیر قلمی ٹھوس سے زیادہ ہوتے ہیں۔ انکو قلمی ٹھوس کہتے ہیں۔

2- غیر قلمی ٹھوس: ایسے ٹھوس جن میں مختصر حدی جیومیٹریائی سہ ابعادی ترتیب میں اجزاء ذرات (جوہر آئین سالمات) مرتب ہوتے ہیں۔ انکے بھی نقطہ پگھلاؤ بھی متعین و مستعد ہوتے ہیں اور ان کے نقطہ پگھلاؤ عموماً قلمی ٹھوس سے کم ہوتے ہیں۔ انکو غیر قلمی ٹھوس کہتے ہیں۔  
3- اکائی خانہ: قلمی ٹھوس میں دہرائی جانے والی بنیادی ساختی اکائی کو اکائی خانہ یہ اکائی خانہ جوہر یا آئین پر مشتمل ہوتا ہے۔ اکائی خانہ میں جوہر یا آئین کے مقام کو جالی کے نقطے کہتے ہیں

10.11 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- بین السطیحی زاویوں کی استفامت کا کلیہ کس نے دیا؟
- 2- قلمیات کے تین قوانین کیا ہیں؟
- 3- براگ کی مساوات کا استعمال لکھئے؟
- 4- لاؤ و طریقے میں لگاتار اشعاع کا استعمال کیوں کیا جاتا ہے؟
- 5- پلر اشاریے کیا ہیں؟
- 6- NaCl ساخت میں
- (الف) تمام ہفت گوشی اور چو گوشی مقامات قابض ہوتے ہیں۔
- (ب) صرف ہفت گوشی مقامات قابض ہوتے ہیں۔
- (ج) صرف چو گوشی مقامات قابض ہوتے ہیں۔
- (د) نہ تو ہفت گوشی نہ ہی چو گوشی مقامات قابض ہوتے ہیں۔
- 7- معکوب کے وتری مستوع کے پلر اشاریے ہیں۔
- (الف) 110 (ب) 111 (ج) 100 (د) 000
- 8- NaCl لوہ مقناطیسی یا پیرامقناطیسی ہے۔
- 9- پرووسکٹ (Pervoskite) میں Ti جوہر کا ہم آہنگی عدد کیا ہے؟

10-  $3.238A^0$  کنارے کے سادہ مکعبی اکائی خانہ میں اول درجی براگ اشعاع کا (110) مستوع سے مشاہدہ کیا گیا جب  $2.29A^0$  طول موج کی کرومیم K اشعاع استعمال کی گئی کس زاویہ پر مشاہدہ کیا گیا۔

(الف) 30 (ب) 45 (ج) 60 (د) 90

مختصر جوابات کے حامل سوالات

1- سوڈیم کلورائیڈ قلم (جالی  $2.82 \times 10^{-10}$  m) پر X- کرنیں پڑتی ہے۔  $80.35^\circ$  دمک زاویہ پر اول درجی براگ کی اشعاع

کا مشاہدہ کیا گیا X- کرنوں کی طول موج کیا ہوگی۔ کس زاویہ پر دوم اور ثالثی درجی براگ کی اشعاع واقع ہوگی؟

2- ذیل کو حل کیجئے۔

(الف) قلم مستوع کے پلر اشاریے محسوب کیجئے جو قلم محوروں کو

(i)  $(2a, -3b, -3c)$  (ii)  $(\frac{a}{3}, b, \frac{-c}{2})$  (iii)  $(\alpha:3:4)$  پر سے قطع کرتی ہیں۔

3- مادوں کا شناختی تجزیہ کے مختلف طریقوں کو بیان کیجئے۔

4- طیف پیمائی کس طرح تجزیاتی کیمیا میں استعمال کی جاتی ہے۔

5- الیکٹرو کیمیکل تجزیہ (Electrochemical Analysis) کے مختلف طریقوں کو بیان کریں۔

6- تجزیاتی کیمسٹری میں بڑے، معمولی اور ٹریس عناصر کی تعریف کو مع مثالوں سے بیان کیجئے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

1- تجزیاتی کیمیا کی مختلف شاخوں کا ذکر کیجئے۔

2- شناختی تجزیہ (Qualitative Analysis) کو مع مثال بیان کیجئے۔

3- ایک عام شناختی تجزیہ کے مختلف مراحل کو بیان کیجئے۔

4- مقداری تجزیہ کی درجہ بندی کو بیان کیجئے۔

10.12 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

1. Physical Chemistry, G. M. Barrow, International Student Edition, McGraw Hill.
2. Physical Chemistry, P. W. Atkins, & J. de Paula, 10th Ed., Oxford University Press (2014).
3. Advanced Physical Chemistry by Gurdeep Raj
4. Fundamentals of Photochemistry by K. K. Rohatgi.

# اکائی 11 : کیمیائی تحریکات-I

(Chemical Kinetics - I)

اکائی کے اجزا

11.0 تمہید

11.1 مقاصد

11.2 تعامل کی شرح

11.3 تعامل کی لمبائی شرح

11.4 تعامل کی اوسط شرح

11.5 تعامل کی شرح کو ظاہر کرنا

11.6 تعامل کی شرح کو متاثر کرنے والے اثرات

11.7 شرحی کلیہ

11.8 شرح مستقل کی خصوصیات

11.9 تعامل کا درجہ

11.10 تعامل کی سالمیت

11.11 کاذت پہلے درجہ کا تعامل

11.12 اکتسابی نتائج

11.13 کلیدی الفاظ

11.14 نمونہ امتحانی سوالات

11.15 تجویز کردہ اکتسابی مواد

---

تمہید (Introduction) 11.0

لفظ Kinetics یونانی زبان کے Kinesis سے اخذ کیا گیا ہے جس کے معنی حرکت ہے۔ حرکیات سے صرف تعامل کے واقع ہونے کا معلوم ہوتا ہے، جبکہ کیمیائی تحریکات سے تعامل کی شرح کے بارے میں پتہ چلتا ہے۔ تحریکات کا مطالعہ نہ صرف تعامل کی رفتار یا شرح

کا تعین کرنے میں ہمارے مدد کرتا ہے، بلکہ ان اثرات کو بھی بیان کرتا ہے، جن سے تعامل کی شرح میں تبدیلی آسکتی ہے۔ مثال کے طور پر تپش، ارتکاز، دباؤ اور تماسی عامل جیسے عوامل تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔

کیمیائی تحریکات، طبعی کیمیاء کی وہ شاخ ہے جن میں کیمیائی تعاملات کی اشرح، ان اشرح پر اثر انداز ہونے والے عوامل اور طریقہ عمل جن کے ذریعے تعاملات واقع ہوئے ہیں، یعنی میکانی عمل (Mechanism) کا مطالعہ کیا جائے، کیمیائی تحریکات (Chemical Kinetics) کہلاتی ہے۔

## 11.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی کے مطالعہ کرنے کے مقاصد مندرجہ ذیل ہیں۔

تعامل کی شرح، مختلف قسم کی تعامل اشرح، شرح تعامل کو متاثر کرنے والے عوامل، جیسے تپش، ارتکاز، متعامل کی فطرت، دباؤ وغیرہ۔ شرح تعامل کے کلیہ کا اظہار اور شرح مستقل تعامل کا درجہ، شرح مستقل کی اکائیاں، سالمیت مختلف قسم کی سالمیت، تعامل کی سالمیت اور درجہ میں فرق، مختلف قسم کی درجہ کے شرح مستقل کی اکائیاں  $n^{\text{th}}$  درجہ کے لئے، کاذت پہلا درجے کی تعامل (Pseudo First Order Reaction)۔ مثال کے طور پر۔ ایسٹر کی آب پاشیدگی اور اسٹارچ کا Inversion کی نسبت سے کی جانکاری حاصل کرنا۔

## 11.2 تعامل کی شرح (Rate of Reaction)

جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ کچھ تعاملات بہت تیزی کے ساتھ واقع ہوتی ہیں جسے روانی تعاملات یعنی سلورنایٹریٹ اور سوڈیم کلورائیڈ کے درمیان تعامل جس میں رسوب کی تشکیل ہوتی ہے۔ اس کے برعکس کچھ تعاملات جیسے ہوا اور نم کی موجودگی میں لوہے پر زنگ کا عمل جس کو ہم Rusting of Iron کے نام سے جانتے ہیں۔ جس کو کوست تعاملات (Slow Reactions) کا درجہ دیا گیا ہے۔ دیگر ان تعاملات کے کچھ ایسی بھی تعاملات ہیں جو کہ معتدل رفتار (Moderate Speed) سے آگے بڑھتی ہیں۔ شرح کے مطابق تعاملات تین طرح کی ہوتی ہیں۔

(1) تیز رفتار تعامل (Fast Reaction)

(2) سست تعامل (Very Slow Reaction)

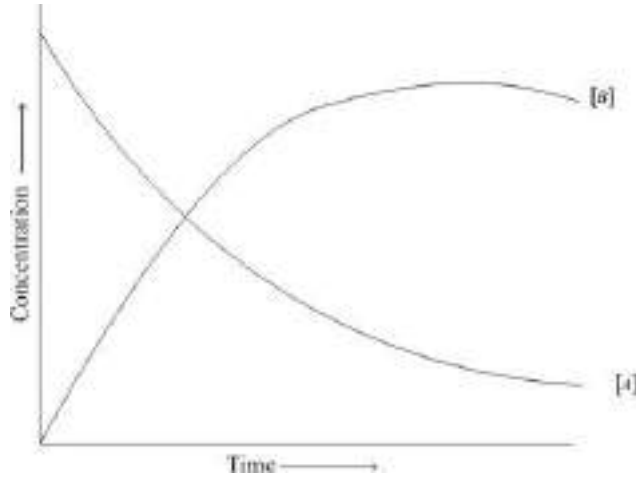
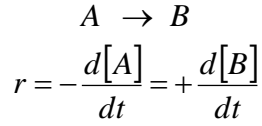
(3) معتدل سست تعامل (Moderate Slow Reaction)

مثال کے طور پر شکر کا Inversion اور اسٹارچ کی آب پاشیدگی وغیرہ۔ جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ موٹر گاڑی کی رفتار اس کے مقام میں تبدیلی کے طور پر یا مخصوص وقفہ میں طے گئے فاصلہ کے طور پر ظاہر کر سکتے ہیں۔ اسی طرح تعامل کی شرح کی تصدیق مندرجہ ذیل سے ظاہر کی جاتی ہے۔

”فی اکائی وقت میں متعاملات یا حاصلات کے ارتکاز میں آنے والی تبدیلی۔“ جس کو حسابی طور پر مندرجہ ذیل ضابطہ سے ظاہر کر سکتے ہیں۔

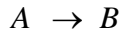
$$\text{تفاعل شرح} = \frac{\text{معملات / حاصلات کے ارتکاز میں تبدیلی}}{\text{تبدیلی کے لئے لگنے والا وقت}}$$

تفاعل کی شرح کی اکائی Mol/L/ Sec ہوتی ہے۔ کیونکہ ارتکاز کی اکائی Mol/L اور وقت کی اکائی Sec ہے۔ دوسرے لفظوں میں تفاعل کی شرح کی تعریف اس طرح سے بیان کر سکتے ہیں۔ متعلمات کے غائب ہونے کی شرح یا حاصلات کے حاضر ہونے کی شرح کو بھی تفاعل کی شرح کہتے ہیں۔ اس بات کو ضابطہ کے طور پر اس طرح لکھ سکتے ہیں۔ (شکل 11.1)



شکل 11.1

مندرجہ ذیل تفاعل جو کہ ایک مستقل حجم پر ہو رہی ہے۔



ایک مول متعادل "ایک مول حاصل" پیدا کرتا ہے۔ اگر وقت  $t_1$  پر  $(A)_1$  اور  $(B)_1$  بالترتیب A اور B کے ارتکاز ہیں اور وقت  $t_2$  پر ان کے لئے ارتکاز  $(A)_2$  اور  $(B)_2$  ہیں تب

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

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

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

مذکورہ بالا عبارتوں میں بڑا بریکٹ [ ] سلمی ارتکاز (Molar concentration) کو ظاہر کرتا ہے۔

A میں کمی آنے کی شرح یا A کے غائب ہونے کی شرح

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\text{A کے ارتکاز میں کمی}}{\text{کمی کے لئے درکار وقت}} \quad \text{.....(1)}$$



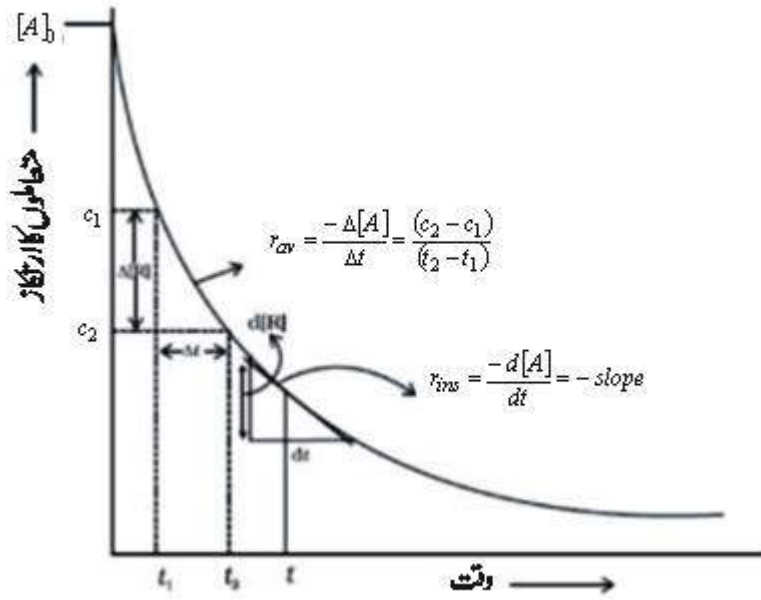
اسی طرح B میں اضافہ کی شرح یا B کے ظاہر ہونے کی شرح

$$+\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\text{B کے ارتکاز میں اضافہ}}{\text{اضافہ کے لئے درکار وقت}} \quad \text{-----(2)}$$

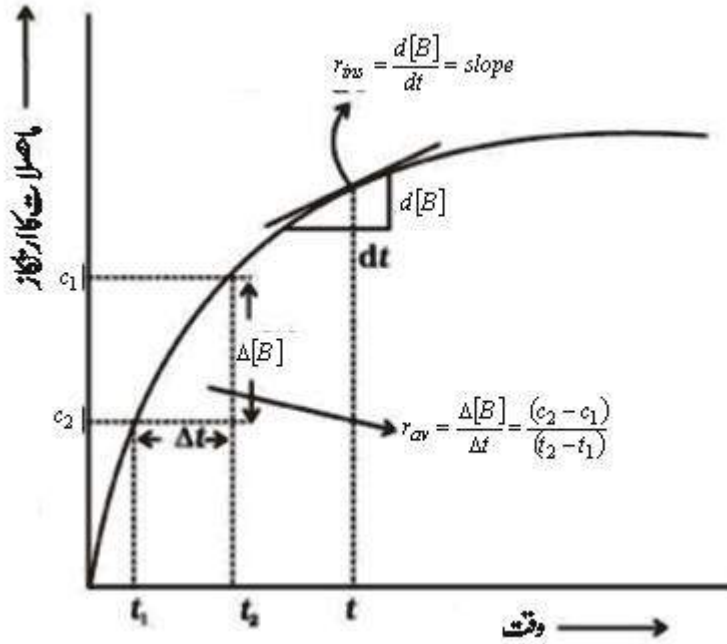
چونکہ [A] ایک منفی مقدار ہے (اس لیے کہ متعامل کار ارتکاز وقت کے ساتھ ساتھ کم ہوتا جاتا ہے)۔ اس لیے شرح تعامل کو مثبت بنانے کے لیے اس کو -1 سے ضرب دیا جاتا ہے۔ مذکورہ بالا مساوات (1) اور (2) اوسط شرح تعامل  $r_{av}$  کو ظاہر کرتی ہیں۔

اوسط شرح تعامل کا انحصار متعاملات یا حاصلات کے ارتکاز میں تبدیلی اور اس تبدیلی کے واقع ہونے کے لیے درکار وقت پر ہوتا ہے۔ (شکل

11.2 اور 11.3)



شکل 11.2



شکل 11.3

11.3 تعامل کی لمحاتی شرح (Instantaneous Rate of Reaction)

تفاعل کے دوران فوری طور پر مخصوص لمحے پر تفاعل کی شرح، لمحاتی شرح کہلاتی ہے۔

$$\text{لمحاتی شرح} = -\frac{dc}{dt}$$

اگر تفاعل کی اوسط شرح چھوٹے وقفوں میں کیا جائے، تو مخصوص لمحے پر لمحاتی شرح کو حاصل کیا جاسکتا ہے۔  
متعامل A کے لیے لمحاتی شرح کا اظہار

$$r = -d[A] / dt$$

اسی طرح سے، محاصل B کے لیے لمحاتی شرح کا اظہار

$$r = + d[B] / dt$$

جو کہ شکل 11.2 اور 11.3 میں بھی واضح کیا گیا ہے۔

11.4 تعامل کی اوسط شرح (Average Rate of Reaction)

کسی متعامل کے ارتکاز میں تبدیلی درکار وقت جس میں تبدیلی کا تناسب واقع ہوتی ہے۔ تفاعل کی اوسط شرح کہلاتی ہے۔

$$R = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$\text{اوسط شرح} = \frac{\text{محل تبدیلی کے ارتکاز میں تبدیلی}}{\text{وقت میں تبدیلی}}$$

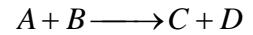
اسی طرح، کسی حاصلہ کے ارتکاز میں تبدیلی درکار وقت جس میں تبدیلی کا تناسب واقع ہوتی ہے۔ تعامل کی اوسط شرح کہلاتی ہے۔  
جو کہ شکل 11.2 اور 11.3 میں بھی واضح کیا گیا ہے۔

## 11.5 تعامل کی شرح کو ظاہر کرنا

مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔

اضافہ کی شرح کو ان کے متعلقہ عدد سے تقسیم کرتے ہیں۔ اس لیے اس تعامل کی شرح مندرجہ ذیل کے مطابق ہوگی۔

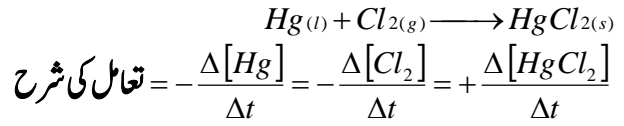
مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔



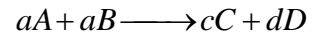
اس مساوات میں A, B, C اور D معاملات اور حاصلات کو ظاہر کرتے ہیں اور ان میں تناسب پیمانی کے مستقل (Stoichiometric Coefficient) مساوی ہیں، تب ان معاملات کی شرح کو مندرجہ ذیل کی طرح ظاہر کر سکتے ہیں۔

$$\text{تعامل کی شرح} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

یعنی معاملات کے ارتکاز [A] اور [B] میں کمی کی شرح، حاصلات [C] اور [D] کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کے مساوی ہوتی ہے۔  
مثال کے طور پر۔



مندرجہ ذیل تعامل پر بھی غور کیجیے۔

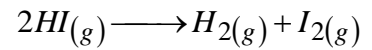


اس مساوات میں a, b, c اور d تناسب پیمانی مستقل (Stoichiometric Coefficient) ہیں اور A, B, C اور D معاملات اور حاصلات ہیں۔ اس طرح کی تعاملات کے لیے تعامل کی شرح کو مندرجہ ذیل کے مطابق ہوگی۔

$$\text{تعامل کی شرح} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

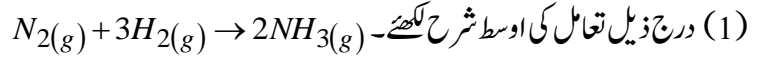
یعنی اس طرح کی تعاملات کی شرح کو لکھتے وقت معاملات اور حاصلات کی شرح کو مساوی بنانے کے لیے تناسب پیمانی مستقل سے تقسیم کر دیتے ہیں۔

مثال کے طور پر۔



چونکہ اس تعامل میں متعامل (HI) کے دو مول تحلیل ہو کر  $H_2(g)$  اور  $I_2(g)$  کا ایک ایک مول پیدا کرتے ہیں جیسا کہ اہر مساوات میں دیا گیا ہے۔ اس تعامل میں متعامل [HI] کے ارتکاز میں کمی کی شرح یا کسی حاصلہ  $[H_2]$  یا  $[I_2]$  کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کو ان کے متعلقہ عدد سے تقسیم کرتے ہیں۔ اس لیے اس تعامل کی شرح مندرجہ ذیل کے مطابق ہوگی۔

عبارتی سوالات



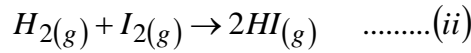
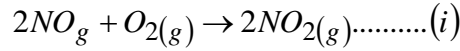
حل :- اس تعامل کے لئے

$$R = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} - \frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

اب اس لئے کیونکہ  $H_2$  کے Consumption کی شرح،  $N_2$  کے Consumption کی شرح سے تین گنا ہے جب کہ  $NH_3$  کے

بننے کی شرح،  $N_2$  کے Consumption کی شرح سے دو گنا ہے۔

(2) مندرجہ ذیل تعاملات کے لئے متعاملات کی Consumption اور محاصلات کی تیاری (Formation of Products) کی شرح کو پیش کیجئے۔



حل :- تعامل (i) کے لئے

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$$

تعام (ii) کے لئے

$$R = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[HI_2]}{dt}$$

## 11.6 تعامل کی شرح کو متاثر کرنے والے اثرات

(Factors Affecting the Rate of Reaction)

تعامات کی نوعیت (Nature of Reactants) :

وہ متعامات جن میں کمزور بندش ہوتی ہیں، باآسانی تعامل کر جاتے ہیں، جبکہ وہ متعامات جن میں طاقتور بند (Strong Bond) موجود ہوتے ہیں، بہت سست رفتار سے تعامل کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر۔ سالماتی تعاملات عام طور پر بہت سست رفتار سے ہوتے ہیں اور روانی تعاملات بہت تیز رفتار سے ہوتی ہیں۔

متعاملات کا سطحی رقبہ (Surface Area of Reactants) :

تعالل کی شرح متعاملات کی طبعی سائز (Physical Size) پر بھی منحصر کرتی ہے یعنی ٹھوس متعاملات کا سائز کم ہونے کے ساتھ ساتھ تعالل کی شرح بڑھتی ہے کیونکہ سطحی رقبہ بڑھ جاتا ہے۔ سفوف کی حالت میں، شرح کی رفتار بہت زیادہ ہوتی ہے ہے کیونکہ سطحی رقبہ اس حالت میں بہت زیادہ ہوتا ہے۔

متعاملات کے ارتکاز (Concentration of Reactants) :

متعاملات کا ارتکاز بڑھنے کے ساتھ ساتھ شرح بھی بڑھتی ہی کیونکہ متعاملات کے درمیان تصادم (Collision) کی تعداد بڑھ جاتی ہے۔

تعالل کے درجہ حرارت (Reaction Temperature) :

عموماً تپش بڑھنے کے ساتھ ساتھ تعالل کی شرح بڑھتی ہے کیونکہ تپش بڑھنے کے ساتھ سالمی تصادم کی تعداد بڑھ جاتی ہے۔ بعض وقت یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ  $10^{\circ}\text{C}$  درجہ حرارت میں اضافہ کرنے پر تعالل کی شرح دو گنا یا تین گنا بڑھ جاتی ہے۔ جس کو Temperature Coefficient (T.C) کی نسبت میں ظاہر کر سکتے ہیں۔ حسابی طور پر T.C. کو مندرجہ ذیل ضابطہ سے ظاہر کر سکتے ہیں۔

$$\text{T.C.} = \frac{Kt + 10}{kt}$$

T.C. کی تعریف اس طرح سے ہے۔ یہ دو درجہ حرارت پر مخصوص شرح مستقل کا تناسب جو کہ  $10^{\circ}\text{C}$  درجہ حرارت میں فرق رکھتے ہیں۔ درجہ حرارت کے اثر کو مزید اربنہیں نام کے سائنسدان نے سمجھانے کی کوشش کی اور ایک حسابی مساوات دی جس کو اربنہیں مساوات کے نام سے جانا جاتا ہے جو کہ مندرجہ ذیل ہے۔

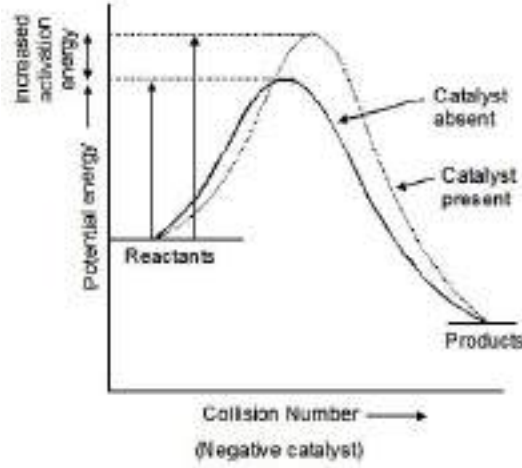
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

جہاں پر  $k$ ، شرح مستقل،  $A$ ، تعدد کا جز ضربی ہے اس کو تپش قوت نما جز (Pre-exponential Factor) بھی کہتے ہیں۔  $E_a$ ، فعالی توانائی،  $R$ ، گیس، مستقل جس کا عدد  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ۔ مزید تپش کے اثر کو آنے والی اکائی میں تفصیل سے بیان کیا گیا ہے۔  
تماسی عامل کی موجودگی :

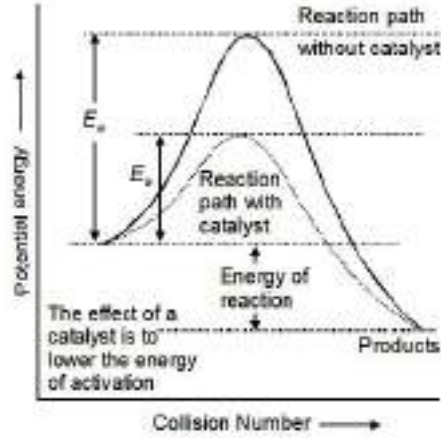
وہ شہہ جو کسی تعالل کی شرح کو بدل دیتے ہے یعنی تعالل کی شرح کو بڑھایا گھٹا دیتی ہے، تماسی عامل کہلاتے ہیں۔ تماسی عامل دو طرح کے ہوتے ہیں۔ مثبت و منفی تماسی عامل۔ مثبت تماسی عامل کی موجودگی میں تعالل کی شرح بڑھتی ہے جبکہ منفی تماسی عامل کی موجودگی میں گھٹتی ہے۔ دوسرے الفاظ میں، ہم یہ بھی کہہ سکتے ہیں کہ مثبت تماسی عامل کی موجودگی میں متعاملات کم فعالی توانائی کا ایک نیاراستہ حاصل کر لیتے ہیں جو شرح کی بڑھنے کی علامت ہے، جبکہ، منفی تماسی عامل کی موجودگی میں متعاملات کی فعالی توانائی بڑھتی ہے جو کہ شرح گھٹنے کی علامت ہے۔ جیسا کہ شکل میں دکھایا گیا ہے۔

یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ تھاماسی عامل تعامل کے توازنی مستقل (Equilibrium Constant) میں تبدیلی نہیں لاتا بلکہ توازن کو جلدی حاصل کرنے میں مدد کرتا ہے یعنی یہ اگے کی سمت اور پیچھے کی سمت میں ہونے والے دونوں تعاملات کو یکساں طور پر متاثر کرتا ہے۔ (شکل

(11.4 & 11.5)



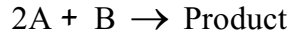
شکل 11.4



(Positive Catalyst)

شکل 11.5

جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ تعامل کی شرح، ارتکاز کے متناسب ہوتی ہے یعنی ارتکاز کو بڑھانے پر تعامل کی شرح بڑھتی ہے۔ وہ رشتہ جو ارتکاز اور شرح کو براہ راست آپس میں جوڑتا ہے، شرح کلیہ کہلاتا ہے۔ یہ ہمیشہ تجربہ کی بنیاد پر ہی حاصل ہوتا ہے۔ مثال کے طور پر۔  
فرض کیجیے ایک تعامل۔



EXPERIMENT	[A]/ M	[B]/M	Rate of Formation of Product (M/s)
I	1.0	1.0	$2 \times 10^{-3}$
II	1.0	2.0	$4 \times 10^{-3}$
III	2.0	1.0	$2 \times 10^{-3}$

تجربہ (I) اور (III) سے

$$R \propto [A]^0 \text{ ----- (I)}$$

تجربہ (I) اور (II) سے

$$R \propto [B]^2 \text{ ----- (II)}$$

دونوں مساوات (I) اور (II) جوڑنے پر، ایک فی مساوات (III) حاصل ہوگی۔ اسے شرحی کلیہ مساوات کہتے ہیں۔

$$R = k [A]^0 [B]^2 \text{ ----- (III)}$$

جہاں k ایک مستقل ہے جس کو شرح مستقل کہتے ہیں۔

شرح مستقل (Rate Constant)

فرض کیجیے ایک تعامل،  $A + B \rightarrow \text{Product}$ ، جس کے لیے شرحی کلیہ

$$R = k [A][B]$$

اگر تعامل میں حصہ لینے والے سبھی متعامل کا ارتکاز ایک Mol/L یعنی  $[A] = [B] = 1 \text{ Mol/L}$ ، تو، اب  $R = k$ ،

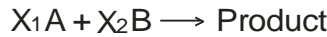
اس طرح ہم  $k$  کی تعریف بیان کر سکتے ہیں۔  $k$  کی قدر تعامل کی شرح کے مساوی ہوگی جب تعامل میں شرکت کرنے والے سبھی متعاملات کی ارتکاز قدریں  $1 \text{ Mol/L}$  ہو جائے، شرحی مستقل کہلاتا ہے۔ شرح مستقل کی اکائی مول فی لیٹر فی سیکنڈ۔ شرحی مستقل تعامل کی نوعیت، تعامل کا درجہ حرارت، تعامل کی حالتیں جیسے محلول، pH اور تماسی عامل وغیرہ پر منحصر کرتا ہے۔

## 11.8 شرحی مستقل ( $k$ ) کی خصوصیات (Characteristics of Rate Constant)

- (1) شرحی مستقل تعامل کی نوعیت پر منحصر ہوتا ہے۔
- (2) شرحی مستقلہ درجہ حرارت بڑھنے کے ساتھ ساتھ بڑھتا ہے۔
- (3) شرحی مستقلہ کی قدریں جتنی زیادہ ہوگی تعامل بھی اتنی تیزی سے ہوگا۔
- (4) شرحی مستقلہ کی قدریں جتنی کم ہوگی، تعامل کی شرح بھی اتنی ہی کم ہوگی۔
- (5) تماسی عامل (Catalyst) کی موجودگی میں شرحی مستقلہ کی قدریں بڑھ جاتی ہیں اور غیر موجودگی میں شرحی مستقلہ کی قدریں کم ہو جاتی ہیں۔
- (6) وہ تعاملات جن کی فعالیتاتی توانائی (Activation Energy) کی قدریں کم ہوتی ہے ان کی شرح مستقلہ کی قدریں زیادہ ہوتی ہیں یعنی شرح مستقلہ اور فعالیتاتی توانائی غیر متناسب (Inversely Proportional) ہوتی ہے۔

## 11.9 تعامل کا درجہ (Order of Reactions)

سالمات یا جہروں کی وہ تعداد جس کا ارتکاز کیمیائی تعامل کے شرح کو متاثر کرتا ہے، وہ کیمیائی تعامل کا درجہ کہلاتا ہے۔ دوسرے لفظوں میں اس کو اس طرح بھی کہہ سکتے ہیں وہ قوت نما (Exponents) جو شرحی کلیہ میں کسی متعامل کی ارتکازی اصطلاح پر پایا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر



فرض کیجئے تعامل

جہاں  $A$  کے  $x_1$  مول کا تعامل  $B$  کے  $x_2$  مول سے ہوتا ہے اس تعامل کی شرح کو شرحی کلیہ کے ذریعہ ذیل کی طرح ظاہر کر سکتے ہیں۔

$$r = k[A]^{x_1}[B]^{x_2}$$

جہاں  $k$  تعامل کے لئے شرح مستقلہ (Rate Constant) ہے۔ لہذا اس تعامل کا درجہ

$$x = x_1 + x_2 \quad (\text{تجرباتی مشاہدہ سے})$$

اگر  $x = 1$  تو تعامل کو اول درجی تعامل (First order) کہتے ہیں۔

اگر  $x = 2$  تو تعامل کو دوم درجی تعامل (Second order) کہتے ہیں۔



اگر  $x = 0$  ہے تو اسے صفر درجی تعامل (Zero order) کہتے ہیں۔

### تفاعل کے درجے کی خصوصیات

تفاعل کے درجہ کی اہم خصوصیات اس طرح سے ہیں۔

(1) یہ ایک تجرباتی تعین شدہ مقدار ہے۔

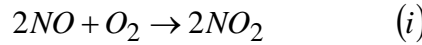
(2) اس کی وضاحت صرف متعاملات کے ارتکاز سے کی جاسکتی ہے حاصلات سے نہیں۔

(3) یہ تفاعل کے مساوات سے تعلق نہیں رکھتا۔ لہذا متوازن مساوات اس کی پیش گوئی نہیں کی جاسکتی ہے۔

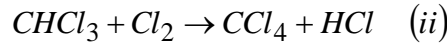
(4) یہ ان جواہر، آئینوں اور سالمات کی نمائندگی کرتا ہے جن کا ارتکاز تفاعل کی شرح کو متاثر کرتا ہے۔

### عبارتی سوالات:

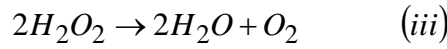
شرح کلیہ کے اظہار کے ذریعہ ذیل کے تعاملات کی درجہ معلوم کیجئے۔



$$r = k [NO]^2 [O_2]$$



$$r = k [CHCl_3] [Cl_2]$$



$$r = k [H_2O_2]$$

حل (i) تفاعل  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  کے لئے چونکہ دیا ہوا شرح کلیہ  $r = k [NO]^2 [O_2]$  ہے۔ NO کے مناسبت سے تفاعل دوم درجی

اور  $O_2$  کے مناسبت اول درجی ہے۔ اس لئے مجموعی درجہ

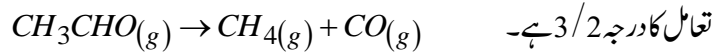
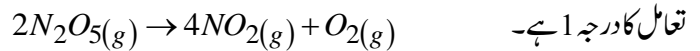
$$\begin{aligned} x &= xNO_2 + yO_2 \\ &= x + y = 2 + 1 = 3 \end{aligned}$$

(ii) تفاعل  $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$  کے لئے

$$r = k [CHCl_3] [Cl_2]$$

$CHCl_3$  کی مناسبت سے تفاعل اول درجی اور  $Cl_2$  کی مناسبت سے اول درجہ ہے۔ اس لئے تفاعل کا مجموعی درجہ  $1 + 1 = 2$

درجہ ذیل تعاملات کے لئے شرح کلیہ کا اظہار لکھئے۔

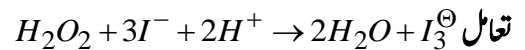


حل:- (i) دی ہوئی تفاعل کا درجہ 1 ہے اس لئے شرح کلیہ

$$r = k [N_2O_5]$$

(ii) دی ہوئی تفاعل کا درجہ  $3/2$  ہے لہذا شرح کلیہ

$$r = k [CH_3CHO]^{3/2}$$



$I^-$  اور  $H_2O_2$  کی مناسبت سے اول درجی اور  $H^+$  میں صفر درجہ ہے شرح کلیہ لکھئے۔  
 حل:- چونکہ  $H_2O_2$  اور  $I^-$  میں تعامل اول درجی ہے اور  $H^+$  میں صفر درجی ہے تو شرح کلیہ کا اظہار

$$r = k [2H_2O][I^-][H^+]^0$$

$$r = k [H_2O][I^-]$$

سوال:- تعامل  $A + B \rightarrow \text{Products}$  کو لیجئے، جب A کا ارتکاز دو گنا کر دیا جائے تو تعامل کی شرح 4% سے بڑھ جاتی ہے جب B کا ارتکاز تین گنا کر دیا جائے تو تعامل کی شرح تین گنا ہو جاتی ہے۔ شرح کلیہ بھی لکھئے اور تعامل کا درجہ کیا ہے؟

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

جب A کا ارتکاز دو گنا کر دیا جاتا ہے تو شرح کلیہ کو اس طرح ظاہر کر سکتے ہیں۔

$$r = k \{2[A]\}^x [B]^y$$

$$= k [2]^x [A]^x [B]^y$$

اور شرح میں تعلق ذیل اس طرح ہے۔

$$r_2 = 4r_1$$

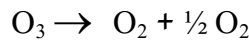
$$\frac{r_2}{r_1} = 4$$

## 11.10 تعامل کی سالمیت (Molecularity of Reaction)

عام طور پر، تعاملات دو طرح کی ہوتی ہیں۔ ابتدائی اور پیچیدہ تعاملات۔  
 وہ تعاملات جو واحد ایک ہی مرحلے میں وقوع پذیر ہوتی ہیں، ابتدائی تعاملات کہلاتی ہیں۔ ان تعاملات کی سالمیت تعامل میں حصہ لینے والے جملہ سالمے کی تعداد کے برابر ہوتی ہے۔ سالمیت کی بنیاد پر تعاملات مندرجہ ذیل ہیں۔

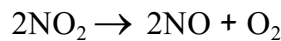
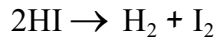
یک سالمی تعامل (Unimolecular Reaction):

وہ تعاملات جن میں صرف ایک ہی متعامل حصہ لیتا ہے۔ مثال کے طور پر۔



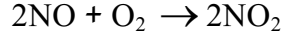
دو سالمی تعاملات (Bimolecular Reaction):

ان تعاملات میں دو سالمے تعاملات میں حصہ لیتے ہیں۔



## تین سالمی تعاملات (Termolecular Reaction) :

ان تعاملات میں تین سالمے تعامل میں حصہ لیتے ہیں۔

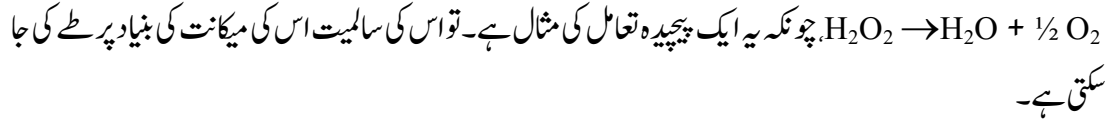


ان مثالوں کی بنیاد پر سالمیت کی تعریف اس طرح سے کر سکتے ہیں۔ کیمیائی تعامل میں حصہ لینے والے سالمات، جو ہر یارواں کی تعداد، کیمیائی تعامل کی سالمیت کہلاتی ہے۔ تعامل کی سالمیت ہمیشہ صحیح اعداد Integral ہوتی ہے۔ اسے تجرباتی طور پر محسوب نہیں کیا جاسکتا۔ سالمیت کی قدر کم سے کم ایک ہوتی ہے۔ سالمیت کی قدر کبھی بھی صفر نہیں ہوگی۔ کسی بھی تعامل کی سالمیت تین سے زیادہ نہیں ہو سکتی کیونکہ کسی بھی تعامل میں نوعیت سے زیادہ سالمے کو درمیان تصادم (Collision) ممکن نہیں ہیں۔

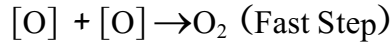
وہ تعاملات جو ایک سے زیادہ مرحلوں میں مکمل ہوتی ہے۔ پیچیدہ تعاملات کہلاتی ہیں۔ ان تعاملات کی سالمیت تعامل کی یکانیت پر منحصر ہوتی ہے۔ عام طور پر، کسی بھی تعامل کی میکینیت میں دو مرحلے وقوع ہوتے ہیں۔

(i) سست (ii) تیز

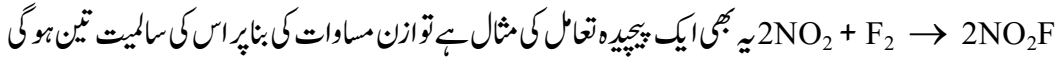
سست مرحلہ شرجی تخمینہ مرحلہ کہلاتا ہے۔ جو کسی بھی پیچیدہ تعامل کی سالمیت کو ظاہر کرتا ہے۔ مثال کے طور پر۔



اس تعامل کی میکینت مندرجہ ذیل ہے۔

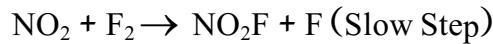


اس تعامل کی سالمیت سست مرحلے میں موجود جملہ سالمے کی تعداد کے برابر ہے۔ یعنی ایک ہوگی۔



لیکن میکینت کی بنا پر یہ ایک Bimolecular Reaction کی مثال ہے۔

اس تعامل کی میکینت درج ذیل ہے۔

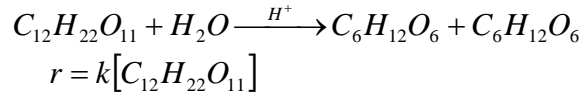


## تفاعل کی سالمیت اور تفاعل کا درجہ کے درمیان تقابل (موازنہ):

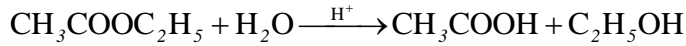
تفاعل کا درجہ Order of Reaction	سالمیت Molecularity
یہ ایک تجربہ کی بنیاد پر مشتمل ہے۔	(1) یہ ایک نظریاتی اصول ہے۔
یہ تجربہ کی بنیاد پر حاصل شرح مساوات میں ارتکاز پر موجود قوت نماؤں کا حاصل جمع ہوتا ہے۔	(2) کسی بھی ابتدائی تفاعل میں جملہ حصہ لینے والے سالمہ کی تعداد ہے۔
یہ Integer, fraction یا صفر بھی ہو سکتا ہے۔	(3) یہ ہمیشہ Integer عدد ہوتا ہے۔
یہ ایک متوازن کیمیائی مساوات پر منحصر نہیں ہے	(4) یہ ایک متوازن کیمیائی مساوات پر منحصر ہے۔

## 11.11 کاذب پہلے درجہ کا تفاعل (Pseudo First Order reaction)

بعض اوقات تفاعل کا درجہ حالات یا شرائط کی وجہ سے تبدیل ہو جاتا ہے اس طرح کی تعاملات میں کی ایک متعامل (Reactant) کا ارتکاز شرح تفاعل کو متاثر نہیں کرتا یعنی ایک متعامل کثیر مقدار میں موجود ہوتا ہے۔ مثال کے طور پر شکر کا Inversion کاذب پہلے درجے کا تفاعل کی ایک مثال ہے۔



اسی طرح سے استھائیل ایسیٹیٹ کی آب پاشیدگی بھی کاذب پہلے درجے کا تفاعل کی مثال ہے۔



تفاعل کے دوران پانی کے ارتکاز میں بہت زیادہ تبدیلی نہیں آتی۔ اس لئے اس تفاعل کے لئے شرح تفاعل کی مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$r = k[CH_3COOC_2H_5]$$

ان مثالوں کی بنیاد پر کاذب پہلے درجہ کا تفاعل کی تعریف اس طرح سے کر سکتے ہیں۔ وہ تعاملات جو کہ اصولاً پہلے درجہ کی تفاعل نہیں ہے بلکہ پہلے درجہ کی شرح کی تفاعل کی مساوات کے تابع ہوتی ہے، کاذب پہلے درجہ کا تفاعل کہلاتی ہے۔

مختلف درجہ کی تعاملات کے لئے شرح مستقل کی اکائیاں

## (Units of Rate Constant For Different order of Reactions)



$$r = k [A]^x [B]^y \quad \text{کے لئے شرح}$$

$$x + y = n = \text{تفاعل کی درجہ سے جہاں}$$

$$k = \frac{r}{[A]^x [B]^y}$$

$$k = n \frac{\text{ارتکاز}}{\text{وقت}} \frac{1}{(\text{ارتکاز})^n}$$

ارتکاز کی SI اکائی Mol/L اور وقت کی اکائی سیکنڈ (S) لینے پر مختلف درجہ والے تعاملات کے لئے k کی اکائیاں مندرجہ ذیل ہیں۔

$$k = \frac{\text{Mol/L}}{S} \times \frac{1}{[\text{Mol/L}]^0} = \text{Mol/L/S} \quad \text{صفر درجہ تعامل}$$

$$k = \frac{\text{Mol/L}}{S} \times \frac{1}{[\text{Mol/L}]^1} = S^{-1} \quad \text{پہلے درجہ تعامل}$$

$$k = \frac{\text{Mol/L}}{S} \times \frac{1}{[\text{Mol/L}]^2} = \text{Mol}^{-1} \text{L} S^{-1} \quad \text{دوسرے درجہ تعامل}$$

$n^{\text{th}}$  درجہ کی تعامل کے لئے شرح مستقل کی اکائی

$$k = \frac{\text{Mol/L}}{S} \times \frac{1}{[\text{Mol/L}]^n}$$

### عبارتی سوالات

مثال: مندرجہ ذیل شرح مستقل میں ایک کے لئے تعامل کے درجہ کی شناخت کیجئے۔

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

$$k = 2.3 \times 10^5 \text{ Mol/L/S} \quad (2)$$

حل۔ (1)  $R = 3 \times 10^{-4} S^{-1}$  پہلے درجہ کی تعامل کو ظاہر کرتا ہے۔

(2) دوسرے درجہ کی تعامل کو ظاہر کرتا ہے۔

### 11.12 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد طلبہ تعامل کی شرح، اس کے اقسام، شرح کو متاثر کرنے والے عوامل، تعامل کے سالمیت و درجہ مختلف قسم کی درجے کی تعاملات اور ان سے مطابقت شرح مستقل کی اکائیاں کا ذمہ پہلے درجہ کی تعامل کے بارے میں تفصیل سے معلومات حاصل کریں گے۔

### 11.13 کلیدی الفاظ (Keywords)

1. تعامل کی شرح: فی اکائی وقت میں تعاملات یا حاصلات کے ارتکاز میں آنے والی تبدیلی۔
2. شرح مستقل: k کی قدر تعامل کی شرح کے مساوی ہوگی جب تعامل میں شرکت کرنے والے سبھی تعاملات کی ارتکاز قدریں فی اکائی M/S ہو جائے۔

3. تعال کی سالمیت : کسی بھی تعال میں جملہ شرکت کرنے والے متعالمات کی تعداد۔
4. تعال کا درجہ : وہ قوت نما (Exponents) جو شرمی کلیہ میں کسی متعال کی ارتکازی اصطلاح پر پایا جاتا ہے۔
5. تماس : وہ شہ جو کسی تعال کی شرح کو بدل دے یعنی تعال کی شرح کو کم یا زیادہ کر دے۔ عام طور پر تماس تعال کی شرح کو بڑھانے کے لیے استعمال ہوتے ہیں۔

11.14 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

(1) تعال کی شرح کی اکائی ہے۔

Mol/L (a) Mol/L/S (b) S<sup>-1</sup> (c) L Mol<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> (d)

(2) تعال  $2A + B \rightarrow 3C + D$  کے لئے مندرجہ ذیل میں سے کون سے تعال کی شرح کو ظاہر نہیں کرتا ہے۔

$\frac{-d[A]}{2dt}$  (d)  $\frac{d[D]}{dt}$  (c)  $\frac{-d[B]}{dt}$  (b)  $\frac{-d[C]}{3dt}$  (a)

(3) تعال  $2N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O_2$  تعال کی شرح ہے۔

$4\frac{d}{dt}[N_2O_5]$  (d)  $\frac{1}{4}\frac{d}{dt}[NO_2]$  (c)  $2\frac{d}{dt}[N_2O_5]$  (b)  $\frac{1}{2}\frac{-d}{dt}[N_2O_5]$  (a)

(4) مندرجہ ذیل تعال کا مشاہدہ کیجئے۔  $A(g) + 3B(g) \rightarrow 2C(g)$  تعال کی شرح  $\left\{\frac{-d[A]}{dt}\right\}$  ہے  $3 \times 10^{-3} M / \min$ ۔  $\frac{-d[B]}{dt}$  کی

قدر M/min میں ہوگی؟

$1.5 \times 10^{-3}$  (d)  $10^{-3}$  (c)  $9 \times 10^{-3}$  (b)  $3 \times 10^{-3}$  (a)

(5) مندرجہ ذیل دیئے گئے شرح کلیہ کی مدد سے تعال کی شرح کی اکائی کیا ہوگی؟  $r = R[A]^{3/2} [B]^{-1}$

L<sup>1/2</sup> Mol<sup>-1/2</sup> S<sup>-1</sup> (d) Mol<sup>1/2</sup> L<sup>-1/2</sup> (c) M/S (b) Sec<sup>-1</sup> (a)

(6) شرح مستقل کی قدر  $2.3 \times 10^{-5} L mol^{-1} S^{-1}$  کی مدد سے تعال کا درجہ کیا ہوگا۔

0 (d) 2 (c) 2 (b) 1 (a)

(7) تعال  $3A \rightarrow 2B$  میں تعال کی شرح  $\frac{d[B]}{dt}$  برابر ہوگی۔

$-\frac{3}{2}\frac{d[A]}{dt}$  (d)  $+2\frac{d[A]}{dt}$  (c)  $-\frac{2}{3}\frac{d[A]}{dt}$  (b)  $-\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt}$  (a)

(8) وہ تعال جس پر کوئی سادہ تعال کرتا ہے منحصر ہوتا ہے۔

(a) جوہری وزن (b) معتدل وزن (c) سالمی وزن (d) عامل وزن

(9) تعامل  $A + 2B \rightarrow 2C + D$  کے لئے کون سی بات غلط ہے۔

(a) A کے غائب ہونے کی شرح = B کے غائب ہونے کی شرح

(b) A کے غائب ہونے کی شرح = D کے حاضر ہونے کی شرح

(c) B کے غائب ہونے کی شرح = C کے حاضر ہونے کی شرح  $\times 2$

(d) B کے غائب ہونے کی شرح = C کے حاضر ہونے کی شرح  $\times 1/2$

(10)  $A + B \rightarrow \text{Product}$  تعامل کی شرح، شرح کلیہ  $r = k[A][B]$ ، اگر B اکثریت میں موجود ہو تو اس تعامل کا درجہ ہو گا۔

(a) 2 (b) 1 (c) صفر (d) کچھ نہیں کہہ سکتے

مختصر جوابات کے حامل سوالات

(1) شرح مستقلہ (k) کی تعریف بیان کیجئے اور ان کی خصوصیات بھی بیان کیجئے۔

(2) تعامل کی شرح کی تعریف بیان کیجئے اور اس کی اکائی بھی لکھئے۔

(3) ابتدائی اور پیچیدہ تعاملات کی تعریف ایک ایک مثال سے کیجئے۔

(4) سالمیت اور تعامل کی درجہ میں تقابل کیجئے۔

(5) تعامل کی شرح کو متاثر کرنے والے عوامل کے نام لکھئے۔

(6) تعامل  $2A + B \rightarrow C + D$  کے حرکیاتی مطالعہ کے دوران مندرجہ ذیل نتائج حاصل ہوئے۔

Exp	$\frac{[B]}{M}$	$\frac{[A]}{M}$	Initial rate of Formation
1	0.1	0.1	$6.0 \times 10^{-3}$
2	0.2	0.2	$7.2 \times 10^{-2}$
3	0.3	0.4	$2.88 \times 10^{-1}$
4	0.1	0.1	$2.40 \times 10^{-2}$

اس تعامل کے لئے شرح کلیہ اور شرح مستقلہ کا تعین کیجئے۔

طویل جوابات کے حامل سوالات

(1) تعامل کی شرح کو متاثر کرنے والے عوامل کو تفصیل سے بیان کیجئے۔

(2) مناسب مثالوں کے ذریعہ حسب ذیل اصطلاحات کی تشریح کیجئے۔

(الف) تعامل کی اوسط شرح (ب) تعامل کا درجہ (ج) تعامل کی سالمیت (د) سست اور تیز رفتار

(3) تھامسی عمل اور غیر تھامسی عمل کے لئے توانائی بالقوی تعامل حدود و ترسیمات کو اتاریئے۔

1. Physical Chemistry, G. M. Barrow, International Student Edition, Mc Graw Hill,
2. Physical Chemistry, P.W. Atkins, & J. de Paula, 10<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press (2014)
3. Advanced Physical Chemistry by Gurdeep Raj.
4. Fundamental of Photochemistry by K. K. Rohatgi.



## اکائی 12: کیمیائی حرکیات - II

(Chemical Kinetics - II)

اکائی کے اجزا	
تمہید	12.0
مقاصد	12.1
تعارف	12.2
مستقل شرح	12.2.1
تفاعل کی سالمیت	12.2.2
تفاعل کی ترتیب کا تعین کرنے کے طریقے	12.3
تفریق کی شرح مساوات کا استعمال	12.3.1
تکمیلی شرح مساوات کا استعمال	12.3.2
ہالف لائف طریقہ	12.3.3
تفاعل کا آرڈر	12.4
اگر دونوں متعامل (A + B) کا ارتکاز یکساں ہو تو	12.4.1
جب دونوں متعامل کا ارتکاز مختلف ہو	12.4.2
شرح تفاعل کا درجہ حرارت برانحصار	12.5
ارہینیس کی مساوات (Arrhenius Equation)	12.6
ایکٹیوشن توانائی (Activation Energy)	12.6.1
تصادم کا نظریہ (Collision Theory)	12.7
اکتسابی نتائج	12.8
کلیدی الفاظ	12.9
نمونہ امتحانی سوالات	12.10
تجویز کردہ اکتسابی مواد	12.11

1 کیمیائی حرکیات، علم کیمیاء کا اہم موضوع ہے۔ اس موضوع میں درجہ حرارت کہ دباؤ اور ارتکاز کی دی گئی شرائط کے تحت آگے بڑھنے والے رد عمل کی شرح کی پیمائش سے متعلق مطالعہ کیا جاتا ہے کیمیائی رد عمل کی شرح اور رد عمل کا طریقہ کار کا بھی تفصیلی مطالعہ کیا جاتا ہے

- 1- اس اکائی میں طلباء تعامل کی شرح کے بارے میں سیکھیں گے اور تعامل کی مساوات کو باآسانی بنا سکیں گے۔
- 2- تعامل کی مستقل شرح اور سالمیت آپ کی معلومات میں اضافہ کریں گے۔
- 3- تعامل کی ترتیب کا تعین کرنے کے طریقوں کو آپ آسانی سے سمجھنے کے قابل ہو جائیں گے۔
- 4- پہلی آرڈر مساوات کا استعمال کر کے آپ مستقل شرح کو معلوم کرنے کے قابل ہو جائیں گے۔
- 5- آرہنیس کی مساوات اور Activation energy آپ کی معلومات میں اضافہ کریں گے۔
- 6- دوسری آرڈر تعامل مستقل شرح کو معلوم کرنے کے ساتھ اس کی مساوات کو drive کرنے بھی قابل ہو جائیں گے۔
- 7- شرح تعامل کا درجہ حرارت پر اثر آپ باآسانی سمجھ سکیں گے۔
- 8- تعامل کے لئے مرکبات کا تصادم ہونا لازمی ہے یہ بات آپ تصادم نظریہ بہترین طریقے سے سمجھائیں گے۔

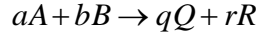
کیمیائی حرکیات، علم کیمیاء کا اہم موضوع ہے۔ اس موضوع میں درجہ حرارت کا دباؤ اور ارتکاز کی دی گئی شرائط کے تحت آگے بڑھنے والے رد عمل کی شرح کی پیمائش سے متعلق مطالعہ کیا جاتا ہے کیمیائی رد عمل کی شرح اور رد عمل کا طریقہ کار کا بھی تفصیلی مطالعہ کیا جاتا ہے اس موضوع کا مطالعہ ان عوامل کا تعین کرنے میں انتہائی مفید رہا ہے جو رد عمل کا اظہار کرتے ہیں اور ساتھ ہی متعدد رد عمل کے طریقہ کار کو سمجھنے میں بھی مدد کرتے ہیں۔ تجرباتی اعداد و شمار، رد عمل کے جدید نظریات کی ترقی کا باعث بنی۔ یہ مطالعات کئی صنعتی مصنوعات کی زیادہ سے زیادہ پیداوار حاصل کرنے کے لئے رد عمل کو حالات کا تعین کرنے میں بھی کارآمد ثابت ہوتی ہے۔

تبادل کی شرح کی تعریف اکائی وقت میں متبادل یا حاصل کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر کیا جاتا ہے۔ تعامل کی شرح کو کسی ایک متبادل کے ارتکاز کی کسی کی شرح کو یا کسی ایک حاصل کے ارتکاز میں اضافے کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ عام طور پر محلول کے ارتکاز میں اضافہ کی وجہ سے رد عمل کی شرح میں بھی اضافہ ہوتا ہے جسے ایسے ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$\text{Rate} \propto f(C_1, C_2, \dots, C_i)$$

$$\text{Rate} = K f(C_1, C_2, \dots, C_i)$$

جبکہ 'K' کو ریٹ کونسٹنٹ (Rate Constant) کہتے ہیں۔ اور  $C_1, C_2, \dots$  متعامل اور مو حاصل (Reactant and Product) کے ارتکاز کی شرح ہے۔  
مثال کے طور پر ایک مفروضی تعامل دیکھئے۔



تعامل کی شرح کو مندرجہ ذیل طریقہ سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

$$-\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{[R]}{dt} = K[A]^l[B]^m$$

جبکہ a, b, q, r تاملات اور متعامل کا ایسٹیکو میٹریک کویفیشنٹ (Stoichiometric Coefficient) ہیں اور m اور l کی آرڈر (order) ہے۔ A اور B کے حوالہ سے

اوپر دی گئی تعامل کی مساوات میں یہ فرض کیا گیا ہے کہ رد عمل کے دوران متعامل اور ما حاصل کا حجم مستقل رہتا ہے۔ بالفرض اگر تجربات کے دوران انکا حجم بدل جاتا ہے ان عبارتوں کو ترمیم کیا جاسکتا ہے۔

12.2.2 مستقل شرح (Rate Constant) :

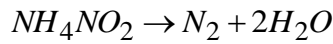
اسے تعامل کی شرح کے طور پر بیان کیا جاتا ہے جب متعامل اور ما حاصل کی شرح یکساں ہو جاتی ہے تب مستقل شرح کی پیمائش کی جاسکتی ہے اور اس کی اکائی تعامل کے آرڈر پر منحصر ہوتی ہے۔

12.2.3 تعامل کی سالمیت (Molecularity of Reaction) :

تعامل کے دوران حصہ لینے والے سالمیت کی تعداد تعامل کی سالمیت کہلاتی ہے۔

یہ تعامل ایک خصوصیت ہے جو تعامل کے میکازم کو سمجھنے میں مدد کرتی ہے۔

جب تعامل میں ایک ہی سالمیت ملوث ہو تو وہ تعامل یک سالماتی (Unimolecular) کہلاتا ہے۔



مثال

جب دو سالموں کے درمیان رد عمل ہو تو اسکی سالمیت دو سالماتی تعامل (bimolecular) ہوتی ہے۔

12.3 تعامل کی ترتیب کا تعین کرنے کے طریقے

(Methods for Determining the Order of a Reaction)

12.3.1 تفریق کی شرح مساوات کا استعمال:

(The use of differential rate equation) اس طریقہ کار میں وینٹ ہاف (Vant Haff) کی دی گئی وضاحت کے

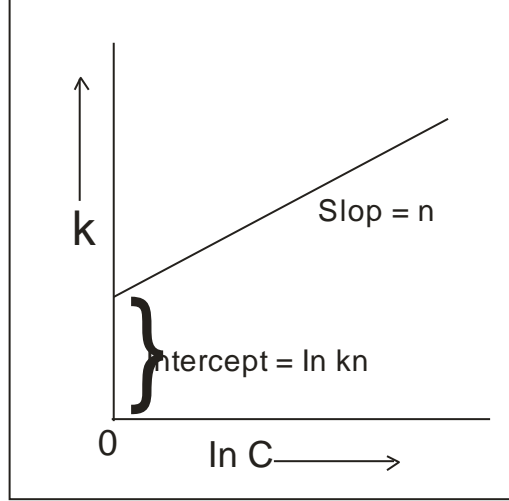
مطابق تعامل کے  $n^{\text{th}}$  آرڈر کی مساوات اس طرح دی گئی ہے۔

$$r = k_n C^n \quad \dots\dots\dots(12.1)$$

ان کا log نکلنے پر جو مساوات ملتی ہے مندرجہ ذیل (2) ہے۔

$$\ln r = \ln k_n + n \ln C \quad \dots\dots\dots(12.2)$$

اگر اس شرح کی رفتار اور اتکاز کی شرح کے مقابلے میں گرام بنایا جائے تو وہ سیدھی لائن ہوگی۔ اور اس کا سلوپ (slope) نکلنے پر تعامل کا آرڈر مل جائیگا۔



شکل-12.1: Plot of ln k Versus ln C for n<sup>th</sup> order

اگر r<sub>1</sub> اور r<sub>2</sub> دو الگ الگ تعام کے شرح فرض کی جائے دو الگ الگ متعامل کے ارتکاز C<sub>1</sub> اور C<sub>2</sub> ہو تو مساوات مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{-dC_1/dt}{-dC_2/dt} = \frac{k_n C_1^n}{k_n C_2^n} = \left[ \frac{C_1}{C_2} \right]^n \quad \dots\dots\dots(12.3)$$

اس مساوات (3) کا log لینے پر

$$\ln \frac{r_1}{r_2} = n \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \dots\dots\dots(12.3)$$

$$n = \frac{\ln \left( \frac{r_1}{r_2} \right)}{\ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)}$$

جبکہ

### 12.3.2 تکمیلی شرح مساوات کا استعمال (The use of integral Rate Expressions):

اس طرح یقہ کو تجزیاتی یا گرافیکل طور پر استعمال کیا جاسکتا ہے تجزیاتی طریقہ میں ہم متعامل کے لئے ایک خاص ترتیب فرض کرتے ہیں اور دیئے گئے اعداد و شمار کے لئے شرح مستقل کا حساب لگاتے ہیں۔ حاصل کردہ 'k' کی قیمت کی مستقل مزاجی بتاتی ہے کہ فرض شدہ

آرڈر (order) درست ہے یا نہیں۔ اگر حاصل کردہ k کی قیمت جیسے k-value کہا جاتا ہے مستقل نہیں ہے تو ہم تعامل کے لئے ایک مختلف آرڈر فرض کرتے ہیں اور پہلے کے مقابلے میں ایک بار پھر k-value کی نئی شرح کا استعمال کرتے ہوئے شمار کرتے ہیں اور دیکھتے ہیں کہ مستقل آجائے۔

گرافیکل طریقہ میں اگر lnC بمقابلہ گراف بناتے ہیں تو گراف سے گزرنے والی سیدھی لائن تعامل کے پہلے آرڈر (First order) کو ظاہر کرتی ہے اسی طرح دوسری آرڈر تعامل (second order reaction) کی لازمی شرح مساوات کو اگر گرافیکل اظہار کیا جاتا ہے تاکہ یہ معلوم کر سکے آیا ہو تعامل دوسری آرڈر (second order reaction) ہے۔

### 12.2.3 ہالف لائف طریقہ (Half Life Method):

ہالف لائف کو  $t_{1/2}$  سے ظاہر کیا جاتا ہے تعامل کے  $n^{\text{th}}$  آرڈر کو حساب لگانے کے لئے دی گئی مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a_0^{n-1}} \dots\dots\dots(5)$$

جبکہ  $a_0 =$  ابتدائی ارتکاز (Initial Concentration) اگر تعامل کے سارے مرکب ایک سالماتی ارتکاز میں موجود ہو تو  $n^{\text{th}}$  آرڈر تعامل کی ہالف لائف دی گئی مساوات سے معلوم کی جاسکتی ہے اور اگر دو الگ تجزیات الگ الگ ابتدائی ارتکاز پر کئے جائے تو مساوات کو مندرجہ ذیل طریقہ سے ترمیم کیا جاسکتا ہے۔

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \dots\dots\dots(6)$$

یا  $\ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (n-1) \ln \frac{a_2}{a_1} \dots\dots\dots(7)$

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2})_1 / \ln(t_{1/2})_2}{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}$$

اس طریقہ کو Ostwald نے تجویز کیا تھا۔ اس میں دو مختلف ابتدائی ارتکاز کے تعامل کے ہالف لائف کا تعین 'n' کے تعین کے طرف سے جاتا ہے۔

### پہلی آرڈر تعامل کی شرح کا قانون (Rate law of first order reaction):

پہلی آرڈر تعامل وہ تعامل ہوتا ہے جس میں متعامل (reactant) کے صرف ایک ارتکاز کی اصطلاح کی تبدیلی سے تعامل کی شرح کا تعین کیا جاتا ہے۔



't' وقت گزرنے کے بعد  
 $a-x$        $x$        $x$   
 فرض کیجئے کہ ایک متعادل A کا ابتدائی شرح  $\frac{mol}{lit}$  'a' ہے اور متعادل 'A' وقت 't' کے بعد 'x' حاصل بناتا ہے اور باقی بچتا ہے۔  
 (a-x) حاصل B اور C  $x \text{ mol/lit}$  بنتا ہے۔

پہلی آرڈر تعامل کی شرح متعادل 'A' کے ارتکاز مخصوص وقت 't' کے ساتھ براہ راست متناسب ہوتا ہے۔

$$\frac{dx}{dt} = kC_A \quad \dots\dots\dots(8) \quad \text{اس لئے}$$

جبکہ  $k =$  مستقل شرح (Rate Constant)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \dots\dots\dots(9)$$

مساوات کی integration کرنے پر

$$-\log_e (a-x) = kt + I$$

جبکہ I مستقل ہے۔

اگر  $t = 0, x = 0$  کرے تو

$$I = -\log_e a \quad \dots\dots\dots(10)$$

مساوات (10) کو مساوات (11) میں رکھنے پر

$$-\log_e (a-x) = kt - \log_e a \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots\dots(13)$$

13 مساوات پہلی آرڈر شرح مساوات کہلاتی ہے اگر  $\log_{10} \left[ \frac{a}{a-x} \right]$  اور وقت 't' کے درمیان گراف بنایا جائے تو سیدھی لائن جو صفر سے گذرتی ہو ملے گی۔

مثال (1) :- ایک پہلی آرڈر تعامل 10 min میں 20% مکمل ہوتی ہے۔ تو اسے 60% مکمل ہونے کے لئے کتنا وقت درکار ہوگا؟  
 حل :- پہلی آرڈر تعامل کے لئے دی گئی مساوات

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{2.303}{t_1} \log_{10} \frac{a_1}{a_1 - x_1} = \frac{2.303}{t_2} \log_{10} \frac{a_2}{a_2 - x_2}$$

$$x_1 = \frac{20}{100} a_1, t_1 = 10 \text{ min} \quad x_2 = \frac{60}{100} a_2, t_2 = ?$$

$$\frac{2.303}{10 \times 60} \log \left[ \frac{a_1}{a_1 - \frac{20}{100} a_1} \right] = \frac{2.303}{t_2} \log \left[ \frac{a_2}{a_2 - \frac{60}{100} a_2} \right]$$

$$\frac{1}{10} \log \frac{100}{80} = \frac{1}{t_2} \log \frac{100}{40}$$

$$t_2 = 10 \frac{\log \frac{100}{40}}{\log \frac{100}{80}}$$

$$t_2 = 41.1 \text{ min}$$

## 12.4 تعامل کا آرڈر (Order of the Reaction)

### 12.4.1 پہلی آرڈر تعامل کی شرح کا قانون (Rate law of first order reaction):

پہلی آرڈر تعامل وہ تعامل ہوتا ہے جس میں متعامل (reactant) کے صرف ایک ارتکاز کی اصطلاح کی تبدیلی سے تعامل کی شرح کا تعین کیا جاتا ہے۔



فرض کیجئے کہ ایک متعامل A کا ابتدائی شرح  $\frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  'a' ہے اور متعامل 'A' وقت 't' کے بعد 'x' حاصل بناتا ہے اور باقی بچتا ہے۔

(a - x) حاصل B اور C x mol / lit بنتا ہے۔

پہلی آرڈر تعامل کی شرح متعامل 'A' کے ارتکاز مخصوص وقت 't' کے ساتھ براہ راست متناسب ہوتا ہے۔

$$\frac{dx}{dt} = kC_A \quad \text{.....(8)} \quad \text{اس لئے}$$

جبکہ k = مستقل شرح (Rate Constant)

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad \text{.....(9)}$$

مساوات کی integration کرنے پر

$$-\log_e (a - x) = kt + I$$

جبکہ I مستقل ہے۔

اگر  $t = 0, x = 0$  کرے تو

$$I = -\log_e a \dots\dots\dots(10)$$

مساوات (10) کو مساوات (11) میں رکھنے پر

$$-\log_e (a - x) = kt - \log_e a \dots\dots\dots(11)$$

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a - x} \dots\dots\dots(12)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a - x} \dots\dots\dots(13)$$

13 مساوات پہلی آرڈر شرح مساوات کہلاتی ہے اگر  $\log_{10} \left[ \frac{a}{a - x} \right]$  اور وقت 't' کے درمیان گراف بنایا جائے تو سیدھی لائن جو صفر سے

گذرتی ہو ملے گی۔

مثال (1) :- ایک پہلی آرڈر تعامل 10 min میں 20% مکمل ہوتی ہے۔ تو اسے 60% مکمل ہونے کے لئے کتنا وقت درکار ہوگا؟

حل :- پہلی آرڈر تعامل کے لئے دی گئی مساوات

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a - x}$$

$$\frac{2.303}{t_1} \log_{10} \frac{a_1}{a_1 - x_1} = \frac{2.303}{t_2} \log_{10} \frac{a_2}{a_2 - x_2}$$

$$x_1 = \frac{20}{100} a_1, t_1 = 10 \text{ min} \quad x_2 = \frac{60}{100} a_2, t_2 = ?$$



$$\frac{2.303}{10 \times 60} \log \left[ \frac{a_1}{a_1 - \frac{20}{100} a_1} \right] = \frac{2.303}{t_2} \log \left[ \frac{a_2}{a_2 - \frac{60}{100} a_2} \right]$$

$$\frac{1}{10} \log \frac{100}{80} = \frac{1}{t_2} \log \frac{100}{40}$$

$$t_2 = 10 \frac{\log \frac{100}{40}}{\log \frac{100}{80}}$$

$$t_2 = 41.1 \text{ min}$$

12.4.2 دوسری آرڈر تعامل (Second Order Reaction) :

ایک تعامل دوسری آرڈر تعامل کہلاتی ہیں جب تعامل کی شرح دو متعامل کے ارتکاز پر مشتمل ہوتی ہے۔ اسے مندرجہ ذیل مساوات سے دیکھا جاسکتا ہے۔

$$\frac{dx}{dt} = kC_A^2 \quad \dots\dots\dots(14) \quad (\text{اگر متعامل ایک ہی ہو تو } 2A)$$

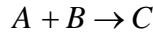
$$\frac{dx}{dt} = k C_A \cdot C_B \quad \dots\dots\dots(15) \quad (A+B \rightarrow P \text{ مثلاً})$$

دوسری آرڈر تعامل کے لئے دو مختلف حالتوں کو مد نظر رکھیں گے۔

12.4.3 اگر دونوں متعامل (A+B) کا ارتکاز یکساں ہو تو:

(When Concentration of both the Reactions are Equal)

فرض کیجئے کہ دونوں متعامل کا ارتکاز یکساں ہے۔ مثلاً 'a' اصول اور x مول تبدیل ہو چکا ہے حاصل درکار وقت 't' میں تب متعامل کی رفتار اس طرح دی جائیگی۔



$$t = 0 \quad a \quad a \quad 0$$

$$\text{mol} \quad \text{max} \quad \text{mol}$$

$$t = t \quad a - x \quad a - x \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} \propto (a - x) (a - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2 \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = k dt \quad \dots\dots\dots(17)$$

مساوات 17 کو Integration لگانے پر

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k dt \dots\dots\dots(18)$$

$$\frac{1}{a-x} = k t + I \dots\dots\dots(19)$$

جبکہ I انٹیگریشن مستقل ہے۔

جب  $t = 0$  اور  $x = 0$  ہو تب مساوات (19) تبدیل ہو جائیگی۔

$$\frac{1}{a} = I \dots\dots\dots(20)$$

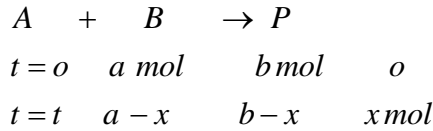
I کی قیمت مساوات (19) میں رکھنے پر

$$\frac{1}{a-x} = k t + \frac{1}{a} \dots\dots\dots(21)$$

$$k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \dots\dots\dots(22)$$

$$= \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \dots\dots\dots(23)$$

12.4.4 جب دونوں متعامل کا ارتکاز مختلف ہو: (When the Concentration of Reactants Equal)



فرض کیجئے متعامل A اور B کے ابتدائی ارتکاز a اور b مول ہے۔

کچھ وقفہ 't' کے بعد یہ ارتکاز کم ہو کر (a-x) اور (b-x) ہو جانے پر مساوات مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \dots\dots\dots(24)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K dt \dots\dots\dots(25)$$

جزوی حصہ میں تقسیم کرنے پر

$$\frac{1}{(a-b)} \left\{ \frac{dx}{(b-x)} - \frac{dx}{(a-x)} \right\} = k dt \dots\dots\dots(26)$$

Integration کرنے پر

$$\frac{1}{(a-b)} \{-\log(b-x) + \log(a-x)\} = K dt + I \dots\dots\dots (27)$$

جبکہ I انٹیگریشن مستقل ہے۔

جب  $t = 0$  اور  $x = 0$  ہو تب مساوات ( ) تبدیل ہو جائیگی۔

$$I = \frac{1}{(a-b)} \log \frac{a}{b} \dots\dots\dots (28)$$

I کی قیمت مساوات (27) میں رکھنے پر

$$\frac{1}{a-b} \log \frac{a-x}{b-x} = k t + \frac{1}{(a-b)} \log \frac{a}{b} \dots\dots\dots (29)$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \dots\dots\dots (30)$$

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log_{10} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \dots\dots\dots (31)$$

## شرح تعامل کا درجہ حرارت پر انحصار

12.5

(Temperature Dependence of the Rate of Reaction)

یہ تو عام تجربہ ہے کہ درجہ حرارت کے بڑھنے کے ساتھ ساتھ تعامل کی شرح میں بھی اضافہ ہو جاتا ہے۔ دو تعاملات جن کے درجہ حرارت میں  $10^{\circ}\text{C}$  کا فرق ہو ان کے شرح مستقل کا تناسب کو Temperature Coefficient کہہ جاتا ہے۔ اس کے لئے عام طور پر  $25^{\circ}\text{C}$  اور  $35^{\circ}\text{C}$  کے درجہ حرارت کا انعقاد کیا جاتا ہے۔

$$\frac{K_{35}}{K_{25}} = \frac{\text{شرح مستقل } 35^{\circ}\text{C درجہ حرارت پر}}{\text{شرح مستقل } 25^{\circ}\text{C درجہ حرارت پر}} = \text{Temperature of Coefficient}$$

زیادہ تر تعاملات میں Temperature Coefficient کی قیمت دو (2) کے قریب قریب ہوتی ہے اور کچھ تعاملات میں تین کے قریب قریب تک پہنچ جاتی ہے۔ درجہ حرارت میں اتنا کم فرق ہونے کے باوجود یہ تعامل کو تیز کیوں کرتا ہے؟ اس سوال کا جواب ہمیں نظریہ تصادم (Collision Theory) دیتا ہے اس نظریہ کے مطابق کسی بھی تفاعل کے لئے متعامل کر مرکب کے درمیان تصادم ہونا لازمی شرط ہے تاہم کئی مرکبات کے درمیان تصادم کی زیادہ تر جگہ غیر موثر ہوتی ہے۔ تصادم کے نظریہ کا اہم اصول یہ ہے کہ صرف وہی تصادم کیمیائی تفاعل کا نتیجہ ہوتا ہے جس میں سکڑانے والے مرکب کے درمیان کم سے کم توانائی منسلک ہو۔ اس کم توانائی کو تحصیشولڈ توانائی (Threshold Energy) کہتے ہیں۔

درجہ حرارت کے ساتھ مسلسل شرح کا تغیر کو (variation) کو ارہینیس کی مساوات سے سمجھا جاسکتا ہے۔

$$k = Ae^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(32)$$

مساوات (32) log لینے پر

$$\log_e k = \log_e A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(33)$$

(log<sub>10</sub> کو log<sub>e</sub> میں تبدیل کرنے پر)

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303RT} \dots\dots\dots(34)$$

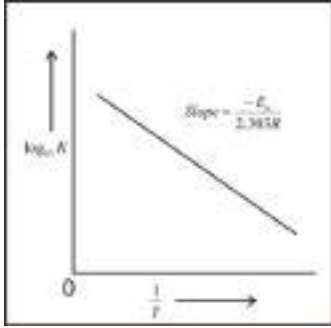
‘A’ کو Frequency Factor یا Pre-exponential factor کہا جاتا ہے اور E<sub>a</sub> کو ملا کر Arrhenius Parameters کہتے ہیں۔

$$T \rightarrow \alpha, Ae^0 = A \quad \text{اگر}$$

اگر log<sub>10</sub> k بمقابلہ 1/T کا گراف بنایا جائے تو آنے والی سیدھی لائن کا سلوپ (Slope)

$$\text{Slope} = \frac{E_a}{2.303R}$$

$$E_a = 2.303 \times R \times \text{Slope}$$



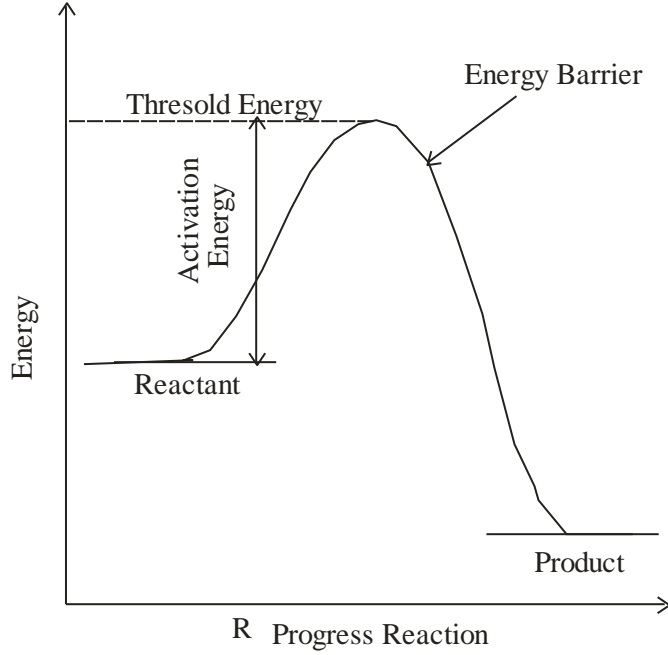
شکل-12.2

E<sub>a</sub> کو مندرجہ ذیل دی گئی مساوات سے بھی معلوم کیا جاسکتا ہے۔

$$E_a = \frac{2.303 RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right] \dots\dots\dots(35)$$

جبکہ k<sub>1</sub> اور k<sub>2</sub> شرح مستقل T<sub>1</sub> اور T<sub>2</sub> درجہ حرارت ہے۔ اسے Integrated Arrhenius Equation بھی کہتے ہیں۔

12.6.1 ایکٹیویشن توانائی (Activation Energy) :



شکل-12.3

جیسا کہ پہلے بھی بتایا گیا کہ ایک خاص کم سے کم استعمال ہونے والی توانائی جسے تھریشل ٹو توانائی کہتے ہیں اسے مرکب یا عناصر کو حاصل کرنا ضروری ہے اس سے پہلے کہ وہ تعامل کے قابل ہو۔ زیادہ تر مرکبات کی حرکی توانائی (Kinetic Energy) تھریشل ٹو توانائی سے بہت کم ہوتی ہے اضافی توانائی جو متعامل کے مرکب یا عناصر تعامل کرنے کے لئے حاصل کرتے ہیں۔ اسے ایکٹیویشن توانائی کہا جاتا ہے۔

$$\text{Activation Energy} = \text{Threshold Energy} - \text{Energy Actually Possesses by Molecules}$$

اوپر دی گئی گرافیکل شکل سے ظاہر ہوتا ہے کہ متعامل اور محاصل کے درمیان توانائی کی روکاوٹ (Energy barrier) ہے۔ اگر محاصل کو زیادہ مقدار میں حاصل کرنا ہو تو اس روکاوٹ کو عبور کرنا ہو گا۔ یہ روکاوٹ تھریشل ٹو توانائی کی وسعت (Magnitude) کا تعین کرتی ہے۔ جو کہ متعامل کو محاصل بنانے سے پہلے حاصل کرنا ہو گا۔

## 12.7 تصادم کا نظریہ (Collision Theory)

اس نظریہ کو سب سے پہلے لیویس نے بتایا۔ جو تصادم نمبر (Collision Number) کے ساتھ تعدد عنصر کی شناخت کرتے ہیں اور گیسوں کے حرکی نظریہ کا استعمال کرتے ہوئے اس کی قدر کا حساب لگاتے رہے اس گیسوں کے حرکی نظریہ میں مالیکیولز کو سخت دائروں کی طرح سمجھا جاتا ہے لیوس تھیوری تجربے کے ساتھ صرف ان چیزوں کا تسلی بخش وضاحت کرتی ہے جو تقریباً سخت دائروں کی طرح برتاؤ کرتی ہے۔

یہ فرض کیا جاتا ہے کہ کیمیائی تعاملات سالماتی سطح پر ہوتا ہے کسی بھی تعامل کے لئے دو مرکبات یا عنصر کا نزدیک آنا ضروری ہے کیمیائی تعامل اس وقت ہوتا ہے جب تعامل کرنے والے ذرات، عنصر، جوہر یا مرکب کے درمیان تصادم ہوتا ہے۔ تعامل کی شرح موثر

تصادم کی تعداد کے براہ راست متناسب ہے۔ وہ تصادم جن کے نتیجے میں کوئی بھی محاصل نہیں ملتا اس تصادم کو لچکدار تصادم (Elastic Collision) کہتے ہیں۔

کیمیائی تعامل صرف اس صورت میں ہوتا ہے جب دو مرکبات کے درمیان تصادم کی توانائی کیمیائی بندش (Bond) کو توڑنے کے لئے کافی ہو۔ لیکن یہ ضروری نہیں کہ ہر تصادم محاصل بنائے بلکہ تصادم کرنے والے مرکبات کا مناسب رخ ہونا ضروری ہے۔ اس طرح تعامل کی شرح مرکبات کے درمیان موثر ٹکراؤں کی تعداد متناسب ہے۔

اس نظریہ کے مطابق، دو مرکبات کو تعامل کرنے کے لئے آپس میں ٹکراؤ کرنا ضروری ہے اور تصادم کے درمیان اتنی توانائی ہونی چاہیے کہ وہ تعامل کو شروع کر سکے۔ دو مرکباتی شرح کے تعامل کو مندرجہ ذیل طریقہ سے بتایا جاسکتا ہے۔

$$K = Z_q \dots\dots\dots(36)$$

جبکہ  $k =$  شرح مستقل ہے۔

$Z =$  مرکبات کے ٹکرانے کی تعداد

نی مربع فی سینٹی میٹر فی سیکنڈ میں

$q =$  مرکب کا وہ حصہ جو شروع ہوتا ہے۔

گیسوں کے حرکی نظریہ کے مطابق، اگر گیس میں صرف ایک ہی قسم کا مرکب ہو تو  $Z = Z_{11}$

$$Z_{11} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \lambda (n^*)^2 \dots\dots\dots(37)$$

$\sigma =$  مرکب کا قطر

$\lambda =$  مرکب کی اوسط رفتار

لیکن اگر دو مختلف مرکبات ہو تو  $Z = Z_{12}$

$$\therefore Z_{12} = n_1^* n_2^* \left[ \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right]^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \dots\dots\dots(38)$$

$\sigma_1 + \sigma_2 \leftarrow$  مرکب کا قطر مرکب 1 اور مرکب 2

$M_1 \& M_2 \leftarrow$  مرکب کا وزن

$n_1^* + n_2^* \leftarrow$  مرکبات کی تعداد فی مربع سینٹی میٹر فی سیکنڈ میں درجہ حرارت T پر

میکس ویل ڈیپٹر بوشن قانون کے تحت

$$n' = n^* e^{-E/RT} \dots\dots\dots(39)$$

جبکہ  $n^* =$  وہ مرکبات کی تعداد ہے جو توانائی E رکھتے ہیں۔

$$\therefore \frac{n'}{n} = e^{-E_a/RT} = \frac{\text{آیکٹیو مرکبات کی تعداد}}{\text{کل مرکبات کی تعداد}}$$

$$\therefore \frac{n'}{n} = \text{مرکبات کا وہ حصہ جو آیکٹیو ہوتا ہے۔}$$

اس مساوات کو (36) کو مساوات (32) میں رکھنے پر

$$k = Ze^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(40)$$

زیادہ پیچیدہ مرکب پر مشتمل متعدد تعامل اس شرح پر رونما ہوتے ہیں جو کہ تصادم کے نظریہ کی بنیاد پر شمار کئے گئے تعامل سے واضح طور پر مختلف ہوتے ہیں۔

مثال: 1- تعامل کی توانائی (Energy of Activation) کیا ہوگی اگر اس کی شرح کو دو گنا کر دیا جائے اور اس کا درجہ حرارت 290 K سے بڑھا کر 300 K ہو جائے؟

حل:- ہمارے پاس مندرجہ ذیل مساوات ہے۔

$$E_a = \frac{2.303 RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right]$$

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \left[ \frac{300 \times 290}{300 - 290} \right] \log 2$$

$$E_a = \frac{0.3010 \times 2.303 \times 8.314 \times 87000}{10}$$

$$E_a = 50140.6 J$$

$$E_a = 50.140 KJ$$

2- پہلی آرڈر تعامل کا مستقل شرح  $10 \times 10^{-7}$  درجہ حرارت  $57^\circ C$  پر اور درجہ حرارت پر  $8 \times 10^{-4}$  ہے۔ اس تعامل کی چالو توانائی (Activation Energy) معلوم کریئے۔

حل:-

$$E_a = \frac{2.303 RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \log_{10} \frac{k_2}{k_1}$$

$$K_1 = 4 \times 10^{-7} \quad K_2 = 8 \times 10^{-4}$$

$$T_1 = 47^\circ C = 320 K \quad T_2 = 57^\circ C = 330 K$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 820 \times 330}{330 - 320} \log \frac{8 \times 10^{-4}}{4 \times 10^{-7}}$$

$$= 20.46 \times 10^4 \text{ cal / mol}$$

3- ہائیڈروجن آئیوڈائیڈ گیس کے ٹوٹنے کی رفتار کا ماہانہ کرنے پر تعامل کی شرح کی قیمت  $2.518 \times 10^{-7}$  اور  $2.964 \times 10^{-2}$  ملتی ہے جبکہ درجہ حرارت 556K اور 781K ہے۔ اس تعامل کی Activation Energy معلوم کیجئے۔ ( $k = 0.314 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$$E_a = \frac{2.303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \log_{10} \frac{k_2}{k_1} \quad \text{حل:-}$$

$$k_1 = 2.518 \times 10^{-7} \quad k_2 = 2.964 \times 10^{-2}$$

$$T_1 = 556 \text{ K} \quad T_2 = 781 \text{ K}$$

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

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 556 \times 781}{781 - 556} \log \frac{2.964 \times 10^{-2}}{2.518 \times 10^{-7}}$$

$$= \frac{8314378.35}{225} \log \frac{2.964 \times 10^{-2}}{2.518 \times 10^{-7}}$$

$$= 26.16 \times 10^7 \text{ cal / mol}$$

مشق کے لئے عددی سوالات:

- 1- پہلی آرڈر تعامل میں ایک 60% حاصل 45 min میں تیار ہوتا ہے تو اس کی شرح مستقل کیا ہوگی؟
- 2-  $A_2 \rightarrow B$  مندرجہ ذیل پہلی آرڈر تعامل میں 70% حاصل 10 min میں ملتا ہے تو 30% حاصل ملنے کے لئے کتنا وقت درکار ہوگا؟
- 3- پہلی آرڈر تعامل کی شرح مستقل  $6.8 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$  ہے تو 85% تعامل مکمل کرنے کے لئے کتنا وقت درکار ہوگا؟
- 4- تعامل کی شرح مستقل  $0.48 \text{ S}^{-1}$ ،  $313 \text{ K}$  اور  $0.038 \text{ S}^{-1}$ ،  $293 \text{ K}$  پر ہے تو اس تعامل کی  $E_a$  کو محسوب کیجئے؟
- 5- پہلی آرڈر تعامل کی شرح مستقل  $0.72 \text{ S}^{-1}$ ،  $313 \text{ K}$  درجہ حرارت اور  $0.038 \text{ S}^{-1}$ ،  $323 \text{ K}$  درجہ حرارت پر ہے تو اس تعامل کی  $E_a$  کو محسوب کیجئے۔

12.8 اکتسابی نتائج (Outcomes)

- 1- آپ شرح تعامل کے بارے میں جان گئے اور تعامل شرح کی مساوات کو اخذ کرنے کے قابل ہو گئے۔
- 2- آپ نے تعامل کی شرح اور سالمیت کے بارے میں بھی پڑھا۔
- 3- تعامل کی ترتیب کا تعین کے طریقہ کو آپ نے معلوم کر لیا۔
- 4- پہلی آرڈر تعامل اور اس کی مساوات نے آپ کی معلومات میں اضافہ کیا۔
- 5- دوسری آرڈر تعامل کے مستقل شرح کے ساتھ ساتھ آپ نے اس کی مساوات کو معلوم کرنے کا طریقہ بھی دیکھا۔
- 6- اریٹنس کی مساوات اور Activation Energy نے آپ کی معلومات میں اضافہ کیا۔
- 7- آپ نے شرح تعامل کا درجہ حرارت پر اثر بھی دیکھا۔
- 8- تعامل کے لئے مرکبات کے درمیان تصادم اور تعامل کی شرح کے درمیان تعلق کو تصادم کے نظریہ نے آپ کو بہتر طریقہ سے سمجھایا۔



- 1- **تعالل کی شرح (Rate of Reaction):** تعالل کی شرح کی تعریف اکائی وقت میں متعالل یا حاصل کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر کیا جاتا ہے۔ تعالل کی شرح کو کسی ایک متعالل کے ارتکاز کی کسی کی شرح کو یا کسی ایک حاصل کے ارتکاز میں اضافے کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ عام طور پر محلول کے ارتکاز میں اضافہ کی وجہ سے رد عمل کی شرح میں بھی اضافہ ہوتا ہے جسے ایسے ظاہر کیا جاتا ہے۔
- 2- **تعالل کی سالمیت (Molecularity of Reaction):** تعالل کے دوران حصہ لینے والے سالمہ کی تعداد تعالل کی سالمیت کہلاتی ہے۔ یہ تعالل ایک خصوصیت ہے جو تعالل کے میکانزم کو سمجھنے میں مدد کرتی ہے۔

نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

12.10

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- شرح تعالل کی اکائی کیا ہے؟
- (a)  $\text{mol dm}^{-3} \text{t}^{-1}$  (b)  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{t}^{-1}$  (c)  $\text{mol dm}^{-3} \text{t}^{-1}$  (d)  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{t}^{-1}$
- 2- پہلی آرڈر تعالل کی اکائی؟
- (a)  $\text{mol dm}^3 \text{t}^{-1}$  (b)  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{t}^{-1}$  (c)  $\text{d m}^3 \text{mol}^{-1} \text{t}^{-1}$  (d)  $\text{mol dm}^{-3} \text{t}^{-1}$
- 3- پہلی آرڈر تعالل کے لئے صحیح مساوات کا انتخاب کریئے۔
- (a)  $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$  (b)  $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{(a-x)}{a}$
- (c)  $k = \frac{t}{2.303} \log \frac{x}{(a-x)}$  (d)  $k = \frac{t}{2.303} \log \frac{(a-x)}{x}$
- 4- تعالل  $A + B \rightarrow C$  کے لئے 'B' اور 'A' کے غائب ہونے کی شرح C حاصل کو ملنے کی شرح میں تعلق کیا ہوگا؟
- (a)  $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$  (b)  $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt}$
- (c)  $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt}$  (d)  $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$
- 5- مندرجہ ذیل تعالل کے لئے کونسی مساوات صحیح ہوگی؟  $N_2 + 2O_2 = 2NO_2$
- (a)  $\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{2d[O_2]}{dt} = \frac{2d[NO_2]}{dt}$  (b)  $\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{2d[O_2]}{dt} = \frac{2d[NO_2]}{dt}$
- (c)  $\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$  (d)  $-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$
- 6- تعالل میں وٹھیریشولڈ تو انائی..... کے برابر ہے؟

Activation energy + Kinetic energy (a)

Activation energy + Normal energy of Reaction (b)

Activation energy – Normal energy of reaction (c)

Activation energy – Kinetic energy (d)

7- تصادم نظریہ کے مطابق کسی بھی تعامل کے شرح کے لئے

(a) متعامل کے درمیان کا ہر تصادم تعامل کے لئے ذمہ دار ہوتا ہے۔

(b) تعامل کی شرح و مرکب کے اوسط توانائی سے براہ راست متناسب ہے۔

(c) رد عمل کی شرح فی سیکنڈ تصادم کی تعداد سے براہ راست متناسب ہے۔

(d) تعامل کی شرح تصادم کے اوسط رفتار سے براہ راست متناسب ہے۔

8- ان میں سے کون سے گراف کی مدد سے Activation Energy کو محسوب کر سکتے ہیں؟

$$\log K V/S T \quad (b)$$

$$\log K V/S 1/T \quad (a)$$

$$\log 1/K V/S 1/T \quad (d)$$

$$\log 1/K V/S T \quad (c)$$

9- Activation Energy کی مساوات

$$E_a = \frac{2.303 RT_1 T_2}{[T_2 - T_1]} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right]$$

$$(b) E_a = \frac{2.303 R [T_1 - T_2]}{T_2 T_1} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right] \quad (a)$$

$$E_a = \frac{-2.303 RT_1 T_2}{[T_2 - T_1]} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right] \quad (d)$$

$$E_a = \frac{2.303 R}{[T_2 - T_1]} \log_{10} \left[ \frac{k_2}{k_1} \right] \quad (c)$$

10- اریٹھیس کی مساوات

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

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

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

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

مختصر جوابات کے حامل سوالات

1- اریٹھیس مساوات لکھئے۔

2- عامل توانائی (Activation energy) کیا ہے؟

3- پہلی آرڈر اور دوسری آرڈر تعامل کی تعریف بیان کیجئے؟

4- تصادم نظریہ سے کیا مراد ہے؟

5- تعامل کی شرح کی تعریف لکھئے۔

6- تعامل کی سالمیت کو مختصر بیان کیجئے۔

7- تفریق کی شرح مساوات کا استعمال کر کے تعامل کی ترتیب کا طریقہ بیان کریں۔

8- تھیوریشولڈ توانائی مختصر بیان کیجئے۔

تفصیلی جوابات کے حامل سوالات

1- پہلی آرڈر تعامل کی شرح کا قانون کیا ہے؟ مثال کے ساتھ پہلی آرڈر تعامل مساوات اخذ کیجئے۔

2- پہلی آرڈر تعامل 12 min میں 15% مکمل ہوتی ہے۔ تو اسے 60% مکمل ہونے کے لئے کتنا وقت درکار ہو گا؟

3- دوسری آرڈر تعامل کی مساوات مثال کے ذریعے اخذ کیجئے جبکہ دونوں متعامل کار تکاز یکساں ہو۔

4- دوسری آرڈر تعامل کی مساوات مثال کے ذریعے اخذ کریں۔ جبکہ: دونوں متعامل کیا ارتکاز مختلف ہو۔

5- شرح تعامل کا درجہ حرارت پر کیا اثر ہو گا؟ تفصیل سے بیان کیجئے۔

6- تصادم کا نظریہ تفصیل سے بیان کیجئے۔  $k = Ze^{-E_a/RT}$  مساوات کو اخذ کیجئے۔

12.11 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

1. Text book of Physical Chemistry Puri, Sharma, Pathania, 47<sup>th</sup> Edition.
2. Text book of Physical Chemistry P.L. Soni, O.P. Dharmarh.U.N Dash 22<sup>nd</sup> 12 Revised Edition.
3. Fundamentals of Chemistry, Dr. Mazhar Farooqui, Dr.S.V. Kuberkar, Prof. S.N. Wangikar
4. Principles of Physical Chemistry Samvel Marson, Car F. PRUTTON, 4<sup>th</sup> Edition.
5. Physical Chemistry Gordon 12. Barrow 5<sup>th</sup> Edition
6. Physical Chemistry Dr. R.K. Gupta R.K Amit.
7. Physical Chemistry Through Problems S.K. DOGRA, S.DOGRA
8. Problem in Physical Chemistry Gurdeep Raj
9. Numerical Problems in Chemistry R.N. Sarin
10. Text Book of Physical Chemistry Dr. O.P Tandon, Dr. A.S. Singh
11. Chemistry of JEE, Dr. P. Bahadur

# اکائی 13 : عمل انگیزی

(Catalysis)

اکائی کے اجزا	
تمہید	13.0
مقاصد	13.1
عمل انگیز (تماسی عامل) اور اس کے اقسام	13.2
مثبت عمل انگیز	13.2.1
منفی عمل انگیز	13.2.2
عمل انگیز کی کاروائی	13.3
عمل انگیز کی امتیازی خصوصیات	13.4
عمل انگیز تعاملات کے اقسام	13.5
متجانس عمل انگیزی	13.5.1
غیر متجانس عمل انگیزی	13.5.2
عمل انگیزی کے نظریات	13.6
درمیانہ (وسطی) مرکب نظریہ	13.6.1
غیر متجانس عمل انگیزی نظریہ	13.6.2
عمل انگیز کی سطح پر تعاملات	13.7
اے۔ رڈیل میکانزم	13.7.1
لینگمیر۔ ہنشل وڈ	13.7.2
خامرہ عمل انگیزی	13.8
میشلس مینٹن (Michaelis Menten) مفروضہ	13.9
خامرہ۔ عمل انگیز تعاملات کی حرکیات اور میکانزم	13.10
خامیری عمل انگیز تعاملات پر اثر انداز ہونے والے عوامل	13.11
ترشہ۔ القلی عمل انگیزی-1	13.12

ترشہ۔ القلی عمل انگیزی-2	13.13
اکتسابی نتائج	13.14
کلیدی الفاظ	13.15
نمونہ امتحانی سوالات	13.15
تجویز کردہ اکتسابی مواد	13.17

### 13.0 تمہید (Introduction)

ہماری روزمرہ زندگی میں ہم کئی عملیات جیسے کھانا پکانا، چار تیار کرنا، لکٹری جلانا وغیرہ کی رفتار تیز کرنا چاہتے ہیں۔ کئی عملیات کی رفتار بڑھا کر ہم استعداد بڑھاتے ہیں اور اُسے زیادہ تیز اور زیادہ کفایتی بناتے ہیں۔ مثلاً Pasolin جیسے ایندھن، کیمیات جیسے سلفیورک ترشہ، نائٹریک ترشہ اور امونیا کی تالیف اور دو این جیسے اسپرین، چرپرائیل (Wintergreen Oil) وغیرہ کی تالیف وہ مادہ جو کسی کیمیائی تعامل کی رفتار تبدیل کرنے کے لئے استعمال ہوتا ہے اُسے عمل انگیز کہتے ہیں۔

### 13.1 مقاصد (Objectives)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء عمل انگیز اور ان کے روزمرہ زندگی میں افعال کی تعریف و توضیح کے بارے میں جانیں گے۔ اسکے علاوہ طلباء کو ہم انگیز کی موثر کارکردگی کے لئے مناسب حالات کے بارے میں معلومات فراہم کی جائے گی۔ مزید طلباء کو عمل انگیز کے علاوہ جانداروں میں حیاتی عمل انگیز جنہیں خامرے کہتے ہیں کے عمل کے بارے میں بھی نمایاں جانکاری دی جائے گی۔ آخر میں طلباء کو خامیروں کے ترکیبی عمل (میکانزم) اور خامیروں کے عمل پر اثر انداز ہونے والے عوامل کے بارے میں بھی بتلایا جائے گا۔

### 13.2 عمل انگیز اور اس کے اقسام (Types of Catalysis)

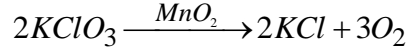
پس عمل انگیز ایک مادہ ہے جو خود کو خرچ کئے بغیر جو تعامل کی رفتار بدلتا ہے۔ تاہم یہ عمل کے ایک.... میں خرچ ہوتا ہے اور دوسرے مرحلہ میں دوبارہ حاصل ہو جاتا ہے کیمیائی تعامل کی رفتار کی ترمیم کے اس مظہر کو عمل انگیزی کہتے ہیں۔ لفظ عمل انگیز کو 836 / میں برزیلیس (Berzelius) نے اختراع کیا انگیز کو یونانی لفظ سے اخذ کیا گیا ہے۔ Kata = بالکل یا مطلق اور Lein = ڈھونڈنا وہ ماننا تھا کہ عمل انگیز تعامل کرنے والے سالمات کے جوہروں کے درمیان بندشوں کو کمزور کرتا ہے چونکہ یہ ہماری روزمرہ معاملات پر اثر انداز ہوتا ہے اس لئے سائنس اور ٹیکنالوجی میں عمل انگیز کی بڑی اہمیت ہے۔ دینا کی معیشت کے اہم بڑے قطعہ کیمیات اور پالی مرصنعت، پیٹرولیم اور توانائی صنعت، غذائی صنعتیں اور آلودگی کنٹرول شامل عمل انگیز دو اقسام کے ہو سکتے ہیں۔

(الف) مثبت عمل انگیز (ب) منفی عمل انگیز

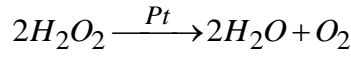
13.2.1 مثبت عمل انگیز:

مادہ جو کیمیائی تعاملات کی شرح کی رفتار میں اضافہ کرتا ہے اُسے مثبت عمل انگیز یا صرف عمل انگیز کہتے ہیں۔ مثبت عمل انگیزوں کی مثالیں ہیں۔

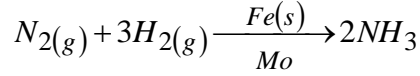
1- میگنیز ڈائے آکسائیڈ بطور تماسی عامل پوٹاشیم کلوریٹ کی تحلیل کر کے آکسیجن خارج کرتا ہے۔



2- پلاٹینم بطور عمل انگیز ہائیڈروجن پر آکسائیڈ کی تحلیل کی رفتار بڑھاتا ہے۔



3- امونیا کی تیار کے ہیر عمل میں گرم لوہے کو بطور عمل انگیز استعمال کیا جاتا ہے۔



13.2.2 منفی عمل انگیز:

مادہ جو کیمیائی تعامل کی شرح کو دھیمہ کرتا ہے اُسے منفی عمل انگیز، مزاحم یا اسی زہر کہتے ہیں۔

منفی عمل انگیز یا تمامل مزاحم کی مثالیں درج ذیل ہے۔

(i)  $H_3PO_4$  یا ایٹا نیسیلائیڈ (Acetanilide) کی موجودگی میں  $H_2O_2$  کی تحلیل دھیمی ہوتی ہے۔

(ii) Tetraethyl Lead اور Nickel Carbonyl احتراق دروں انجن میں شور بند (Anti Knock) کے طور پر کام کرتا ہے۔

(iii) Glycerol جیسے آتھلین گیگال کو پانی کے انجماد کو دھیمہ کرنے کے لئے بطور ضد انجمادی کام کرتا ہے۔

13.3 عمل انگیز کی کاروائی (Process of Catalysis)

جب عمل انگیز کو تعامل میں ملایا جاتا ہے یہ کم توانائی کی مختلف عبوری حالت کا متبادل میکانزم مہیا کر کے کیمیائی تعامل کی شرح میں

اضافہ کرتا ہے اس طرح عمل انگیز تعامل کی افسرودگی توانائی کم کرتا ہے۔

13.4 عمل انگیز کی امتیازی خصوصیات (Important Characteristic of Catalysis)

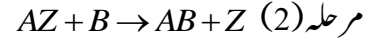
عمل انگیز کی امتیازی خصوصیات درج ذیل ہیں۔

(i) تعامل کے اختتام پر عمل انگیز کمیت اور کیمیائی ترکیب میں مجول کاتوں رہتا ہے:

اگرچہ عمل انگیز تعامل میں حصہ لیتا ہے لیکن وہ نہ تو خرچ ہوتا ہے اور کیمیائی تعامل میں نمایاں ہوتا ہے ایسا لگتا ہے عمل انگیز عمل کے ایک یا زیادہ مرحلوں میں صرف ہوتا ہے لیکن تعامل کے بعد کے مراحل میں دوبارہ نمایاں ہو جاتا ہے چلو فرض کرتے ہیں دو عامل اشیاء A اور B ملکر Z عمل انگیز کی موجودگی میں AB تیار کرتے ہیں۔

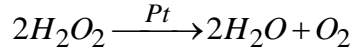


یہ وسطی سالمہ بہت زیادہ غیر قیام پذیر ہے اس لئے دوبارہ B سے تعامل کریگا۔



چنانچہ اوپر کی مثال سے ہم یہ نتیجہ اخذ کر سکتے ہیں کہ عمل انگیز کیمیائی تعامل میں شریک ہوتا ہے لیکن تعامل کے بعد کے مرحلوں میں دوبارہ تیار ہوتا ہے پس عمل انگیز کی معمولی مقدار معاملات کی بڑی مقدار پر اثر انداز ہو سکتی ہے۔  
(ii) عام طور پر عمل انگیز کی معمولی مقدار تعاملات کی تقریباً عمل انگیزی کرنے کے لئے کافی ہوتی ہے:

جیسا کہ ہم جانتے ہیں عمل انگیز کیمیائی تعاملات کے دوران جوں کا توں رہتا ہے اس لئے عمل انگیز کی تھوڑی مقدار تعاملات کے اختتام تک عمل انگیزی کے لئے بار بار استعمال کی جاسکتی ہیں مثلاً ایک گرام پلاٹنم لونٹ  $10^8$  لیٹر ہائڈروجن پر آکسائیڈ کے تخلیلی تعامل کو عمل انگیز کر سکتا ہے۔

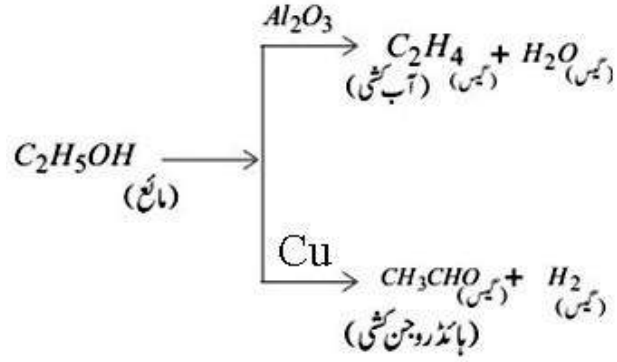


عمل انگیز کی استعداد کو اصطلاح برگشت عدد (TON) (Turnover Number) سے ظاہر کیا جاتا ہے برگشت عدد (TON) عمل انگیز کی سطح پر مجتمع (جمع ہوئے) سالمات کی کل تعداد جن کو عمل انگیز حاصل سالمات میں تبدیل کرتا ہے کو کہتے ہیں اور ایک مخصوص وقفہ میں الٹ پھیر ہونے والی تعداد کو برگشت تعدد (TOF) (Turnover Frequency) کہتے ہیں۔

(iii) عمل انگیز تعامل کا آغاز نہیں کر سکتا: عمل انگیز کا فعل تعامل کی رفتار میں تبدیلی کرنا ہے۔ لیکن یہ تعامل کی شروعات نہیں کر سکتا۔

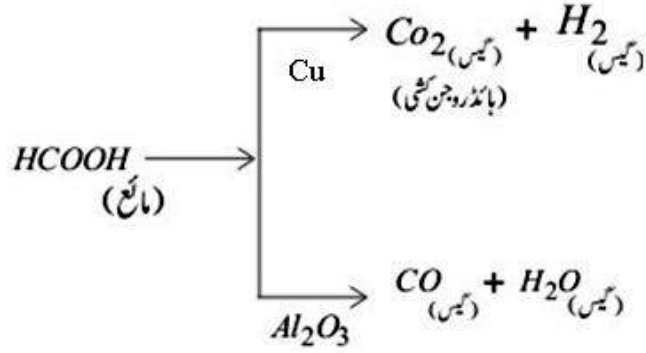
(iv) عمل انگیز انتہائی مخصوص عمل ہے:

ایک شے ایک مخصوص تعامل کے لئے عمل انگیز کا کام کر سکتی ہے لیکن دوسرے تعامل میں وہ عمل انگیزی میں ناکام ہوتی ہے اسی طرح مخصوص متعامل مختلف عمل انگیز سے عمل کر کے مختلف حاصل اشیاء دے سکتا ہے۔ عمل انگیز کی دوسری اہم خصوصیت اسکی انتخابیت پر اثر انداز ہے۔ مختلف عمل انگیزوں کی موجودگی سے ایک جیسے ابتدائی مادہ سے نتیجتاً مختلف حاصل اشیاء مل سکتے ہیں۔ مثلاً مختلف عمل انگیزوں کی موجودگی میں (Ethanol) بہتھنال کی تحلیل کے نتیجہ میں مختلف حاصل اشیاء تیار ہو سکتی ہے جیسا کہ نیچے دکھایا گیا ہے۔



شکل-13.1

اسی طرح تانبہ (Cu) کی موجودگی میں فارمک ترشہ کی ہائڈروجن کشی ہوتی ہے جبکہ الومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) کی موجودگی میں اس کی آب کشی ہوتی ہے۔



شکل-13.2

عمل انگیز کی انتخابیت دو قسم کی ہو سکتی ہے۔

(الف) کیمیائی انتخابیت (Chemoselectivity)

(ب) علاقائی انتخابیت (Regioselectivity)

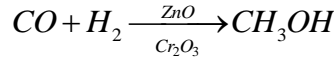
(الف) کیمیائی انتخابیت (Chemoselectivity) :

اگر کیمیائی طور پر دو مختلف تفاعل گروہ موجود ہوں جیسے Alkene اور الڈی ہائڈونوں کا ہائڈرو۔جنیشن ہو سکتا ہے کیمیائی انتخابیت ہمیں بناتی ہے کہ (b) Alkene یا الڈی کاربوہائڈرو۔جنیشن کیا جا رہا ہے۔ یادوں کی (c) زیادہ تعاملات ہو سکتے ہیں۔





اسی طرح آبی گیس (CO + H<sub>2</sub>) سے میتھیل الکو حل کی تیاری کے دوران عمل انگیز زنک آکسائیڈ (ZnO) کے ساتھ کرومیم آکسائیڈ (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) کو بطور محرک استعمال کرتے ہیں۔



(vii) عمل انگیز کے سم قاتل:

ایسی اشیاء جو عمل انگیز کی معرفت کو کم یا تباہ کرتی ہیں انھیں زہری عمل انگیز کہتے ہیں۔ مثلاً سلفیورک ترشہ کی تیاری کے اتصال طریقے میں پلاٹم کی معرفت کو آرسنک آکسائیڈ (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) کی قلیل مقدار میں موجودگی کم کر دیتی ہے اسی امونیا کی تالیف کے ہیبر طریقہ میں استعمال ہونے والے تماسی عامل لوہے کی معرفت کو ہائیڈروجن سلفائیڈ (H<sub>2</sub>S) کی موجودگی تباہ کر دیتی ہے۔

(viii) تعامل انگیز کی معرفت کی پیمائش میں عامل اشیاء کی تپش (درجہ حرارت) فیصلہ کن رول ادا کرتی ہے:

تعاملی آمیزہ کی تپش میں اضافہ کرنے پر عمل انگیز کی معرفت میں ایک خاص حد تک اضافہ ہوتا ہے لیکن اس حد سے زیادہ تپش پر اسکی معرفت میں کمی کا آغاز ہوتا ہے جس تپش پر تماسی عامل (عمل انگیز) اپنی معرفت کی اعظم حد پر پہنچتا ہے اسے موافق تپش (Optimum Temperature) کہتے ہیں۔

### 13.5 عمل انگیز تعاملات کے اقسام (Types of Catalytic Reactions)

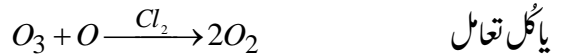
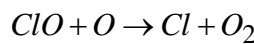
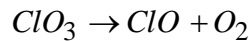
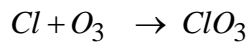
کیمیائی تعاملات میں استعمال ہونے والے عمل انگیز جو ہر سالہ، مرکب یا بڑی ساختیں جیسے Zeolites یا خامرے ہو سکتے ہیں۔ عمل انگیز کی طبعی حالت بنیاد پر یہ ٹھوس، مائع یا گیس ہو سکتے ہیں عمل میں عمل انگیز کی طبعی حالت کی عامل اشیاء سے یکسانیت یا اختلاف کی بنیاد پر عمل انگیز تعاملات کی دو جماعتوں میں گروہ بندی کی جاسکتی ہے۔

13.5.1 ہم جنس (متجانس) عمل انگیزی

13.5.2 غیر ہم جنس (غیر ہم جنس) عمل انگیزی

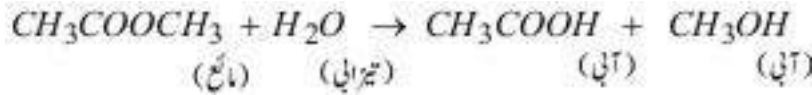
13.5.1 متجانس عمل انگیزی:

ایسے تعاملات جن میں عمل انگیز اور عام اشیاء کی طبعی حالت ایک جیسی ہیئت میں ہوتے ہیں یعنی کیمیائی تعاملات میں استعمال ہونے والے تمام عامل اور عمل انگیز گسی ہیئت میں ہوں یا اکثر مائع ہیئت میں ہوتے ہیں متجانس عمل انگیزی کی ایک سادہ ترین مثال فضا میں عمل انگیز ہیلو جن کی موجودگی میں اوزون (O<sub>3</sub>) کی تحلیل ہے۔



سورج کی روشنی کے زیر اثر اوزون از خود تحلیل ہوتا ہے لیکن کلورین (Cl) جوہر عمل کی رفتار کو بہت زیادہ بڑھادیتے ہیں۔ اوزون کی تحلیل کے اوپر دئے گئے میکانزم سے واضح ہوتا ہے کہ کلورین جوہر تعامل میں حصہ لیتا ہے لیکن بعد کے مراحل میں دوبارہ حاصل ہوتا ہے یعنی یہ تعامل میں عمل انگیز جیسا سلوک کرتا ہے کیونکہ عامل اور عمل انگیز دونوں کی ہیئت ایک جیسی یعنی گیس ہیئت ہے یہ تعامل متجانس عم انگیز تعامل کی ایک مثال ہے۔

اسی طرح ایسٹر کی تیزابی عمل انگیزی متجانس عمل انگیزی کی دوسری مثال ہے جہاں تمام عامل حاصلات اور عمل انگیز یکساں ہیئت میں ہوتی ہے۔



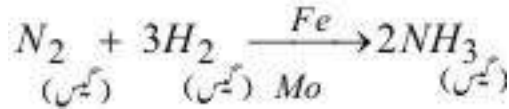
یہ تعامل سست ہے لیکن ترشہ کی موجودگی تعامل کی رفتار کو تیز کر دیتی ہے۔

### 13.5.1 غیر متجانس عمل انگیزی:

غیر متجانس عمل انگیزی میں عاملات اور عمل انگیز دونوں مختلف طبعی حالتوں میں ہوتے ہیں اس قسم کے عمل انگیز تعاملات میں عمل انگیز ٹھوس شکل میں جبکہ عاملات یا تو گیس یا مائع شکل میں موجود ہو سکتے ہیں۔

اس صورت میں ٹھوس عمل انگیز مسام دار اور غیر سرایت پذیر ہونا چاہئے۔ غیر متجانس عمل انگیزی تعاملات میں عمل انگیز تعاملات سطح پر واقع ہوتے ہیں یہ نظریہ عاملات عمل انگیز کی سطح پر احتساب اور حاصلات کا عمل انگیز کی سطح سے ہٹنے کی بنیاد پر ہے۔ اس لئے اس قسم کی عمل انگیزی کو رابطہ عمل انگیزی بھی کہتے ہیں۔

SO<sub>2</sub> (گیس) کی تکسید کے ذریعہ ٹھوس V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> کی موجودگی میں رابطہ طریقہ سے سلفیورک ترشہ (مائع) کی تالیف غیر متجانس عمل انگیزی کی مثال ہے۔ اسی طرح ٹھوس لوہے (Fe) کی موجودگی میں ہائڈروجن اور نائٹروجن سے امونیا کی تالیف بھی غیر متجانس عمل انگیزی کی مثال ہے۔



غیر متجانس	متجانس
ٹھوس دھات یا دھات آکسائیڈ محلل ضروری نہیں ہے۔	دھاتی پیچیدہ مرکبات محلل ضروری ہے (عام طور پر)
حرارتی پختہ (مضبوط)	حرارتی حساس
صرف جوہری سطح دستیاب	تمام دھاتی مراکز دستیاب
انتخابیت کمزور ہو سکتی ہے۔	انتخابیت مضبوط ہو سکتی ہے۔
عمل کے دوران مطالعہ کرنا مشکل	طیف بینی میں اپنی مقررہ جگہ پر

حاصلات سے علیحدگی آسان	حاصلات علیحدہ کرنا مشکل
کچھ عملیات صرف غیر متجانس	کچھ عملیات صرف متجانس
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ (گیس) (گیس) (گیس)	$MeOH + CO \rightarrow MeCO_2H$
اخراج عمل انگیزی	Hydrogromlation کا Alkene

### 13.6 عمل انگیز کے نظریات (Theories of Catalysis)

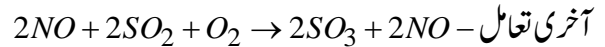
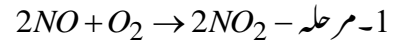
کیمیائی تعامل میں انگیزی کی کاروائی کی بڑی حد تک دو اہم نظریات سے وضاحت کی جاتی ہے۔

(الف) وسطی (درمیانی) مرکب نظریہ

(ب) غیر متجانس عمل انگیز نظریہ

#### 13.6.1 وسطی (درمیانی) مرکب نظریہ:

اس نظریہ کے مطابق عمل انگیز کسی ایک عامل سے کیمیائی طور پر مل کر غیر قیام پذیر وسطی مرکب تیار کرتا ہے جو دوسرے عامل سے عمل کر کے آخری حاصل کے ساتھ عمل انگیز کی بازیابی کرتا ہے۔ غیر قیام پذیر وسطی مرکب کو باآسانی شناخت اور بعض تعاملات میں علیحدہ بھی کیا جاتا ہے۔ جبکہ کچھ تعاملات میں وسطی مرکب کا وجود صرف خاص تکنیک جیسے طیف بینی یا NMR تکنیک کے ذریعہ ثابت کیا جاسکتا ہے اس نظریہ کا استعمال بڑی تعداد میں عمل انگیز تعاملات کی وضاحت کے لئے کیا جاسکتا ہے کچھ تعاملات کی مثالیں ذیل میں دی گئی ہیں۔



مرحلہ 1 میں عمل انگیز  $N_2O_2$  سے عمل کر کے وسطی مرکب  $NO_2$  تیار کرتا ہے  
مرحلہ 2 میں وسطی مرکب یعنی  $NO_2$  دوسرے عامل سے عمل کر کے  $SO_3$  تیار کرتا ہے اور ساتھ ہی  $NO$  کی بازیابی بھی ہوتی ہے۔

یہ نظریہ اس حقیقت کی وضاحت کرتی ہے کہ عمل انگیز کیمیائی ترتیب اور کمیت میں عمل کے آخر میں جوں کا توں رہتا ہے اور تعامل کی بڑی مقدار کو بغیر خرچ یا تباہ ہوئے عمل انگیز کر سکتا ہے۔

عمل انگیز  $NO$  (ناٹروجن آکسائیڈ) کی غیر موجودگی میں تسکیدی عمل انتہائی سست ہوتا ہے اس کے بعد  $NO$  (ناٹروجن آکسائیڈ) پر بطور آکسیجن رساں غور کیا جاسکتا ہے اس نظریہ کا اطلاق متجانس عمل انگیزی کے لئے ہوتا ہے۔

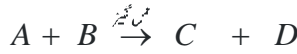
یہ نظریہ محرک کے ذریعہ عمل انگیز کی افزودگی یا زہریا مزاہم کے ذریعہ عمل انگیز کی غیر افزودگی کی وضاحت نہیں کرتا۔

## 13.6.2 غیر متجانس عمل انگیزی نظریہ:

یہ نظریہ اس مفروضہ کی بنیاد پر ہے کہ عمل انگیز ٹھوس کی سطح پر کچھ مخصوص مقامات ہوتے ہیں عمل انگیز کے یہ مقامات کیمیائی تعامل کو عمل انگیز کرنے میں شریک ہوتے ہیں۔ یہ مقامات سطح کی بے قائدگیوں سے بنے غیر سیر شدہ جوہر یا کیمیائی خصوصیات کے حامل جوہر جو عامل جوہروں یا سالمات سے عمل کے مجاز بناتے ہیں عمل انگیز کے سطح پر متحرک مقامات کی تقسیم ایک جیسی نہیں ہوتی ہے۔ عمل انگیز کے کچھ حصہ جیسے سطح کی چوٹیاں یا کونے یا سطح پر دراڑوں پر ان متحرک مقامات کی کثافت زیادہ ہوتی ہے۔

عمل انگیز کی کاروائی ان متحرک مقامات کی سطح پر دستیابی کی تعداد کے راست تناسب میں ہوتی ہے۔ اسے اکثر اصطلاح برگشت تعدد (TOF) سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ تجربہ کے حالات پر فی متحرک مقام فی سکند تعامل کرنے والے سالمات کی تعداد کو برگشت تعدد (Turnover Frequency) کہتے ہیں۔ اس نظریہ کی درج ذیل مراحل میں وضاحت کی جاسکتی ہے۔

(i) مرحلہ-1: عمل انگیز کی سطح پر عاملات کا کیمیائی احتساب دی گئی تعامل کے لئے۔



عامل A اور B کے سالمات عمل انگیز کی سطح سے ٹکراتے ہیں اور کیمیائی احتساب کے عمل سے کمزور ونڈروال قوت کی کشش کے ذریعہ اس کی سطح پر انکا احتساب ہوتا ہے یہاں عمل گیر جاذب (Adsorbent) کے طور پر کام کرتے ہیں جبکہ عامل مجبذ (Adsorbate) کہلاتے ہیں۔ عمل گیر کی سطح پر عامل A اور B کا کیمیائی احتساب / احتساب عمل گیر کی سطح پر عامل A اور B کا ٹکرانا

مرحلہ-1

(ii) مرحلہ-2: افزودہ پیچیدہ مرکب کی تشکیل:-

عامل A اور B کے ذرات ایک دوسرے عمل کر کے وسطی پیچیدہ مرکب B.....A عمل انگیز کی سطح پر بناتے ہیں۔ افزودہ پیچیدہ مرکب غیر قیام پذیر ہوتا ہے اس لئے اس کا وجود عارضی ہوتا ہے۔

(iii) مرحلہ-3: افزودہ پیچیدہ مرکب کی حاصل میں تحلیل:-

افزودہ پیچیدہ مرکب غیر قیام ہونے کی وجہ سے عارضی وجود رکھتا ہے اس لئے یہ تحلیل ہو کر یا ٹوٹ کر عمل انگیز کی سطح پر حاصلات C اور D کے ذرات بناتا ہے۔

(iv) مرحلہ-4: عمل انگیز کی سطح سے عامل اشیاء کا ہٹنا:-

افزودہ پیچیدہ مرکب کی تحلیل سے تیار ہونے والی حاصل اشیاء عمل انگیز کے متحرک مقامات سے بندشیں بنانے کے قابل نہیں ہوتے اس لئے عمل انگیز کی سطح سے نکل جاتے ہیں سطح سے خارج ہونے والا حاصل آزادانہ وجود ہو سکتا ہے۔

عمل انگیز کی سطح پر تعاملات زنجیری اشاعت کے ذریعہ واقع ہوتے ہیں جس میں عمل انگیز و سطحی مرکبات حلقی طور پر تیار اور خراب

ہوتے ہیں۔

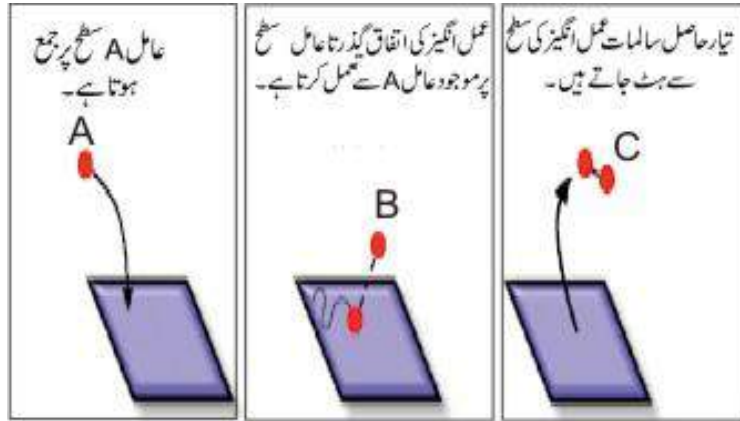
سطحی تعاملات کے لئے دو اہم میکانزم عمل  $A + B \rightarrow C + D$  کے لئے سمجھائے جاسکتے ہیں۔

13.7.1 ایلی۔ ریڈیل (Eley – Redal) میکانزم

13.7.2 لیننگمیر۔ ہینشل ووڈ (Langmuir – Hinshelwood) میکانزم

13.7.1 ایلی۔ ریڈیل (Eley – Redal) میکانزم (ترکیبی عمل):

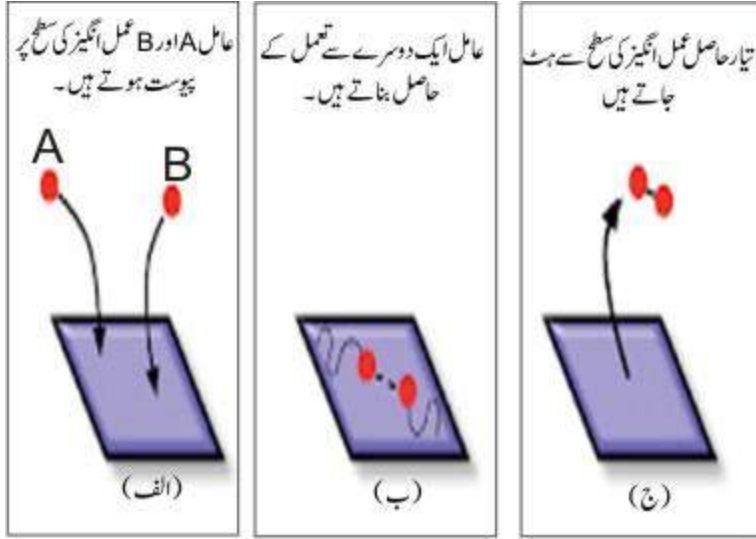
اس میکانزم (ترکیبی) کے مطابق عامل سالمہ A، عمل انگیز کی سطح پر جمع ہوتا ہے دوسرا جوہر B جو A سے گذرتا ہے عمل انگیز کی سطح پر موجود عامل A سے عمل کرتا ہے سطح پر جمع ہوئے بغیر A، B سے تعامل کر کے حاصلات C اور D تیار کرتا ہے تب حاصل سالمات C اور D عمل انگیز کی سطح سے ہٹ کر آزادانہ وجود کی طرف لے جاسکتے ہیں۔



شکل-13.5

13.7.2 لیننگمیر۔ ہینشل ووڈ (Langmuir – Hinshelwood) میکانزم:

اس میکانزم کے مطابق عامل سالمات A اور B دونوں عمل انگیز کی سطح پر پیوستہ ہوتے ہیں۔ سطح پر پیوستہ ہوتے ہوئے دونوں عامل A اور B ایک دوسرے سے تعامل کر کے حاصل تیار کرتے ہیں جو سطح سے ہٹ کر آزادانہ وجود رکھتا ہے۔



شکل-13.6

Langmuir – Hinshelwood نمونہ کے ذریعہ زیادہ تر متجانس عمل انگیز تعاملات کی وضاحت کی گئی ہیں متجانس عمل تعاملات میں عامل عمل انگیز کی سطح پر بیوست ہو جاتے ہیں عمل انگیز پر بیوست مقام ہمیشہ متحرک (فعال) عمل انگیز مقام نہیں ہوتا اس لئے عامل سالمات کا عمل انگیز کی سطح پر فعال مقام تک ہجرت کرنا ضروری ہوتا ہے۔ کیمیائی احتساب کے بعد عمل انگیز وسطی مرکب کے ذریعہ زیادہ توانائی کے ساتھ آسان راستے پر چلتے ہوئے عامل سالمات فعال مقام پر تعامل کرینگے اور عمل انگیز کی سطح پر حاصل سالمہ تیار کرتے ہیں یہ سالمات سطح سے (ہٹ) پھسل جاتے ہیں۔ عمل انگیز پر فعال مقامات اپنی جگہ برقرار ہوتے ہیں اور مزید تعاملات میں ثالثی کے لئے آزاد ہوتے ہیں۔

### 13.8 خامیرے عمل انگیزی (Enzymatic Catalysis)

خامیرے حیاتیاتی نظاموں میں استعمال ہونے والے عمل انگیز ہیں اس لئے انھیں حیاتی عمل انگیز بھی کہتے ہیں۔ یہ اعلیٰ سالمی وزن کے پروٹین ہیں جو پیپٹائڈ (Peptide) بند شیوں سے جڑے امانو ترشوں کی زنجیروں سے بنے ہوتے ہیں کچھ خامیرے RNA سے بنائے جاتے ہیں انھیں رابوزائمز کہتے ہیں خامیرے عمل انگیز کی طرح انتہائی مخصوص اور انتہائی موثر ہوتے ہیں۔ ایک خامیرہ کم از کم ایک ملین کے عوامل کے ذریعہ تعامل کی شرح کو بمقابلہ خامیرے کی غیر موجودگی میں ہوئے ایسے ہی عمل کی شرح سے بڑھا سکتا ہے کئی حیاتیاتی تعاملات خامیرے کی غیر موجودگی نمایاں شرح پر نہیں ہوتے۔

مثلاً  $CO_2$  کا ہیڈریشن کاربونک انہیڈرس خامیرے کی موجودگی میں انجام پاتا ہے۔ یہ تعامل تنفسی چکر کا حصہ ہے جس میں جسم سے  $CO_2$  خارج ہوتا ہے کاربونک انہیڈریس ایک انتہائی موثر خامیرہ ہے خامیرے کا ہر سالمہ  $CO_2$  کے  $10^5$  سالمات فی سکنڈ ہیڈریشن کو عمل انگیز کر سکتا ہے۔

ہمارے روزمرہ استعمال کے کچھ اہم خامیرہ عمل انگیزی تعاملات درج ذیل ہیں کئی خامیروں کو دوسرے مرکبات شریک اجزاء کی موجودگی کی ضرورت ہوتی ہے کیونکہ ان سے عمل انگیز کارروائی کی جاسکتی ہے۔ شریک اجزاء کے بغیر خامیروں کی غیر فعال شکل کو

Apoenzme (پیش خامرہ) کہتے ہیں۔ Apoenzme اپنے شریک جڑ کے ساتھ ملکر کُلّی خامرہ (Holoenzyme) کہلاتا ہے شریک عامل (شریک اجزاء) خامرے کے غیر پروٹینی حصے ہیں۔ ان کی نوعیت کی بنا پر شریک عامل کو دو حصوں میں تقسیم کیا گیا ہے۔ اگر خامرہ سے منسلک شریک عامل نامیاتی سالمات ہوں تب انہیں شریک خامرے (Coenzyme) جبکہ اگر شریک عامل غیر نامیاتی برق پارہ جیسے  $Zn^{2+}$ ,  $C_a^{2+}$  ہو تو انہیں انضمامی گروہ (Prosthetic Group) کہتے ہیں۔

خامروں سے بندش کی بنیاد پر شریک (معاون) عامل کی مزید جماعت بندی کی گئی ہے۔ جیسے انضمامی گروہ دائمی منسلک شریک (معاون) عامل ہیں جیسے وٹامین، شکر یا لپیڈیا غیر نامیاتی جیسے دھاتی برق پارے جڑے خامرے اہم انضمامی گروپس

انضمامی گروہ	خامرے پر پروٹینس
$Zn^{++}$	کاربونک ان ہیڈریس، الکو حل ڈی ہائڈرو جینس
$Fe^{+++}$ یا $Fe^{++}$	ہیموگلوبین، سائٹوکروم، فیروڈاکس
$Cu^{+++}$ یا $Cu^{++}$	سائٹوکروم آکسی ڈیز
$Mg^{++}$ اور $K^{+}$	پائروویٹ فاسفوکنیز

معاون (شریک) خامرے (Coenzyme) خامروں سے عارضی طور پر جڑے شریک عامل ہیں یہ تعامل کے بعد الگ ہو جاتے ہیں اور تعامل میں دوسرے خامرے کے ساتھ شریک ہو سکتے ہیں۔ شریک خامرے (Coenzyme) حیاتیاتی تعاملات میں تھکد اور تحویل میں شامل ہوتے ہیں۔

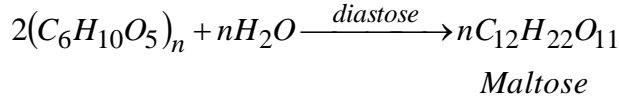
اہم شریک خامرے (معاون خامرے)

وٹامن	معاون خامرے
وٹامن $B_3$ (Niacin)	Nicotinamide adenine dinucleotid ( $NAD^{+}$ ) or Nicotinamide adenine dimnucleotide phosphate ( $NADP^{+}$ )
وٹامن $B_2$ (Riboflavin)	Flavin Mononucleotide ( $FMN^{+}$ ) or Flavin adenine dinucleotide ( $NADP^{+}$ )
وٹامن $B_6$ (Pyridoxine)	Pyridoxal Phosphate
Pantothenic ترشہ	معاون خامرہ A

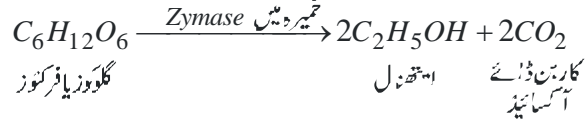
تعاملات



مثال خامیرہ Diastase جو کے ایتھنہ بیجوں میں تیار ہوتا ہے نشاستہ کو مالٹوز (Maltose) شکر میں تبدیل کرتا ہے۔



جاندار خمیرہ خلیات کے ذریعہ تیار Zymase گلوکوز یا فرکٹوز کو ایتھیل الکو حل نشاستہ میں تبدیل کرتا ہے۔



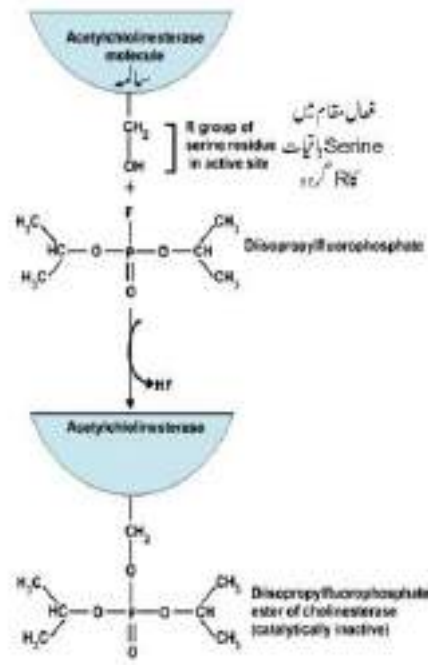
## خامیروں کی خصوصیات:

- 1- خامیری کاروائی: بین الاقوامی معاہدہ کے ذریعہ 1 اکائی خامیری کاروائی کی تعریف ایسے کی گئی ہے کہ  $25^{\circ}C$  پر موافق پیمائشی حالات میں کسی سطح پر 1 مائیکرومول شے فی منٹ کی تبدیلی کا باعث بنتی ہے۔ اُسے خامیری سرگرمی کاروائی کہتے ہیں۔ مخصوص سرگرمی (کاروائی) پروٹین کی فی ملی گرام خامیری اکائیوں کی تعداد ہے۔ کاربوہائیڈریٹ۔ لیپڈ اور پروٹین (العمیات) کلاں تقویت بخش یا بڑا غذا بخش ہیں۔
- 2- مخصوص سرگرمی (کاروائی): یہ خامیرے کی پاکیزگی کی پیمائش ہے۔ خامیرے کے خالص بنانے کے دوران اس میں اضافہ ہوتا ہے اپنی آخری حد پر پہنچ کر یہ مستقل ہو جاتی ہے جب خامیرہ اپنی خالص مَرین حالت میں ہوتا ہے۔
- 3- برگشت عدد (Turnover number): خامیرے کا برگشت عدد اس کی سطح پر جے ہوئے سالماتی کی تعداد ہے۔ جو ایک واحد خامیرے سالے کے ذریعہ فی اکائی وقت میں جنکا تبادلہ ہوتا ہے جب صرف خامیرے کا ارتکاز ہی شرح کو محدود کرنے والا عوامل ہوتا ہے۔ خامیرہ Carbonic Anhydrase ایک اہم خامیرہ ہے جو خون کے سرخ خلیات میں اونچے ارتکاز میں پایا جاتا ہے یہ تمام خامیروں میں سب سے زیادہ فعال ہے۔

36,000,000	Carbonic Anhydrase
1,100,000	Amylase
12,500	Galactosidase
1,240	Phosphoglycomutase

خامیرہ Enzyme Inhibition اکثر خامیرے آلودہ ہو سکتے ہیں یا بعض کیمیائی متعامل کے ذریعہ روکے جاسکتے ہیں۔ خامیروں کی سرگرمی روکنے والوں کی دو بڑی اقسام ہیں۔ مراجعی اور غیر مراجعی (Reversible & Irreversible) غیر مراجعی روکنے والے (Irreversible Inhibition) غیر مراجعی روکنے والے وہ ہیں جو خامیرے کی سرگرمی کے لئے ضروری تقاعلی گروہ سے جڑتے ہیں یا اُسے تباہ کرتے ہیں غیر مراجعی روکنے والے کی ایک مثال مرکب Diisopropy Fluoro Phosphate (DFP) ہے جو خامیرہ

Acetylcholinesterase خامیرہ Acetylcholine کی آب پاشیدگی کو عمل انگیز کرتا ہے جو اعصابی نظام کے کچھ حصوں میں اعصابی ارسال کنندہ (Neuro Transmitter) کا فعل انجام دیتا ہے۔

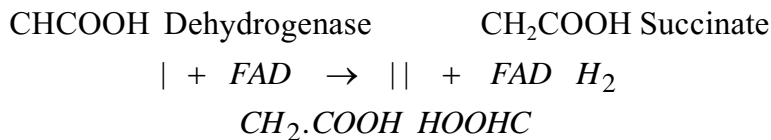


شکل 13.7 Diisopropyl Fluoro Phosphate کے ذریعہ Acetylcholinesterase کا غیر مراجعی روکنا

مراجعی روکنے والے:

یہاں دو قسم کے مراجعی روکنے والے ہیں۔ مسابقتی اور غیر مسابقتی، مسابقتی روکنے والے عموماً یہ تین جہتی ساخت میں عام احتساب کنندہ (Substrate) کے مشابہ ہوتے ہیں مسابقتی روکنے والے I صرف مراجعی طور پر خامیرے سے مل کر ایک E<sub>1</sub> پیچیدہ مرکب بناتے ہیں۔ E + I → EI ہر نئے تعامل حاصل بنانے کے لئے خامیرے کے ذریعہ حملہ نہیں کیا جاسکتا۔ مثلاً Malonate کے ذریعہ Succinate Dehydrogenase کا مسابقتی روکنا۔

یہ خامیرہ Succinate کے ہر دو میتھیلین (-CH<sub>2</sub>-) گروہ سے دو ہائیڈروجن جوہروں کو ہٹا کر Fumarate تیار کرنے کو عمل انگیز کرتا ہے۔ Succinate Dehydrogenase کو Malonate کے ذریعہ روکتا ہے جو دو آئنی کاربو آکسل گروہ رکھنے میں Succinate سے مشابہ ہوتے ہیں لیکن صرف تین کاربن جوہر رکھنے میں مختلف ہوتے ہیں Malonate، Succinate Dehydrogenase کے ذریعہ ڈی ہائیڈروجنیٹ نہیں ہوتا ہے یہ صرف سرگرم مقام پر قابض پوکر اسے اسکے باقاعدہ احتساب کنندہ ہے پر عمل کرنے سے روکتا ہے۔ Succinate کی مقدار (ارمکاز) بڑھا کر ہیں Malonate کے ذریعہ روکنے کے عمل کو مراجعی بنایا جاسکتا ہے۔



## Succinate Fumerate

دوسرا مرکب Oxaloacetate ہے جو Succinate Dehydrogenase کے مسابقتی روکنے والے کے طور پر پرکام کر سکتا ہے اس ساختی تعلق سے یہ نتیجہ اخذ کیا گیا ہے کہ Succinate Dehydrogenase کے عمل انگیزی مقام پر دو مناسب فاصلے پر مثبت بار دار گروہ ہیں جو Succinate Anion کے دو منفی بار دار Carboxylate گروہوں کو راغب کرنے کے قابل ہیں۔ اس طرح Succinate Dehydrogenase کے عمل انگیزی مقام اسکے Substrate کی ساخت معتبر طور پر ظاہر ہوتی ہے۔



مزاحم (روکنے والا) Substrate کی فعال مقام سے بندش بنانے کی صلاحیت کو متاثر نہیں کرتا لیکن ایک بار وہاں ہونے کے بعد اسے تعامل سے روکنا ہے مزاحم فعال مقام کی شکل کا باعث بنتا ہے مزاحم پروٹین زنجیر میں پہلوی گروہ جڑتا ہے اور پروٹین کے ثانوی ساخت میں فولڈ ہونے کے طریقہ کو متاثر کرتا ہے اس کے نتیجہ میں فعال مقام کی شکل بدلتی ہے اگر فعال مقام کی شکل تبدیل ہوتی ہے تو Substrate اس سے پھر جڑ نہیں سکتا۔ کچھ غیر مسابقتی مزاحم خامیرے سے غیر مراجعی طور پر جڑتے ہیں اور اسکی کارکردگی کو مستقل طور پر روک دیتے ہیں۔ دوسرے مراجعی طور پر منسلک ہوتے ہیں۔ مثلاً بھاری دھاتی مزاحم مرکبات بھاری دھاتیں جیسے سیدھ، پارہ، تانبہ یا چاندی پر مشتمل مرکبات مزاحم ہوتے ہیں کیونکہ ان دھاتوں کے برق پارے کئی خامیروں کے لئے غیر مسابقتی مزاحم ہیں۔ چاندی برق پارے پروٹین زنجیر میں Cystein باقیات کے ضمنی گروہوں میں SH - گروہ سے تعامل کرتا ہے چاندی اور گندھک کے درمیان الیکٹرونی منفیت کا فرق زیادہ نہیں ہوتا کہ وہ آئنی بندش بنا سکیں اس لئے بندش کو ہم گرفت سمجھا جاسکتا ہے اگر Cystein باقیات پروٹین زنجیر پر کہیں ہوں تو اس کی ثالثی ساخت کو فولڈ کو متاثر کر کے فعال مقام کی بناوٹ کو بھی متاثر کر سکتا ہے اور خامیرے کی کارکردگی کو روکتا ہے +2 برق پارے مثلاً پارہ، تانبہ یا سیدھ اسی طرح برتاؤ کرتے ہیں۔ خود کو ہائڈروجن کی جگہ گندھک (S) سے بھی جوڑتے ہیں۔

### غیر مسابقتی مزاحم:

غیر مسابقتی مزاحم خود کو خامیرے میں فعال مقام پر منسلک نہیں کرتا لیکن دوسری کسی جگہ جڑتا ہے دوسری کسی جگہ جڑ خامیرے کی ساخت پر اثر انداز ہوتا ہے اور خامیرہ کو انجام دیتا ہے کیونکہ یہاں Substrate اور مزاحم کے درمیان کوئی مقابلہ ہی نہیں ہوتا ہے Substrate کو بڑھانے سے کوئی مدد ملتی۔ غیر مسابقتی مزاحم غیر فعال پیچیدہ مرکب EI اور ESI بنانے کے لئے آزاد خامیرے اور ES پیچیدہ مرکب دونوں سے مراجعی طور پر جڑتا ہے۔

## Michaelis Menten مفروضہ

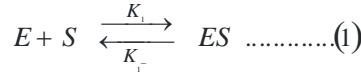
13.9

L. Michatis اور M. Menten نے 1913 میں پیش کیا اسے Michaelis Menten مفروضہ کہتے ہیں۔

یہ مفروضہ خامیرہ عمل انگیز تعاملات کے میکائزم کی وضاحت کے لئے استعمال ہوتا ہے۔

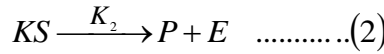
یہ مفروضہ درج ذیل مفروضات پر مبنی ہے۔

عامل جسے Substrate بھی کہتے ہیں خامیرے سے جڑ کے افزودہ پیچیدہ مرکب تیار کرتا ہے اسے خامیرے Substrate پیچیدہ مرکب (ES) کہتے ہیں۔



❖ خامیرہ عمل انگیز تعامل کے ذریعہ ایک واحد Substrate سے ایک واحد حاصل تیار ہوتا ہے Substrate کا ارتکاز خامیرہ کے ارتکاز سے بہت زیادہ ہوتا ہے۔

❖ Substrate کی متعلقہ حاصل میں تحلیل کی شرح خامیرہ Substrate پیچیدہ مرکب کے ارتکاز کے تناسب میں ہوتی ہے۔



❖ عملیات ضروری طور پر تکمیل تک پہنچتا ہے۔

❖ L.Michatis اور M.Menten نے مستقلہ  $K_m$  کی تعریف کی ہے جسے Michatis مستقلہ  $K_m$  کہتے ہیں یہ Substrate کے ارتکاز اور تعامل کی رفتار کے درمیان تعلق قائم کرنے میں مفید ہے۔

$$v = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

$v$  = جہاں تعامل کی رفتار

$V_{max}$  = نظام کے ذریعہ حاصل کی گئی اعظم ترین شرح

Substrates =  $[S]$  کا ارتکاز

Michaelis =  $K_m$  مستقلہ

کئی سادہ مفروضات Michaelis- Menten مساوات کو اخذ کرنے کی اجازت دیتے ہیں۔

1- باندھنے کا مرحلہ - ( $E + S \rightleftharpoons ES$ ) تیز ہے جس سے تعامل تیزی سے  $[E]$  اور  $[S]$  اور  $[ES]$  کے توازن تناسب تک پہنچ سکتا ہے۔

عمل انگیز مرحلہ ( $ES \rightleftharpoons E + P$ ) نسبت ہے اور اس لئے شرح محدودی ہے۔

2- ابتدائی وقت کے نقاط پر جہاں ابتدائی رفتار ( $v_0$ ) کی پیمائش کی جاتی ہے۔  $O = [P]$

3- فوراً مستحکم حالت پر آجاتا ہے۔ لہذا  $[ES]$  مستقل ہے۔ (تعامل کے پیمائش حصہ میں)

4-  $[S] \gg [ET]$  لہذا Substrate ( $S$ ) کا وہ حصہ جو  $E$  سے جڑتا ہے۔ ( $ES$  بنانے کے لئے) کو نظر انداز کر سکتے ہیں اور  $[S]$  ابتدائی وقت کے نقاط پر مستقل ہے۔

5- خامیرے صرف دو شکلوں میں موجود ہیں۔ آزاد (E) اور Substrate سے جڑا (ES) اس طرح خامیرہ ارتکاز (ET) آزاد (E) اور Substrate سے جڑا (ES) ارتکاز کا مجموعہ ہے۔

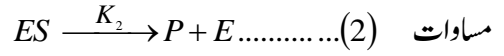
$$[ES] + [E] = [ET]$$

**Michaelis Menten مساوات اخذ کرنا:**

ہم جانتے ہیں کہ خامیرہ عمل انگیز تعاملات کے لئے Substrate (S) ہمیشہ ET (کل خامیرے) سے زیادہ ہوتا ہے اس لئے Substrate (S) کی مقدار کسی خامیرے سے جڑی ہوئی Substrate (S) کے اصل ارتکاز کے مقابلہ میں نہ کے برابر ہے۔



اخذ اس مفروضہ پر مبنی ہے کہ خامیرہ Substrate پیچیدہ مرکب [ES] کی تشکیل کی شرح تحلیل کی شرح کے مساوی ہے۔



[ES],  $V_0$  کے ٹوٹنے کی رفتار ہے جس کا تعین [S] سے ہوتا ہے۔

$$V_0 = K_2 [ES] \dots\dots\dots (3)$$

مساوات

ES کی تشکیل کی شرح کو ایسے بھی لکھا جاسکتا ہے۔

$$K_1[ET - ES] [S] \dots\dots\dots (4)$$

مساوات

ES کے ٹوٹنے کی شرح ہے۔

$$K_1[ES] + K_2[ES] \dots\dots\dots (5)$$

مساوات

توازن پر تشکیل کی شرح اور ٹوٹنے کی شرح مساوی ہے اس لئے مستحکم حالت پر

$$K_1[ET - ES] [S] = K_1[ES] + K_2[ES] \dots\dots\dots (6)$$

مساوات

$$K_1[ET] [S] - [ES] [S] = (K_1 + K_2) [ES] \dots\dots\dots (7)$$

مساوات

$$K_1[ET] [S] = K_1 [ES] [S] + (K_1 + K_2) [ES] \dots\dots\dots (8)$$

مساوات

$$K_1[ET] [S] = [K_1 [S] + (K_1 + K_2)] [ES] \dots\dots\dots (9)$$

مساوات

$$[ES] = \frac{K_1[ET][S]}{K_1[S] + [K_1 - 1 + K_2]} \dots\dots\dots (10)$$

مساوات

$$[ES] = \frac{[ET][S]}{S + (K_1 - 1 + K_2) / K_1} \dots\dots\dots (11)$$

مساوات

اصطلاح  $\frac{K_1 + K_2}{K_1}$  مستقل ہے اسے Michaeli مقلمہ  $K_m$  کہتے ہیں کی قدر مساوات (11) میں رکھنے پر یہ بن جاتی ہے۔

$$[ES] = \frac{[ET][S]}{S + K_m} \dots\dots\dots(12) \text{ مساوات}$$

ہم پہلے جان چکے ہیں کہ ES کی قدر ابتدائی رفتار  $K_2[ES] = V_0$  .....03 مساوات  
اس لئے  $[ES] = \frac{V_0}{K_2}$ ،  $[ES]$  کی قدر مساوات میں رکھنے پر مساوات بن جاتی ہے۔

$$\frac{V_0}{K_2} = \frac{[ET][S]}{S + K_m} \dots\dots\dots(13) \text{ مساوات}$$

$V_0$  کو  $K_2[ET]$  کے طور پر بیان کیا جاسکتا ہے میں اسے دی گئی مساوات میں رکھ رہا ہوں۔

$$= V_0 K_2[ET] \dots\dots\dots(15) \text{ مساوات}$$

$$\frac{V_0}{K_2} = \frac{[ET][S]}{K_m + [S]} \dots\dots\dots(15) \text{ مساوات}$$

$$V_0 = K_2 \frac{[ET][S]}{K_m + [S]} \text{ اس مساوات میں } K_2[ET] \text{ رکھنے پر یہ بن جاتی ہے۔}$$

$$V_0 = V_0 \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

ایک یہ Substrate خامیرہ انگیزی تعامل کی شرح کی مساوات ہے اور یہ ابتدائی رفتار  $V_0$  اور اعظم رفتار  $V_0$  اور  $K_0$  سے منسلک ابتدائی Substrate ارتکاز  $[S]$  کے درمیان مقداری تعلق کو ظاہر کرتا ہے۔

ایک Substrate خامیرہ عمل انگیزی عمل کے لئے اس مساوات کو Michaelis-Menten مساوات کہتے ہیں۔ جب  $V_0 = V_0 \frac{[S]}{K_m + [S]}$   
 $V_0$ ،  $V_0$  کے نصف ہوتا ہے۔ تو Michaelis-Menten کی مساوات سے ایک اہم عددی تعلق ابھرتا ہے۔

$$\frac{V_0}{2} = V_0 \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

$$[S] + K_m = 2[S]$$

$$K_m = [S]$$

یہ  $K_m$  کی ایک مفید عملی تعریف کی نمائندگی کرتا ہے جب  $V_0$ ،  $V_0$  کا نصف ہوتا ہے۔  $K_m$ ، Substrate ارتکاز کے مساوی ہوتا ہے۔

نوٹ:-  $K_m$  کو Michaelis Menten مستقلہ کہتے ہیں یہ Substrate کا ارتکاز ہے جس پر  $V_0 = \frac{1}{2} V_0$  اور خامیرے پر آدھی فعال مقام بھرے ہوتے ہیں۔ مختلف خامیروں کی  $K_m$  قدر مختلف ہوتی ہے یہ عام طور پر  $10^{-1}$  سے  $10^{-7}$  M کی مخصوص حد میں ہوتے ہیں  $K_m$  کی اکائی ارتکاز ہے pH تپش برق پارہ قوت اور Substrate کی نوعیت سے  $K_m$  متاثر ہوتا ہے۔

اگر  $V_0 = \frac{1}{2} V_{\text{عظم}}$  تب  $K_m = [S]$   $K_m$  خامیرے کے لئے Substrate کی رغبت کی پیمائش ہے۔  
مشق:-

Substrate  $0.03 \text{ m mol/L}$  اور تکاز کی خامیرہ آب پاشیدگی کرتا ہے۔ ابتدائی رفتار  $1.5 \times 10^{-3} \text{ m mol/L min}^{-1}$  اور اعظم ترین رفتار  $4.5 \times 10^{-3} \text{ m mol / L min}^{-1}$  ہو تو  $K_m$  کی قدر محسوب کیجئے۔  
دیا گیا ہے۔

$$V_0 = V_{\text{عظم}} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

$$K_m = ? , V_{\text{عظم}} = 4.5 \times 10^{-3} , V_0 = 1.5 \times 10^{-3} , S_1 = 0.03,$$

$$1.5 \times 10^{-3} = \frac{4.5 \times 10^{-3} \times 0.03}{1.5 \times 10^{-3} + K_m}$$

$$K_m + 0.03 = \frac{4.5 \times 10^{-3} \times 0.03}{1.5 \times 10^{-3}}$$

$$K_m + 0.03 = \frac{0.135 \times 10^{-3}}{1.5 \times 10^{-3}}$$

$$K_m + 0.03 = 0.09$$

$$K_m = 0.06 \text{ m mol / L min}^{-1}$$

### Michaelis – Menten مساوات کا ترسیبی اظہار:

یہ مساوات ان تمام خامروں کے حرکیاتی رویہ کو بیان کرتی ہے۔ جو  $[S]$  پر  $V_0$  کے hyperbol انحصار کو ظاہر کرتے ہیں اور کہا جاتا ہے کہ Michaelis – Menten کے حرکیات کی پیروی کرتے ہیں۔ یہ مساوات عملی طور پر  $K_m$  اور  $V_{\text{عظم}}$  کی قدروں کا تعین کرتی ہیں اور مزاحم فعل کی بھی وضاحت کرتی ہے۔

لیکن  $K_m$  کی تخمینی قدر کا تعین کرنے کے لئے دوہرا معکوس خاکہ موزوں ترین طریقہ کار ہے۔

ابتدائی رفتار ( $V_0$ ) کا Substrate ارتکاز پر انحصار

Michaelis – Menten مساوات کی تسبیح: دوہرا معکوس خاکہ

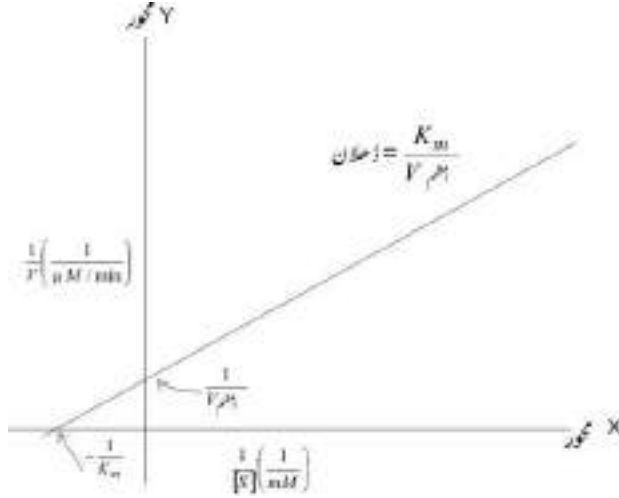
Michaelis – Menten مساوات:-

$$V_0 = V_{\text{عظم}} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

اسے الجبری طور پر lineweaver burk مساوات میں تبدیل کیا جاسکتا ہے۔

$$\text{lineweaver burk مساوات } \frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\text{عظم}} \cdot [S]} + \frac{1}{V_{\text{عظم}}}$$

جو تجرباتی معلومات (data) کی خاکہ بندی میں زیادہ مفید ہوتا ہے۔



شکل-13.8

Lineweaver – Burk خاکہ کے پاس  $V_{\text{عظم}}$  اور  $K_m$  کے زیادہ دوہرا معکوس خاکہ عمل انگیزی تعاملات کے میکائزم کا تعین کرنے میں بہت

مفید یہ خط کی ڈھلان  $\frac{K_m}{V_{\text{عظم}}}$  ہے۔  $\frac{1}{V_{\text{عظم}}}$  کا قطع  $Y$  محور پر  $\frac{1}{V_0}$ ، اور ایک قطع  $\frac{1}{K_m} - X$  کا  $\frac{1}{[S]}$  محور پر ہے۔

مثال (3) ایک خامیرہ Substrate نظام کے لئے جو Michaelis Menten میکائزم کی پابندی کرتا ہے حاصل کے تشکیل کی شرح جب

Substrate کا ارتکاز بہت زیادہ ہوتا ہے اس محدودی قدر  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  ہوتی ہے۔ Substrate کا ارتکاز  $250 \text{ ملی گرام مکعب ڈیسی}$

میٹر پر شرح اس قدر کی نصف ہوتی ہے یہ فرض کرتے ہوئے کہ  $K_1 \gg K_2$ ،  $\frac{K_1}{K_m}$  محسوب کیجئے۔

$$r = \frac{K_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

ہم جانتے ہیں کہ

$$r = V_{\text{عظم}} = K_2[E]_0$$

جہاں  $r$  اس اعظم قدر کا نصف ہے تو تعریف کے مطابق

$$[S] = K_m = (K_1 + K_2) = \frac{K_1}{K_1 - K_2}$$

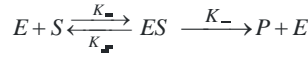
$$= \frac{K_1}{K_1 - K_2} = \frac{1}{[S]} = \frac{1}{250} \text{ mg dm}^{-3} = 0.00 \text{ dm}^{-3} \text{ mg}^{-1}$$



## 13.10 خامرہ۔ عمل انگیز تعاملات کی حرکیات اور میکائزم

(Kinetics and Mechanism of Enzyme Catalyzed Reactions)

خامرہ عمل انگیز تعاملات کے میکائزم کی وضاحت خامرے پر فعال مقام کے تصور کے ذریعہ کی جاسکتی ہے جس کے ذریعہ خامرہ ایک خامرہ Substrate پیچیدہ مرکب بنا سکتا ہے۔



یہاں E خامرے کی نمائندگی کرتا ہے۔

Substrat S کی نمائندگی کرتا ہے۔

ES خامرے Substrate پیچیدہ مرکب کی نمائندگی کرتا ہے۔

P حاصل کی نمائندگی کرتا ہے۔

اور  $K_1$ ،  $K_2$  اور  $K_{-1}$  شرحی مستقلہ کی نمائندگی کرتے ہیں۔

فعال مقام خامرے کی ساخت کا حصہ ہے جو تعامل کی عمل انگیزی کے قابل ہوتا ہے یہ تین ابعادی وجود ہے پروٹین زنجیروں کے گروہوں سے بناتا ہے یہ گروہ پروٹین کے تہہ اور موڑنے پر ساتھ آتے ہیں عام طور پر خامرے میں فعال مقام جالی دار جگہیں ہوتی ہیں۔ عمل انگیز ہونے والا متعامل Substrate کے طور پر کام کرتا ہے اور خامرے کے فعال مقامات تک پہنچ کر خامرے کے عمل انگیزی تعاملات کے ذریعہ حامل میں تبدیل ہو جاتا ہے۔ عمل انگیزی کی طرح خامرے کم افزودگی توانائی کے ساتھ ایک متبادل راستہ پیش کرتا ہے جس کے ذریعہ تعامل ہو سکتا ہے خامرے کے زیر کنٹرول تعامل میں اسی متبادل راستہ پر تعامل میں ایک وسطی انواع کی طور پر ایک خامرہ Substrate پیچیدہ مرکب کی تشکیل ہوتی ہے جب Substrate خامرے کے فعال مقام سے جڑتا ہے۔

خامرے Substrate پیچیدہ مرکب کے اندر Substrate کو زیادہ سازگار تعامل کے حالات کا سامنا کرنا پڑتا ہے نتیجتاً حامل کی تیزی سے تشکیل ہوتی ہے۔

### 13.10.1 خامرہ عمل انگیز تعاملات کی حرکیات:

مستقل درجہ حرارت پر متعامل سالمات کی توانائی تیزی سے بدلتی ہے اسے گھنٹی نما منحنی سے ظاہر کیا جاسکتا ہے متعامل کے تمام سالمات میں سے کچھ سالمات کی توانائی زیادہ ہوتی ہے کچھ میں بہت ہی کم توانائی ہوتی ہے لیکن زیادہ تر میں اوسط کے قریب توانائی ہوتی ہے ایک کیمیائی تعامل جیسے A اور P ہوتا ہے کیونکہ کسی بھی لمحہ میں سالمات کا کچھ حصہ اتنی اندرونی توانائی رکھتا ہے انھیں توانائی چوٹی کے سرے تک لے جا کر عامل شکل جسے عبوری حالت کہتے ہیں بنائے۔

کسی تعامل کی افزودگی توانائی ایک سالمی (مول) شے کو دی گئی تپش پر حالت رکاوٹ کی اوپری سطح تک پہنچانے کے لئے توانائی کی Calories میں درکار مقدار ہے اس مقام پر ان کے لئے مساوی امکان ہوتا ہے کہ حاصل تیار کر لے یا عمل نہ کرنے والے A سالمات کے تالاب میں واپس جائیں کسی بھی کیمیائی تعامل کی شرح عبوری حالت انوع کے ارتکاز کے اجتناب میں ہوتی ہے اس طرح کیمیائی تعامل کی شرح بہت زیادہ ہوگی اگر A سالمات کا بڑا حصہ اس توانائی عبوری حالت میں ہو لیکن یہ بہت کم ہوتی ہے۔ جب A کا تھوڑا حصہ عبوری حالت میں ہو۔

$$A \rightarrow P$$

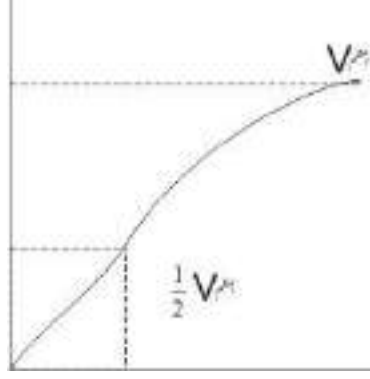
کیمیائی تعامل کی شرح میں دو عام طریقوں سے اضافہ کیا جاسکتا ہے ایک تپش میں اضافہ کر کے جو سالمات کی حرارتی حرکت بڑھاتا ہے اور اس طرح عبوری حالت میں داخل ہونے کے لئے ضروری اندرونی توانائی رکھنے والے حصے کو بڑھاتا ہے عموماً تپش میں  $10^0\text{C}$  اضافہ کرنے پر تعامل کی شرح تقریباً دو گنا ہو جاتی ہے کیمیائی تعامل کی رفتار بڑھانے کا دوسرا طریقہ عمل انگیز شامل کرنا ہے عمل انگیز کم توانائی کی رکاوٹ کے ساتھ متبادل راستہ تلاش کر کے کیمیائی تعامل کو تیز کرتے ہیں۔ عمل انگیز عاملات کے ساتھ عارضی طور پر جڑ کر ایک عبوری حالت پیدا کرتا ہے جس میں غیر عمل انگیز تعامل کی عبوری حالت سے کم افزودگی توانائی ہوتی ہے تعامل مکمل ہونے پر عمل انگیز آزاد ہو جاتا ہے اور عامل کے دوسرے سالے سے مل کر سائیکل کو دہرانے کے لئے آزاد ہے اس طرح عمل انگیز تعامل کی افزودگی توانائی کو کم کرتے ہیں جس سے دی گئی آبادی میں سالمات کا بڑا حصہ عمل انگیز کی غیر موجودگی کے مقابلے میں کافی وقت پر تعامل کرتے ہیں۔

### 13.11 خامیری عمل انگیز تعاملات پر اثر انداز ہونے والے عوامل

(Factors Affecting on the Enzyme Catalyzed Reactions)

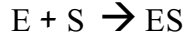
#### 1-Substrate ارتکاز کا اثر:

خامری عمل انگیز تعاملات کی ابتدائی شرح پر Substrate ارتکاز کے اثر کا خلاصہ ذیل کی طرح کیا جاسکتا ہے۔ Substrate کے بہت ہی کم ارتکاز پر Substrate کے ارتکاز میں اضافے کے ساتھ ہی تعامل کی شرح بھی بڑھ جائے گی۔ Substrate کے اونچے ارتکاز پر تھوڑی میں شرح میں اضافہ ہوتا ہے آخر کار ایک نقطہ آئے گا جس پر Substrate ارتکاز بڑھانے پر تعامل کی شرح میں انتہائی کم اضافہ ہوگا۔ اس بات سے کوئی فرق نہیں پڑتا کہ اس نقطہ کے بعد Substrate کا ارتکاز کتنا اونچا ہوتا ہے تعامل کی شرح قریب آئے گی لیکن کبھی بھی سطح مرتفع تک نہیں پہنچتی اس سطح مرتفع پر جیسے اعظم شرح (V<sub>عظم</sub>) کہتے ہیں یہاں خامیرہ اسکے Substrate کے ساتھ سیر شدہ ہوتا ہے اور زیادہ تیزی سے کام نہیں کر سکتا جیسا کہ Michaelis Menten مساوات میں واضح کیا گیا ہے۔



شکل-13.9

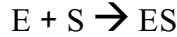
1713 میں Leonor Michalict اور Maud Meaten کے قیاس کیا کہ خامیرہ E پہلے اپنے Substrate 'S کے ساتھ مارجی طور پر مل کر نسبتاً تیزی سے مارجی طور پر خامیرہ Substrate پیچیدہ مرکب ES بناتا ہے۔



ES پیچیدہ مرکب دوسرے مارجی میں ٹوٹتا ہے جوست ہوتا ہے اور حاصلات P اور آزاد خامیرہ تیار کرتا ہے۔



چونکہ دوسرا تعامل شرح کو محدود کرنے والا مرحلہ ہے اس لئے خامیرہ عمل انگیز تعاملات کی مجموعی شرح خامیرہ Substrate تعامل کے ارتکاز کے تناسب میں ہونا چاہئے خامیرے دو شکلوں میں پائے جاتے ہیں عمل انگیز تعامل سے پاک زیادہ سے زیادہ ہونگے جب عملی طور پر تمام خامیرے ES پیچیدہ مرکب کے طور پر موجود ہوں اور آزاد خامیرہ اختتام کی حد تک کم ہو یہ حالت Substrate کے بہت اونچے ارتکاز پر پائی جاتی ہے کیونکہ کیت عمل کے کلیہ سے جب ہم S کے ارتکاز کو بڑھاتے ہیں تو پہلے تعامل کے توازن کو دائیں جانب دھکیل دیا جائے گا۔



اگر ہم S کو اونچی حد و تک بڑھاتے ہیں تو بنیادی طور پر تمام آزاد خامیرے E، ES شکل میں تبدیل ہو جائینگے عمل انگیزی سائیکل (چکر) کے دوسرے تعامل میں (ES) پیچیدہ مرکب لگاتار تیزی سے ٹوٹتا ہے اور حاصل P اور آزاد خامیرہ ملتے ہیں لیکن اگر S کا ارتکاز کافی اونچا ہو تو آزاد خامیرے E فوراً S کے دوسرے سالمہ سے مل جائے گا ان حالات میں ایک مستحکم حالت کی جاتی ہے جس میں خامیرہ اپنے Substrate کے ارتکاز اور عمل انگیز تعامل کی شرح کے درمیان تعلق ہوتا ہے یہ کہنا مشکل ہے کہ تعامل کی شرح کے قریب سے اعظم رفتار، اعظم V تک کہ اعظم V حاصل کرنے کے لئے Substrate کا کتنا ارتکاز ضروری ہے تاہم کیونکہ اس تعلق کو ظاہر کرنے والا منحنی کی شکل زیادہ تر خامروں کے لئے عموماً یکساں شکل میں ہوتی ہے۔ Michalein اور Menten نے ایک مستقل  $K_m$  مقرر کیا ہے جو Substrate کے ارتکاز اور خامیرہ عمل انگیزی تعامل کی رفتار کے درمیان قطعی تعلق قائم کرنے میں مفید ہے Michalein Menten مستقل  $K_m$  کو مخصوص Substrate کے ارتکاز کے طور پر بیان کیا جاتا ہے جس پر ایک دیا گیا خامیرہ اپنی اعظم رفتار سے آدھا حاصل کرتا ہے۔

یہ ریاضیاتی طور پر Michalein Menten مساوات سے ظاہر ہوتا ہے

$$V_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

جہاں  $V_0 = \text{Substrate}$  ارتکاز پر ابتدائی شرح

$K_m = \text{Substrate}$  خاص کے لئے Michalein Menten مستقلہ

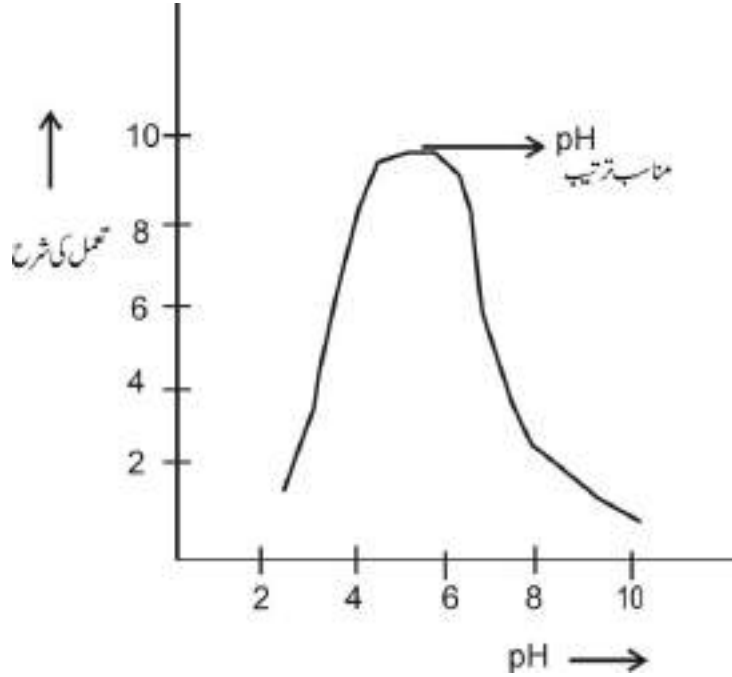
$V_{\max} = \text{اعظم شرح}$

$[S] = \text{Substrate}$  ارتکاز

یہ مساوات Michalein Menten کے ذریعہ کی گئی تھی اس کی ابتداء اس بنیادی مفروضہ سے ہوئی تھی کہ خامیرہ تعاملات میں شرح کو محدود کرنے والا مرحلہ ES پیچیدہ مرکب ٹوٹ کر حاصل اور آزاد خامیرہ تیار کرتے ہیں۔

**pH کا اثر:**

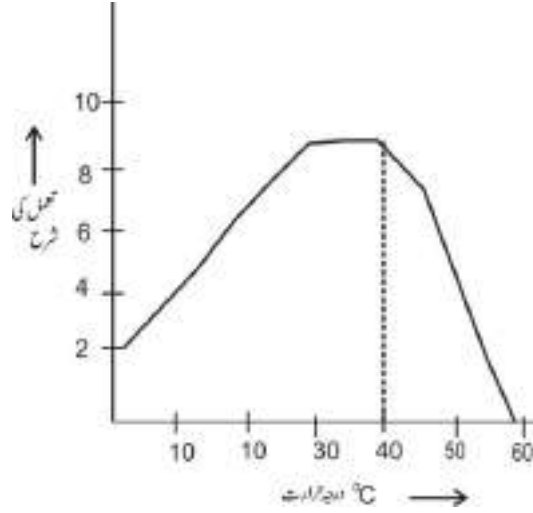
خامیوں کا نمایاں مناسب ترین pH عام طور پر 5 اور 9 کے درمیان ہوتا ہے جس پر ان کی سرگرمی بہترین ہوتی ہے Pepsin کا مناسب pH 1.5، لعابی 8.0، Tnypsip 6.8، Amylase اور انتزیوں (آنت) pH 7.8 میں چھوٹی سی تبدیلی خامیرے کی سرگرمی کو روک سکتی ہے۔ Pepsin تیزابی واسطے میں کام کرتی ہے واسطے کو الکالین بنا کر اس کی سرگرمی کو روکا جاسکتا ہے خاکہ خامیرے کی سرگرمی پر Pepsin کا اثر کی وضاحت کرتا ہے۔



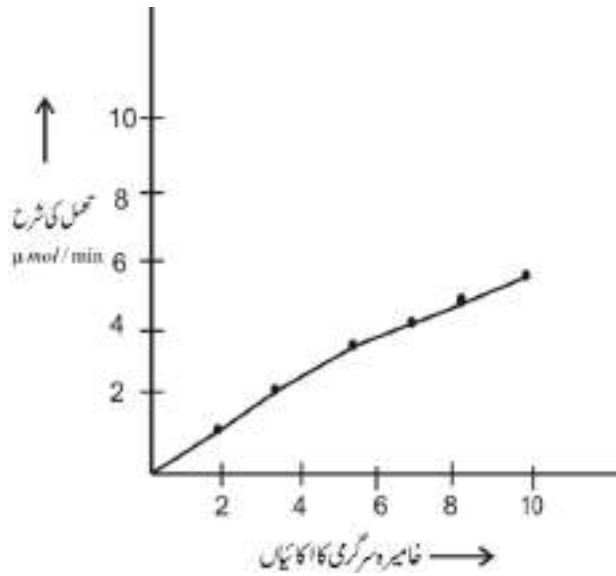
شکل-13.10

## تپش کا اثر:

درجہ حرارت میں اضافہ خامیری تعامل کی شرح کو تیز کرتا ہے لیکن ساتھ ہی قلب ماہیت کی وجہ سے خامیرے کے فعال ہونے کا سبب بنتا ہے مناسب ترین تپش پر خامیرے کی سرگرمی اپنی انتہا پر ہوتی ہے یہ تقریباً  $40^{\circ}\text{C}$  ہے۔ اگر تپش کو گھٹایا جائے تو خامیرے تعم کی شرح کم ہو جاتی ہے۔  $0^{\circ}\text{C}$  پر زیادہ تر خامیرے عملی طور پر غیر فعال ہوتے ہیں۔



شکل-13.11



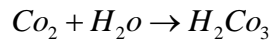
شکل-13.12

## خامیرے کی مقداری کسوٹی:

دیئے گئے محلول یا بافتوں کے عرق میں کسی خامیرے کی مقدار کو اس سے پیدا ہونے والی عمل انگیزی اثر کے لحاظ سے مقداری طور پر جانچا جاسکتا ہے عمل انگیزی تعامل کی مجموعی مساوات کو جاننا ضروری ہے Substrate غائب ہونے یا تعامل کے حاصلات کی ظاہری شکل کا

تعیین کرنے کے لئے ایک تجزیاتی طریقہ کار آیا خامیرے کو کسی معاون جیسے دھاتی برق پارے یا معاون خامرے کی سرگرمی کا Substrate کے ارتکاز پر انحصار یعنی  $K_m$  قدر مناسب ترین pH اور درجہ حرارت منطقہ جس میں خامیرہ مستحکم (قیام پذیر) اور انتہائی سرگرم ہے خامیروں کو ان کے مناسب ترین pH، مناسب ترین درجہ حرارت عموماً 25 سے 38 ڈگری سیلس کے اندر اور Substrate کے تقریباً سیر شدہ ارتکاز پر پرکھا جاتا ہے ان حالات کے تحت ابتدائی تعامل کی شرح عموماً خامیری ارتکاز کے تناسب میں ہوتی ہے کم از کم خامیرے کے ارتکاز کی ایک دی گئی حد میں۔

36,000,000 فی منٹ فی خامیرہ سالمہ الٹ (برگشت) الٹ پھیر عدد کے خامیرے حل شدہ کاربن ڈائی آکسائیڈ کے معکوس ہائڈریشن سے کاربونک تیزاب کی تیاری جو ایک سست تعامل ہے کو عمل انگیز کرتے ہیں۔



### 13.12 ترشہ۔ القلی عمل انگیزی-1

ایسے تعاملات جو ترشہ یا القلی یا دونوں کے ذریعہ عمل انگیز ہوتے ہیں۔ انھیں ترشہ القلی عمل انگیزی میں شامل کیا گیا ہے ایسا تعامل جو صرف پروٹون ( $H^+$ ) یا ہائڈرومیٹم برق پارہ ( $H_3O^+$ ) لیکن دوسری کسی برائڈ ترشہ سے عمل انگیز ہوتا ہے اُسے پروٹون عمل انگیز کہا جاتا ہے۔

#### pH کا اثر:

مثلاً شکر کی تقلیب، کیٹو اینال کی تبدیلی اور ایسٹر کی آب پاشی جبکہ برانسٹر ترشہ (پروٹون دینے والا) کے ذریعہ عمل انگیز عام تیزابی عمل انگیزی کی مثال ہے۔ اسی طرح صرف  $OH^-$  کے ذریعہ عمل انگیزی تعاملات کو خصوصی القلی عمل انگیزی تعاملات کہتے ہیں۔ جبکہ کسی بھی پرنٹیڈ القلی کے ذریعہ عمل انگیز تعاملات کو عام القلی عمل انگیزی کی مثال ہیں۔ محلل پانی برانسڈ ترشہ یا برانسڈ القلی کے طور پر کام کر سکتا ہے۔ ایسے بھی تعاملات ہیں جن میں پروٹون دینے والے اور پروٹون لینے والے دونوں کی موجودگی ضروری ہوتی ہے۔ جیسے گلو کوز بدلاؤ بھی ترشہ القلی عمل انگیزی کی مثال ہے۔

ترشہ:۔ القلی عمل انگیز تعاملات کی حرکیات

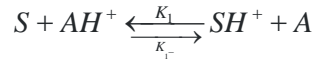
اگر Substrate S کے غائب ہونے کی شرح اور اول درجی [S] متعلقہ ہو تب  $\frac{d[S]}{dt} = K[S]$  لیکن بفر محلول میں اور درجی شرحی مستقل K کسی تعامل کے لئے خطی طور پر [A]،  $[OH^-]$ ، [HA] اور  $[H^+]$  پر منحصر ہو سکتا ہے جہاں HA بفر محلول میں کمزور ترشہ ہے اور A کمزور ترشہ کا متعلقہ مزدوج ہے اس لئے ہم لکھ سکتے ہیں۔

$$K = K_0 + K_{H^+} [H^+] + K_{OH^-} [OH^-] + K_{HA} [HA] + K_A [A] \dots \dots \dots (1)$$

یہاں  $K_0$  غیر عمل انگیز تعامل کے لئے اول درجی شرحی مستقل ہے اور  $K_{H^+}$ ،  $K_{HA}$ ،  $K_A$  اور  $K_{OH^-}$  عمل انگیزی قدریں ہیں۔ ان انواع کے مختلف ارتکازوں کو استعمال کر کے ان قدروں کو تجرباتی طور پر محسوب کیا جاسکتا ہے۔ اگر صرف  $[H^+]$  اصلاح اہم ہو تو اس تعامل کو مخصوص ہائڈروجن برق پارہ عمل انگیز کے مطیع تعامل کہا جاتا ہے جبکہ اصلاح  $[HA]$  اہم ہو تب تعامل کو عام تیزاب عمل انگیزی کے مطیع تعامل کہا جاتا ہے اگر

تب اس تعامل کو عامل القلی عمل انگیزی کے مطیع کہا جاتا ہے اور اگر اصلاح  $K_{A^-} [A^-]$  اہم ہے۔ اصطلاحات کیسے پیدا ہوتے ہیں۔

1- اول میکازم اس میکازم میں ہم فرض کرتے ہیں کہ ترشہ 'Substrat AH<sup>+</sup>' کو پروڈون دیتا ہے۔



Substrat کی تیزابی شکل SH<sup>+</sup> پانی سے تعامل کر کے حاصل P تیار کرتی ہے۔

[SH<sup>+</sup>] کے لئے مستحکم حالت کا تخمینہ (s.s.a) پر ہمارے پاس ہے۔

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0 = K_1 = K_1[S][AH^+] - K_{-1}[A][SH^+] - K_2[SH^+] \dots \dots \dots (2)$$

چومہ محلول انتہائی ہلکایا ہے H<sub>2</sub>O کا ارتکاز متاثر نہیں ہوتا تاکہ مساوات 2 میں آخری اصطلاح بائیں جانب  $K_2[SH^+]$  کے طور پر لکھی جاتی ہے نہ کہ [HP][SH<sup>+</sup>] کے [SH<sup>+</sup>] کے لئے مساوات 2 کو حل کرنے پر ہم  $[SH^+]$  کا ارتکاز درج ذیل سے معلوم کر سکتے ہیں۔

$$[SH^+] = \frac{K_1[S][AH^+]}{K_1[A] + K_2} \dots \dots \dots (3)$$

مساوات کے استعمال سے

$$K_b = \left( \frac{K_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{-\Delta(Gb^0)^\ddagger}{RT} \right)$$

حاصل کی شرح کے ذریعہ دی گئی ہے۔

$$\frac{d[P]}{dt} = K_2[SH^+] = \frac{K_1 K_2 [S][AH^+]}{K_1 - [A] + K_2} \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = K_1[S][AH^+] \text{ تب } K_2 \gg K_1[A]$$

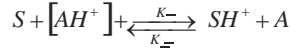
پس ہم کہہ سکتے ہیں کہ تعامل عام ترشہ عمل انگیز ہے۔

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_1 K_2 [S][AH^+]}{K_1[A]} = \left( \frac{K_1 K_2}{K_1 - K_2} \right) [S][H^+] \dots \dots \dots (5) \text{ تب } K_2 \ll K_1[A]$$

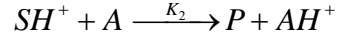
جہاں  $K = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]}$  اس صورت میں ہم کہہ سکتے ہیں کہ تعامل خصوصی ہائڈروجن برق پارہ عمل انگیز ہے۔

2- دوسرا میکازم:

یہاں ہم فرض کرتے ہیں کہ Substrate 'S' ترشہ AH<sup>+</sup> سے عمل کر کے SH<sup>+</sup> تیار کرتا ہے۔



دوسرے مرحلہ میں ترشہ حالت پانی کے بجائے القلی A سے عمل کرتا ہے



[SH<sup>+</sup>] کے لئے مستحکم حالت کا تخمینہ لگانے پر جیسا کہ ہم پہلے کر چکے ہیں ہمیں

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = 0 = K_1[S][AH^+] - K_{-1}[SH^+][A] - K_2[SH^+][A] \dots \dots \dots (6)$$

$$[SH^+] = \frac{K_1[S][AH^+]}{[K_{-1} + K_2][A]} \dots \dots \dots (7)$$

مساوات 13 کا استعمال کر کے حاصلات کی تشکیل کی شرح

$$\frac{d[P]}{dt} = K_2[SH^+][A] = \frac{K_1K_2[S][AH^+]}{K_{-1} + K_2} \dots \dots \dots (8)$$

یہ عام تیزابی عمل انگیزی کی مثال ہے۔

مثال (1) تیزابی آب پاشیدگی تعامل

A + H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup> میں حاصلات شرح مستقلہ (یعنی کازت اول درجی شرح مستقلہ) 1.5 × 10<sup>-5</sup> فی سکنڈ ہے اصلی شرحی

مستقلہ محسوب کیجئے۔

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][H_2O][H^+]$$

چونکہ H<sup>+</sup> مستقل ہے (کیونکہ عمل انگیزی پیدا شدہ ہے) اور [A] >> [He] اس لئے

$$r = K_{app}[A] \quad \text{جہاں } K_{app} = K[H_2O][H^+]$$

$$K' = \frac{K_{app}}{([H_2O][H^+])}$$

$$\begin{aligned} \text{چونکہ } [H^+] &= 0.1 \text{ mold dm}^{-3} \text{ اور } [H_2O] = 1000 \text{ gm dm}^{-3} / 18 \text{ gm mol}^{-1} \\ &= 55.6 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$K = 2.71 \times 10^{-6} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{پس}$$

### 13.13 ترشہ۔ القلی عمل انگیزی-2

یہ باب خامروں اور عمل انگیزی کی جماعت بندی اور فعال تنظیم، خامیروں عمل انگیزی کی خصوصیات، عمل انگیزی اور خامروں کے کام پر اثر انداز ہونے والے عوامل کی وضاحت کرتا ہے یہ Michaelis – Meneten مساوات کے ذریعے خامروں کی کارکردگی کے کی



وضاحت کرتا ہے اس مرحلے سے گزرنے کے بعد افزودگی توانائی اور عمل انگیز کی موجودگی میں اس میں موجود ہونے اصلاح، خامروں کی زہر آلودگی اور خامیروں کے بے غیب کام کرنے کے مناسب ترین حالات سے طلبہ میں آگاہی ضروری ہے۔

### 13.14 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ سے طلباء نے عمل انگیز اور روزمرہ زندگی میں افعال کی تعریف و توضیح کے متعلق معلومات حاصل کی۔ اسکے علاوہ طلباء نے ہم انگیز کی موثر کارکردگی کے لئے مناسب حالات کے بارے میں معلومات حاصل کی۔ مزید طلباء نے عمل انگیز کے علاوہ جانداروں میں حیاتی عمل انگیز جنہیں خامرے کہتے ہیں کے عمل کے بارے میں بھی معلومات پائی۔ آخر میں طلباء نے خامیروں کے ترکیبی عمل (میکانزم) اور خامیروں کے عمل پر اثر انداز ہونے والے عوامل کے بارے میں بھی معلومات حاصل کی۔

### 13.15 کلیدی الفاظ (Keywords)

- 1- مثبت عمل انگیز:- مادہ جو کیمیائی تعاملات کی شرح کی رفتار میں اضافہ کرتا ہے اُسے مثبت عمل انگیز یا صرف عمل انگیز کہتے ہیں۔
- 2- منفی عمل انگیز:- مادہ جو کیمیائی تعامل کی شرح کو دھیمہ کرتا ہے اُسے منفی عمل انگیز، مزاحم یا زہر کہتے ہیں۔
- 3- متجانس عمل انگیز:- ایسے تعاملات جن میں عمل انگیز اور عام اشیاء کی طبعی حالت ایک جیسی ہئیت میں ہوتے ہیں یعنی کیمیائی تعاملات میں استعمال ہونے والے تمام عامل اور عمل انگیز کی ہئیت میں ہوں یا اکثر مائع ہئیت میں ہوتے ہیں۔
- 4- غیر متجانس عمل انگیز:- غیر متجانس عمل انگیزی میں عاملات اور عمل انگیز دونوں مختلف طبعی حالتوں میں ہوتے ہیں اس قسم کے عمل انگیز تعاملات میں عمل انگیز ٹھوس شکل میں جبکہ عاملات یا تو گسی یا مائع شکل میں موجود ہو سکتے ہیں۔

### 13.16 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- ایسا تعامل جس میں متعامل اور حاصلات بذات خود عمل انگیز کے طور پر کام کرتے ہیں کہلاتے ہیں۔.....
- 2- تعامل  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  کے لئے استعمال ہونے والا عمل انگیز (تماسی عامل) ہے۔.....
- 3- اصطلاح عمل انگیز (Catalyst) کو..... نے اختراع کیا تھا۔
- 4- جب تعاملی نظام میں عمل انگیز ملایا جاتا ہے۔
- (الف) تعامل کی شرح تبدیل ہوتی ہے۔ (ب) تعامل کی توازن حالت بدلتی ہے۔
- (ج)  $\Delta H$  تعامل کا تبدیل ہوتا ہے۔ (د) تمام
- 5- جب تعامل میں عمل انگیز استعمال کیا جاتا ہے ذیل سے کون بدلتا ہے۔

(الف) حرارت تعامل (ب) تعامل کے حاصلات (ج) توازی مستقلہ (د) افسرودگی توانائی

6- مراجمی تعامل میں عمل انگیز توانی حالت کو تبدیل کرتا ہے۔ (صحیح / غلط)

7- عمل انگیز کے برگشت عدد سے کیا مراد ہے؟

8- مثال کے ساتھ خامرے کی تعریف کیجئے۔

9- مخلوط مزاحمت میں خامرے کا مزاحم کہاں باندھتا ہے؟

10- ترشہ القلی عمل انگیزی سے کیا مراد ہے؟

مختصر جوابات کے حامل سوالات

1- افزودگی توانائی پر مختصر نوٹ لکھئے۔ درجہ حرارت کی حد  $0^{\circ}\text{C}$  سے  $60^{\circ}\text{C}$  پر گیسوی تعامل کی افسرودگی توانائی 30 کلو کیلری فی مول ہے تعامل کے تخمینہ درجہ حرارت کی قدر محسوب کیجئے۔

2- خامیرہ حرکیات کے بارے میں Michaelis - Menten مستقلہ ( $K_m$ ) کی تعریف لکھئے۔

مندرجہ ذیل اعداد و شمار ایک خامرے کے مطالعہ سے حاصل کئے گئے ہیں جو Michaelis - Menten حرکیات کی پیروی کرنے کے لئے جانا جاتا ہے۔

شامل کیا گیا Substrate (ملی مول فی لیٹر)	$V_0$ (منٹ / مول M)
0.8	217
2	325
4	433
6	488
1,000	647

اس خامیرہ کا تخمینہ  $K_m$  ہے۔

3- ترشہ۔ القلی عمل انگیزی تعامل کی حرکیات پر بحث کیجئے۔

4- خامیرہ Urease  $[S] = 0.03 \text{ mmol/L}$  پر یوریا کی آب پاشیدگی کرنا ہے جس کی  $K_m$  قدر تقریباً  $0.06 \text{ m mol/L}$  ہے۔

مشاہدہ کی گئی ابتدائی رفتار  $1.5 \times 10^{-3} \text{ m mol / L min}^{-1}$  تھی اس حاضری تعامل کی اعظم ترین رفتار محسوب کیجئے؟

5- ذیل کے جواب دیجئے۔

(الف) غیر متجانس عمل انگیزی نظریہ کی وضاحت کیجئے۔

(ب) خامیرہ Substrate پیچیدہ نظریہ

6- وضاحت کیجئے کہ حاصلات کی تشکیل کی شرح کیسے تبدیل ہوگی اگر:

(الف) Substrate کا ارتکاز دوگنا کیا جائے؟

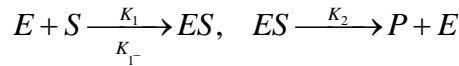
(ب) خامرہ کا ارتکاز دوگنا کیا جائے؟

تفصیلی جوابات کے حامل سوالات

1- متجانس عمل انگیزی کیا ہے؟ گیس ماہیت متجانس عمل انگیزی کی ایک مثال دیجئے دکھائیے کہ متجانس عمل انگیزی کے لئے تعامل کی شرح عمل انگیزی کے ارتکاز پر منحصر ہوتی ہے۔

2-Michaelis Menten مساوات کی مدد سے خامری۔ عمل انگیزی تعاملات کے میکائزم اور حرکیات پر بحث کیجئے؟

3- خامری عمل انگیزی کے لئے درج ذیل میکائزم پیش کیا گیا ہے۔

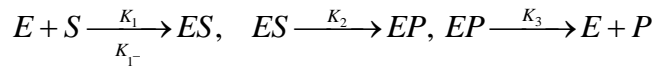


[ES] کے لئے مستحکم حالت کا تخمینہ استعمال کرتے ہوئے دکھائیے کہ تعامل کی شرح دی گئی ہے۔

$$r = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{(K_m + [S])}$$

جہاں علامت ان کے مروجہ معنی رکھتے ہیں شرح پر بحث کیجئے جب کہ  $K_m \ll [S]$  اور  $K_m \gg [S]$

4- خامرے عمل انگیزی تعامل کے لئے ذیل کے میکائزم پر غور کیجئے۔



جہاں علامت ان کے مروجہ معنی رکھتے ہیں اور EP خامرے اور حاصلات کے درمیان تیار ہونے والے پیچیدہ مرکب کو ظاہر کرتا ہے مستحکم حالت کا تخمینہ استعمال کرتے ہوئے دکھائیے کہ

$$r = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{\left(\frac{K_{-1} + K_2}{K_2}\right) + \left(1 + \frac{K_2}{K_3}\right) [S]}$$

تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

13.17

1. Text book of Physical Chemistry Puri, Sharma, Pathania, 47<sup>th</sup> Edition.
2. Text book of Physical Chemistry P.L. Soni, O.P. Dharmarh. U.N Dash 22<sup>nd</sup> 12 Revised Edition.
3. Fundamentals of Chemistry, Dr. Mazhar Farooqui, Dr.S.V. Kuberkar, Prof. S.N.

Wangikar

4. Principles of Physical Chemistry Samvel Marson, Car F. PRUTTON, 4<sup>th</sup> Edition.
5. Physical Chemistry Gordon 12. Barrow 5<sup>th</sup> Edition
6. Physical Chemistry Dr. R.K. Gupta R.K Amit.
7. Physical Chemistry through Problems S.K. DOGRA, S.DOGRA
8. Problem in Physical Chemistry Gurdeep Raj
9. Numerical Problems in Chemistry R.N. Sarin

# اکائی 14 : ضیائی کیمیا-I

(Photochemistry-I)

اکائی کے اجزا

تمہید	14.0
مقاصد	14.1
ضیاء کیمیائی اور حراری عملیہ کے درمیان فرق	14.2.0
حراری تعاملات	14.2.1
ضیاء کیمیائی تعاملات	14.2.2
حراری عمل اور ضیاء کیمیائی عمل	14.2.3
ضیاء کیمیائی کے قوانین (کلیات)	14.3
گروٹھس-ڈراپر (Grotthus - Draper) کلیہ	14.3.1
ضیاء کیمیائی معادل کا شارک-آئین سٹائن کلیہ	14.3.2
اشتعالی حالت میں واقع ہونے والے مختلف عملیہ بیان کرنے والا جبلو نسکی (Jablonski) خاکہ	14.4
الیکٹرونی گھماؤ کت تنوع (بے زوج (اکہری) اور ثلاثی (حالتیں) Singlet & Triplet)	14.4.1
(1) غیر اشعاعی تغیرات	14.4.2
(2) اشعاعی تغیرات	14.4.3
قدریہ پیداوار یا قدریہ استعداد (لیاقت)	14.5
قدریہ پیداوار کے تعین کا تجرباتی طریقہ	14.5.1
کچھ ضیاء کیمیائی تعاملات کی قدریہ پیداوار ( $\phi$ )	14.5.2
ضیاء کیمیائی معادل کلیہ سے انحراف	14.5.3
اونچی قدریہ پیداوار کے ساتھ $H_2 - Cl_2$ تعامل کا ترکیبی عمل	14.5.4
کم قدریہ پیداوار کے $H_2 - Br_2$ تعامل کا ترکیبی عمل	14.5.5
حاصل مطالعہ (مطالعہ کے حاصلات)	14.6
کلیدی الفاظ	14.7
نمونہ امتحانی سوالات	14.8
تجویز کردہ اکتسابی مواد	14.9

علم کیمیا کی شاخ جس میں ضیاء کیمیائی تعاملات کی شرح اور ترکیبی عمل کا مطالعہ کیا جاتا ہے اُسے ضیائی کیمیا کہتے ہیں۔ کیمیائی تعاملات جن کی ابتداء روشنی کے زیر اثر ہوتی ہے اُسے کیمیائی تعاملات کہتے ہیں۔ اشعاع جو برق مقناطیسی طیف کے مرئی اور مرئی خلہ میں ہیں صرف وہی ضیاء کیمیائی کا ذوق رکھتے ہیں ان اشعاع کا طول موج  $200\text{nm} - 800\text{nm}$  ( $8000\text{A}^0 - 2000\text{A}^0$ ) کے درمیان ہوتے ہیں۔ فطرت میں ضیائی کیمیا کی زبردست اہمیت ہے کیونکہ موج کی روشنی سے یہ شعاعی ترکیب بصیرت۔ اور وٹامین D کی تشکیل، پیچیدہ سالمات جیسے پروٹین اور نیوکلک ترشے (Nucleic Acids) بھی ضیاء کیمیائی تعاملات کا نتیجہ ہیں جو سادہ گیسو سالمات جیسے کاربن ڈائی آکسائیڈ ( $\text{CO}_2$ )، امونیا ( $\text{NH}_3$ ) اور میتھین ( $\text{CH}_4$ ) کرہ عرض کے کرہ ہوائی (Stratosphere) میں اوزون ( $\text{O}_3$ ) اور کھر (دھند) کی تیاری بھی ضیاء کیمیائی تعاملات کی طرف معروف مثالیں ہیں۔

## مقاصد (Objective)

## 14.1

حراری اور ضیائی کیمیائی عملیہ کے درمیان فرق۔ ضیائی کیمیا کے قوانین گروتھس۔ ڈراپر (Grothus-Draper) قانون، سٹارک آئین سٹائین کلیہ، جبلوئسکی کلیہ، اشتعالی حالت میں واقع پذیر ہونے والے مختلف عملیہ کی خاکہ کشی کرنا، قدر یہ محاصل۔ ضیاء کیمیائی تعاملات، ترکیبی عمل (میکانیہ)، ہائیڈروجن۔ کلورین، ہائیڈروجن۔ برومین تعامل۔

## ضیاء کیمیائی اور حراری عملیہ کے درمیان فرق

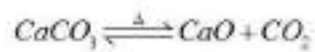
## 14.2

## 14.2.1 حراری تعاملات (تاریکی تعاملات):

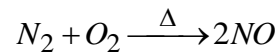
باضابطہ کیمیائی تعاملات حرارت کے انجذاب سے وقع پذیر ہوتے ہیں۔ یہ تعاملات تپش، روشنی کی اشعاع کے بجائے عامل اشیاء اور تماشائی عامل وغیرہ کے تپش، دباؤ و مقدار سے متاثر ہوتے ہیں۔

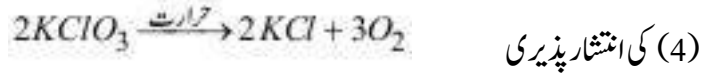
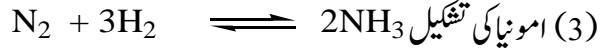
حرارتی تعاملات میں سالمات حرارت جذب کر کے سرگرم ہوتے ہیں اور سالماتی ٹکراؤ بہت موثر ہو جاتا ہے یہ موثر یا ٹمرا اور سالماتی ٹکراؤ کیمیائی تعاملات شروع کرتے ہیں اس لئے جو تعاملات حرارت کے انجذاب اور روشنی کی غیر موجودگی ہوتے ہیں انھیں حراری یا تاریکی تعاملات کہتے ہیں۔

## حراری تعاملات کی مثالیں:-

(1)  $\text{CaCO}_3$  کی حراری تحلیل

## (2) نائٹریک آکسائیڈ کی تشکیل





14.2.2 ضیاء کیمیائی تعاملات :

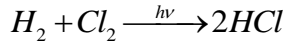
ایسے تعاملات جو برق مقناطیسی اشعاع کے انجذاب سے ظہور میں آتے ہیں انہیں ضیاء کیمیائی تعاملات کہتے ہیں۔

ضیاء کیمیائی تعاملات کی مثالیں:-

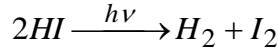
1- اوزون ( $\text{O}_3$ ) کی تشکیل ( $\text{O}_2$  کی میں  $\text{O}_3$  تبدیلی)



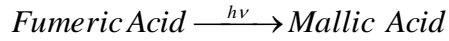
2-  $\text{H}_2$  اور  $\text{Cl}_2$  کے ملاپ سے  $\text{HCl}$  کی تشکیل



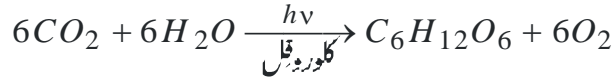
3-  $\text{HI}$  کی انتشار پذیری



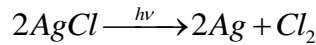
4- فیومریک (Fumaric) ترشے کی میلیک (Maleic) ترشے میں تبدیلی



5- شعاعی ترکیب:- تعامل جس میں سبز پودے  $\text{CO}_2$  اور  $\text{H}_2\text{O}$  کو سورج کی روشنی کی موجودگی میں کاربوہائیڈریٹ میں تبدیل کرتے ہیں۔



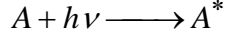
6-  $\text{Ag}$  دھاتی چاندی کی سلور کلورائیڈ ( $\text{AgCl}$ ) سے تشکیل سلور کلورائیڈ کو روشنی میں کھا چھوڑنے پر دھاتی چاندی ( $\text{Ag}$ ) بننے کی تیاری کی وجہ سے سیاہ (Black) ہو جاتی ہے۔



ضیاء کیمیائی تعاملات روشنی کے مخصوص توانائی سے جڑے ضیائیوں کے انجذاب سے واقع ہوتے ہیں کسی تعاملاتی آمیزے کے کسی مخصوص جوہریاسالے کو ایک لونی روشنی استعمال کر کے مشتعل کیا جاسکتا ہے ضیاء کیمیائی تعاملات میں کسی متعامل کے کوئی ایک نتیجہ جوہریاسالے کو نتیجہ طور پر متحرک کیا جاسکتا ہے یہ تعامل میں موجود دوسری انواع سے بے نیاز ہوتا ہے مثلاً ہائیڈروجن ( $\text{H}_2$ ) اور کلورین ( $\text{Cl}_2$ ) کے آمیزے کو مخصوص طول موج کی روشنی کی اشعاع میں افشاء کیا جائے تو صرف کلورین سالے متحرک ہوتے ہیں ضیاء کیمیائی تعاملات کے ہمراہ گیس آزاد توانائی میں اضافہ ہوتا ہے۔ ( $\Delta G = +ve$ )

تمام ضیاء کیمیائی تعاملات دو مراحل میں ہوتے ہیں۔

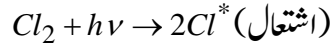
1- اولین عمل :- اس عمل میں متعاطلی سالمات روشنی کے قدریہ  $h\nu$  جذب کر کے متحرک ہوتے ہیں۔



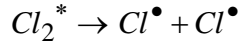
$A^*$  = جہاں اشتعالی سالمے یا متحرک سالمے

یہ متحرک سالمے ( $A^*$ ) منتشر ہو کر مشتعل (متحرک) جوہر یا آزاد اصلیے بناتے ہیں۔ اولین مرحلہ متحرک سالمے ( $A^*$ ) کے ذریعہ توانائی کے اخراج پر مشتمل ہوتا ہے۔

مثلاً HCl کی تیار میں  $H_2$  اور  $Cl_2$  سالمات میں صرف  $Cl_2$  سالمے روشنی کی اشعاع جذب کر کے متحرک ہوتے ہیں۔



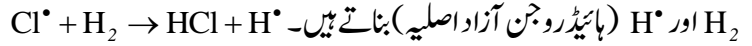
یہ متحرک کلورین ( $Cl_2^*$ ) منتشر ہو کر کلورین آزاد اصلے ( $Cl^\bullet$ ) بناتے ہیں۔



کلورین کا انتشار اولین عمل کے ذریعہ ہوتا ہے۔



2- ثانوی عمل :- اولین مرحلے میں تیار ہونے والے آزاد اصلیہ یا متحرک جوہر مزید تعامل کر کے ایک زنجیری تعاملات کے سلسلے کا آغاز کرتے ہیں مثلاً متحرک کلورین آزاد اصلے ( $Cl^\bullet$ ) درج ذیل کیمیائی تبدیلی سے گذر کر ( $H_2$ ) ہائیڈروجن سالمے سے ملاپ کر کے



ثانوی عمل روشنی کی غیر موجودگی (تاریکی) میں ہوتا ہے۔

### 14.2.3 حراری عمل اور ضیاء کیمیائی عمل کے بیچ فرق

#### (Difference Between Thermal & Photochemical Reatension)

سلسلہ نمبر	حراری عمل	ضیاء کیمیائی عمل
1	حرارتی توانائی سے تعامل کا آغاز ہوتا ہے۔	یہ تعاملات روشنی کے انجذاب سے شروع ہوتے ہیں
2	افزودگی کی توانائی ( $E_a$ ) سالماتی ٹکراؤ سے حاصل ہوتی ہے۔	افزودگی کی توانائی ( $E_a$ ) روشنی کے ضیائیوں کے انجذاب سے حاصل ہوتی ہے۔
3	ان تعاملات کی شرح تپش سے متاثر ہوتی ہے عام طور پر تپش میں $10^0 C$ اضافے سے تعامل کی شرح دو گنا ہو جاتی ہے۔	یہ تعاملات عملی طور پر تپش پر منحصر نہیں ہوتے۔
4	حرارتی عمل کی شرح پر روشنی کی شدت کا کوئی اثر نہیں ہوتا۔	ان تعاملات کی شرح جذب کی گئی روشنی کی شدت پر منحصر



ہوتی ہے۔		
ان تعاملات کی شرح متعامل کے مقدار پر بھی منحصر ہوتی ہے۔	عمل کی شرح متعامل کے مقدار پر بھی منحصر ہوتی ہے۔	5
متحرک سالمات ثنائی عمل سے گذرتے ہیں۔ مثلاً $AgBr \xrightarrow{h\nu} AgBr^*$ $AgBr \xrightarrow{2^0 \text{ process}} Ag(s) + Br$	متحرک سالمات متحرک پیچیدہ مرکب کی تشکیل کے ذریعہ تعال کرتے ہیں۔ مثلاً $HI + HI \rightarrow \begin{array}{c} H \cdots I \\   \quad   \\ H \cdots I \\ \downarrow \\ H_2 + I_2 \end{array}$	6
یہ تعاملات بہت زیادہ منتخبہ ہیں۔ اس میں صرف جو اہر کی ایک نوع ایک سے مخصوص تعداد ارتعاش کی ایک لونی روشنی کے ذریعے متحرک ہوتے ہیں مثلاً عمل $H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2HBr$ روشنی کی تعداد ارتعاش 450-550 nm صرف برومین سالمات کو متحرک کرتی ہے۔	یہ تعاملات کی نوعیت غیر منتخبہ ہوتی ہے حرارتی اشتعال میں اضافہ بے ترتیبی سے ہوتا ہے، تمام قسم کی توانیاں گردش، اتھرازی، مستقیم استعمال ہوتی ہے۔ مثلاً $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ حرارتی توانائی $H_2$ اور $Br_2$ دونوں کی مساوی طور پر متحرک کرتی ہے۔	7
ان تعاملات کے لئے آزاد توانائی کی تبدیلی ( $\Delta G$ ) ہمیشہ مثبت ہوتی ہے۔	ان حراری تعاملات کے لئے آزاد توانائی کی تبدیلی ( $\Delta G$ ) ہمیشہ منفی (-ve) ہوتی ہے۔	8

### 14.3 ضیائی کیمیاء کے قوانین (کلیات) (Laws of Photochemistry)

یہاں دو بنیادی قوانین ہیں جو ضیائی کیمیائی تعاملات کی رہنمائی کرتے ہیں وہ مندرجہ ذیل ہیں۔

1- گروتھس-ڈراپر (Grotthus - Draper) کلیہ

2- سٹارک-آئین سٹائن Stark - Einsteins کا ضیائی کیمیائی معادل کلیہ

14.3.1 گروتھس-ڈراپر (Grotthus - Draper) کلیہ:

اس کلیہ کو سال 1818 ع میں گروتھس نے بیان کیا اور 1841 ع میں جے۔ ڈبلیو ڈراپر نے دوبارہ اس کی توثیق کی اس کلیہ کو

ضیائی کیمیائی افزودگی کا کلیہ بھی کہا جاتا ہے۔

گروتھس-ڈراپر کلیہ کے مطابق "صرف متعاطی نظام کے ذریعہ جذب کی گئی روشنی ہی ضیائی کیمیائی تبدیلی لانے میں

کارگر (موثر) ہوتی ہے۔" اس قانون کے مطابق جب کسی شے (مادہ) پر روشنی پڑتی ہے تو پڑنے والی روشنی کا جزو قلیل جو متعاطی انواع کے

ذریعہ جذب کیا جاتا ہے وہی کیمیائی تبدیلی لاسکتا ہے اس کا ہر گز یہ مطلب نہیں ہے کہ جذب ہونے والی تمام روشنی کیمیائی تبدیلی میں موثر ہوتی ہے۔

کئی معاملات میں جذب کی گئی روشنی کا زار ساحہ سالمات کی اتھرازی حرکی توانائی میں تبدیل ہوتا ہے۔ مثلاً پوٹاشیم پر میگنیٹ (KMnO<sub>4</sub>) کچھ مرئی خطوں میں شدت سے روشنی جذب کرتا ہے لیکن اس میں کوئی کیمیائی تبدیلی نہیں ہوتی۔ کچھ معاملات میں جذب کی گئی روشنی کم تعدد کی اشعاعی روشنی کی شکل میں دوبارہ خارج کی جاتی ہے اس طبعی مظہر کو فلوریت اور خضرانا (دکننا) کہتے ہیں۔ یہ کلیہ متعاطی سالمات کے ذریعہ جذب کی گئی روشنی کی مقدار اور تعامل میں حصہ لینے والے سالمات کی تعداد کے درمیان کوئی تعلق واضح نہیں کرتا۔

گرو تھس۔ ڈراپر کا ضیاء کیمیائی کلیہ خالص صفاتی ہے۔

14.3.2 ضیاء کیمیائی معادل کا سٹارک۔ آئین سٹائین کلیہ:

اس قانون کو قدریہ افزودی کا کلیہ بھی کہتے ہیں۔ یہ قانون بیان کرتا ہے کہ ”ایک سالمہ اشعاع کا ایک قدریہ (Quantum) جذب کر کے متحرک ہوتا ہے۔“

”ضیاء کیمیائی تعامل میں حصہ لینے والا ہر سالمہ اشعاع کا ایک قدریہ جذب کر کے تعامل کو عمل میں لاتا ہے۔“ اس کا مطلب ہے جوہر یا سالمہ توانائی کا صرف ایک قدریہ یا ضیائی ضیاء کیمیائی تعامل میں جذب کرتا ہے۔ ایک ضیائیہ (Photon) یا ایک قدریہ

(Quantum) کی توانائی ہے۔ (E)

$$E = h\nu \text{----- (1)}$$

جہاں  $\nu$  روشنی کے اشعاع کا تعدد ہے اور  $h =$  پلانک (Plank) کا مستقلہ سٹارک۔ آئین سٹائین کے مطابق ضیاء کیمیائی تعامل میں حصہ لینے (شریک) والے ہر سالمہ کو روشنی کا ایک قدریہ (ضیائیہ) ضرور جذب کرنا چاہئے۔ ایک مول (سلمی) مادہ کے ذریعہ جذب کی گئی توانائی  $Nh\nu$  ہوتی ہے۔ اسے ایک آئین سٹائین کہتے ہیں۔

جہاں  $N$  آواگیڈرو کا عدد ہے۔ ایک سلمی (مول) ضیائیہ سے منسلک توانائی کو آئین سٹائین کہتے ہیں۔

$$E = Nh\nu \text{----- (2) جہاں } \nu = \frac{C}{\lambda}$$

جہاں Avogadro =  $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  عدد ، جول سکند  $6.625 \times 10^{-34}$  ،  $h =$  پلانک کا مستقلہ اور  $\nu =$  تعدد

اشعاع

مساوات (1) میں  $h$  اور  $N$  کی قیمتیں رکھنے پر

$$E = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6.625 \times 10^{-34} \text{ جول سکند} \times \nu \text{ S}^{-1} \text{ (3)}$$

$$E = 3.989 \times 10^{-10} \nu \text{ جول فی مول (یا)}$$

مساوات (2) سے واضح سے ہو جاتا ہے کہ تعدد اشعاع میں کمی سے قدریہ کی توانائی میں اضافہ ہوتا ہے۔

سوال (1) 530 nm طول موج کے ایک آئین سٹائین اشعاع سے منسلک توانائی کو Joule میں محسوب کیجئے۔

حل :- فی آئین سٹائین توانائی  $N h \nu =$ .....(1)

(2)..... لیکن  $\nu = \frac{C}{\lambda}$

مساوات (2) سے  $\gamma$  کی قیمت مساوات (1) میں رکھنے پر

$$(3)..... E = \frac{NhC}{\lambda}$$

$N =$  Number  $\rightarrow$  Avagadro =  $6.023 \times 10^{23}$  جہاں فی مول

$h =$  پلانک مستقل  $\rightarrow = 6.625 \times 10^{-34}$  جول سکینڈ

$C =$  روشنی کی رفتار  $\rightarrow = 3 \times 10^8$  میٹر فی سکینڈ

$\lambda =$  میٹر  $= 530 \times 10^{-9}$  میٹر  $= 530 \text{ nm}$  طول موج

$C, h, N$  اور  $\lambda$  کی ان قیمتوں کو مساوات (3) میں رکھنے پر

$$E = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ فی مول} \times 6.625 \times 10^{-34} \text{ جول سکینڈ} \times 3 \times 10^8 \text{ میٹر فی سکینڈ}}{530 \times 10^{-9} \text{ میٹر}}$$

$$E = 2.26 \times 10^5 \text{ جول فی مول}$$

Problem (2) 500 nm طول موج روشنی کی اشعاع کے مماثل ایک قدریہ روشنی کی توانائی کا جول میں محسوب کیجئے۔

حل :- ایک قدریہ روشنی کی توانائی (E)

$$E = h \nu \text{.....(1)}$$

$$\text{لیکن } \nu = \frac{C}{\lambda} \text{.....(2)}$$

مساوات (2) سے  $\gamma$  کی قیمت مساوات (1) میں رکھنے پر

$$E = \frac{hC}{\lambda} \text{.....(3)}$$

جہاں  $h =$  پلانک مستقل  $\rightarrow = 6.625 \times 10^{-34}$  جول سکینڈ

$C =$  روشنی کی رفتار  $\rightarrow = 3 \times 10^8$  میٹر فی سکینڈ

$\lambda =$  میٹر  $= 500 \times 10^{-9}$  میٹر  $= 500 \text{ nm}$  طول موج

مساوات (2) میں  $C, h$  اور  $\lambda$  کی قیمتیں رکھنے پر

$$E = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{500 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E = 3.975 \times 10^{-9} \text{ Joule}$$

#### 14.4 اشتعالی حالت میں واقع ہونے والے مختلف عملیہ بیان کرنے والا جبلو نسکی (Jablonski) خاکہ

جبلو نسکی خاکہ میں سالمہ جب روشنی جذب اور خارج کرنے کے دوران ممکنہ الیکٹرونی حالتیں اور عبوری حالتیں کا با تصویر اظہار ہے۔ اس خاکہ کو الیکٹرونیزر جبلو نسکی نے 1960 ع میں پیش کیا۔ جبلو نسکی خاکہ میں الیکٹرونی حالتیں توانائی کے ذریعہ عمودی ترتیب دی گئی اور الیکٹرونی گھماؤ کی تنوع کے افقی طور پر درجہ بندی کی گئی ہے۔ جبلو نسکی خاکہ سمجھنے کے لئے ہمیں الیکٹرونی گھماؤ کی تنوع حالت ( $J = 25 + 1$ ) سمجھنا ضروری ہے۔

#### 14.4.1 الیکٹرونی گھماؤ کی تنوع (بے زوج (اکہری) اور ثلاثی حالتی) (Singlet & Triplet):

الیکٹرونی گھماؤ کی بنیاد پر دو قسم کے الیکٹرونی گھماؤ کی تنوع من ہے۔ انھیں بے زوج (Singlet) اور ثلاثی (Triplet) حالتیں کہتے ہیں۔ اکثر سالمات کی سکونی حالت میں الیکٹرون کی تعداد جفت ہوتی ہے۔ یہ تمام الیکٹرون کی جوڑیاں ہوتی ہیں اس صورت میں دونوں الیکٹرون مخالف گھماؤ (اوپری تشریق اور نچلی تشریق) ایک دوسرے کے گھماؤ ورد کر دیتے ہیں یعنی کل گھماؤ (s) صفر ہو جاتا ہے۔

$$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0, \quad J = 2S + 1 \text{ i.e } J = 2 \times 0 + 1 = 1$$

یہ سالمہ بے زوج ( $\uparrow\downarrow$ ) سکونی حالت میں (Singlet) میں موجود کہا جاتا ہے۔ (شکل- (a) 14.4.1) ثلاثی حالت (Triplet State) (T):۔

جب سالمے کے ذریعہ مناسب توانائی ( $h\nu$ ) کا ضیائیہ (Photon) جذب کیا جاتا ہے تو سکونی حالت میں الیکٹرونی جوڑی سے ایک الیکٹرون اونچی توانائی سطح پر چلا جاتا ہے۔ (اشتعالی حالت) ان دو بے جوڑ الیکٹرون کا گھماؤ یا تو ایک دوسرے کے متوازی ( $\uparrow\uparrow$ ) یا مخالف (غیر متوازی) ( $\downarrow\uparrow$ ) ہو سکتا ہے جیسا کہ شکل (b) 14.4.1 میں دکھایا گیا ہے۔ جب گھماؤ متوازی ( $\uparrow\uparrow$ ) ہوتے ہیں۔

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

اور گھماؤ کی تنوع  $2(1) + 1 = 3, \quad 2S + 1 = (J)$

اس لئے سالمے کی گھماؤ تنوع 03 ہے سالمے کی اس حالت کو ثلاثی اشتعالی حالت ( $T_n$ ) کہتے ہیں۔

اگر گھماؤ غیر متوازی ( $\downarrow\uparrow$ ) ہو تو کل گھماؤ (s) صفر کے برابر ہوتا ہے۔

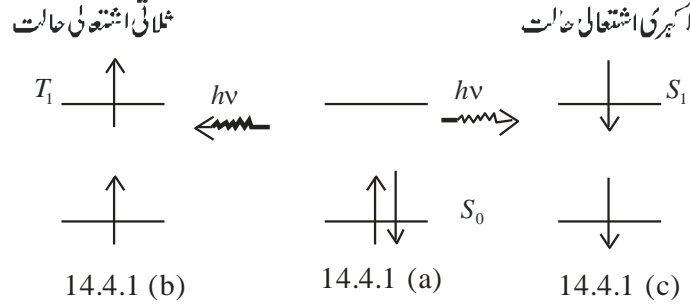
$$S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

اور گھماؤی تنوع 1 کے مساوی ہوتی ہے۔

$$J = 2S + 1 = 2(0) + 1 = 0 + 1 = 1$$

تب سالمہ کو اکہری اشتعالی حالت ( $S_n$ ) کہتے ہیں۔ شکل 14.4.1(c)

روشنی کے ضیائیہ جذب کرنے پر الیکٹرونس کی گھماؤی تشریق شکل (14.4.1) میں دکھائی گئی ہے۔



جب روشنی جذب کرنے پر الیکٹرونی گھماؤی تشریق:

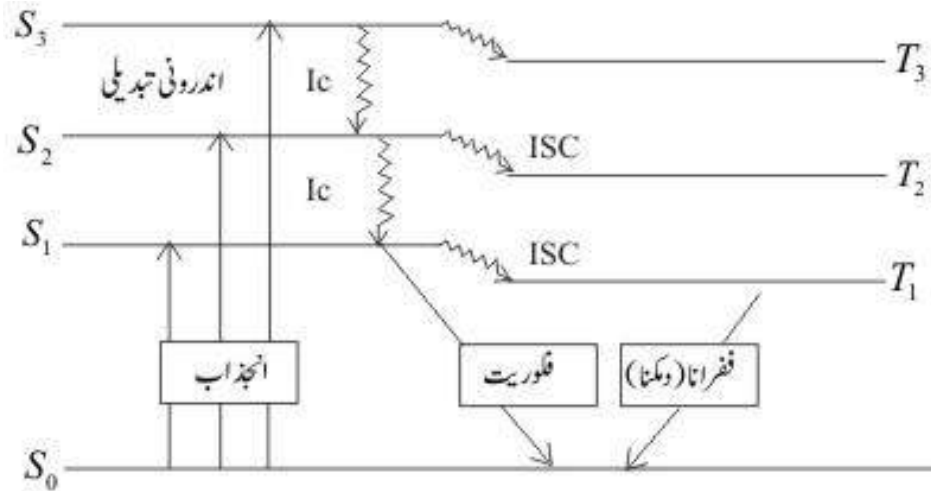
چونکہ الیکٹرون توانائی جذب کر کے کسی ایک اونچی الیکٹرونی حالت پر چھلانگ لگا سکتا ہے یہ جذب کئے گئے ضیائیہ کی توانائی پر منحصر ہوتا ہے۔ اس انجذاب کی وجہ سے اکہری اشتعالی حالتوں کا ایک سلسلہ ( $S_n$ ) اور ثلاثی اشتعالی حالتوں ( $T_n$ ) کا ایک سلسلہ ہوتا ہے۔ جہاں  $n = 1, 2, 3, \dots$  وغیرہ  $S_3, S_2, S_1$  وغیرہ انھیں اول، دوم یا سوم اکہری اشتعالی حالت کہتے ہیں۔ اسی طرح  $T_3, T_2, T_1$  وغیرہ کو اول، دوم اور سوم ثلاثی اشتعالی حالتیں کہتے ہیں اکہری اشتعالی حالت کی توانائی مشابہ ثلاثی اشتعالی حالت کی توانائی سے زیادہ ہوتی ہے۔

$$E_{S_1} > E_{T_1}$$

$$E_{S_2} > E_{T_2}$$

$$E_{S_3} > E_{T_3}$$

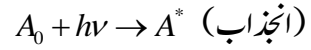
سالے میں مختلف ضیاء طبعی عمل کے دوران ہونے والے عملیہ کو جب لوئس خواہ کے ذریعہ بیان کیا گیا ہے۔ (شکل 14.4.2)



شکل 14.4.2: مختلف ضیاء طبعی عملیہ دکھاتی ہوئی جب لوئس خواہ

جیسا کہ جب لوئسکی خاکہ میں پیش کیا گیا ہے روشنی کے ضیائیہ جذب کرنے پر انجذابی سالمے کے الیکٹرون اکہری سکونی ( $S_0$ ) سے  $S_3, S_2, S_1$  وغیرہ اکہری اشتعالی حالت میں چھلانگ لگاتے ہیں۔ ہر اکہری اشتعالی حالت کے لئے  $S_3, S_2, S_1$  ..... وہاں مماثل ثلاثی اشتعالی حالت  $T_3, T_2, T_1$  ..... ہوتے ہیں۔

اکہری یا ثلاثی اشتعالی حالت میں موجود سالمے وافر ذرہ سالمہ کہتے ہیں۔



جہاں  $A_0 =$  زمینی (سکونی) حالت میں سالمہ

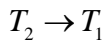
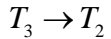
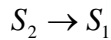
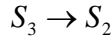
$$A^* = \text{افرذہ سالمہ}$$

افرذہ سالمہ توانائی خارج کر کے دو عملیہ کے ذریعہ سکونی حالت میں واپس لوٹتا ہے۔

#### 14.4.2 غیر اشعاعی تغیرات:

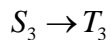
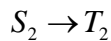
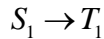
یہ ایسے تغیرات ہیں جن میں افرذہ سالمہ اونچی اشتعالی حالت  $S_3, S_2$  ..... (یا)  $T_3, T_2$  ..... سے پہلی اشتعالی حالت  $S_1$  (یا)  $T_1$  کی طرف واپس لوٹتا ہے۔ ان تغیرات میں کسی اشعاع کا اخراج نہیں ہوتا۔ اس لئے انہیں غیر اشعاعی تغیرات سے منسوب کیا جاتا ہے۔ ان تغیرات کے دوران افرذہ سالمہ ( $A^*$ ) کی توانائی حرارت کی شکل میں خارج ہوتی ہے۔ اس عملیہ کو اندرونی تبدیلی (IC) کہتے ہیں یہ  $10^{-11}$  سکونڈ سے کم عرصے میں واقع ہوتے ہیں۔

اندرونی تبدیلیاں ہیں۔



افرذہ سالمہ ( $A^*$ ) مختلف گھماوی تنوع حالتیں جیسے  $S_1 \rightarrow T, S_2 \rightarrow T_2$  وغیرہ کے درمیان تغیرات کے ذریعہ بھی توانائی کھو سکتا ہے۔ اس عبوری عملیہ کو بین نظامی آمیزش (ISC) کہتے ہیں یہ تغیرات بھی غیر اشعاعی تغیرات ہیں۔ یہ تغیرات طیف بینی میں قطعی ممنوع ہیں کیونکہ یہ انتہائی سست رفتار سے واقع ہوتے ہیں۔

بین نظامی آمیزش (Inter System Crossings, ISC) ہیں۔



### 14.4.3 اشعاعی تغیرات:

جب الیکٹرون اول اکہری اشتعالی حالت ( $S_1$ ) یا اول ثلاثی اشتعالی حالت ( $T_1$ ) سے سکونی حالت ( $S_0$ ) واپس لوٹتے ہیں یہاں اشعاع کا اخراج ہوتا ہے اس لئے ان تغیرات کو اشعاعی تغیرات کہتے ہیں انہیں طیف بینی سے محسوب کیا جاسکتا ہے۔ یہ تقریباً  $10^{-8}$  یا  $10^{-5}$  سکینڈ میں واقع ہوتے ہیں۔

اشعاعی تغیرات کے دو اقسام ہیں۔

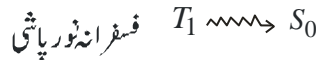
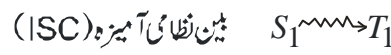
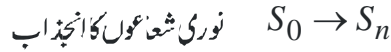
#### 1- فلوریت (Fluorescence):

اگر سالمے کے تغیرات اول اکہری اشتعالی حالت ( $S_1$ ) سے اکہری سکونی حالت ( $S_0$ ) تک واقع ہوں اور متعلقہ توانائی  $10^{-8}$  سکینڈ کے اندر نکلے تو اس تغیر میں اشعاعی اخراج کو فلوریت کہتے ہیں یعنی سالمے کے  $S_1$  سے  $S_0$  کے تغیرات سے فلوریت حاصل ہوتی ہے۔

#### (2) فسفرانا (نورپاشی بغیر حدت):

کئی سالمات میں بین نظامی آمیزش کے ذریعہ  $S_1$  حالت  $T_1$  میں تبدیل ہوتی ہے۔ ثلاثی اشتعالی حالت ( $T_1$ ) سے سکونی حالت ( $S_0$ ) میں تغیر قطعی ممنوع تغیر ہے۔ یہ سست رفتار سے واقع ہوتا ہے اس تغیر میں اشعاعی اخراج ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) کے نتیجہ میں بغیر حدت نورپاشی (فسفرانا) ہوتی ہے۔ فسفرانا کا وقفہ حیات صرف  $10^{-5}$  سکینڈ یا زیادہ ہوتا ہے۔ چونکہ اس میں گھماؤ کے اُلٹنے کا عمل شامل ہے۔ یہ وقت طلب ہے۔

فلوریت اور فسفرانا دونوں میں اشعاعی تعدد پڑنے والی اشعاعی سے کم ہوتی ہے یہ غیر اشعاعی تغیرات میں کچھ توانائی کے کھونے کی وجہ سے ہوتا ہے۔ فلوریت فسفرانہ نورپاشی و مساوات کے ذریعے اور جب لوئسکی کی خاکہ، کے ذریعے بتلایا جاسکتا ہے۔ (شکل 14.3)



شکل 14.3

#### (3) کیمیائی تعاملات:

افزودہ سالمہ ( $A^*$ ) کیمیائی تبدیلی سے گزرنے میں بھی توانائی کھوسکتا ہے۔ سالمہ کا  $T_1 \rightarrow S_0$  تغیر سست ہوتا ہے۔ یہ افزودہ سالمہ کو کیمیائی تبدیلی سے گزرنے کا موقع فراہم کرتا ہے۔  $S_1 \rightarrow S_0$  فوری تغیر کیمیائی تبدیلی کے لئے موقع فراہم نہیں کرتا۔

ضیاء کیمیائی تعامل کی لیاقت کا قدریہ پیداوار یا قدریہ استعداد کے لحاظ سے اظہار کیا جاسکتا ہے۔ اسے  $\phi$  کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔ قدریہ پیداوار کو یوں بیان کیا جاتا ہے۔ دیئے گئے عرصہ میں تعامل کرنے والے سالمات کی تعداد اور جذب کئے گئے ضیائیہ کی تعداد کے درمیان نسبت

$$\phi = \frac{\text{دیئے گئے عرصہ میں تعامل کرنے کرنے والے سالمات کی تعداد}}{\text{اسی عرصہ میں جذب کئے گئے ضیائیوں (قدریوں) کی تعداد}}$$

$$\phi = \frac{\text{یا حاصل اشیاء کی تعداد}}{\text{جذب شدہ ضیائیوں کی تعداد}}$$

یا "تعمالی مولس کی تعداد اور جذب شدہ اشعاع کے آئین سٹائین کی تعداد کے درمیان نسبت"

$$\phi = \frac{\text{حاصل اشیاء کے مولس کی تعداد}}{\text{جذب شدہ اشعاعی آئین سٹائین کی تعداد}}$$

یا

$$\phi = \frac{\text{ضیاء کیمیائی تعامل کی شرح (r)}}{\text{جذب شدہ روشنی کی شدت (I_0)}}$$

$$i.e \phi = \frac{r}{I_a}$$

قدریہ پیداوار کو ضیاء کیمیائی پیداوار سے بھی منسوب کیا جاتا ہے۔

سٹارک۔ آئین سٹائین کے ضیاء کیمیائی معدل کلیہ کے مطابق تمام ضیاء کیمیائی تعاملات کے لئے قدریہ پیداوار اکائی ہونا چاہئے۔ کچھ معاملات میں قدریہ پیداوار اکائی کے قریب (نزدیک) آتی ہے۔ لیکن اکثر معاملات میں قدریہ پیداوار کی قیمت (قدر) ایک سے زیادہ ہوتی ہے۔ (3 یا 2  $\phi$ ) کچھ ضیاء کیمیائی تعاملات میں قدریہ پیداوار کی قیمتیں بہت اونچی ہوتی ہے۔ تمام ضیاء کیمیائی تعاملات میں نوری توانائی کے انجذاب کے ذریعہ افزودہ سالمہ کی تشکیل ہوتی ہے۔

یہ مشاہدہ کیا گیا ہے کہ ضیاء کیمیائی معادل کے کلیہ کا اطلاق سختی سے ان اولین عملیہ پر کیا جاتا ہے جن میں سالمے کے ذریعہ روشنی جذب کی جاتی ہے۔ تاہم کچھ معاملات میں افزودہ سالمہ کئی حرارتی یا تارک تعاملات کا آغاز کر سکتا ہے ان تعاملات کو ثانوی تعاملات کہتے ہیں۔ ثانوی تعاملات کی وجہ سے کئی متعالی سالمات میں کیمیائی تبدیلی ہوتی ہے۔ اسی لئے اونچے قدریہ پیداوار ( $\phi > 1$ ) کی نسبت انھیں ثانوی



تعاملات سے ہوتی ہے۔ کچھ ضیاء کیمیائی تعاملات میں قدریہ پیداوار بہت کم ( $\phi < 1$ ) ہوتی ہے کم قدریہ پیداوار قدر کی وجہ زیادہ حرارت خورثانوی تعاملات کے سبب سے افزہ سالمات غیر فعال ہو جاتے ہیں۔

### 14.5.1 قدریہ پیداوار کے تعین کا تجرباتی طریقہ:

ضیاء کیمیائی تعاملات کے قدریہ پیداوار معلوم کرنے کی غرض سے دو قسم کے تعین ضروری ہوتے ہیں یہ ذیل میں دیئے گئے ہیں۔

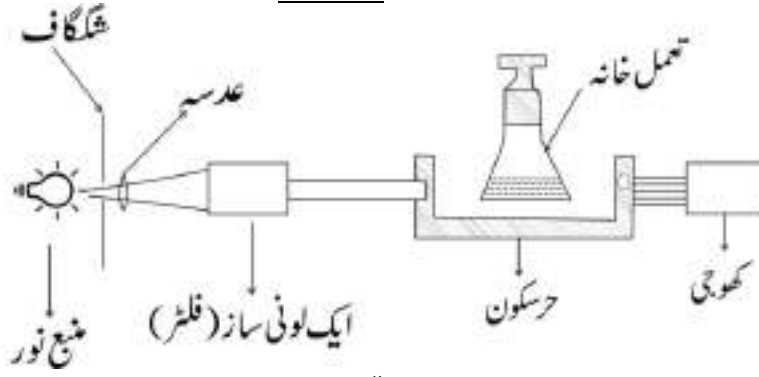
#### 1- عمل کئے ہوئے متعال کے مول کی تعداد کا تعین:

کیمیائی حرکیات میں استعمال ہونے والے تجزیاتی طریقوں کے استعمال کے ذریعہ فی اکائی وقت متعال کرنے والے شے کے مولس کی تعداد کا تعین کیا جاسکتا ہے۔ ضیاء کیمیائی تعال کے پہلے اور بعد متعاملات کی مقدار کے تخمینہ کے ذریعہ مولس کی تعداد کا تعین کیا جاسکتا ہے۔

#### 2- جذب کئے گئے اشعاع کے آئین اسٹائین کی تعداد کا تعین:

ایک لونی اشعاع کی توانائی کی پیمائش طبعی کھوجی یا کیمیائی شعاعیت پیمائش استعمال کر کے کی جاتی ہے۔ قدریہ پیداوار کے تعین کے لئے

شکل (14.5) میں دکھائے گئے آلاتی ترتیب کی ضرورت ہوتی ہے۔ (شکل 14.4)



شکل 14.4: قدریہ پیداوار کے تعین کے لئے تجرباتی ہلاتی ترتیب

تجرباتی آلاتی ترتیب درج ذیل پر مشتمل ہوتی ہے۔

- (1) منبع نور: اس میں استعمال ہونے والے منبع نور سورج کی روشنی نوری قوس لیمپ، سیمابی نجاراتی لیمپ، ٹنگسٹن لیمپ ہو سکتے ہیں۔
- (2) ایک لونی ساز: یہ بصری فلٹر پر مشتمل ہوتا ہے یہ عموماً جلیٹن (لحمی سریش)، رنگین شیشہ یا دھاتی فلم کے ساتھ شفاف پلیٹس مخروط اور انکساری جالی کا استعمال ایک لونی ساز کے طور پر کیا جاسکتا ہے۔
- (3) تعالیٰ ظرف (برتن): تعالیٰ طرف شیشہ یا گار (کارٹس) کا بنا ہوتا ہے اس میں ایک لونی اشعاع کے داخلے اور نکاسی کے لئے بصری سطح کھڑکیاں ہوتی ہیں تعالیٰ ظرف (خانہ) کو حر سکون میں رکھا جاتا ہے۔

(4) کھوجی: تعالیٰ ظرف سے آنے والی روشنی مناسب کھوجی پر پڑتی ہیں کھوجی کی مدد سے تریسلی روشنی کی شدت کی پیمائش کی جاتی ہے۔ پہلے نور کی شعاعوں کو خالی تعالیٰ ظرف سے گزار کر نازل ہونے والی اشعاع کی شدت ( $I_0$ ) کی پیمائش کی جاتی ہے۔ پھر نور کو تعمیلی آمیزے سے گزار کے لئے تریسلی روشنی کی شدت ( $I_1$ ) کی پیمائش کی جاتی ہے۔ دونوں شدتوں کا درمیانی فرق ( $I_0 - I_1$ ) سے انجذابی اشعاع کی شدت ملے گی۔

عام طور پر نوری شدت کی پیمائش حراری جفت (طبعی کھوجی) یا کیمیائی شعاعیت پیماس کا استعمال کر کے کی جاتی ہے۔

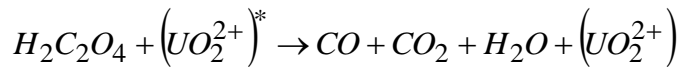
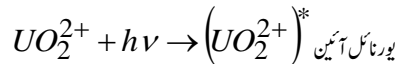
(i) حراری جفت (Thermopile): حراری جفت کی مدد سے نوری شدت کا تعین کیا جاتا ہے۔ یہ ایک سلسلے میں جڑے ہر برقی پرزوں پر مشتمل ہوتا ہے۔

حراری جفت دھاتیں جیسے چاندی، بسمت پر مشتمل ہوتی ہیں۔ حراری جفت کے دو سیٹ استعمال ہوتے ہیں۔ ان میں سے ایک کو پڑنے والی روشنی جذب کرنے کے لئے سیاہ کیا جاتا ہے دوسرے سیٹ کو اشعاع سے بچا کر مستقل تپش قائم رکھی جاتی ہے۔ روشنی سے جڑی حرارت سرکٹ میں حر سکوئی برقی رو پیدا کرتی ہے۔ حر سکوئی برقی رو سے بننے والے EMF کی پیمائش کی جاتی ہے۔ جس سے نزولی روشنی کی توانائی ( $I_0$ ) اور تریسلی روشنی کی توانائی ( $I_1$ ) محسوب کی جاسکتی ہے۔ ان دونوں توانائیوں کے فرق سے انجذابی اشعاع کی توانائی ( $I_a$ ) ملتی ہے۔

پیدا ہونے والی برقی رو، نوری شدت کے راست تناسب میں ہوتی ہے۔

(ii) کیمیائی شعاعیت پیماس:

یہ روشنی سے متاثر ہونے والے کیمیائی نظام پر مشتمل ہوتی ہے۔ جب اس پر روشنی پڑتی ہے تو تعامل کا آغاز ہوتا ہے تعامل کی وسعت جذب کی گئی روشنی کی شدت کے راست تناسب میں ہوتی ہے یورول آکزیٹ (Uranyl Oxalate) شعاعیت پیماس عام طور پر استعمال ہوتا ہے۔ یہ 0.05 M آکزیٹک تیزاب اور 0.01 M Uranyl Sulphate کے آبی محلول پر مشتمل ہوتا ہے Uranyl آئین، آکزیٹک ترشہ کی تحلیل کے لئے ضیاء حساس کار کے طور پر کام کرتا ہے۔ آکزیٹک ترشہ 250 سے 435 نینو میٹر طول موج کی بنفشی یا بلائے بنفشی روشنی کے انجذاب سے تحلیل ہوتا ہے۔



بقایا آکزیٹک ترشہ کا  $KMnO_4$  محلول کے مقابل عمل معارضہ کیا جاسکتا ہے۔ آکزیٹک ترشہ کی تحلیل وسعت انجذابی روشنی کی شدت اور وقفہ افشاں کے تناسب میں ہوتا ہے تعالیٰ خانے سے روشنی گزارنے کے پہلے اور بعد میں پیمائش کی جاتی ہیں۔ اس لئے متعالیٰ مونس کی تعداد اور جذب شدہ آئین اسٹائین کی تعداد معلوم ہونے پر قدر یہ پیداوار کی پیمائش کی جاسکتی ہے۔

14.5.2 کچھ ضیاء کیمیائی تعاملات کی قدر یہ پیداوار ( $\phi$ ):

14.2 جدول میں کچھ ضیاء کیمیائی تعاملات کی قدریہ پیداوار دی گئی ہے۔

سلسلہ نمبر	تفاعل (روشنی کی موجودگی میں)	موثر طول موج (نینومیٹر)	قدری پیداوار
1	$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	420	1
2	$H_2S \rightarrow H_2 + S$	208	1
3	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	207 - 282	2
4	$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	207 - 253	2
5	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	400 - 436	$10^3$
6	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	400	$10^4 - 10^6$
7	$3O_2 \rightarrow 3O_3$	200 - 204	3
8	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	210	0.2
9	$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$	300	0.3
10	Maleic Acid $\rightarrow$ Fumaric Acid	200 - 280	0.04
11	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	510	0.01
12	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	405	0.7

14.2 جدول سے واضح ہوتا ہے کہ ضیاء کیمیائی معدل کا کلیہ صرف چند تعاملات کے لئے ہی حتمی طور پر درست ہے۔ قدریہ پیداوار کی بنیاد پر

ضیاء کیمیائی تعاملات کی تین گروہوں میں درجہ بندی کی جاسکتی ہے۔

1۔ ضیاء کیمیائی تعاملات جن کی قدریہ پیداوار '1' کے مساوی ہوتی ہے۔  $\phi = 1$

2۔ ضیاء کیمیائی تعاملات جن کی قدریہ پیداوار '1' سے کم ہوتی ہے۔  $(\phi < 1)$

3۔ ضیاء کیمیائی تعاملات جن کی قدریہ پیداوار '1' سے زیادہ یا بہت اونچی ہے۔  $(\phi > 1)$

14.5.3 ضیاء کیمیائی معادل کلیہ سے انحراف:

(قدریہ پیداوار کی 1 زیادہ یا کم یا بہت زیادہ ہونے کی وجوہات)

اس لئے قدریہ پیداوار کم زیادہ یا بہت زیادہ ہونا ثانوی تعاملات تک پہنچانے کے لئے ہے۔ اگر ثانوی تعاملات زنجیری تعاملات

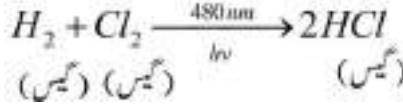
ہیں جیسا  $H_2$  اور  $Cl_2$  کے ملاپ کی صورت میں ہوتا ہے۔ قدریہ پیداوار بہت زیادہ ہوتی ہے۔ اگر اشتعالی توانائی کسی نہ کسی صورت میں

منتشر ہو تو قدریہ پیداوار کی قدر بہت ہی کم ہوتی ہے۔

14.5.4 اونچی قدریہ پیداوار کے ساتھ  $H_2 - Cl_2$  تعامل کا ترکیبی عمل:

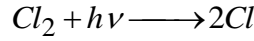
( $H_2 - Cl_2$  کا ضیاء کیمیائی ملاپ)

ہائیڈروجن اور کلورین کے ضیاء کیمیائی ملاپ کا علامتی خاکہ ہے۔



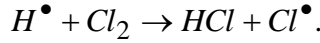
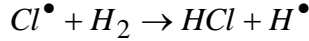
$H_2 - Cl_2$  کے ملاپ میں شامل ترکیبی عمل درج ذیل ہے۔

1- زنجیر کا آغاز (ابتدائی تعامل):۔ جب ہائیڈروجن اور کلورین کے آمیزے کو مناسب طول موج ( $\lambda = 480nm$ ) کی روشنی میں گھلا رکھا جائے تو کلورین سالمہ جوہروں (کلورین آزاد اصلیہ) میں منتشر ہوتا ہے۔



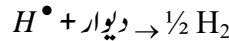
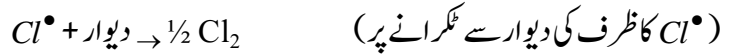
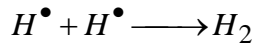
آغاز تعامل کے بعد زنجیر اشاعت اور زنجیر اختتام تعامل (ثانوی تعامل) ہوتا ہے۔

2- زنجیری اشاعت (زنجیری تطویل) اب کلورین آزاد اصلیہ  $H_2$  سالمہ سے ملکر  $HCl$  اور  $H$  آزاد اصلیہ بناتے ہیں اور بعد میں  $H$  آزاد سے مل کر  $Cl_2$  اور  $Cl^\bullet$  اور  $HCl$  آزاد اصلیہ بناتے ہیں نتیجتاً زنجیر کی تطویل ہوتی ہے۔



تبادل (2) اور (3) اختیاری ہیں تبادل (3) میں کلورین اصلیہ کی افزائش نو ہوتی ہے۔  $HCl$  کے دو سالموں کی تیاری کے بعد زنجیری تعامل کا آغاز ہوتا ہے یعنی تبادل (2) اور (3) بار بار واقع ہوتے ہیں یہ زنجیری تعامل  $H_2$  اور  $Cl_2$  کے کامل استعمال ہونے تک یا زنجیر کے اختتام تک جاری رہتا ہے۔

زنجیری اختتام: زنجیری تعامل کا اختتام جوہروں کے درمیان آپسی ملاپ یا تعاملی ظرف کی دیواروں سے ٹکرانے پر ہوتا ہے۔



جذب کی گئی روشنی کے ہر قدریہ سے کلورین کے  $10^4$  یا  $10^6$  سالموں میں ضیاء کیمیائی تعامل ہوتا ہے۔ ( $\phi = 10^6$  سے  $10^4$ )

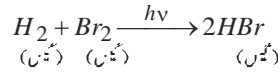
یہ انتہائی اونچی قدریہ پیداوار قدر زنجیری تعامل کی وجہ سے ہوتا ہے زنجیری آغاز مرحلے میں تیار ہونے والے جوہر زنجیری تعامل سلسلہ کی رہنمائی کرتے ہیں۔

ثانوی عملیہ میں شامل تعاملات فطرت میں بہت زیادہ حرارت زاہوتے ہیں اس خارج شدہ حرارت کئی سالمات کو افزودہ کرتی ہے نتیجتاً قدریہ پیداوار کی قدر بہت اونچی ہوتی ہے۔ یہ نوٹ کرنا چاہئے کہ سٹارک۔ آئین اسٹائین معادل کلیہ اولین تعاملات جس میں روشنی جذب ہوتی ہے میں اچھی طرح ثابت ہوتا ہے۔

14.5.5 کم قدریہ پیداوار کے  $Br_2$  اور  $H_2$  تعامل کا میکینیت:

ہائیڈروجن اور برومین کے ضیاء کیمیائی ملاپ سے ہائیڈروجن برومائڈ کی تیاری بھی زنجیری تعامل ہے لیکن اس کی قدریہ پیداوار بہت ہی کم ( $\phi = 0.01$ ) ہے۔

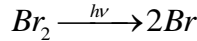
ہائیڈروجن اور برومین کے درمیان ضیاء کیمیائی تعامل کا علامتی خاکہ



$H_2$  اور  $Br_2$  کے ضیاء کیمیائی ملاپ کا ترکیبی عمل ذیل میں تجویز کیا گیا ہے۔

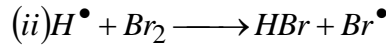
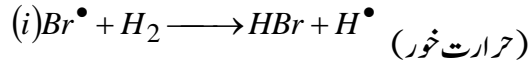
1- زنجیری تعامل (اولین عملیہ):

جب برومین سالمہ اشعاع نور جذب کر کے برومین جوہر میں منتشر ہوتا ہے تو زنجیری تعامل کا آغاز ہوتا ہے۔

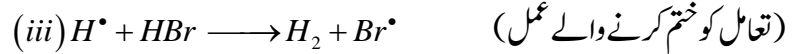


اس تعامل کے بعد زنجیری اشاعت اور زنجیری اختتام (ثانوی عملیہ یا تارک عملیہ) ہوتے ہیں۔

2- زنجیری اشاعت (زنجیری تطویل): زنجیری اشاعتی مراحل درج ذیل ہے۔

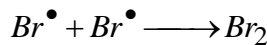


اس لئے ایک وسیع تعامل کا آغاز کرنے کے لئے بہت کم کلورین جوہر کی ضرورت ہوتی ہے لیکن تعامل کو ختم کرنے والے واقع پذیر ہوتے ہیں۔ جو حاصل ( $HBr$ ) اور ہائیڈروجن جوہر کو بھی کھا جاتے ہے۔



آخر کار زنجیر اختتامی تعامل ہوتے ہیں۔

3- زنجیری اختتام: برومین جوہر کے آپسی ملاپ سے زنجیری اختتام واقع ہوتا ہے۔



$H_2 - Br_2$  تعامل کی قدریہ پیداوار '1 سے کم ہے۔ ( $\phi = 0.01$ ) زنجیری اشاعت نوعیت میں نہایت حرارت خور ہے کمرے کی تپش یہ بہت سست واقع ہوتا ہے۔ اس لئے زیادہ تر برومین جوہر ملکر برومین سالمہ ( $Br_2$ ) بناتے ہیں اس لئے زنجیری اشاعت کے تعامل (iii) اور

(iii) مرحلے واقع نہیں ہونگے۔ اس لئے قدری پیداوار بہت کم ہوتی ہے یہ زنجیر کاوٹ مرحلہ جس میں  $HBr$  کی علیحدگی ہوتی ہے۔ عمل کی شرح بھی کم ہو جاتی ہے۔  $H_2 - Br_2$  تعامل کی شرح جذب کی گئی روشنی کی شدت کے جذر مربع کے ساتھ بدلتی ہے۔

#### 14.6 اکتسابی نتائج (Outcomes)

طلباء اس قابل ہو گئے کہ:

- ✓ حراری اور ضیاء کیمیائی تعاملات میں تمیز کر سکیں۔
- ✓ ضیاء کیمیائی تعاملات کی اہمیت بیان کر سکیں۔
- ✓ گروتھس۔ ڈراپر کھلیے کی تشریح کر سکیں۔
- ✓ آکسٹنٹن قانون کی تشریح کر سکیں گے۔
- ✓ جہلو نسکی عملیہ کا خاکہ بنا سکیں۔
- ✓ اشعاعی تغیرات اور غیر اشعاعی تغیرات میں تمیز کر سکیں۔
- ✓ اندرونی تبدیلی (IC) اور بین نظامی آمیزش (ISC) کے درمیان تمیز کر سکیں۔
- ✓ گھماوی تنوع قدروں کا استعمال کر کے اکہری حالت اور ثلاثی حالت کی وضاحت کر سکیں۔
- ✓ فلوریت اور فسفراناکا تشریح کر سکیں۔
- ✓ قدریہ اور پیداوار یا قدریہ استعداد کی تعریف کر سکیں۔
- ✓ قدریہ پیداوار قدر کے پیمانے کے لئے تجربہ ترتیب دے سکیں۔
- ✓ اولین اور ثانوی تعاملات میں تمیز کر سکیں۔
- ✓ کم اور زیادہ قدری پیداوار قدر کی وجوہات بیان کر سکیں۔
- ✓  $H_2 - Cl_2$  اور  $H_2 - Br_2$  تعاملات کا ترکیبی تعامل لکھ سکیں۔

#### 14.7 کلیدی الفاظ (KewWords)

1. حراری تعاملات (تاریکی تعاملات):۔ ایسی کیمیائی تعاملات جو حرارت کے انجذاب سے وقوع پذیر ہوتے ہیں۔ یہ تعاملات تپش، روشنی کی اشعاع کے بجائے عامل اشیاء اور تماشائی عامل وغیرہ کے تپش، دباؤ و مقدار سے متاثر ہوتے ہیں۔
2. ضیاء کیمیائی تعاملات: ایسی تعاملات جو برق مقناطیسی اشعاع کے انجذاب سے وقوع پذیر ہوتی ہیں انہیں ضیاء کیمیائی تعاملات کہتے ہیں۔

3. گروتھس۔ ڈراپر کا کلیہ: گروتھس۔ ڈراپر کلیہ کے مطابق “صرف متعاطلی نظام کے ذریعہ جذب کی گئی روشنی ہی ضیاء کیمیائی کیمیائی تبدیلی لانے میں کارگر (موثر) ہوتی ہے۔” اس قانون کے مطابق جب کسی شے (مادہ) پر روشنی پڑتی ہے تو پڑنے والی روشنی کا جزو قلیل جو متعاطلی انواع کے ذریعہ جذب کیا جاتا ہے وہی کیمیائی تبدیلی لاسکتا ہے اس کا ہر گزیہ مطلب نہیں ہے کہ جذب ہونے والی تمام روشنی کیمیائی تبدیلی میں موثر ہوتی ہے۔

4. ضیاء کیمیائی معادل کا سٹارک۔ آئین سٹائین کا کلیہ: اس قانون کو قدریہ افزودی کا کلیہ بھی کہتے ہیں۔ یہ قانون بیان کرتا ہے کہ “ایک سالمہ اشعاع کا ایک قدریہ (Quantum) جذب کر کے متحرک ہوتا ہے۔”

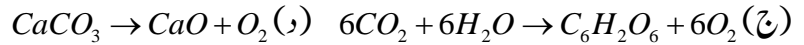
14.8 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

(1) ضیاء کیمیائی تعامل کے انجذاب سے واقع ہوتے ہیں۔

(الف) حرارت (ب) پانی (ج) روشنی (د) آزاد

(2) ذیل سے کونسا حراری تعامل ہے۔



(3) تعاملات جو روشنی کی غیر موجودگی اور حرارت کے باعث ہوتے ہیں انھیں کہتے ہیں۔

(الف) تاریک تعاملات (ب) ضیاء کیمیائی تعاملات (ج) ضیاء حساس تعاملات (د) اولین تعاملات

(4) ذیل سے کونسا ضیاء کیمیائی تعامل کی مثال ہے۔

(الف) NaOH کی تشکیل (ب) امونیا کی تحلیل (ج) شعاعی ترکیب (د) HCl کی تحلیل

(5) ذیل سے کونسا کلیہ بیان کرتا ہے کہ ضیاء کیمیائی تبدیلی اشعاعی انجذاب سے ہوتی ہے۔

(الف) لیمبرٹ کا کلیہ (ب) گروتھس۔ ڈراپر کلیہ (ج) سٹارک۔ آئین سٹائین کلیہ (د) بیسر کا کلیہ

(6) دواؤں کی بوتلیں اکثر گہرے رنگ کے شیشوں سے بنائی جاتی ہے۔ کیونکہ:

(الف) قیمت گھٹانے کے لئے (ب) دوا کی ضیائی انحطاط رو رکھنے کے لئے

(ج) دوا کی ضیائی انحطاط روکنے کے لئے (د) دوا کی تفسید رو رکھنے کے لئے

(7) مرئی بالائے بنفشی روشنی کونسا نوری اشعاعی خطہ ضیاء کیمیائی تعاملات کا باعث ہے۔

(الف)  $8000\text{Å} - 2000\text{Å}$  (ب)  $1000\text{Å} - 2000\text{Å}$  (ج)  $17000\text{Å} - 12000\text{Å}$  (د)  $1500\text{Å} - 1000\text{Å}$

(8) ذیل سے کونسا کلیہ ضیاء کیمیائی افزودگی کا اصول بھی کہلاتا ہے۔

(الف) گروتھس۔ ڈراپر کلیہ (ب) سٹارک۔ آئین اسٹائین کلیہ (ج) لیمبرٹ۔ برکلیہ (د) بولٹزمن کلیہ

(9) ضیاء کیمیائی معادل کا کلیہ کے ذریعہ دیا گیا تھا۔

(الف) لیمبرٹ (ب) نرنسٹ (ج) سٹارک۔ آئین اسٹائین (د) میکس پلانک

(10) تعامل ہوئے مولس کی تعداد اور انجذابی اشعاع کے آئین اسٹائین کی تعداد کے درمیان نسبت کو کہتے ہیں۔

(الف) اشتعال (ب) قدریہ استعداد (ج) قدریہ ڈاٹ (د) تمام

(11) ذیل سے کونسا اندرونی تبدیلی عملیہ دکھاتا ہے۔

(الف)  $S_1 \rightarrow T_1$  (ب)  $S_2 \rightarrow T_2$  (ج)  $S_2 \rightarrow S_1$  (د)  $T_1 \rightarrow S_1$

(12)  $H_2 - Cl_2$  تعامل کی قدریہ پیداوار ترتیب میں ہے۔

(الف) 2-3 (ب)  $10^4 - 10^6$  (ج) 0.01-0.04 (د) 1

(13) ایک مول ضیائیہ کی توانائی کو کہتے ہیں۔

(الف) قدریہ (ب) قدریہ (ج) ضیائیہ (د) آئین اسٹائین

(14)  $H_2S \xrightarrow{h\nu} H_2 + S$  تعامل کی قدریہ استعداد کہ مساوی ہے۔

(الف) 1 (ب)  $10^3$  (ج) 0.1 (د) 2

(15)  $T_1 \xrightarrow{h\nu} S_0$  تغیر ذیل کے کس مظاہر کو دکھاتا ہے۔

(الف) فلوریت (ب) فسفرانا (ج) دونوں (د) اندرونی تبدیلی

(16)  $H_2 - Br_2$  تعامل کے زنجیری اختتام مرحلہ لکھا جاتا ہے۔

(الف)  $H_2^* + Br_2 \longrightarrow 2HBr$  (ب)  $Br^* + H_2 \longrightarrow 2HBr + H^*$

(ج)  $H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$  (د)  $HBr + H \longrightarrow H_2 + Br$

(17) کونسا تغیر فلوریت کے لئے ذمہ دار ہے۔

(الف)  $T_1 \xrightarrow{h\nu} S_0 + h\nu$  (ب)  $S_1 \xrightarrow{h\nu} S_0 + h\nu$  (ج)  $S_1 \rightarrow T_1$  (د)  $S_0 \rightarrow S_1$

(18) معیاری کیمیائی تعاملات استعمال کر کے جذب کی گئی روشنی کی شدت کے تعین میں استعمال ہونے والے کھوجی کو کہتے ہیں۔

(الف) ایک لونی ساز (ب) شعاعت پیم (ج) ایمپلی فائر (د) حراری جفت

(19) سکونی حالت میں بے جوڑ الیکٹرون والے سالمے کی گھماؤ کی تنوعی ہوتی ہے۔

(الف) 1 (ب) 3 (ج) 2 (د) 0



(20) یورنیل آکزیٹ شعاعت پیمائیں یورنیل آئین  $UO_2^{2+}$  کے طور پر کام انجام دیتا ہے۔

(الف) تماسی عامل (ب) اقلی (ج) متعامل (د) ضیاء حساس

### مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- ضیاء کیمیائی کیا ہے؟ ضیاء کیمیائی تعاملات کی کچھ مثالیں دیجئے۔
- 2- ضیاء کیمیائی تعاملات اور حراری تعاملات کے درمیان فرق لکھئے۔
- 3- گروتھس۔ ڈراپر کلیہ بیان کیجئے۔
- 4- سٹارک۔ آئین سٹائین کے ضیاء کیمیائی معدل کلیہ کی تشریح کیجئے۔
- 5- فلوریت سے آپ کیا سمجھتے۔
- 6- فسفرانا مظاہر کی وضاحت کیجئے۔
- 7- قدریہ پیداوار کیا ہے؟
- 8-  $H_2 - Cl_2$  تعامل کے ترکیبی عمل کی وضاحت کیجئے اور اونچی قدریہ پیداوار کے لئے وجوہات دیجئے۔
- 9- تعامل کا ترکیبی عمل (میکانزم) لکھئے۔
- 10- ذیل پر مختصر نوٹس لکھئے۔
- 11- ذیل پر مختصر نوٹس لکھئے۔ (الف) اکہری حالت (ب) ثلاثی حالت (ج) اندرونی تبدیلی (د) ISc

### طویل جوابات کے حامل سوالات

- (1) ضیاء کیمیائی کے دو اہم کلیات بیان کر کے وضاحت کیجئے۔
- (2) جب لوئسکی خاکہ بنائیے؟ اس خاکہ کا استعمال کر کے مختلف ضیاء طبعی اور ضیاء کیمیائی تعاملات کی تشریح کیجئے۔
- (3) قدریہ پیداوار کی تعریف لکھئے اور مناسب مثالوں کا استعمال کر کے کم اور زیادہ قدریہ پیداوار کی وجوہات بیان کیجئے۔
- (4) ضیاء کیمیائی تعامل کے قدریہ پیداوار قدر کا تعین کرنے کے تجرباتی طریقہ کا طریقہ عمل بیان لکھئے۔
- (5) حراری تعاملات اور ضیاء کیمیائی تعاملات کے فرق لکھئے۔

14.9 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

1. Principles of Physical Chemistry By Puri Sharma and Pathania, Vishal Publishing Co. Millenium Edition
2. Fundamentals of Photochemistry by K.K.Rohtgi Revised Edition, New Age International Publishers

3. Essentials of Physical Chemistry by B.S. BAHL, G.D. Tuli, (2000), S. Chand and Company Ltd New Delhi
3. Principles of Physical Chemistry Samuel H. Maron, Carl. F. Prutton, Fourth Edition

## اکائی 15: ضیائی کیمیا-II

(Photochemistry - II)

اکائی کے اجزا

15.0 تمہید

15.1 مقاصد

15.2 فلوریت کافن ماہیت

15.3 فلوریت (فلوری) کی قدری پیداوار

15.4 ضیاء حسّی تعاملات

15.5 ضیاء حسّی تعاملات کی مثالیں

15.6 LASER اور MASER کا بنیادی تصور

15.7 بصارت (بینائی) اور رنگ کی ضیائی کیمیا

15.8 اکتسابی نتائج

15.9 کلیدی الفاظ

15.10 نمونہ امتحانی سوالات

15.11 تجویز کردہ اکتسابی مواد

---

15.0 تمہید (Introduction)

موجودہ اکائی میں فلوریت، ضیاء حسّیت معطی (ڈونر) اور مطعی لہ (اپٹر) جو ہر کے درمیان توانائی کا تبادلہ پر بحث کی گئی ہے۔ اس اکائی میں ہم لیزر اور میزر کے بنیادی تصورات سمجھ سکتے ہیں۔ بصارت اور رنگ کی مختصر تشریح بھی اس اکائی میں کی گئی ہے۔

---

15.1 مقاصد (Objectives)

طلباء ذیل کے مطابق واقف ہونگے۔

فلوریت اور اس کی ماہیتی وضاحت

اشعاعی اور غیر اشعاعی عملیہ

ضیاء حساسیت

ضیاء حسی تعاملات

معطی (Donor) اور معطی لہ (Acceptor) کے درمیان توانائی کا تبادلہ

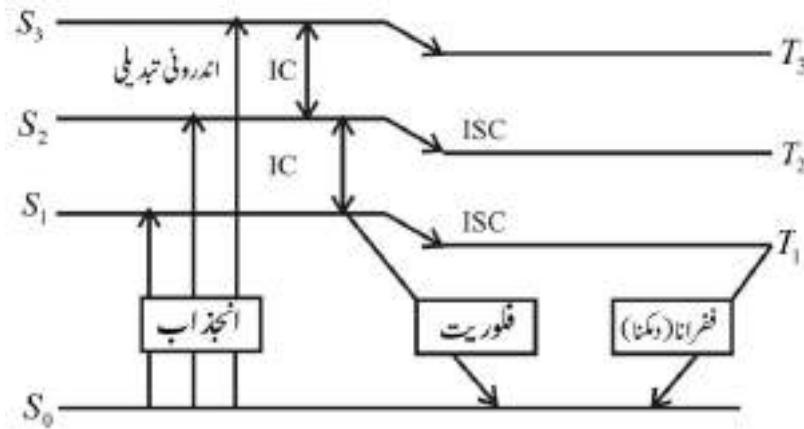
لیزر اور میز کے بنیادی تصورات

بصارت اور رنگ کی ضیاء کیمیا

## فلوریت کا فن ماہریت

15.2

جب کوئی مخصوص توانائی کی روشنی جذب کرتا ہے تو اسکے جوہر اور سالمات متحرک ہو جاتے ہیں ان کا وقفہ حیات انتہائی کم تقریباً  $10^{-8}$  سکینڈ ہوتا ہے یہ جوہر اور سالمات فوراً اشعاع نور کی شکل میں توانائی خارج کرتے ہیں۔ یہ عموماً لمبی طور موج کی ہوتی ہے۔ انھیں لمبائی اخراج کو فلوریت کے طور پر جانا جاتا ہے جیسے ہی پڑنے والی روشنی کا منبع ہٹایا جاتا ہے فلوریت رک جاتی ہے۔ فلورائٹ، پیٹرو لیم، چند نامیاتی رنگ و روغن جیسے اوسین، فلوروسین، کلوروفیل، سوڈیم اور پارے کے بخارات چند اہم مثالیں ہیں۔ جو فلوریت مظاہر پیش کرتے ہیں۔ چند معاملات میں یہ مشاہدہ کیا گیا ہے کہ جذب شدہ روشنی اشعاع منبع نور ہٹانے کے بعد بھی دیر تک اشعاع خارج کرتی ہیں۔ اس مظاہر کو فاسفرانا (Phosphorescence) کہتے ہیں۔ مظاہر فلوریت اور فاسفرانا کی جہلو نسکی خاکہ کی مدد سے بہترین تشریح کی جاسکتی ہے۔ اسے شکل 15.1 میں دکھایا گیا ہے۔



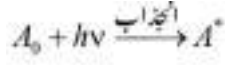
شکل 15.1 جہلو نسکی خاکہ

انجذابی سالمات کے الیکٹرون جذب کی گئی نوری اشعاع کی توانائی پر منحصر کرتا ہے کہ اکہری سکونی حالت ( $S_0$ ) سے  $S_1$ ,  $S_2$  یا  $S_3$  اکہری اشتعالی حالت میں چھلانگ لگا سکتے ہیں جیسا کہ جہلو نسکی خاکہ (شکل 15.2) میں دکھایا گیا ہے۔

ہر اشتعالی اکہری حالت کے لئے متعلقہ اشتعالی تالشی حالت موجود ہوتی ہے۔ ( $T_1, T_2, T_3$  وغیرہ) ہر اکہری اشتعالی حالت کی

توانائی متعلقہ تالشی اشتعالی حالت سے زیادہ ہوتی ہے۔ توانائی سلسلہ کے مطابق یہ درج ذیل ہے۔  $E_{S_1} > E_{T_1}$ ,  $E_{S_2} > E_{T_2}$ ,  $E_{S_3} > E_{T_3}$

اور وغیرہ سالمہ خواہ اکہری اشتعالی حالت میں ہو یا ثالثی اشتعالی حالت میں ہو اسے افزوہ کہا جاتا ہے۔  
اس لئے روشنی جذب کر کے اشتعالی سالمہ کی تشکیل کو ذیل میں دکھایا گیا ہے۔



جہاں  $A_0$  سکونی حالت میں سالمہ ہے۔

اور  $A^*$  اشتعالی حالت میں سالمہ ہے۔

اشتعالی سالمہ ( $A^*$ ) درج ذیل عملیہ کے ذریعہ توانائی بکھیر کے سکونی حالت ( $S_0$ ) واپس لوٹتا ہے۔

### 15.2.1 غیر سکونی اشعاعی تغیرات:

افزوہ سالمہ کی اونچی اشتعالی حالت ( $T_3, T_2$  یا  $S_3, S_2$ ) سے اول اشتعالی حالت ( $T_1$  یا  $S_1$ ) میں توانائی کی حرارتی شکل میں اخراج ہیں۔ ان تغیرات میں کسی اشعاع کا اخراج نہیں ہوتا۔ اشتعالی حالت کی توانائی سالماتی ٹکراؤ سے حرارتی شکل میں خارج ہوتی ہے۔ غیر اشعاعی تغیرات کے دو اقسام ہیں۔

#### (الف) اندرونی تغیر (IC):

اندرونی تغیر کے یہ عملیہ ایک جیسی گھماؤی تنوع حالت کے درمیان ہوتے ہیں۔ جب افزوہ سالمہ ( $A^*$ ) اونچی اکہری اشتعالی ( $S_3, S_2$ ) سے نچلی اکہری اشتعالی حالت ( $S_2, S_1$ ) یا اونچی ثالثی اشتعالی حالت ( $T_3, T_2$ ) سے نچلی ثالثی حالت ( $T_2, T_1$ ) کو حرارت کی صورت میں توانائی خارج کر کے واپس لوٹتا ہے اس عملیہ کو اندرونی تغیر (IC) کہتے ہیں اندرونی تغیرات ذیل میں دکھائے گئے ہیں۔

$$T_3 \rightarrow T_2 + \text{حرارت}$$

$$T_2 \rightarrow T_1 + \text{حرارت}$$

$$S_3 \rightarrow S_2 + \text{حرارت}$$

$$S_2 \rightarrow S_1 + \text{حرارت}$$

(اندرونی تغیرات)

(Internal Conversion)

#### (ب) بین نظامی آمیزش:

افزوہ سالمات دوسرے عملیہ جیسے بین نظامی آمیزش کہتے ہیں کہ ذریعہ بھی توانائی خارج کر سکتے ہیں۔ یہ تغیرات مختلف گھماؤی تنوع حالتوں کے درمیان عملیہ ہیں۔ مثلاً

$$S_2 \rightarrow T_2 + \text{حرارت} \quad (\text{بین نظامی آمیزش})$$

$$S_1 \rightarrow T_1 + \text{حرارت}$$

چنانچہ یہ بین نظامی آمیزش عملیہ بھی غیر اشعاعی تغیر ہیں کیونکہ اس میں روشنی حرارت کے طور پر خارج ہوتی ہے ایسے تغیرات طیف بینی میں ممنوع ہیں لیکن یہ نسبتاً کم شرح سے واقع ہوتے ہیں۔

## 15.2.2 اشعاعی تغیرات:

جن تغیرات میں افزودہ سالمات اکہری اشعاعی حالت ( $S_1$ ) اور ثالثی اشعاعی حالت ( $T_1$ ) سے اکہری سکونی حالت ( $S_0$ ) روشنی کو اشعاعی شکل میں خارج کر کے واپس ہوتے ہیں انھیں اشعاعی تغیرات کہتے ہیں۔  $S_1 \rightarrow S_0$  تغیرات طیف پیٹی میں روا ہے اور یہ تقریباً  $10^{-8}$  سکند میں واقع ہوتا ہے۔ پہلے (اول) ثلاثی اشعاعی حالت ( $T_1$ ) سے اکہری سکونی حالت ( $S_0$ ) کا تغیر کسی قدر سست ہے چونکہ یہ ممنوع تغیر ہے اس تغیر میں اشعاعی صورت روشنی کا اخراج فاسفر انا کہلاتا ہے۔ فاسفر انا کا وقفہ زندگی زیادہ طویل یہ  $10^{-3}$  سکند یا زیادہ کہ درجہ میں واقع ہوتا ہے کیونکہ اس میں گھماؤ الٹنا شامل ہے اسے واقع ہونے کے لئے وقت کی ضرورت ہوتی ہے۔

فلوریت اور فاسفر انا دونوں اشعاع جذب کی گئی روشنی سے مختصر تعدد (طویل طول موج) کے ہیں کیونکہ تعدد میں یہ کمی سالمہ کے ذریعہ جذب کی روشنی سے کچھ اشعاعی تغیرات کے دوران حرارتی صورت میں خارج ہوتی ہے۔

## 15.3 فلوریت (فلوری) کی قدری پیداوار ( $\phi_f$ )

فلوری قدری پیداوار کو فلوری اخراج کی شرح اور نوری اشعاع کے انجذابی شرح کے درمیان تناسب کے طور پر بیان کیا جاسکتا

ہے۔

$$\phi_f = \frac{\text{فلوری اخراج کی شرح}}{\text{انجذابی روشنی کی شرح}}$$

فلوریت کا ترکیبی عمل (میکانزم) ذیل میں دیا گیا ہے۔

تعالی منصوبہ	عملیہ	شرح
$S_0 + h\gamma \longrightarrow S_1$	اشعاعی (انجذاب)	$I_a$
$S_1 \longrightarrow S_0 + \text{heat}$	(اندرونی تغیر (IC))	$K_{IC} [S_1]$
$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu f$	فلوریت	$K_f [S_1]$
$S_1 \longrightarrow T_1 + \text{heat}$	بین نظامی آمیزش (ISC)	$K_{ISC} [S_1]$

جہاں  $K_f$  فلوریت کا شرحی مستقلہ

$K_{IC}$  اندرونی تغیر کا شرحی مستقلہ

$K_{ISC}$  بین نظامی آمیزش کا شرحی مستقلہ

فلوریت کی شرح کو مساوات (1) کے ذریعہ دیا گیا ہے۔

$$R_f = K_f [S_1] \dots\dots\dots(1)$$

اور روشنی کی انجذابی شرح جذب کی گئی روشنی کی شدت کے مساوی ہے۔

$$R_a = I_a \dots\dots\dots(2)$$

فلوری قدری پیداوار ( $\theta_f$ )

$$\phi_f = \frac{\text{فلوریت کی شرح}}{I_a} \dots\dots\dots(3)$$

مساوات (1) سے فلوریت کی شرح کی قیمت مساوات (3) میں رکھنے پر

$$\phi_f = \frac{K_f [S_1]}{I_a} \dots\dots\dots(4)$$

اول اکہری اشتعالی حالت ( $S_1$ ) کی مقدار (ارتکاز) کو مستحکم قریبی حالت کا استعمال کر کے حاصل کیا جاتا ہے۔

$S_1$  کے گمشدگی کی شرح =  $S_1$  کے تشکیل کی شرح

اس بنا پر (5)  $S_1 = I_a$  کی تشکیل کی شرح

$$S_1 = K_f [S_1] + K_{IC} [S_1] + K_{ISC} [S_1] = \dots\dots\dots(6)$$

اس طرح مستحکم قریبی حالت کے مطابق مساوات (5) اور (6) کو مساوی کرتے ہیں۔

$$I_a = [S_1] \{K_f + K_{IC} + K_{ISC}\} \dots\dots\dots(7)$$

(یا)

$$I_a = K_f [S_1] + K_{IC} [S_1] + K_{ISC} [S_1] \dots\dots\dots(8)$$

$$S_1 = \frac{I_a}{K_f + K_{IC} + K_{ISC}} \dots\dots\dots(9)$$

چلے  $[S_1]$  کی قیمتیں مساوات (9) سے مساوات (4) میں رکھنے پر

$$\phi_f = \frac{K_f I_a}{(K_f + K_{IC} + K_{ISC}) I_a} \dots\dots\dots(10)$$

$$\phi_f = \frac{K_f}{K_f + K_{IC} + K_{ISC}} \dots\dots\dots(11)$$

پس مساوات (11) کا استعمال کر کے فلوری قدری پیداوار کی پیمائش کی جاسکتی ہے۔

## 15.4 ضیاء حسی تعاملات

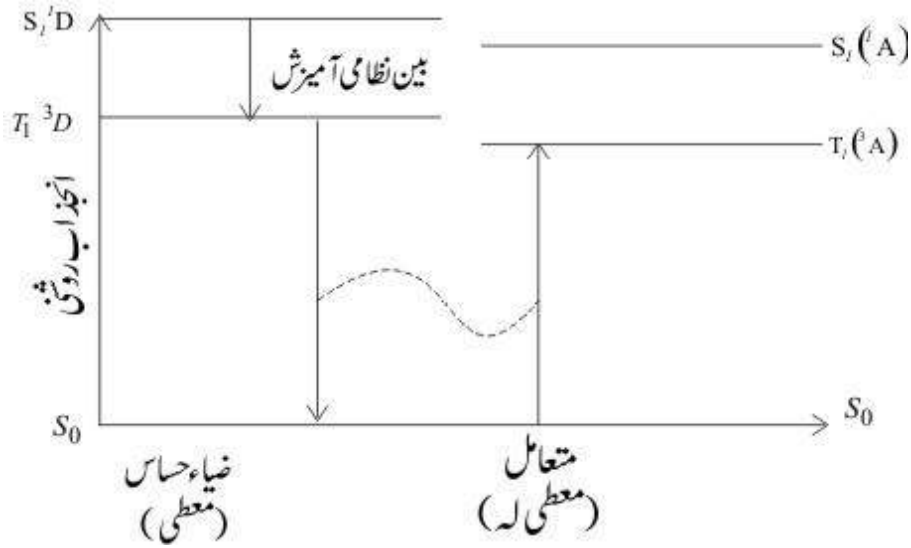
چند کیمیائی تعاملات روشنی کے لئے حساس نہیں ہوتے انھیں خارجی اشیاء کی کچھ مقدار ملا کر روشنی کے لئے حساس بنایا جاسکتا ہے یہ خارجی مادہ روشنی کی اشعاع کو جذب کرتا ہے اور تعامل میں تیزی پیدا کرتا ہے خارجی مادہ میں کوئی کیمیائی تبدیلی نہیں ہوتی پس کسی روشنی

جذب کر کے اور اس توانائی کو متعاملی سالمہ میں منتقل کرنے کے قابل خارجی مادہ کے استعمال سے تعامل کے آغاز کے عملیہ کو ضیاء حساس کہتے ہیں۔

ضیاء حساسیت کے مظاہر کو فرنک اور کارو (Cario) نے سال 1922 میں دریافت کیا۔ چند عام استعمال ہونے والے ضیاء حساس ہیں جوہری حساس جیسے سیماب، کیڈیم، جست سالمی حساس جیسے سلفر ڈائے آکسائیڈ (SO<sub>2</sub>) اور نرونیون

#### 15.4.1 ضیاء حساسی تعاملات میں شامل انتقالِ توانائی عملیہ:

چلو ایک عامل معطی (Donor)، مطعی لہ (Acceptor) نظام پر غور کرتے ہیں۔ جہاں صرف معطی (D) ایک ضیاء حساس اس پر پڑنے والی روشنی کی اشعاع کو جذب کرتا ہے اور معطی کی ثالثی اشتعالی حالت، معطی لہ (A) کی ثالثی اشتعالی حالت سے توانائی میں زیادہ ہے۔ یعنی متعاملی ضیاء حساسیت کے دوران مطعی سے معطی لہ کے درمیان توانائی کی منتقلی شکل 15.2 میں دکھائی گئی ہے۔



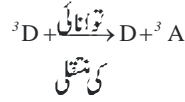
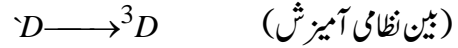
شکل (15.4.1) ضیاء حساس تعاملات میں شامل انتقالِ توانائی عملیات

#### ضیاء حساسیت کا ترکیبی عمل (میکانزم):

(D) مطعی کے ذریعہ اشعاع نور کا انجذاب یعنی ضیاء حساس معطی (D') کی اکہری اشتعالی حالت تیار کرتا ہے۔ مطعی (D') کہ یہ اکہری اشتعالی حالت مطعی (D) کی ثالثی اشتعالی حالت (D) میں نظامی آمیزش کے ذریعہ بنتی ہے۔ چلو معطی کی ثالثی اشتعالی حالت (D) معطی لہ سے ٹکرا کر معطی لہ (A) کی ثالثی اشتعالی حالت اور معطی کی اکہری سکونی حالت دیتی ہے۔ اگر معطی لہ (A) کی ثالثی اشتعالی حالت مطلوبہ حاصل شے دیتی ہے تو اس عملیہ کو ضیاء حساسیت کہتے ہیں تاہم اگر مطلوبہ حاصل شے معطی جوہر کی ثالثی اشتعالی حالت (D) سے حاصل ہوتی ہے تب اس مظاہر کو معدوم کرنا کہتے ہیں اور معطی کو معدوم کرنا (معدوم کرنے والا) کہا جائے گا۔



یہ یاد رکھنا چاہئے کہ (معطلی) ضیاء حساس کی ثالثی اشتعالی حالت کی توانائی معطلی لہ (متعامل) کی ثالثی اشتعالی حالت کی توانائی سے زیادہ ہونا چاہئے تاکہ متعاطی سالمے کو اسکی ثالثی حالت تک پہنچانے لائق توانائی دستیاب ہونا چاہئے۔ شکل 15.4.1 کی نقطہ دار لکیر تغیر دکھاتی ہے جہاں ضیاء حساس توانائی ضائع کرتا ہے اور متعامل (معطلی لہ) توانائی حاصل کرتا ہے۔ معدوم ہونے والے اور ضیاء حساسیت دکھانے والے تعاملات ذیل میں دکھائے گئے ہیں۔

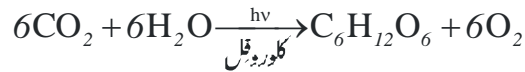


(تصادم یا ٹکراؤ)



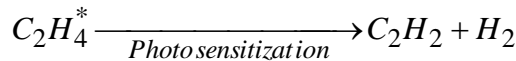
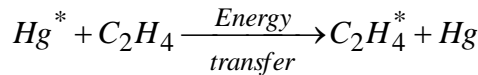
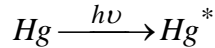
## 15.5 ضیاء حساسی تعاملات کی مثالیں

(1) شعاعی ترکیب: ضیاء حساسیت کی انتہائی اہم اور نمایاں مثال شعاعی ترکیب ہے۔ نباتات میں  $\text{CO}_2$  اور  $\text{H}_2\text{O}$  سے کاربوہائیڈریٹ کی شعاعی ترکیب جس میں کلوروفل ضیاء حساس کے طور پر کام کرتی ہے۔ نہ تو  $\text{CO}_2$  اور نہ ہی  $\text{H}_2\text{O}$  مرئی روشنی کی 400-800 نیو میٹر حد میں روشنی  $\text{H}_2\text{O}$  سالمات کو منتقل کی جاتی ہے تب  $\text{H}_2\text{O}$  اور  $\text{CO}_2$  تعامل کر کے کاربوہائیڈریٹ تیار کرتے ہیں۔



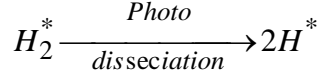
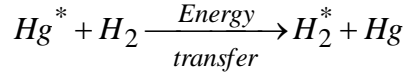
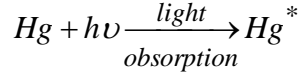
(2)  $\text{C}_2\text{H}_4$  سالمہ کی تحلیل (افتراق) : Dissociation of Ethylene

253.7 نیو میٹر روشنی سے ایتھیلین اور سہابی بخارات کے آمیزے کی نور پاشی کی جائے تو ایتھیلین کی ہائیڈروجن اور اسی ٹائلین میں تحلیل ہوتی ہے۔ ایتھیلین کی ضیاء حساس تحلیل ذیل میں دکھائی گئی ہے۔

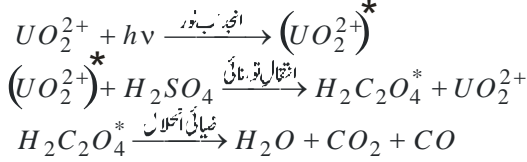


(3) آسلیک ترشہ کا ضیاء حساسی انفعال (تجزیہ):

جب آسلیک ترشہ کو 200-400 نیو میٹر اشعاع کے لئے یورینائل سلفیٹ ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ) کی موجودگی میں افشاء کیا جاتا ہے تو  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  اور  $\text{H}_2\text{O}$  حاصل ہوتے ہیں یہاں یورینائل (آئین) برق پارہ ضیاء حساس کے طور پر کام کرتا ہے۔



آسلیک ترشہ کا ضیاء حسی انحلال ذیل میں دکھایا گیا ہے۔

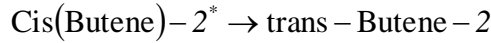
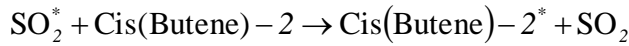
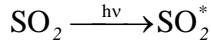


(4) 2-Buteni (2-بیوٹین) کی ضیائی ہم پارہ سازی (ہم ترکیبی):

جب Cis-2-Butene کو سلفر ڈائے آکسائیڈ کی موجودگی میں 253.7 نینو میٹر کی روشنی میں افشاء کیا جاتا ہے۔ تو trans-2-

butene (آں رو-2-بیوٹین) تیار ہوتا ہے یہاں سلفر ڈائے آکسائیڈ (SO<sub>2</sub>) ضیاء حساس کے طور پر کام کرتا ہے۔

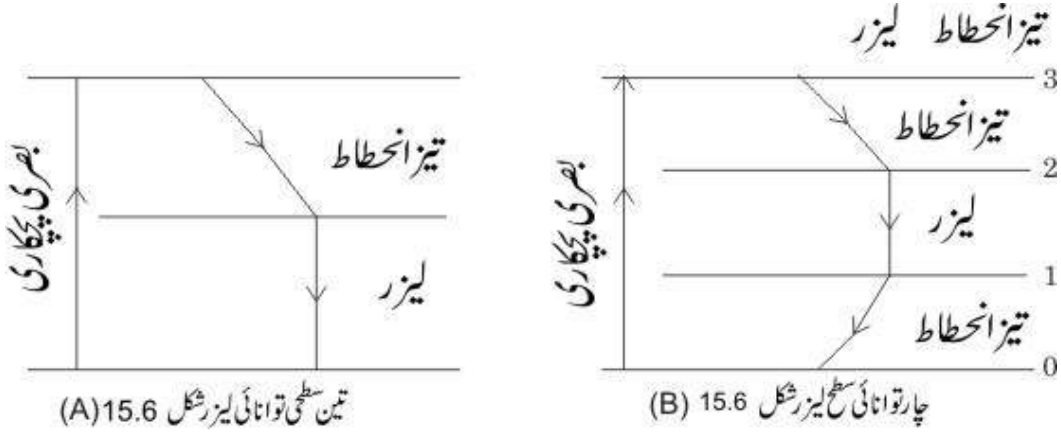
2-بیوٹین کی ضیائی ہم پارہ سازی ذیل میں دکھائی گئی ہے۔



## 15.6 LASER اور MASER کا بنیادی تصور

عام طور پر مشاہدہ ہے کہ جب نور کی ایک شعاع انجذابی مادے سے گذرتی ہے تو اس کی شدت کم ہو جاتی ہے لیکن جب پڑنے والی روشنی کا پہلے سے اشتعالی حالت کے سالمہ سے اچانک ڈبھیر ہو جاتی ہے محرک روشنی کا اخراج واقع ہوتا ہے اس محرک روشنی کی وجہ سے پڑنے والی روشنی کی شعاع شدت حاصل کرتی ہے اور یہ عملیہ لیزر کہلاتا (LASER) ہے لیزر یہ محرک اشعاعی اخراج کے ذریعہ روشنی کی توسیع کا وضعی لفظ (سرنامہ) ہے لیزر ایک خاص آلہ ہے جو بصری 390-750 نینو میٹر کے ارد گرد مرئی طیف میں محرک اشعاعی اخراج کرتا ہے لیزر انتہائی شدید منظم شعاع تیار کرتا ہے لیزر اور مسیور کے اصول کی منصوبہ بندی امریکی طبیعیات چارلس ٹاؤنس اور سویت طبیعیات داں اے۔ باسوؤ اور این۔ پروکھارو نے 1950 کی دہائی میں کی۔ لیزر کے مظاہر واقع ہوتے ہیں جب انجذابی مادہ آبادی کی تقلیب ہوتی ہے۔ آبادی کی تقلیب کے دوران چلی توانائی حالت سے زیادہ سالمات انجذابی مادہ کی اونچی توانائی حالت میں ہوتے ہیں صرف اونچے شدتی منع نور استعمال کر کے آبادی تقلیب حاصل نہیں کی جاسکتی کیونکہ پڑنے والی اشعاع نور ضیائیوں کے اخراج کو جس شرح پر بالائی حالت میں متحرک کرتی ہے اسی شرح میں چلی حالت کے ذریعہ جذب کی جاتی ہیں۔

آبادی کی تقلیب کو تین اقسام کی توانائیوں سے گزار کر حاصل کیا جاسکتا ہے جیسے اشعاعی توانائی، تصادی توانائی اور کیمیائی توانائی  
 آبادی کی تقلیب تین یا چار توانائی سطح والے نظام میں واقع ہو سکتی ہے۔ (شکل 15.3)



شکل 15.3: لیزر فعل کے لئے توانائی سطح نظام

سہ (تین) توانائی سطح نظام میں مناسب تعدد کی روشنی کی شعاع باخی کی جائے تو سہ توانائی سطح آباد ہو جاتی ہے۔ اس عملیہ کو بطری پیکاری کہتے ہیں۔ جب نظام تیز رفتار ری سے توانائی سطح 2 میں انخطاط پذیر ہوتا ہے۔ آبادی کی تقلیب توانائی سطح 2 اور 1 کے درمیان ہوتی ہے (15.6A) عموماً توانائی سطح 4 رکھنے والے انجذابی نظام میں آبادی کی تقلیب اچھی طرح ہوتی ہے (15.6 B) بصری پیکاری کے ذریعہ توانائی سطح چار والے نظام کو توانائی سطح 3 تک بڑھایا جاتا ہے تب توانائی سطح دو تک تیز رفتار انخطاط اور آبادی تقلیب سطح 2 اور 1 کے درمیان ہوتی ہے لگاتار موج جاری رہنے کے لئے توانائی سطح 1 سے صفر (0→1) بہت زیادہ تیز ہونا چاہئے یہ توانائی سطح صفر سے توانائی سطح 3 تک مستحکم حالت پیکاری میں مددگار ہوتا ہے انجذابی مادہ (واسطہ) رکھی جوف کے ہر سرے پر آئینہ رکھ کر اونچی شدت کی اشعاع حاصل کی جاسکتی ہیں آئینہ اس طرح رکھے جاتے ہیں کہ وہ تعدد  $\left( \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \right)$  کے لئے گمگ جوف بناتے ہیں۔ پس جوف لمبائی میں طول موج کے ٹھیک ٹھیک آدھے صحیح عدد ہوتی ہے برق مقناطیسی اشعاع آئینوں کے درمیان آگے پیچھے منعکس ہو کر توانائی سطح 2 سے توانائی سطح 1 تک متحرک اشعاعی اخراج کے ذریعہ واسطہ سے ہر گزار پر ان کی قوت میں اضافہ ہوتا ہے۔

آبادی تقلیب کے لئے ضروری توانائی برقی ڈسچارج یا کیمیائی تعامل کے ذریعہ مہیا کی جاتی ہے لیزر شعاع انتہائی سمتی ہوتی ہے چونکہ یہ جونی سمت کے ہم راہ مشتہر ہوتی ہے لیزر شعاع انتہائی منور (تاباں) ہوتی ہے اسکی سمتی خصوصیت کی وجہ سے لیزر کی فی اکائی رقبہ فی اکائی ٹھوس زاویہ قوت بھی بہت زیادہ ہے لیزر ایک لونی ہے ان کی ذی اثر قوت، منظم نوعیت اور ایک نونیت کا اونچا درجہ کی وجہ سے صنعت میں انکے وسیع تر استعمال ہیں۔

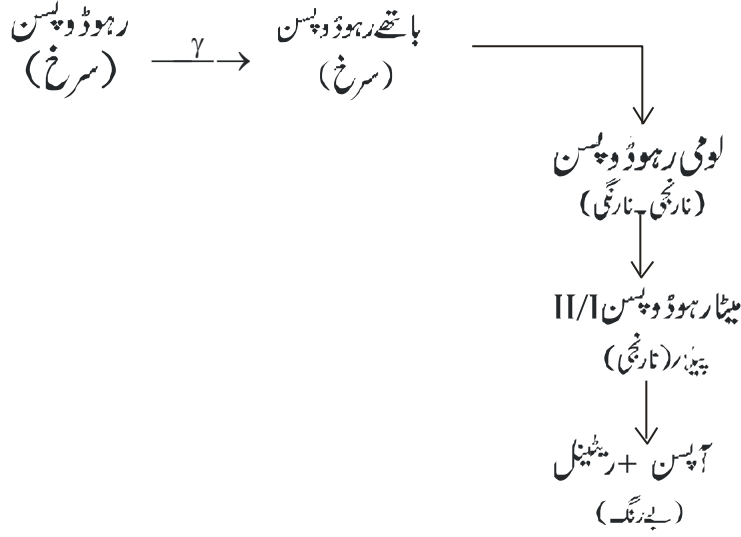
میسر (MASER) متحرک اشعاعی اخراج کے ذریعہ خرد موجوں کے قوت بڑھانے (Microwave Amplification By Stimulated Emission of Radiation) کا وضعی لفظ میسر (MASER) ہے۔ MASER آئین اسٹائین کے 1917 دیئے گئے متحرک اخراج اصول کی بنیاد پر ہے۔

دوسویت سائنس داں نکولوے باسووا اور الیکزینڈر پروکھواؤ 1952 میں MASER کے خیال کے ساتھ سامنے آئے۔ ٹاؤنس، گورکان، اور ڈکنز نے پہلا امونیا لیزر کو لمبیا یونیورسٹی میں وضع کیا۔ نارمن رامسے نے 1960 میں پہلا تجربہ گاہی ہائیڈروجن میسر تخلیق کیا۔ آج تک یہی ڈیزائن (خاکہ) استعمال کیا جاتا ہے اس کے بعد 1958 میں بصری میسر (لیزر) تیار کئے گئے۔

پس میسر ایک خورد موجی شعاع جیسے منظم متحرک اخراج کے ذریعہ قوت بڑھائی جاتی ہے۔ جب نور جذب کرنے والا سالمہ طے شدہ ماحول میں ہو جہاں اسکے بیرونی الیکٹرون اونچی الیکٹرونی حالت (یعنی آبادی تغلیب حالت) میں ہوں اور ان پر خرد موج ضیائیوں کی بوچھاڑ (بمباری) کی جائے تو اسکی وجہ سے الیکٹرون نچلی توانائی سطح پر نیچے چھلانگ لگا کر مزید ضیائیہ خارج کرتا ہے دونوں ضیائیوں کی سمت اور تعدد بیک وقت ہونگے یہ ضیائیوں میں اضافہ کرتا ہے اور اضافی قوت کی شعاع (Maser) میسر تیار کرتا ہے۔

## 15.7 بصارت (بینائی) اور رنگ کی ضیائی کیمیا

بصارت پردہ چشم (آنکھ کا اندرونی پردہ) کے بصری روغن کی ضیائی کیمیائی لامحدود تنسیج کی وجہ سے متحرک ہوتی ہے رہوڈوپسین (بصری ارغوانی) مثالی روغن میں سے ایک ہے۔ یہ آپس کہلانے والے پروٹین اور کروٹینائڈ رنگ ساز Cis - Retinal - 11 پر مشتمل ہوتا ہے حیوانات انکے Retinal (وٹامین A) نباتاتی (carotinoid) کیروٹینائڈ سے اخذ کرتے ہیں۔ Retinal (ریٹینال) کی خامری تکسید سے پردہ چشم میں روغن ریٹینال تیار ہوتا ہے فقریوں کی آنکھ زیادہ تر عدسہ اور پردہ چشم پر مشتمل ہوتی ہے پردہ چشم کے حساسہ مخروط اور چولوں پر مشتمل ہوتے ہیں جو انتہائی حساس اور کم شدنی روشنی میں استعمال ہوتے ہیں۔ مخروط کم حساس ہوتے ہیں لیکن ان میں رنگ حسی قابلیت ہوتی ہے رہوڈوپسین (Rhodopsin) کی نورپاشی ایک بناوٹی تبدیلیوں کے سلسلے کی طرف رہنمائی کرتی ہے جو دکھائی دینے اور نظروں سے اوجھل ہوئے مختلف درمیانی الگ الگ رنگوں میں منعکس ہوتے ہیں رہوڈوپسین نوری ضیائیوں کو جذب کر کے ضیائی ہم پارہ سازی سے گذرتا ہے اور کی مصنوعی ساختیں تیار ہوتی ہیں جو پروٹین۔ لون ساز بندش ٹوٹنے کا باعث ہوتے ہیں۔ (شکل 15.4)



شکل 15.4: The Conformational Changes of Rhodopsin are shown below :

### 15.8 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کو پڑھنے کے بعد طلباء درج ذیل کے قابل ہونگے پس تطبیقی دور تمام ٹرانس ریٹینیل سے سس۔ ریٹینیل II جو آپسین سے جڑے ہیں کی دھیمی حراری ہم پارہ سازی کے ذریعہ مکمل ہوتا ہے اوپری دور میں پہلے مرحلے کے علاوہ دوسرے تمام مراحل حراری ہیں۔ ریٹینیل (Retinal) کی وہ ضیائی ہم پارہ سازی اس سے جڑے پروٹین میں تطبیقی سلسلہ کا آغاز کرتی ہیں جو خامرے کے محرک مقام کی نقاب کشائی کرتی ہے نتیجتاً خامیری تعاملات کا متواتر سلسلہ شروع ہوتا ہے جو بصاری کے خورد اشارے تیار کرتے ہیں۔ بصری رنگ بجائے چوب مخروط سے زیادہ منسلک ہوتا ہے۔ بصری صعبہ جیسے ایوڈوسین (Iodopsin) کہتے ہیں رہوڈوسین (Rhodospin) سے منسلک چوب کے اعظم انجذاب کی بہ نسبت زرا لمبی طول موج پر اعظم انجذاب دکھاتا ہے آنکھوں کا طیفی رد عمل دھندلے سے روشنی (تاباں) روشنی کی طرح جاتے ہوئے سرخ کی طرف بدلتا ہے فقاریوں (Vertebrates) میں آنکھوں سے دیکھنے کے تین مختلف مخروط صبغوں سے نیلے، ہرے اور سرخ طول موج خطوں میں انجذاب سے ہوتا ہے۔

- ✓ فلوریت مظاہرہ کی وضاحت
- ✓ اشعاعی اور غیر اشعاعی عملیہ میں تمیز
- ✓ اندرونی تغیرات اور بین نظامی آمیزش کی تعریف
- ✓ فلوریت اور فاسفر انا کی تمیز
- ✓ بتانگے۔ ضیائی ہم پارہ سازی کیا ہے۔
- ✓ چند ضیائی ہم پارہ ساز تعاملات کا بطور یادداشت اندراج
- ✓ معطی اور معطی لہ کے درمیان توانائی کے تبادلے کی تشریح

✓ LASER (لیزر) اور میسر (MASER) کی تعریف

✓ لیزر اور میسر کا ترکیبی عمل بیان کرنے

✓ رنگ اور بصاری (نظر) کی ضیاء کیمیا کی وضاحت

## 15.9 کلیدی الفاظ (Keywords)

1- فلوریت: جب کوئی مخصوص توانائی کی روشنی جذب کرتا ہے تو اسکے جوہر اور سالمات متحرک ہو جاتے ہیں ان کا وقفہ حیات انتہائی کم تقریباً  $10^{-8}$  سکنڈ ہوتا ہے یہ جوہر اور سالمات فوراً اشعاع نور کی شکل میں توانائی خارج کرتے ہیں۔ یہ عموماً لمبی طور موج کی ہوتی ہے۔ انھیں لمبائی اخراج کو فلوریت کے طور پر جانا جاتا ہے۔

2- فاسفرانا: چند معملات میں یہ مشاہدہ کیا گیا ہے کہ جذب شدہ روشنی اشیاء منبع نور ہٹانے کے بعد بھی دیر تک اشعاع خارج کرتی ہیں۔ اس مظاہر کو فاسفرانا (Phosphorescence) کہتے ہیں۔

3- ضیاء حسی تعاملات: چند کیمیائی تعاملات روشنی کے لئے حساس نہیں ہوتے انھیں خارجی اشیاء کی کچھ مقدار ملا کر روشنی کے لئے حساس بنایا جاسکتا ہے یہ خارجی مادہ روشنی کی اشعاع کو جذب کرتا ہے اور تعامل میں تیزی پیدا کرتا ہے خارجی مادہ میں کوئی کیمیائی تبدیلی نہیں ہوتی پس کسی روشنی جذب کر کے اور اس توانائی کو متعاطی سالمہ میں منتقل کرنے کے قابل خارجی مادہ کے استعمال سے تعامل کے آغاز کے عملیہ کو ضیاء حساس کہتے ہیں اور ان تعاملات کو ضیاء حسی تعاملات کہتے ہیں۔

## 15.10 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- (1) ذیل سے کونسا اشعاعی تغیرات کی مثال ہے۔
- (الف) اندرونی تبدیلی (ب) بین سالماتی آمیزش (ج) فلوریت (د) تمام
- (2) شعاعی ترکیب میں ضیاء حساس کار سالمہ ہے۔
- (الف) وٹامین A (ب) وٹامین B (ج) کلوروفیل (د) ریٹینال
- (3) مختلف گھماوی تنوع حالتوں کے درمیان تغیر کو کہتے ہیں۔
- (الف) اندرونی تبدیلی (ب) بین سالماتی آمیزش (ج) فلوریت (د) فاسفرانا
- (4) مظاہر ضیاء حساسیت کی دریافت نے کی تھی۔
- (الف) بلیک مین (ب) جہلوکسی (ج) فیرنک اور کارو (د) لین برٹ

(5) معطی جوہر کے ثالثی اشتعالی حالت کی توانائی ہمیشہ

(الف)  $A^3$  سے کم (ب)  $A^3$  سے زیادہ (ج)  $A^3$  کے برابر (د) صفر

(6) جب معطی کی ثالثی اشتعالی حالت سے مطلوبہ حاصل شدہ تیار ہوتی ہے تو اسی عملیہ کو کہتے ہیں۔

(الف) ضیاء حساسیت (ب) اختتام عمل (ج) حراری تعامل (د) انجذاب نور

(7) ایتھلین کے ضیائی تحلیل کا حاصل ہے۔

(الف)  $C_2H_2$  اور  $H_2$  (ب)  $C_2H_4$  اور  $H_2$  (ج)  $CH_4$  اور  $H_2$  (د)  $C_2H_2$

(8) ہائڈروجن سالمہ کی تحلیل میں استعمال ہونے والا ضیائی حساس کار ہے۔

(الف) Hg (ب) Na (ج)  $UO_2^{2+}$  (د)  $So_2$

(9) سس-2، میٹین سے ٹرانس-2، یوٹن کی ضیاء حساس تبدیلی کو کہتے ہیں۔

(الف) ضیائی جمعی عمل (ب) ضیاء ہم پارہ سازی (ج) ضیائی تکسید (د) ضیائی تحویل

(10) لیزر اور مسیور کا اصول کے ذریعہ دیا گیا تھا۔

(الف) اسٹارک-این اسٹائن (ب) گروتھس-ڈراپر (ج) کارو (د) باسوؤ اور پروکھورؤ

### مختصر جوابات کے حامل سوالات

1- مظاہر فلوریت اور فاسفر انا کی تعریف لکھئے؟

2- اندرونی تبدیلی اور بین نظامی آمیزش کے درمیان فرق لکھئے۔

3- ضیائی حساس کار سے کیا مراد ہے؟ اس کی چند مثالیں دیجئے؟

4- ضیاء حساسیت مظاہر کی وضاحت کیجئے۔

5- آسکلک ترشہ کی ضیاء حساس تحلیل کی تشریح کیجئے؟

6- ضیاء حساسیت کے دوران معطی اور معطی لہ جوہروں کے درمیان توانائی کے تبادلے کی وضاحت کیجئے؟

### طویل جوابات کے حامل سوالات

(1) فلوریت کی مائیتی وضاحت کی تفصیل دیجئے۔

(2) معطی اور مطعی لہ کے درمیان توانائی تبادلے کے ترکیبی عمل کا استعمال کر کے ضیاء حساسیت عملیہ کی وضاحت کیجئے۔

(3) ضیاء حساس تعاملات کی چند مثالیں دیجئے۔

(4) لیسرز اور مسیور کا بنیادی تصور لکھئے۔

(5) وژن اور رنگ کی فوٹو کیمسٹری کی وضاحت کریں۔

1. Fundamental of Photochemistry by K.K Rohatgi, Revised Edition.
2. Essentials of Physical Chemistry by B.S. Bahl, G.D. Tuli (2000), S. Chand and Company Ltd. New Dehli.
3. Principles by Physical Chemistry by Samuel H. Maron; Carl. F. Prutton 4<sup>th</sup> Edition
4. Principles of Physical Chemistry, by Puri, Sharma & Pathania, Vishal Publishing Co. Millenium Edition



# اکائی 16 : ماہیستی توازن

(Phase Equilibrium)

اکائی کے اجزاء	
تمہید	16.0
مقاصد	16.1
Gibbs ماہیستی کلیہ کا بیان	16.2
ماہیست (P)	16.2.1
اجزاء (C)	16.2.2
مدارج آزادی (Degrees of Freedom) CF	16.2.3
ماہیست خاکہ	16.3
P.T. خاکہ	16.3.1
T.C. خاکہ	16.3.2
Gibbs ماہیستی کلیہ اخذ کرنا	16.4
ایک جزئی نظام کا ماہیستی توازن	16.5
آبی نظام کا ماہیستی توازن (ایک جزئی نظام)	16.5.1
ناحل پذیر مانع	16.6
بھاپ تقطیر	16.7
بھاپ (کشید) تقطیر کا طریقہ کار	16.8
نرسٹ Nernst کا تقسیمی کلیہ	16.9
نرسٹ Nernst کے تقسیمی کلیہ کا حرکیاتی اکتساب (اخذ)	16.9.1
کسی ایک ماہیست میں منحل کی انتشار پذیری کا مطالعہ	16.9.2
پچھیدہ برق پاروں کا مطالعہ	16.9.3
اکتسابی نتائج	16.10
کلیدی الفاظ	16.11

نمونہ امتحانی سوالات 16.12

تجویز کردہ اکتسابی مواد 16.13

---

تمہید (Introduction) 16.0

---

ماہیت (Phase) کی تعریف کسی ہم جنس طبعی طور پر مختلف نظام کا حصہ جو میکانی طور پر علیحدہ کیا جاسکے اور ایک واضح سطح سے باندھا ہوتا ہے۔ ماہیت گیس، مائع یا ٹھوس ہو سکتی ہے ایک ماہیت مطلقاً ہم جنس اور ہر دوسری ماہیت سے مختلف ہوتی ہے جو نظام میں موجود ہوتی ہے۔ ہوا صرف ایک واحد ماہیت سے تشکیل پاتی ہے چونکہ یہ آکسیجن، نائٹروجن، کاربن ڈائ آکسائیڈ آبی بخارات وغیرہ پر مشتمل ہوتی ہے پس جو نظام صرف ایک ماہیت پر مشتمل ہوتا ہے اُسے ہم جنس نظام کہتے ہیں۔

دو ایک دوسرے میں نائل پذیر مائع جیسے پانی اور تیل دو مائع ماہیتیں بنا سکتے جیسے پانی اور تیل ہم جنس اور طبعی طور پر مختلف ہیں ان دو مائع ماہیتوں کے علاوہ وہاں ایک بخاراتی ماہیت بھی ہوگی اس طرح تین ماہیتیں ہیں ہر ایک دوسری ماہیت سے واضح بندشی سطح کے ذریعہ علیحدہ ہوتی ہے۔ ایک سے زیادہ ماہیت پر مشتمل نظام کو غیر ہم جنس کہتے ہیں۔ جب مختلف ماہیتیں ایک دوسرے سے توازن حالت میں ہوتی ہے تو ایک ماہیت سے دوسری ماہیت میں توانائی یا کمیت کا تبادلہ نہیں ہوتا پس توازن حالت پر مختلف ماہیتوں کی تپش اور دباؤ یکساں ہونا ہی چاہئے اور ان کے متعلقہ تمام ترکیبیں مستقل رہنا چاہئے۔

ہم جنس مراجعی تعاملات کا مطالعہ کمیٹی عمل کا کلیہ استعمال کر کے کیا جاتا ہے غیر ہم جنس مراجعی تعاملات کے لئے Willard Gibbs کے ذریعہ دیئے گئے ماہیتوں کی کلیہ استعمال کیا جاتا ہے۔

---

مقاصد (Objectives) 16.1

---

اس اکائی کے مطالعہ سے طلباء ذیل کے بارے میں سیکھنے

- ماہیتوں کا توازن
- Gibbs ماہیتوں کا قانون کا بیان
- ماہیت، اجزاء اور آزاری کا درجہ
- Gibbs ماہیتوں کا قانون اخذ کرنا
- ماہیتوں کا خاکہ
- آبی نظام کا ماہیتوں کا توازن
- گندھک نظام کا ماہیتوں کا توازن

- ناعل پذیر مانتعات
- بخاراتی کشیدہ
- نرسٹ تقسیم کلیہ
- نرسٹ تقسیمی کلیہ کا حرکیاتی اخذ کرنا
- نرسٹ تقسیمی کلیہ کے اطلاقات

## 16.2 Gibbs ماہیستی کلیہ کا بیان (Description of Gibbs Phase Law)

غیر متجانس ماہیستی توازن کو موثر انداز میں سمجھنے کے لئے W.J. Gibbs (1873) نے ایک ماہیستی کلیہ کی شکل میں ایک عمومی کلیہ پیش کیا۔ ماہیستی کلیہ یہ بتاتا ہے کہ “ماہیتوں کے کسی بھی تعداد کے درمیان توازن اگر مرکز ثقل یا برقی مقناطیسی قوتیں یا سطحی عمل کے ذریعہ متاثر نہ ہو بلکہ صرف درجہ حرارت، دباؤ اور ارتکاز سے متاثر ہو تو نظام کی آزادی کا درجہ (F) کا تعلق نظام کے اجزاء کی تعداد (C) اور ماہیتوں کی تعداد (P) ذیل کی ماہیستی کلیہ مساوات جسے Gibbs ماہیستی کلیہ کہتے ہیں سے ہوتا ہے۔

$$F = C - P + 2$$

مساوات کو Gibbs ماہیستی کلیہ کہتے ہیں۔ جہاں

$$F = \text{آزاد سمت (آزادی کا درجہ)} \quad P = \text{ماہیت} \quad C = \text{اجزاء}$$

اصطلاحات کے معنی یا وضاحت

### 16.2.1 ماہیت (P):

کسی ہم جنس طبعی طور پر مختلف اور میکانی طور پر الگ کرنے کے قابل نظام کا حصہ جو نظام کے دوسرے حصوں سے واضح حد فاصل سے الگ کیا گیا ہو اسے ماہیت کہتے ہیں۔

ماہیتوں کی مثالیں:-

(الف) گیس ماہیت:- چونکہ گیسوں میں مکمل طور پر حل پذیر ہوتی ہے گیسوں کا آمیزہ واحد ماہیت تشکیل دیتا ہے۔

مثال:- ہوا، جو  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{N}_2$  اور آبی بخارات وغیرہ کا آمیزہ ہے واحد ماہیت تشکیل دیتا ہے۔

(ب) مائع ماہیت:- ایک دوسرے میں ناعل پذیر مانتعات مختلف ماہیتوں کی تشکیل دیتے ہیں مائع ماہیتوں کی تعداد موجود مانتعات کی تعداد اور ان کی حل پذیری پر منحصر ہوتی ہیں۔

(1) اگر دو غیر حل پذیر مائع ہوں تو وہ تین علیحدہ ماہیتیں بنائیں گے یعنی دو مائع ماہیتیں اور ایک بخاراتی ماہیت

مثال: بنزین ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )، پانی ( $\text{H}_2\text{O}$ )، کاربن ڈی آکسائیڈ ( $\text{CO}_2$ )، کاربن ٹیٹرا کلورائیڈ ( $\text{CCl}_4$ )

(2) اگر دو حل پذیر مائع ہوں تو ایک مائع ماہیت اور ایک بخاراتی ماہیت بنائیں گے۔

مثال:- پانی (H<sub>2</sub>O) اور الکو حل، بنزین (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) اور کلوروفارم (CHCl<sub>3</sub>) میں تیل الیمیشن (emulsion) دو ماہیت بناتا ہے۔

(3) اگر مائع اپنے بخارات سے توازنی حالت میں ہو تو دو ماہیتیں بناتا ہے۔ یعنی مائع ماہیت اور بخاراتی ماہیت

(ج) آبی نظام نقطہ انجماد پر تین ماہیتوں پر مشتمل ہوتا ہے۔



پس (ٹھوس) برف  $\rightleftharpoons$  (مائع) پانی  $\rightleftharpoons$  بخارات (آئین) تین ماہیتی نظام کی تشکیل دیتے ہیں۔

(د) ٹھوس ماہیت ہر ٹھوس ایک الگ ماہیت تشکیل دیتا ہے مثال کیمیشم کاربونیٹ کی CO<sub>2</sub> اور کیمیشم آکسائیڈ میں تحلیل



اس میں دو ٹھوس ماہیتیں (CaO اور CaCO<sub>3</sub>) اور ایک گیس ماہیت (CO<sub>2</sub>)



اس میں تین ماہیتیں ٹھوس MgCO<sub>3</sub>، ٹھوس MgO اور گیس CO<sub>2</sub>

(د) ایک شے کا اسکے محلول میں محلول ایک ماہیت بناتا ہے۔ مثلاً موہر نمک [FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O] ایک ماہیت ہے۔

(ہ) نفاست سے تقسیم کئے ہوئے Rhombic گندھک، مونو کلنک گندھک، مائع گندھک کا نظام تین ماہیتوں پر مشتمل ہے کیونکہ گندھک

کی ہر قسم خصوصیات میں دوسروں سے مختلف ہے۔

## 16.2.2 اجزاء (C):

اجزاء کی تعریف اس طرح کی جاسکتی ہے “آزادانہ تغیر پذیر حصوں کی کم ترین تعداد جس کے ذریعہ ہر ماہیت کی ترکیب کو کیمیائی

مساوات شکل میں ظاہر کیا جاسکتا ہے۔”

مثال (i) تین ماہیتوں پر مشتمل آبی نظام میں



تمام تینوں ماہیتوں کا کیمیائی جز (C) H<sub>2</sub>O ہے۔ اسلئے یہ ایک جزئی نظام ہے۔

(C = 1)

(ii) CaCO<sub>3</sub> کی حرارتی تحلیل میں





$$F = C - P + 2$$

$$C = 1 \text{ اور } P = 3 \text{ یہاں}$$

$$F = 1 - 3 + 2$$

$$F = 0 \text{ (غیر گرفتہ نظام)}$$

(ب)  $N_2$  اور  $H_2$  کے گیس آمیزہ کے لئے

یہاں دباؤ اور تپش دونوں کا ذکر کرنا ضروری ہے یعنی نظام دو گرفتہ ہے۔ ( $F = 2$ )

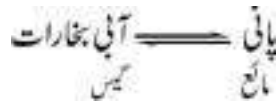
$$F = C - P + 2$$

$$C = 1, \quad P = 1$$

$$F = 1 - 1 + 2$$

$$F = 2$$

(ج) درج ذیل توازنی حالت پر غور کیجئے۔



یہاں مائع، آبی بخارات سے توازن کی حالت میں ہے اور کوئی ایک مدارج آزادی جیسے تپش یا دباؤ نظام کو بیان کرنے کے لئے متعین کرنا ضروری ہے۔ اس لئے آزادی کا درجہ ایک ہے۔

$$(F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1) \text{ نظام ایک گرفتہ ہے۔}$$

### 16.3 ماہیت خاکہ (Phase Diagram)

خاکہ جو تپش، دباؤ اور ترکیب کے حالات کو ظاہر کرتا ہے جس پر ایک یا زیادہ ماہیتیں ایک ساتھ پائی جاتی ہیں ایک مدارج آزادی کو دوسرے کے مقابل نقشہ کھینچ کر حاصل کی گئی ترسیم ماہیتیں خاکہ ہے۔

ماہیتیں خاکہ کے اقسام:-

ماہیتیں خاکہ دو قسم کے ہیں۔

16.3.1 P-T خاکہ (دباؤ بمقابلہ تپش ترسیم):

دباؤ اور تپش کے درمیان بنائی گئی ترسیم کو P-T خاکہ کہتے ہیں۔ P-T ماہیتیں خاکہ واحد جز نظام کے لئے استعمال کی جاتی ہے۔

16.3.2 T-C خاکہ (تپش بمقابلہ ترکیب تناسب ترسیم):

تپش اور ترکیب تناسب کے درمیان بنائی گئی ترسیم کو T-C خاکہ کہتے ہیں۔ T-C بمقابلہ C خاکہ کا استعمال دو جز نظام ماہیتیں توازن کی وضاحت کے لئے کیا جاتا ہے۔

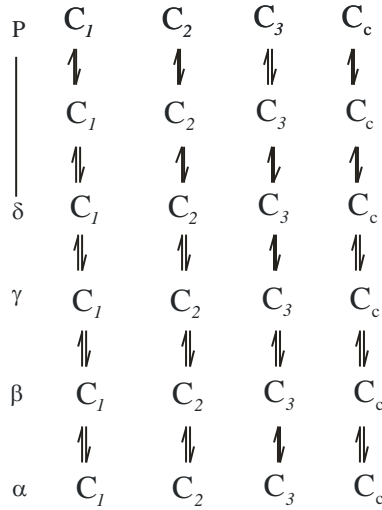
Willard Gibbs نے 1873 میں غیر ہم جنسی ماہیت توازن کی وضاحت کے لئے Gibbs ماہیت کی کلیہ اخذ کیا۔ Gibbs ماہیت کلیہ کہتا ہے "اگر غیر ہم جنس نظام مرکز ثقل Gravity کے ذریعہ یا برقی اور مقناطیسی قوتوں کے ذریعہ متاثر نہیں ہوتا ہے تو نظام کے مدارج آزادی (F) کی تعداد اجزاء کی تعداد (C) اور ماہیتوں کی تعداد (P) جو توازن حالت پر پائے جاتے ہیں۔ درج ذیل مساوات سے ایک دوسرے سے جڑی ہوتی ہے۔

$$F = C - P + 2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

اس مساوات کو Gibbs ماہیت کلیہ کہتے ہیں۔

Gibbs ماہیت کلیہ اخذ کرنا

فرض کیجئے 'C' اجزاء (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>,.....C<sub>1</sub>) کے نظام پر غور کرتے ہیں جو P ماہیتوں (P, δ, γ, β, α,.....) کے درمیان تقسیم کیا گیا جیسا کہ شکل 16.1 میں دکھایا گیا ہے۔



شکل 16.1: C اجزاء کے غیر متجانس نظام کی P ماہیتوں کے آر پار تقسیم

ہم یہ مانتے ہیں کہ اجزاء کے ایک ماہیت سے دوسری ماہیت میں منتقل ہونے سے کیمیائی تعامل واقع نہیں ہوتا۔ اب نظام کی ہر ماہیت کو دو متغیرات یعنی تپش اور دباؤ استعمال کر کے اور ہر ماہیت کی ترکیب سے مخصوص کیا جاتا ہے۔ پس ہم کہہ سکتے ہیں کہ ہر ماہیت کی حالت کے ذریعہ مخصوص ہے۔

$$T, P(x_{1\alpha}, x_{2\alpha}, \dots, x_{c\alpha})(x_{1\beta}, x_{2\beta}, \dots, x_{c\beta}) \dots (x_{1p}, x_{2p}, \dots, x_{cp}) \dots \dots \dots (2)$$

جہاں x اجزاء کی ترکیبیں ہیں۔

پس متغیرات کی کل تعداد CP + 2 کے مساوی ہے۔





$$F = CP + 2 - P - CP + C$$

$$F = C - P + 2$$

مساوات (9) کو Gibbs ماہیئت کلیہ مساوات کہتے ہیں۔

## 16.5 ایک جزی نظام کا ماہیئت توازن

ایک نظام جو توازنی حالت پر ایک ہی کیمیائی نوع کے مختلف ماہیئتوں پر مشتمل ہوتا ہے اُسے ایک جزی نظام کہتے ہیں۔ ایک جزی نظام، ایک ماہیئت دو ماہیئتوں یا تین ماہیئتوں پر مشتمل ہو سکتا ہے۔ ایک جزی نظام کی کچھ مثالیں ہیں آبی نظام، گندھک نظام، CO<sub>2</sub> نظام وغیرہ

1- چلو ایک جزی نظام (C=1) پر غور کرتے ہیں جس میں (P=1) ماہیئت ایک ہے۔ تب آزادی کے مدارج (F) یعنی

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 \quad \dots\dots(1)$$

یا

$$F = 2$$

اس طرح ایک ماہیئت ایک جزی نظام دو گرفتہ (Bivariant) ہے اور نظام کو مجموعی طور پر بیان کرنے کے لئے دو متغیرات جیسے تپش اور دباؤ کو مخصوص کرنا ہوتا ہے۔

2- چلو ایک جزی نظام ہر غور کرتے ہیں جس میں دو ماہیئت (P = 2) ہیں۔

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad \dots\dots(1) \quad \text{پس}$$

$$F = 1$$

یہ نظام ایک متغیری (Mono Variant) ہے اور ہم صرف ایک متغیر یعنی تپش یا دباؤ کو ہی مخصوص کر سکتے ہیں۔

3- تین ماہیئت (P=3) والے ایک جزی نظام کی صورت میں

ماہیئت کلیہ

$$F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

$$F = 0 \quad \dots\dots(3)$$

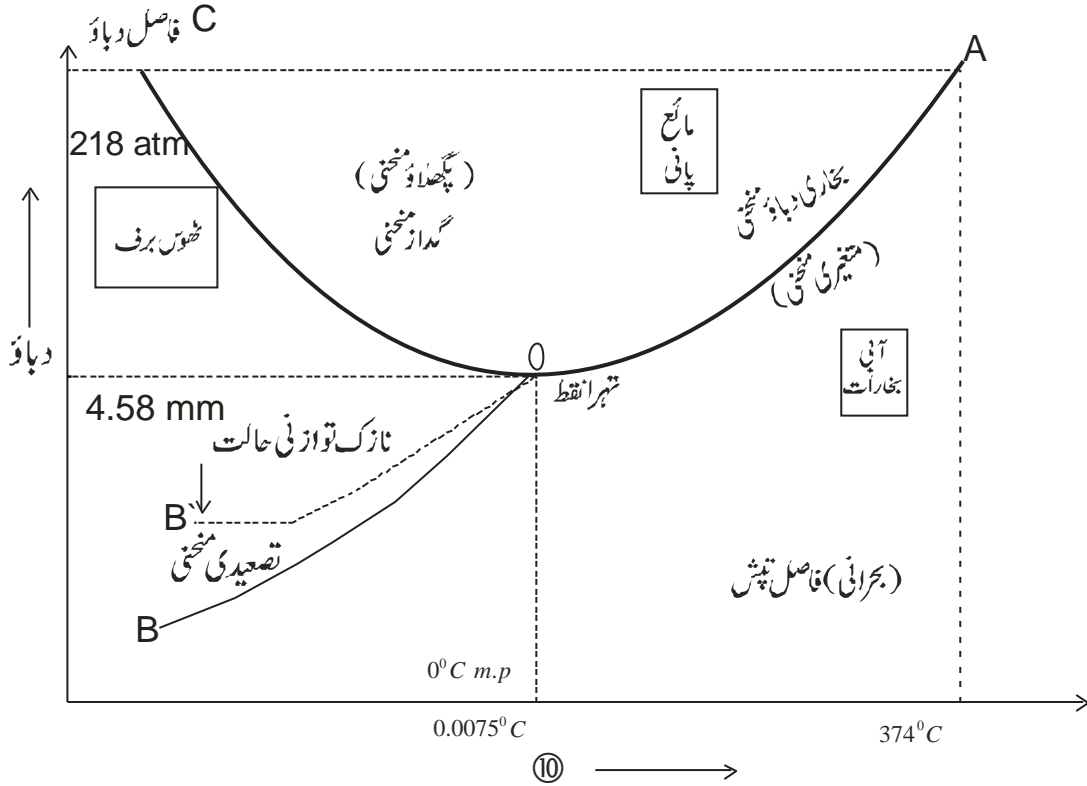
پس نظام غیر متغیرہ (invariant) ہے تینوں ماہیئت صرف ایک مخصوص دباؤ اور تپش پر ہی توازن کی حالت پر ہونگے نظام کی کوئی مدارج آزادی نہیں ہوتی۔

آبی نظام کا ماہیئت توازن (ایک جزی نظام): 16.5.1

آبی نظام ایک جزی نظام ہے صرف پانی ایک ایسا کیمیائی مرکب ہے جو تین ممکنہ ماہیتوں یعنی ٹھوس، مائع اور بخارات کی شکل میں پایا جاتا ہے اس لئے یہاں تین شکل کے توازن ہو سکتے ہیں۔

1- ٹھوس  $\rightleftharpoons$  مائع 2- مائع  $\rightleftharpoons$  بخارات 3- ٹھوس  $\rightleftharpoons$  بخارات

ہر توازنی حالت میں دو ماہیتیں خاکہ شکل 16.2 میں دکھایا گیا ہے۔ آبی کا ماہیتیں خاکہ منحنی (OA, OB, OC اور OB) علاقے (AOC, BOC & AOB) اور تہر نقطہ (O)



شکل 16.2: آبی نظام کا ماہیتیں خاکہ

1- منحنی (Curves):

(الف) OA منحنی: منحنی OA کو تبخیری منحنی کہتے ہیں۔ یہ پانی اور بخارات (بخارات  $\rightleftharpoons$  پانی) کے درمیان توازن دکھاتی ہے منحنی OA کے کسی بھی نقطہ پر درج ذیل توازن پایا جاتا ہے (آبی بخارات  $\rightleftharpoons$  پانی)

پس آزادی کے مدارج ایک (1) ہے یعنی نظام ایک تغیری ہے یہ ماہیتیں کلیہ کے ذریعہ ظاہر ہوتا ہے یعنی

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$F = 1$$

بخاری دباؤ منحنی 'OA' مختلف تپش پر پانی کا بخاری دباؤ بتاتا ہے کسی بھی دی گئی تپش پر صرف اور صرف ایک دباؤ ہوتا ہے جہاں آبی بخارات مائع پانی سے توازنی حالت میں ہوتے ہیں۔ اسی طرح صرف ایک تپش کو برقرار رکھا جاسکتا ہے۔ توازنی حالت (یعنی خط OA) کو فاصل تپش

(374° C) تک دراز کیا جاسکتا ہے اس سے زیادہ تپش پر توازنی حالت (بخارات ⇌ پانی) غائب ہو جائے گی اور برف پانی بخارات پائے جاتے ہیں۔

(ب) منحنی OB: منحنی OB کو برف کی تصعیدی منحنی کہتے ہیں یا برف کی بخاری دباؤ منحنی یہ برف اور بخارات کے درمیان توازنی حالت دکھاتی ہے OB منحنی کے کسی بھی نقطہ پر درج ذیل توازن پایا جائے گا۔

بخارات ⇌ برف

نظام کی مدارج آزادی ایک ہے اور نظام ایک ہے اور نظام ایک متغیری ہے۔ اس کی پیش گوئی Gipp's ماہیتستی کلیہ کے ذریعہ کی گئی ہے۔

$$F = C - P + 2$$

یا

$$F = 1 - 2 + 2 ; F = 1$$

ہر تپش کے لئے ایک اور صرف ایک دباؤ ہے جس پر پانی، بخارات ٹھوس برف کے ساتھ توازنی حالت پر ہوتے ہیں اسی طرح ہر دباؤ کے لئے صرف ایک تپش ہوتی ہے جس پر دونوں ایک ہی جگہ ساتھ ساتھ موجود ہوتے ہیں۔

OB منحنی ٹھوس برف سے توازنی حالت میں آبی بخارات کا دباؤ دیتی ہے اس توازنی حالت (OB منحنی) کو مطابق صفر (0° K) یا (273° C -) تک بڑھایا جائے اس جہاں بخارات نہیں ہو سکتے اور صرف برف موجود ہوگا۔

(ج) OC منحنی: منحنی OC برف اور مائع پانی کے درمیان توازنی حالت دکھاتی ہے۔ اسے گداز منحنی یا پگھلاؤ منحنی کہتے ہیں۔ منحنی OC کے کسی بھی نقطہ پر درج ذیل توازنی موجود ہوگا۔

پانی ⇌ برف

منحنی OC معمولی طور پر دباؤ محور کی جانب مائل ہوتی ہے یہ دکھاتا ہے کہ دباؤ میں 0° C اضافہ سے نقطہ پگھلاؤ میں کمی واقع ہوتی ہے۔ نظام کے مدارج آزادی (F) ایک ہے۔

$$(F = C - P + 2, F = 1 - 2 + 2, F = 1)$$

یہ نظام ایک متغیری ہے۔

پانی کا نقطہ انجماد 4.58 mm دباؤ پر 0.0075° C ہے۔ لیکن 1.0 (760 mm) دباؤ پر 0° C تک کم ہو جاتا ہے۔

(د) OB' منحنی: (نازک توازنی حالت) OB' منحنی کو تبریدی پانی کا بخاری دباؤ منحنی یا نازک (ناپائیدار) توانائی حالت کہتے ہیں۔ جہاں درج توازنی حالت پائی جاتی ہے۔

بخارات ⇌ تبریدی پانی

بعض اوقات برف بنائے بغیر مائع پانی کو اس کے نقطہ انجماد ( $0^{\circ}C$ ) سے نیچے ٹھنڈا کرنا ممکن ہے۔ اس پانی کو تبریدی پانی کہتے ہیں۔ یہ غیر قیام پذیر ہے۔ اس میں برف کی تھوڑی قلمیں ملا کر اگر (بیج ڈالے کا طریقہ) ٹھوس میں تبدیل کیا جاسکتا ہے چونکہ منحنی 'OB، منحنی OB سے اوپر ہے اسی تپش پر ناپائیدار تبریدی پانی کا بخاری دباؤ پائیدار ٹھوس ماہیت سے زیادہ ہے۔

$$F = C - P + 2; F = 1 - 2 + 2; F = 1$$

اس صورت میں

یعنی نظام ایک متغیری ہے۔

(2) خطوط کے درمیان علاقے یا خطے:

خطے AOC, BOC, AOB بالترتیب پانی، برف اور آبی بخارات کی نمائندگی کرتے ہیں علاقے میں کسی بھی نقطہ پر نظام کو معین کرنے کے لئے تپش اور دباؤ دونوں کا ذکر کرنا ضروری ہے نظام کے مدارج آزادی وہ (COZ) ہیں یعنی نظام دو تغیری ہے اس کی پیش گوئی Gibbs ماہیت کلیہ سے کی جاسکتی ہے۔

$$F = C - P + 2; F = 1 - 1 + 2; F = 2$$

پس تپش اور دباؤ دونوں کا ذکر کرنا ضروری ہے جس کے تحت ایک ماہیت پائیدار وجود کے قابل ہے۔

(3) نقطہ 'O': (تہری نقطہ) تین منحنی OA, OB, OC اور نقطہ 'O' پر ملتے ہیں جہاں تینوں ماہیتیں یعنی ٹھوس، مائع اور بخارات بیک وقت توازن حالت پر ہوتے ہیں۔ اس نقطہ 'O' کو پانی کا تہری نقطہ کہتے ہیں۔ اس نقطہ 'O' پر درج ذیل توازن پائے جاتے ہیں۔

$$(گس) بخارات \rightleftharpoons (مائع) پانی \rightleftharpoons (ٹھوس) برف$$

نظام کی مدارج آزادی صفر ہے یعنی نظام غیر متغیری ہے۔

اسے ماہیت کلیہ کے ذریعہ دکھایا جاسکتا ہے۔

$$F = C - P + 2; F = 1 - 3 + 2; F = 0$$

نقطہ 'O' پر تپش اور دباؤ بالترتیب  $0.0075^{\circ}C$  اور  $4.58 \text{ mm}$  ہیں چونکہ  $F = 0$  کسی ایک ماہیت کو غائب کئے بغیر نہ تو دباؤ اور نہ ہی تپش میں معمولی تبدیلی بھی نہیں لائی جاسکتی ہے۔ تہری نقطہ برف کے عام نقطہ پگھلاؤ جیسا نہیں ہے۔

گندھک نظام کا (واحد جزئی نظام) کا ماہیت توازن:

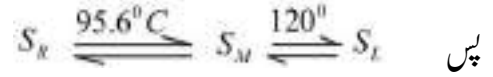
گندھک نظام واحد جزئی نظام چار ماہیتیں نظام ہے چار ماہیتیں ہیں۔

$$(1) \text{ رہو مہک سلفر گندھک } (S_R) \quad (2) \text{ مونو کلنک گندھک } (S_M) \quad (3) \text{ مائع گندھک } (S_L)$$

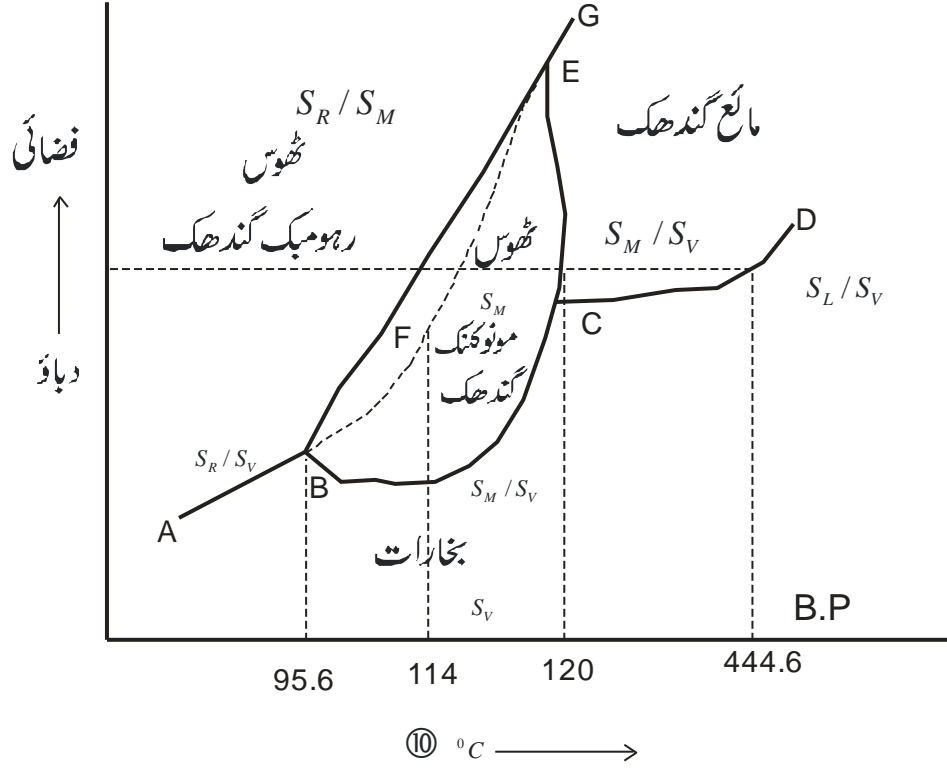
(4) بخاراتی گندھک ( $S_V$ ) رہو مہک گندھ ( $S_R$ ) اور مونو کلنک گندھک ( $S_M$ ) گندھک کے دو ٹھوس پالی مر شکلیں ہیں تمام چار ماہیتیں

صرف ایک کیمیائی شے (گندھک) سے ظاہر کی جاسکتی ہے پس یہ ایک واحد جزئی نظام ہے۔

گندھک کی دو قلمی شکلیں  $S_R$  اور  $S_M$   $95.6^\circ C$  عبوری تپش کے ساتھ enantiotropy کو ظاہر کرتی ہیں  $95.6^\circ C$  سے نیچے رہو مہوک گندھک قیام پذیری ہوتا ہے اور  $95.6^\circ C$  کے اوپر مونوکلنک گندھک ( $S_M$ ) قیام پذیری انواع ہیں۔  $95.6^\circ C$  پر ہر ٹھوس شکل ( $S_R$  &  $S_M$ ) پر ہوتے ہیں۔  $120^\circ C$  پر مونوکلنک ( $S_M$ ) پگھلتا ہے۔



گندھک نظام کا ماہیستی خاکہ شکل 16.3 میں دکھایا گیا ہے۔



شکل 16.3: گندھک نظام کا ماہیستی خاکہ

ماہیستی خاکہ کی نمایاں خصوصیات نیچے دی گئی ہیں۔ (1) منحنی (2) تہری نقطہ (3) خطے  
1- ماہیستی خاکہ میں منحنی:

گندھک نظام ماہیستی خاکہ میں چھ (6) منحنی ہیں یہ چھ منحنی خاکہ کو چار (4) خطوں میں تقسیم کرتی ہیں۔

AB-i منحنی: ( $S_R$  کی بخاری دباؤ یا  $S_R$  کی تصعیدی منحنی):۔

یہ ٹھوس رہو مہک گندھک ( $S_R$ ) کا مختلف تپش بر بخاری دباؤ دکھاتی ہے۔ اس منحنی کے ساتھ دو ماہیتیں  $S_R$  اور  $S_V$  توازنی حالت میں ہیں۔  
 $S_R/S_V$  کی مدارج آزادی ایک ہے۔

$$F = C - P + 2 ; = 1 - 2 + 2 = 1$$

نظام واحد متغیری ہے۔

BC-ii منحنی: ( $S_M$ ) کی بخاری دباؤ منحنی یا  $S_M$  کی تصعیدی منحنی):۔

یہ مونو کلنک گندھک ( $S_M$ ) کے بخاری دباؤ کے تپش کے ساتھ تغیرات کو دکھاتی ہے BC منحنی پر  $S_M$  اور  $S_V$  توازنی حالت میں ہیں۔



نظام واحد متغیری ہے یعنی  $F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 3 - 2 = 1$

(3) CD منحنی: (مائع گندھک ( $S_L$ ) کی بخاری دباؤ منحنی):

یہ مائع گندھ ( $S_L$ ) کے بخاری دباؤ کے تپش کے ساتھ تغیرات کو دکھاتی ہے۔



$$F = C - P + 2$$

Gibbs ماہیتیں کلیہ کے مطابق

$$F = 1 - 2 + 2 = 3 - 2 = 1$$

پس دو ماہیتیں نظام  $S_L/S_V$ ، واحد متغیری ہے۔

ماہیتیں خاکہ میں 1 atm فضائی خط، منحنی CD پر  $444.6^\circ C$  پر ملتا ہے جو گندھک کا نقطہ ابال ہے۔

(4) BE منحنی (ٹھوس گندھک کی عبوری منحنی): منحنی 'BE' پر دو ٹھوس ماہیتیں ( $S_M$  اور  $S_R$ ) توازنی حالت میں ہیں۔



ماہیتیں کلیہ باور کراتا ہے۔

$$F = C - P + 2 ; = 1 - 2 + 2 = ; 3 - 2 = 1$$

نظام پھر سے واحد متغیری ہے۔ منحنی BE رہو مہک گندھک ( $S_R$ ) سے مونو کلنک گندھک ( $S_M$ ) کی عبوری تپش پر دباؤ کا اثر دکھاتا ہے جیسے ہی منحنی BE دباؤ محور سے دور ہوتا ہے یہ دکھاتا ہے کہ دباؤ میں اضافہ سے عبوری تپش میں اضافہ ہوتا ہے۔ منحنی BE، E پر ختم ہوتا ہے جس کے دوسری طرف مونو کلنک گندھک غائب ہو جاتی ہے۔

(5) CE منحنی ( $S_M$  کی اتصال منحنی یا  $S_M$  کی نقطہ پگھلاؤ منحنی):

یہ  $S_M$  کے لفظ پگھلاؤ کا اثر دکھاتی ہے اس منحنی پر دو ماہیتیں  $S_M$  اور  $S_L$  توازنی حالت ( $S_M \rightleftharpoons S_L$ ) میں ہوتی ہیں۔

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad ; \quad 3 - 2 = 1 \quad \text{پس}$$

نظام واحد متغیری ہے۔

منحنی CE دباؤ محور سے معمولی دور ہوتی ہے اس سے یہ ظاہر ہوتا ہے کہ دباؤ میں اضافہ سے مونوکلنک گندھک کے نقطہ پگھلاؤ میں اضافہ ہوتا ہے منحنی نقطہ E پر ختم ہوتی ہے کیونکہ  $S_M$  اس نقطہ کے بعد ختم ہو جاتا ہے۔

(6) EG منحنی (راہو مہک گندھک کی نقطہ پگھلاؤ منحنی یا رہو مہک گندھک کی پگھلاؤ منحنی): اس منحنی پر دو ماہیتیں  $S_R$  اور  $S_L$  توازنی حالت میں ہوتی ہیں جیسا کہ ماہیتوں کی تعداد دو (2) ہے۔  $S_R/S_L$  نظام واحد متغیری ہے۔

II- تہری نقاط:

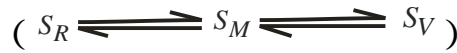
گندھک کا ماہیتیت خا کہ تین تہری نقاط B, C اور E دکھاتی ہے۔

(1) تہری نقطہ B: یہ تین منحنی AB, BC اور BE کا نقطہ اتصال ہے تین ماہیت ٹھوس ( $S_R$ )، ٹھوس ( $S_M$ ) اور  $S_V$  اس نقطہ پر توازنی حالت میں ہیں ( $P = 3$ ) اور ایک جز (گندھک) نظام  $S_R/S_M/S_V$  غیر متغیری ہے۔

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0 \quad ; \quad 3 - 3 = 0$$

پس  $F = 0$  (نظام غیر متغیری)

نقطہ B پر  $S_M$ ،  $S_R$  اور عمل مراجعتی ہے۔



نقطہ B کا مطابقتی درجہ حرارت ( $95.6^\circ\text{C}$ ) عبوری درجہ حرارت ہے۔

(2) تہری نقطہ C: منحنی BC, CD اور CE نقطہ C پر ملتے ہیں جسے تہری نقطہ کہتے ہیں اس نقطہ پر تین ماہیتیں  $S_M$ ,  $S_L$  اور  $S_V$  توازنی حالت میں ہوتے ہیں۔



چونکہ اس میں تین ماہیتیں ہیں۔ ( $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ ) نظام  $S_M/S_L/S_V$  غیر متغیری ہے۔

نقطہ C کا مطابقتی درجہ حرارت جیسا کہ ماہیتیت خا کہ میں دکھایا گیا ہے  $120^\circ\text{C}$  ہے۔  $S_M$  کا نقطہ پگھلاؤ ہے۔

(3) تہری نقطہ E: منحنی BE, CE اور EG نقطہ E پر ملتے ہیں اور اس نقطہ کو تہری نقطہ کہتے ہیں۔ اس نقطہ E پر تین ماہیتیں  $S_M$ ,  $S_R$  اور  $S_L$  توازنی حالت میں ہوتے ہیں اور یہ نظام غیر متغیری ہے۔



$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 3 - 3 = 0$$

یہ نقطہ  $155^{\circ}\text{C}$  اور  $1290$  فضائی دباؤ پر نظام  $S_R/S_M/S_L$  کے وجود کے حالات بناتا ہے۔

### (III) خطے یا علاقے:

نظام گندھک کے ماہیستی خاکہ میں چار خطے یا علاقے ہیں۔

(1) خطہ ABEG (رہومنک گندھک)

(2) خطہ BCEG (مونوکلنک گندھک)

(3) خطہ DCEG (مالع گندھک)

(4) خطہ ABCD (بخاراتی گندھک)

$$F = 1 - 1 + 3 = 3 - 1 = 2$$

خطے میں ماہیستی کلیہ بن جاتا ہے دو تغیری  $S_V$  اور  $S_R, S_M, S_L$  ہر ایک دو تغیری ہیں اوپر وضاحت کئے گئے ان پائیدار توازنوں کے علاوہ یہاں کچھ کمزور توازن ہیں جنہیں نقطہ دار خطوط سے ظاہر کیا گیا ہے اور نیچے بحث کی گئی ہے۔

### کمزور توازن:-

$S_R$  سے  $S_M$  میں تبدیلی بہت ہی سست رفتاری سے ہوتی ہے اگر تبدیلی کے لئے کافی وقت نہ دیا جائے اور  $S_R$  کو تیزی سے گرم کیا جائے تو ممکن ہے کہ بغیر  $S_M$  کو حاصل کئے عبوری نقطہ کے بہت اوپر سے گذر جائے ایسی صورت میں وہاں صرف تین ماہیستس ( $S_R, S_L, S_V$ ) اور ایک جڑ ہوگا۔ آبی نظام کی طرح ماہیستی خاکہ تین منحنی ایک تہری نقطہ اور تین خطوں پر مشتمل ہوگا۔

1- نقطہ دار منحنی BF: کم پائیدار  $S_R$  کی منحنی ہے یہ پائیدار  $S_R$  کی بخاری دباؤ منحنی AB کا تسلسل ہے اس منحنی پر کم پائیدار  $S_R$  اور  $S_V$  توازنی حالت میں ہیں۔

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 3 - 2 = 1$$

نظام ( $S_R/S_V$ ) واحد متغیری ہے۔

2- نقطہ دار منحنی CF (تبریدی  $S_L$  کی دباؤ منحنی): مالع گندھک کی تبریدی پر CF منحنی حاصل ہوتی ہے۔ دراصل منحنی CF، منحنی DC کا عفسنی تعادل ہے۔ منحنی CF، تبریدی  $S_L$  اور  $S_V$  کی درمیان کمزور توازن دکھاتی ہے۔ یہ نقطہ F (کمزور توازن کا تہری نقطہ) ہر نقطہ دار منحنی BF سے ملتی ہے۔ نظام  $S_L/S_V$  واحد متغیری ہے۔ ( $F = 1 - 2 + 2 = 1$ )

3- نقطہ دار منحنی FE (کم پائیدار  $S_R$  کی پگھلاؤ منحنی): دو کم پائیدار ماہیستس  $S_R$  اور  $S_L$  اس منحنی پر توازن میں ہوتے ہیں اور نظام واحد متغیری ہے۔ ( $F = 1 - 2 + 2 = 1$ ) یہ دکھاتا ہے کہ کم پائیدار  $S_L$  کے نقطہ پگھلاؤ میں دباؤ کے اضافہ سے اضافہ ہوتا ہے۔



نقطہ E کے پار یہ منحنی پائیدار  $S_R/S_L$  توازن کے حالات دکھاتا ہے کیونکہ کم پائیدار  $S_R$  غائب ہو جاتا ہے۔

4- کم پائیدار تہری نقطہ F: اس نقطہ پر تین کم پائیدار مائیتیں  $S_L$ ,  $S_V$  اور  $S_R$  توازنی حالت میں ہیں۔ ( $F = 1 - 3 + 2 = 3 - 3 = 0$ )  
 $0 = 0$  اس لئے نظام بغیر مدارج آزادی غیر متغیری ہے۔ مطابقتی درجہ حرارت ( $114^\circ\text{C}$ ) کم پائیدار  $S_R$  کا نقطہ پگھلاؤ ہے۔

## 16.6 ناعحل پذیر مائعات (Non Soluble Solvents)

مائعات جو آپس میں نہیں ملتے یا ایک دوسرے میں حل نہیں ہوتے انہیں ناعحل پذیر مائعات کہتے ہیں۔

مثالیں پٹرول اور پانی، تیل اور پانی یہ دو مائع آمیزے ہیں (پیٹرول اور پانی) آپس میں ناعحل پذیر ہیں۔ ہر مائع اپنا خود کا بخاری دباؤ پیدا کرے گا جو ایک دوسرے کے بخاری دباؤ پر منحصر نہیں ہوتا۔ اس لئے اس درجہ حرارت پر اس محلول کا مجموعی بخارتی دباؤ دونوں مائعات کے جزوی دباؤ کے مجموعہ کے مساوی ہوگا۔ اگر A اور B دو ناعحل پذیر مائعات ہوں تب محلول کا مجموعی دباؤ (P) دیا جاتا ہے۔

$$P = P_A^0 + P_B^0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{جہاں مائع A کا جزوی دباؤ} = P_A^0$$

$$P_B^0 = \text{مائع B کا جزوی دباؤ}$$

فرض کیجئے  $n_A$  اور  $n_B$  بالترتیب A اور B کے مول کی تعداد ہے بخارات کی ترکیب دی گئی ہے۔

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

لیکن ہم جانتے ہیں کہ

$$n_A = \frac{W_A}{M_A}$$

$$n_B = \frac{W_B}{M_B}$$

$$\text{جہاں } W_A = \text{محلول میں مائع A کا وزن}$$

$$W_B = \text{محلول میں مائع B کا وزن}$$

$$M_A = \text{مائع A کا سالمی وزن}$$

$$M_B = \text{مائع B کا سالمی وزن}$$

مساوات سے  $n_A$  اور مساوات سے  $n_B$  کی قدریں مساوات میں رکھنے پر

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A/M_A}{W_B/M_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A^0 \cdot M_A}{P_B^0 \cdot M_B}$$

غیر حل پذیر مائع کے چند اہم خصوصیات ذیل میں دی گئی ہیں۔

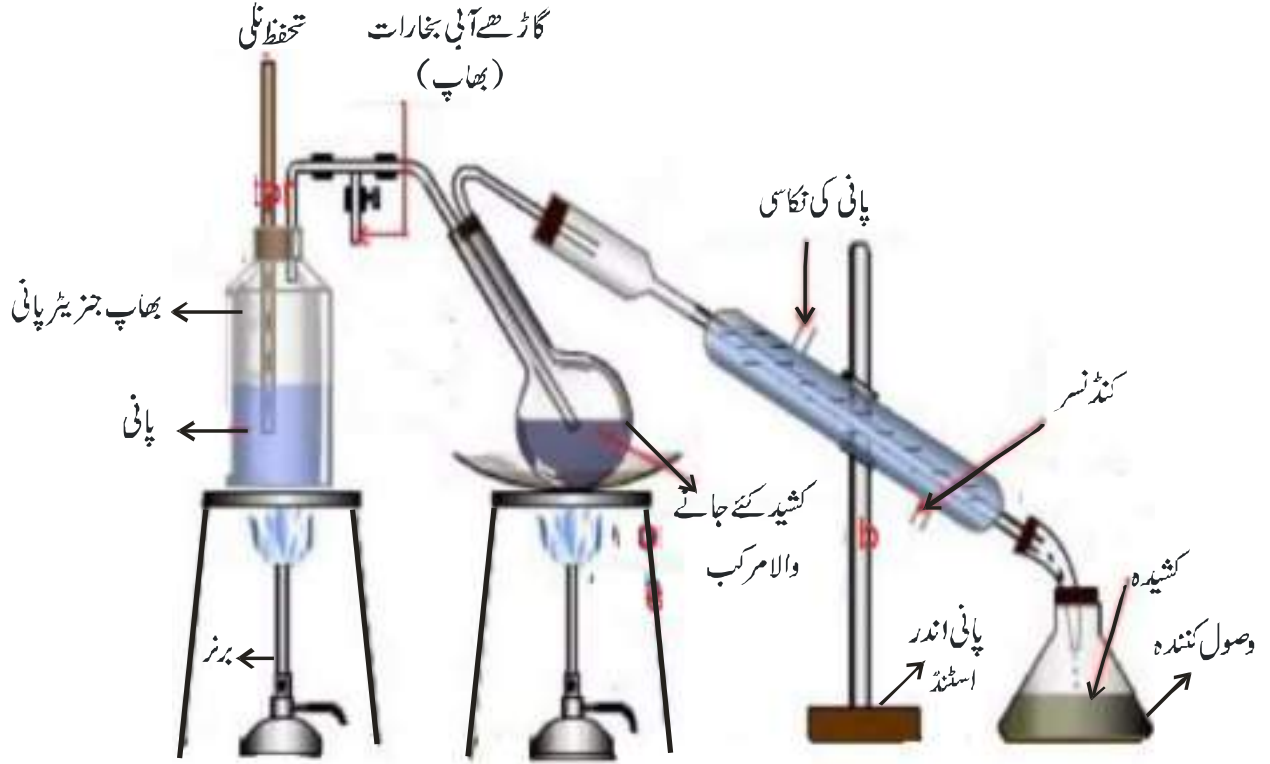
- 1- محلول کا مجموعی دباؤ دونوں مائع کے جزوی دباؤ کے مجموعہ کے برابر ہوتا ہے۔
- 2- آمیزے کا نقطہ ابال خالص مائع کے نقطہ ابال سے کم ہوتا ہے۔
- 3- مقطر (Distillate) میں مائع کی کمیتیں ان کے بخاراتی دباؤ اور سالمی اور ان کے تناسب میں ملتی ہے۔

## بھاپ تقطیر

16.7

بھاپ (بخارات) تقطیر کو نامیاتی اشیاء خصوصاً پودوں سے نباتی تیل کی کشید میں استعمال کیا جاتا ہے اسے اونچے نقطہ ابال والے نامیاتی مائع کو خالص بنانے کے (تخلیص) کے لئے بھی استعمال کیا جاتا ہے۔ بھاپ تقطیر کا مقصد اجزاء کو ان کے تحلیل نقطہ سے کم درجہ حرارت تک گرم کر کے علیحدہ کرنا ہے۔

بھاپ کشید تقطیر میں استعمال ہونے والے آلات کو شکل 16.4 میں دکھایا گیا ہے۔



شکل 16.4 بھاپ (کشید) تقطیر آلات

بھاپ تقطیر آلہ درج ذیل آلات پر مشتمل ہوتا ہے۔

1- بھاپ بنانے کے لئے بھاپ جنریٹر

2- گول پینڈے والی صراحی (کشیدی صراحی)

3- کنڈنسر

4- وصول کنندہ

ان آلات کو شکل میں دکھائی گئی ترتیب سے جوڑا جاتا ہے۔

**بھاپ (کشید) تقطیر کا طریقہ کار:**

بھاپ جنریٹر برتن میں بھاپ بنائی جاتی ہے اس برتن کو گول پینڈے والی صراحی جوڑا جاتا ہے۔ جس مائع کی کشید کرنا ہو اسے اس صراحی میں رکھا جاتا ہے اس صراحی کو کینڈنسر (بھاپ منجمد کرنے والا آلہ) کے ذریعہ وصول کنندہ سے جوڑا جاتا ہے پانی کی تبخیر روکنے کے لئے صراحی کو سینڈ باٹھ (Sand Bath) میں رکھا جاتا ہے بھاپ جنریٹر برتن سے ان کی بھاپ کو کشیدی صراحی سے گزارا جاتا ہے نامیاتی مرکب کے بخارات (برومونیزین) Bromin benzene بھاپ سے مل کر کنڈنسر میں پہنچ کر منجمد ہو کر وصول کنندہ میں جمع ہوتے ہیں کنڈنسر کے بیرونی میں لگاتار پانی بہایا جاتا ہے۔  $98.5^{\circ}\text{C}$  پر آمیزہ ابلنے لگتا ہے جو پانی اور برومونیزین (Bromin benzene) کے نقطہ ابال  $156^{\circ}\text{C}$  اور  $100^{\circ}\text{C}$  سے کم ہے۔ پس دو غیر حل پذیر مائع (پانی اور برومونیزین) علیحدگی میں علیحدہ ہوتے ہیں خالص نامیاتی مرکب بھاپ کشید کے ذریعے حاصل کی جاتی ہے نامیاتی مرکبات کی مزید تخلیص کسیدی کشید کے ذریعہ کی جاتی ہے۔

16.8 نرنسٹ کا تقسیمی کلیہ

Berthelot اور Jung Fleish نے سال 1872 میں مشاہدہ کیا کہ جب دی گئی تپش پر مختلف ارتکاز کے کاربن ڈائی سفائیڈ ( $\text{CS}_2$ ) محلول میں ایوڈین کو کشید پانی کے ساتھ ہلایا جائے تو ایوڈین خود کو پانی اور  $\text{CS}_2$  کے درمیان مساوی طور پر تقسیم کرتا ہے اور ایوڈین کے مقدار کے قطع نظر دونو تہوں میں اس کے ارتکاز کا تناسب مستقل تھا۔

اس لئے

$$\frac{[I_2]_{\text{CS}_2}}{[I_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_1}{C_2} = K_D$$

جہاں

$\text{CS}_2$  میں  $I_2$  کا ارتکاز  $[I_2]_{\text{CS}_2}$

$\text{H}_2\text{O}$  میں  $I_2$  کا ارتکاز  $[I_2]_{\text{H}_2\text{O}}$

$K_D$  کو تقسیمی قدر یا علیحدگی قدر کہتے ہیں۔

لیکن زرنسٹ نے ثابت کیا کہ تناسب  $(K_D) = \frac{C_1}{C_2}$  صرف اسی وقت مستقل ہے۔

جب:

1- منحل کی سالمی حالت دونوں محل میں ایک جیسی ہو۔

2- منحل کی انتشار پذیری یا رفاقت دو محل سے کسی میں بھی نہیں ہونا چاہئے۔

مثال:- پانی اور بنزین کے درمیان بینز و نیک ترشہ تیزاب کی تقسیم:-

بنزائک تیزاب  $(C_6H_5COOH)$  زیادہ تر اکیلے سالمات  $(C_6H_5COOH)$  کی صورت میں پایا جاتا ہے لیکن بنزین میں اس کے سالمات مل کر  $(C_6H_5COOH)_2$  اور کچھ اکیلے سالمات بناتے ہیں۔ پس زرنسٹ تقسیمی کلیہ کہتا ہے کہ "جب ایک منحل ایک دوسرے سے ایک جیسے سالماتی انواع کے لئے اور دونوں محل کے فی سالمی انواع موجود ہو کے قطع نظر ایک مستقل تناسب رکھتا ہے۔ زرنسٹ کے تقسیمی کلیہ کا حرکیاتی اکتساب (اخذ):-

فرض کیجئے کہ منحل A دو غیر حل پذیر محل 1 اور 2 میں موجود ہے جو ایک دوسرے سے رابطہ میں ہیں اور اسکا محل 1 میں کیمیائی قوت  $\mu_1$  ہے

اور محل 2 میں اس کا کیمیائی قوت  $\mu_2$  ہے۔ توازن حالت پر (1).....  $\mu_1 = \mu_2$

ہم جانتے ہیں کہ کیمیائی قوتی ( $\mu$ ) دیا گیا ہے۔

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad \text{.....(2)}$$

پس مساوات استعمال کر کے ہم کہہ سکتے ہیں کہ

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad \text{.....(5)}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad \text{.....(6)}$$

مساوات (3) اور (4) کا موازنہ کرنے پر (توازنی حالت پر  $\mu_1 = \mu_2$ )

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad \text{.....(7)}$$

یا

$$\mu_2^0 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 - RT \ln a_2 \quad \text{.....(7)}$$

یا

$$\mu_2^0 - \mu_1^0 = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{.....(8)}$$

مستقل تپش پر  $\mu_1^0$  اور  $\mu_2^0$  (محل 1) اور (2) میں معیاری کیمیائی قوتی)

مستقل ہیں (مستقل = R)

ہم کہہ سکتے ہیں۔

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{مستقل} \dots\dots\dots (8)$$

چونکہ محلول ہلکائے ہیں۔ وہ مثالی ہیں اور ہنری کے کلیہ کی تابعداری کرتے ہیں جو کہتا ہے کہ سرگرمی مول کسر کے تناسب میں ہوتی ہے۔

$$(a = Kx)$$

اس لئے

$$a_1 = K_1 x_1 \dots\dots\dots (9)$$

$$a_2 = K_2 x_2 \dots\dots\dots (10)$$

جہاں  $x_1 = (1)$  محلول میں منحل کی مول کسر (سلی کسر)

$x_2 = (2)$  محلول میں منحل کی مول کسر

$K_1$  اور  $K_2$  ہنری کلیہ مستقلہ ہیں۔

آؤ  $a_1$  اور  $a_2$  کی قدریں مساوات (10) اور (11) سے مساوات (9) میں رکھیں

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{K_1 x_1}{K_2 x_2} = \text{مستقل} \dots\dots\dots (11)$$

مستقل تپش پر مساوات (11) سے ہم کہہ سکتے ہیں کہ

$$\frac{x_1}{x_2} = \text{مستقل} \dots\dots\dots (12)$$

یعنی

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{C_1}{C_2} = \text{مستقل} \dots\dots\dots (13) \text{ (مستن تپش پر)}$$

جب ایک منحل دو غیر حل پذیر مائع ماہیتوں جو ایک دوسرے کے رابط میں موجود ہوتا ہے تب توازنی حالت پر

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{مستقل} = K_D \dots\dots\dots (14) \text{ (جب T = مستقل)}$$

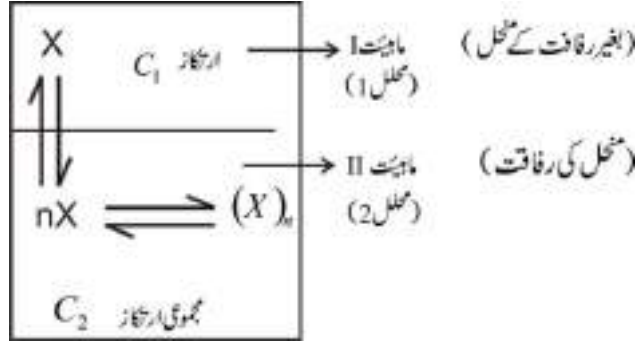
یا

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots (15)$$

کو تقسیمی قدر یا علیحدگی قدر کہتے ہیں۔ اسے زسٹ تقسیمی کلیہ کہتے ہیں۔

زسٹ تقسیمی کلیہ کے اطلاعات:-

(1) کسی ایک محلل میں منحل کی رفاقت (جمعیت) کا مطالعہ:-



شکل 16.5 کسی ایک ماہیت میں منحل کی رفاقت

منحل کا سالمی ضابطہ ہو  $x$  اور محل 1 میں منحل  $X$  کے سالمی حالت میں کوئی تبدیلی نہیں ہوتی ہے اور محل 1 میں منحل کا ارتکاز  $C_1$  ہے۔ فرض کیجئے کہ منحل  $X$  محل 2 میں بڑی حد تک رفاقت کرتا ہے اور اس کا مجموعی ارتکاز محل 2 میں  $C_2$  ہے۔

درج ذیل توازنی مساوات پر کیمیائی توازن کا کلیہ استعمال کرنے پر یعنی



$$K = \frac{[(X)_n]}{[X]^n}$$

یا

$$[X]^n = K [(X)_n]$$

$$[X] = \sqrt[n]{K [(X)_n]}$$

$$[X] = \sqrt[n]{K} \times \sqrt[n]{[(X)_n]}$$

مستقل  $\sqrt[n]{K}$  تب مساوات لکھی جاتی ہے۔

$$[X] = \text{مستقل} \sqrt[n]{[(X)_n]}$$

چونکہ منحل رفاقتی شکل میں  $(X)_n$  میں ہے تب

$$[(X)_n] = C_2$$

$$[X] = \text{مستقل} \cdot \sqrt[n]{C_2} \quad \text{منحل } x \text{ کا محل 2 میں مجموعی ارتکاز } C_2 =$$

زنسٹ تقسیمی کلیہ صرف دو ماہیتوں میں یکساں سالمی انواع کے ارتکاز کے لئے درست ہے۔

$$\frac{C_1}{[X]} = \text{مستقل}$$

مساوات سے  $[X]$  کا ارتکاز مساوات میں رکھنے پر ہمیں ملتا ہے۔

$$K_D = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} \times \text{constatnt} = K_D$$

$$K_D = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$$

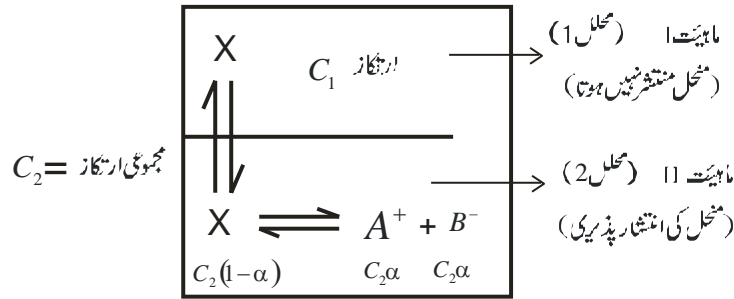
یا

$$K_D = \frac{C_1}{(C_2)^{\frac{1}{n}}}$$

جہاں  $K_D =$  تقسیمی قدر

مثلاً بنزوانک ترشہ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) کی پانی (H<sub>2</sub>O) اور بنزین (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) میں تقسیم بنزوانک ترشہ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)، پانی میں حسب معمول حالت یعنی ایک سالمی لیکن بنزین (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) میں دو سالمی (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sub>2</sub> حالت میں ہوتا ہے۔

## 16.9 کسی ایک ماہیت میں منحل کی انتشار پذیری کا مطالعہ



شکل 16.6 کسی ایک ماہیت میں منحل کی انتشار پذیری

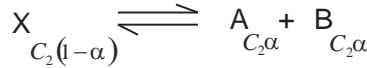
X = منحل کی سالمی حالت کو ظاہر کرتا ہے۔

C<sub>1</sub> = منحل کا پہلے (1) محلول میں ارتکاز

C<sub>2</sub> = منحل کا (2) محلول میں ارتکاز

اب ہم جانتے ہیں کہ نرنسٹ کا تقسیمی کلیہ صرف دو محلولوں ایک جیسے سالمی انواع کے ارتکاز کے تناسب کے لئے درست ہے۔

X کی انتشار پذیری ذیل میں دی گئی ہے۔



جہاں  $C_2(1-\alpha) =$  توازن حالت پر منحل کا ارتکاز

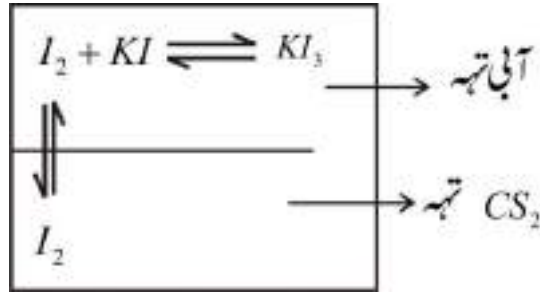
$$K_D = \frac{C_1}{C_2(1-\alpha)} \dots\dots\dots(1)$$

اگر منحل کے انتشار پذیری کا درجہ ( $\alpha$ ) ایک ارتکاز پر موم ہو تو اس کی قیمت دوسرے کسی بھی ارتکاز پر محسوب کی جاسکتی ہے۔  
کیونکہ  $K_D$  مستقل

(3) پیچیدہ برق پاروں کا مطالعہ:-

ایوڈین اور ایوڈین برق پارہ کے درمیان یا برومین اور برومین برق پارہ کے درمیان تیار ہونے والے پیچیدہ برق پاروں کا ضابطہ  
زنسٹ کلیہ کی مدد سے معین کیا جاسکتا ہے۔

مثال: ایوڈین ( $I_2$ ) کی  $CS_2$  اور پانی کے درمیان تقسیم



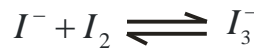
شکل 16.7: پیچیدہ برق پارے کا مطالعہ

ایوڈین خود کو دونوں محلولوں کے درمیان زنسٹ کلیہ کے مطابق تقسیم کرتا ہے اور  $K_D$  کی پیمائش دونوں تہوں میں ایوڈین کا ارتکاز معلوم کر کے کی جاسکتی ہے۔  $CS_2$  میں ایوڈین کے  $X$  مول فی لیٹر کو  $A$  مول فی لیٹر  $KI$  آبی محلول کے ساتھ ہلایا جاتا ہے پس  $KI_3$  پیچیدہ مرکب کی تیاری کی وجہ سے آبی تہہ میں ایوڈین کے ارتکاز میں اضافہ ہوتا ہے۔ یہ ارتکاز  $B$  مول فی لیٹر ہے یہ واضح ہے کہ میں  $CS_2$  میں ایوڈین کا ارتکاز  $D$  ہو گا۔ اور یہ  $(X-B)$  مول فی لیٹر کے مساوی ہے آبی محلول میں آزاد ایوڈین ( $I_2$ ) کا ارتکاز تقسیمی کلیہ کے مطابق ہے یعنی

$$K_D = \frac{\text{آبی تہہ میں } I_2 \text{ کا ارتکاز}}{\text{نامیاتی تہہ میں } I_2 \text{ کا ارتکاز}} = \frac{D}{(X-B)}$$

$$D = K_D (X - B) \text{ مول فی لیٹر}$$

پیچیدہ برقی پارہ ( $I_3^-$ ) تیار ہوتا ہے اور توازن آبی تہہ میں پایا جائے گا۔



اور ہم کہہ سکتے ہیں کہ  $I_2$  کے  $(B-D)$  مول، ایوڈین برق پاروں کے  $(B-D)$  مول سے مل کر  $(B-D)$  مول  $KI_3$  پیچیدہ حاصل ہوتا ہے۔  
اس لئے اوپر کے تعامل کے لئے توازن مستقلہ ( $K$ )

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]} \dots\dots\dots(2)$$

تہہ میں مختلف انواع کے ارتکاز ذیل میں دیئے گئے ہیں۔



$$[B - D] = [I_3^-] \text{ مولس فی لیٹر}$$

$$D = [I_2] \text{ مولس فی لیٹر}$$

$$A - (B - D) = [I^-] \text{ مولس فی لیٹر}$$

A اور B کے ارتکاز میں تغیرات باوجود K مستقل رہتا ہے۔

اس سے تصدیق ہوتی ہے کہ پیچیدہ برق پارہ کا ضابطہ  $I_3^-$  ہے۔ (جدول-1)  $I_2$  کی  $CS_2$  اور آبی KI میں تقسیم کے دوران حاصل کئے گئے نتائج جدول (1) میں دیا گیا ہے۔

جدول (1) پیچیدہ برق پاروں کا مطالعہ

A مولس فی لیٹر	B مولس فی لیٹر	D مولس فی لیٹر	K
0.250	0.1111	0.0261	19.72
0.125	0.0686	0.0259	20.04
0.0625	0.0625	0.0257	20.46

(4) منحل کشید میں استعمال کیا جاتا ہے نرسٹ کے تقسیمی کلیہ کو آبی محلول میں نامیاتی محلل (جیسے بنزین، ایٹھر  $CHCl_3$ ،  $CS_2$  وغیرہ) کو الگ کرنے کے لئے استعمال کیا جاتا ہے۔

(5) تقسیمی مظہر جب ایک دوسرے سے رابطہ میں محلل میں  $I_2$  خود کو تقسیم کرتا ہے تو پانی کی موازنہ میں کاربن ڈائی سلفائیڈ میں زیادہ تقسیم کرتا ہے۔ پس پانی میں ایوڈین کے ہلکا یا محلول میں  $CS_2$  کے چند قطرے ڈرل کر کے عم معائرہ کیا جاتا ہے۔  $CS_2$  میں  $I_2$  کے ارتکاز میں اضافہ ہو کر محلول کارنگ جامنی ہو جاتا ہے۔

16.10 اکتسابی نتائج (Outcomes)

اس اکائی کے مطالعہ کے بعد طلباء نے حسب ذیل کے بارے میں معلومات حاصل کی اور قابل ہو گئے۔

1. ماہیت تو ازن کی وضاحت کرنے میں
2. متجانس اور غیر متجانس ماہیت تو ازن کی تعریف کرنے میں
3. Gibbs کا ماہیت کلیہ بیان کرنے میں۔
4. نظام کے لئے ضروری ماہیتوں اجزاء اور مدارج آزادی کی شناخت میں
5. ماہیت خاکہ کی تعریف کرنے میں

6. مختلف ماہیئتی خاکوں کی ترجمانی و تغیر میں
7. آبی نظام کے ماہیئتی خاکہ کی وضاحت میں
8. پانی کے تہری نقط کی تعریف
9. گندھ نظام کے ماہیئتی خاکہ کی وضاحت میں
10. مٹاؤں کے ساتھ غیر حل پذیر مائع کے بارے میں بیان کرنے میں
11. بھاپ کشید طریقے اور تخلص کے عم میں انھیں لاگو کرنا۔
12. زرنسٹ تقسیمی کلیہ کی تعریف
13. زرنسٹ تقسیمی کلیہ کے مختلف اطلاقات دینے میں

### 16.11 کلیدی الفاظ (Keywords)

- 1- ماہیئتی کلیہ: ماہیئتی کلیہ کے مطابق ماہیئتیوں کے کسی بھی تعداد کے درمیان توازن اگر مرکز ثقل یا برقی مقناطیسی قوتیں یا سطحی عمل کے ذریعہ متاثر نہ ہو بلکہ صرف درجہ حرارت، دباؤ اور ارتکاز سے متاثر ہو تو نظام کی آزادی کا درجہ (F) کا تعلق نظام کے اجزاء کی تعداد (C) اور ماہیئتیوں کی تعداد (P) ذیل کی ماہیئتی کلیہ مساوات جسے Gibbs ماہیئتی کلیہ کہتے ہیں سے ہوتا ہے۔
- 2- ماہیئت (P): کسی ہم جنس طبعی طور پر مختلف اور میکانی طور پر الگ کرنے کے قابل نظام کا حصہ جو نظام کے دوسرے حصوں سے واضح حد فاصل سے الگ کیا گیا ہو اسے ماہیئت کہتے ہیں۔
- 3- اجزاء (C): اجزاء کی تعریف اس طرح کی جاسکتی ہے “آزادانہ تغیر پذیر حصوں کی کم ترین تعداد جس کے ذریعہ ہر ماہیئت کی ترکیب کو کیمیائی مساوات شکل میں ظاہر کیا جاسکتا ہے۔”

### 16.12 نمونہ امتحانی سوالات (Model Question Paper)

#### مفروضی جوابات کے حامل سوالات

- 1- ایک متجانس، طبعی طور پر الگ اور کیمیائی طور پر علیحدہ کرنے کے قابل نظام کے حصہ کو کہتے ہیں۔  
(الف) جُز (ب) ماہیئت (ج) تہری نقط (د) تمام
- 2- پانی اور الکو حل ذیل سے کون سا مائع کی مثال ہے۔  
(الف) غیر حل پذیر مائع (ب) جزوی حل پذیر مائع (ج) حل پذیر مائع (د) جزوی غیر حل پذیر مائع
- 3- آبی نظام کے ماہیئتی توازن میں موجود اجزاء کی تعداد  
(الف) 1 (ب) 2 (ج) 3 (د) 0

4- واحد جزی نظام کے تہری نقطہ پر کتنے مدارج آزادی ہیں۔

- (الف) 3 (ب) 2 (ج) 1 (د) 0

5- پانی کے تہری نقطہ پر کیا درجہ حرارت اور دباؤ

- (الف)  $4.58 \text{ mm}$  اور  $0.0075^\circ\text{C}$  (ب)  $4.58 \text{ mm}$  اور  $0^\circ\text{C}$   
(ج)  $100^\circ\text{C}$  اور  $760 \text{ mm}$  (د)  $100^\circ\text{C}$  اور  $4.58 \text{ mm}$

6- گندھک نظام میں موجود اجزاء کی تعداد ہیں۔

- (الف) 2 (ب) 3 (ج) 1 (د) 0

7- کم پائیدار گندھک کا نقطہ پگھلاؤ ہے۔

- (الف)  $120^\circ\text{C}$  (ب)  $98.6^\circ\text{C}$  (ج)  $100^\circ\text{C}$  (د)  $114^\circ\text{C}$

8- تہری نقطہ یعنی  $155^\circ\text{C}$  پر توازن حالت میں گندھک کی کونسی ماہیت پائی جاتی ہے۔

- (الف)  $S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_L$  (ب)  $S_L \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_V$   
(ج)  $S_M \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$  (د)  $S_M \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$

9- مونو کلنک گندھک کا نقطہ پگھلاؤ ہے؟

- (الف)  $130^\circ\text{C}$  (ب)  $120^\circ\text{C}$  (ج)  $150^\circ\text{C}$  (د)  $100^\circ\text{C}$

10- کس درجہ حرارت پر توازن  $S_R \rightleftharpoons S_M \rightleftharpoons S_L$  ہوتا ہے۔

- (الف)  $120^\circ\text{C}$  (ب)  $150^\circ\text{C}$  (ج)  $155^\circ\text{C}$  (د)  $300^\circ\text{C}$

### مختصر جوابات کے حامل سوالات

- 1- گیس کا ماہیت کلیہ کیا ہے؟ اس میں شامل اصطلاحات کی وضاحت کیجئے۔
- 2- نظام کے اجزاء کی تعریف کیجئے اور چند مثالیں دیجئے؟
- 3- ماہیت خا کہ کیا ہے؟ تشریح کیجئے؟
- 4- پانی کے تہری نقطہ پر مختصر نوٹس لکھئے۔
- 5- آبی نظام کی ماہیت خا کہ بنائیے اور منحنی، خطے، تہری نقطہ کی نشان دہی کیجئے۔
- 6- زرنسٹ کا تقسیمی کلیہ کیا ہے؟
- 7- گندھک کا ماہیت خا کہ بنائیے اور تہری نقاط پر پائے جانے والی ماہیتوں کی تشریح کیجئے۔
- 8-  $K_D$  کے لئے مساوات اخذ کیجئے جب منحل کسی ایک محلل میں رفاقت کرتا ہے؟

- 9- بھاپ کشیدی طریقہ کا صاف ستھرا خاکہ بنائیے؟
- 10- زرنسٹ تقسیمی کلیہ کا استعمال کر کے  $KI_3$  پیچیدہ مرکب کی تشکیل کا مطالعہ کیسے کریں گے؟

### طویل جوابات کے حامل سوالات

- 1- گیس کا ماہیتتی کلیہ اخذ کیجئے؟ اس میں شامل اصطلاحات کی چند مثالیں استعمال کر کے تشریح کیجئے؟
- 2- واحد جزی (پانی) نظام کے ماہیتتی خاکہ کی وضاحت کیجئے؟
- 3- گندھک نظام کے ماہیتتی خاکہ کی وضاحت کیجئے۔
- 4- بھاپ کشید طریقے کی وضاحت کیجئے۔
- 5- زرنسٹ تقسیمی کلیہ کے اطلاقات لکھئے۔

16.13 تجویز کردہ اکتسابی مواد (Books for Further Readings)

1. Essentials of Physical Chemistry by B.S. Bahl, G.D. Tuli (2000)
2. Chand and Company Ltd New Dehli.
3. Principles by Physical Chemisty by Samual H. Maron; Carl. F. Prutton 4<sup>th</sup> Edition
4. Principles of Physical Chemistry, by Puri, Sharma & Pathania, Vishal Publishing Co. Edition Millenium
5. Physical Chemistry P.W. Atkens and De Paula

# مولانا آزاد نیشنل اردو یونیورسٹی

## Model Question Paper

چھٹا سمسٹر 6<sup>th</sup> Semester

Title & Paper Code: BSCH603DST: Inorganic Chemistry II & Physical Chemistry IV

Time : 3Hrs

MM70

ہدایات :

یہ پرچہ سوالات (3) حصوں پر مشتمل ہے: حصہ اول، حصہ دوم، حصہ سوم۔ ہر جواب کے لیے لفظوں کی تعداد اشارہ ہے۔ تمام حصوں سے سوالوں کا جواب دینا لازمی ہے۔

1. حصہ اول میں (10) لازمی سوالات ہیں جو کہ مفروضی سوالات / خالی جگہ پُر کرنا / مختصر جواب والے سوالات ہیں۔ ہر سوال کا جواب لازمی ہے۔ ہر سوال کے لیے (1) نمبر مختص ہے۔

(10 x 1 = 10 Marks)

2. حصہ دوم میں (8) سوالات ہیں، اس میں سے طالب علم کو کوئی (5) سوالوں کے جواب دینے ہیں۔ ہر سوال کا جواب تقریباً دو سو (200) لفظوں پر مشتمل ہے۔

(5 x 6 = 30 Marks)

ہر سوال کے لیے (6) نمبرات مختص ہیں۔

3. حصہ سوم میں (5) سوالات ہیں۔ اس میں سے طالب علم کو کوئی (3) سوالوں کے جواب دینے ہیں۔ ہر سوال کا جواب تقریباً پانچ سو (500) لفظوں پر مشتمل ہے۔

(3 x 10 = 30 Marks)

ہر سوال کے لیے (10) نمبرات مختص ہیں۔

حصہ اول

سوال 1 :

- (i) کوبالٹ (Co) کے لیے الیکٹرونی تشکیل لکھیے۔
- (ii) ایک Unidentate Ligands کی ایک مثال لکھیے۔
- (iii) Degenerate Orbital کی تعریف بیان کیجیے۔

- (iv) ایک Homoleptic Complex کی مثال لکھیے۔
- (v) پوٹاشیم پر میگنٹ کے مینرل کا نام لکھیے۔
- (vi) اصطلاح اکائی خانہ (Unit Cell) کی تعریف لکھئے۔
- (vii) لاؤو طریقے میں لگاتار اشعاع کا استعمال کیوں کیا جاتا ہے؟
- (viii) تعامل کی شرح کی اکائی لکھیے۔
- (ix) Photosynthesis کے لیے ایک مساوات لکھیے؟
- (x) وہ کون سا کلیہ ہے جو بیان کرتا ہے کہ ضیاء کیمیائی تبدیلی اشعاعی انجذاب سے ہوتی ہے؟

#### حصہ دوم

2. Lanthanide Contraction کے بارے میں بیان کیجئے۔
3. گرتی بندش نظریہ کی خامیاں کو بیان کیجئے۔
4. قلمی میدانی بکھراؤ پر اثر انداز ہونے والے عوامل بیان کیجئے۔
5. ہیلیم کو قدرتی گیس سے کس طرح حاصل کیا جاتا ہے۔
6. سالمیت اور تعامل کی درجہ میں تقابل کیجئے۔
7. تعامل کی شرح کو متاثر کرنے والے اثرات کو بیان کیجئے۔
8. شرح تعامل کا درجہ حرارت پر کیا اثر ہوگا؟ تفصیلی سے بیان کرئے۔
9. مظاہر فلوریت اور فاسفر انا کو بیان کیجئے۔

#### حصہ سوم

10. Actinides اور Lanthanides کے درمیان فرق کو تفصیل سے بیان کریں۔
11. HSAB کا پیرسن کا نظریہ کو معہ مثالوں سے بیان کیجئے؟
12. Nitrogen Fixation کیا ہے؟ دو مثالوں کے ذریعہ تفصیل سے بیان کیجئے۔
13. ضیاء کیمیائی کے دو اہم کلیات بیان کر کے وضاحت کیجئے۔
14. پوٹاشیم پر میگنٹ کو اس کے مینرل سے کیسے تیار کیا جاتا ہے۔ مساوات کے ساتھ بیان کیجئے۔ اس کے تھسیدی عامل کی فطرت کو مساوات کے ساتھ بیان کیجئے۔

