مقدمة قصيرة جدًّا

بيتر أتكينز

# الكيمياء الفيزيائية

ترجمة رشا صلاح الدخاخني

# الكيمياء الفيزيائية

## مقدمة قصيرة جدًّا

**تأليف**
**بيتر أتكينز**

ترجمة
رشا صلاح الدخاخني

مراجعة
مصطفى محمد فؤاد

هنـــداوي

# الكيمياء الفيزيائية

بيتر أتكينز

# Physical Chemistry

Peter Atkins

**الناشر مؤسسة هنداوي**
المشهرة برقم ١٠٥٨٥٩٧٠ بتاريخ ٢٦ / ١ / ٢٠١٧

يورك هاوس، شييت ستريت، ونديسور، SL4 1DD، المملكة المتحدة
**تليفون:** ٨٣٢٥٢٢ ١٧٥٣ (٠) ٤٤ +
**البريد الإلكتروني:** hindawi@hindawi.org
**الموقع الإلكتروني:** https://www.hindawi.org

إنَّ مؤسسة هنداوي غير مسئولة عن آراء المؤلف وأفكاره، وإنما يعبِّر الكتاب عن آراء مؤلفه.

---

تصميم الغلاف: ولاء الشاهد

الترقيم الدولي: ٠ ٣٦٧٨ ٥٢٧٣ ١ ٩٧٨

صدر الكتاب الأصلي باللغة الإنجليزية عام ٢٠١٤.
صدرت هذه الترجمة عن مؤسسة هنداوي عام ٢٠٢٤.

جميع حقوق النشر الخاصة بتصميم هذا الكتاب وتصميم الغلاف محفوظة لمؤسسة هنداوي.
جميع حقوق النشر الخاصة بالترجمة العربية لنص هذا الكتاب محفوظة لمؤسسة هنداوي.
جميع حقوق النشر الخاصة بنص العمل الأصلي محفوظة لدار نشر جامعة أكسفورد.

Copyright © Peter Atkins Limited 2014. *Physical Chemistry: A Very Short Introduction* was originally published in English in 2014. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. Hindawi Foundation is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

# المحتويات


| | |
|---|---|
| مقدمة | ٧ |
| ١- المادة من الداخل | ٩ |
| ٢- المادة من الخارج | ٢٩ |
| ٣- الحلقة الواصلة | ٤٥ |
| ٤- حالات المادة | ٥٧ |
| ٥- تغيير حالة المادة | ٧٥ |
| ٦- تغيير هوية المادة | ٨٩ |
| ٧- فحص المادة | ١٠٧ |
| ملحق: الجدول الدوري | ١٢١ |
| قراءات إضافية | ١٢٣ |
| مصادر الصور | ١٢٥ |

# مقدمة

توفر الكيمياء الفيزيائية البنية التحتية المفاهيمية للكيمياء. ويرتكز هذا العلم على الفيزياء، إلا أنه وثيق الصلة بالكيمياء غير العضوية والعضوية على حد سواء، وهما الفرعان الرئيسيان الآخران للكيمياء. وبالتَّبَعية لكي نفهم الكيمياء الحديثة، وما تنجزه، وطريقة إنجازها إياه، وكيف تنظر إلى العالم الخارجي، لا بد أن نفهم إسهامات الكيمياء الفيزيائية.

إلا أن الكيمياء الفيزيائية مبنية على إطار وثيق الصلة بالرياضيات. وهنا تكمن الصعوبة التي يواجهها الطلاب الطامحون عادةً أمام هذا المجال والتي واجهها المؤلف عندما سعى إلى مشاركة رؤيته عنه من دون أن يثير الذعر في نفوس القراء. ومع وضع ذلك في الاعتبار، لقد سعيت إلى عرض مقدمة عن المجال قائمة على السرد على نحو شبه كامل بحيث يستطيع القراء استيعاب رؤى هذا العلم وإسهاماته دون أن يُشتت انتباههم بالمعادلات. ولكن من وقت لآخر، أعرض معادلة لإكمال المناقشة وأوضح الأساس العلمي للكلام النظري الذي أطرحه؛ غير أنني أقوم بذلك على نحو متحفظ.

يعني الارتكاز على الفيزياء بطبيعة الحال أن الكيمياء الفيزيائية تعول على الإسهامات الرائعة التي قدمها الفيزيائيون لتعزيز فهمنا للعالم من حولنا، وسيتضح لك عند قراءة هذا الكتاب أن جوائز نوبل في موضوعات أصبحت فيما بعد جزءًا لا يتجزأ من الكيمياء الفيزيائية مُنحت في الغالب للفيزيائيين. وهذا مجرد جزء صغير مما تدين به الكيمياء الفيزيائية للفيزياء. وسأتناول هذه الموضوعات، والتي تشمل جوانب من ميكانيكا الكم والديناميكا الحرارية، ولكن على المستوى الذي أراه وافيًا بالغرض وحسب.

وآمل أن يكشف هذا الكتاب عن الإسهامات التي قدمتها الكيمياء الفيزيائية لجميع فروع الكيمياء. فهو يقدم، أو على الأقل يوضح ويبسط ويفسر، جزءًا كبيرًا من مصطلحات الكيمياء الحديثة، وسيوفر بعض الرؤى عن المصطلحات والمفاهيم التي يستخدمها جميع

علماء الكيمياء في نقاشاتهم وأبحاثهم. وآمل أيضًا أن يوضح الإسهامات الثقافية التي يسهم بها هذا المجال في فهم العالم الطبيعي.

في النهاية، يجب أن أؤكد أنه على الرغم من أن مبادئ الكيمياء مفهومة تمامًا، بقدر ما نعرفه حتى الآن، فلا تزال الكيمياء الفيزيائية موضوعًا خصبًا جدًّا مفتوحًا للبحث والدراسة. يوسع تطور التقنيات المفيدة الحالية والناشئة، التي من بينها الحوسبة، حدود الكيمياء الفيزيائية بحيث يجعلها تستخلص أكبر قدر ممكن من المعلومات من البيانات التي توفرها هذه التقنيات. علاوة على ذلك، أصبحت أنواع جديدة من المادة — وما أقصده هنا هي المادة اللينة والأنظمة النانونية — والمادة «المألوفة» المعقدة، مثل المادة البيولوجية، متاحة في الوقت الراهن للدراسة من خلال تقنيات هذا المجال وتوفر مجالات ثرية لتطبيقه. لقد حاولت تحديد هذه المجالات المستجدة في الفقرة الختامية لكل فصل تحت عنوان «التحدي الراهن». وربما توجز هذه الفقرات ما الذي قد يُعتبر اهتمامات بحثية للأبحاث المعملية المثالية في الكيمياء الفيزيائية الحديثة، حيث ينبغي أن يكون التعاون بين التخصصات المتقاربة فكريًّا هو الاستراتيجية الأساسية.

بيتر أتكينز
أكسفورد، ٢٠١٣

الفصل الأول

# المادة من الداخل

إحدى الطرق لفهم كيف يفكر عالِم الكيمياء الفيزيائية ويقدم إسهاماته للكيمياء هي البدء من داخل الذرة والانتقال إلى عالم المادة في حجمها الطبيعي bulk matter. وتُعد الأجزاء الداخلية للذرة هي الموضع الذي نجد عنده الكثير من التفسيرات الخاصة بالمادة وهنا يدين الكيميائي بالفضل الأكبر للفيزياء. وداخل إطار هذا العالم، أي، داخل الذرة، تعول التفسيرات بالضرورة على ميكانيكا الكم، ذلك الوصف المحير الخاص بسلوك الجسيمات الصغيرة جدًّا. ولا ينبغي أن يؤخذ حديثنا عن أهمية الدور الذي تلعبه ميكانيكا الكم في تلك التفسيرات على أنه تحذير من أن بقية هذا الفصل ستكون عصيَّة على الفهم! فسأستخلص من تلك النظرية المضمون الكيفي الذي نحتاج إليه في هذا المقام.

## الذرَّات

افترض اليونانيون القدماء أن المادة تتكون من ذرَّات. كان هذا مجرد افتراض لا تدعمه أي أدلة تجريبية وبالتالي لا يمكن اعتباره نقطة بداية للكيمياء الفيزيائية. لقد جمع جون دالتون (١٧٦٦–١٨٤٤) الأدلة التجريبية على وجود الذرَّات في أوائل القرن التاسع عشر عندما أتاح الميزان الكيميائي إجراء القياسات الكميَّة في التفاعلات التي تخضع لها المادة. واستنتج دالتون من قياساته وجود الذَّرَّات؛ إلا أنه لم تكن لديه وسيلة لتقدير أحجامها الفعلية. ولم يكن يعلم بأنه بعد قرابة قرنين من الزمان، وتحديدًا في أواخر القرن العشرين، سيتمكن العلماء من رؤيتها أخيرًا.

من وجهة نظر عالِم الكيمياء الفيزيائية، تتكوَّن الذَّرَّة من «نواة» مركزية، صغيرة، ثقيلة، موجبة الشحنة تحيط بها سحابة من «الإلكترونات» الأخف وزنًا بكثير والسالبة الشحنة. ولا يهتم الكيميائيون كثيرًا بالتفاصيل الخاصة ببنية النواة في حد ذاتها ويكتفون

باعتبارها مجموعة شديدة الترابط من نوعين من الجسيمات الأساسية؛ «البروتونات» الموجبة الشحنة و«النيوترونات» المتعادلة كهربائيًّا. ويحدد عدد البروتونات الموجودة في النواة، أو «العدد الذَّرِّي» للذَّرَّة، هوية العنصر (١ للهيدروجين، و٢ للهيليوم، وهلم جرًّا، وصولًا حتى الآن إلى ١١٨ لليفرموريوم). وعدد النيوترونات هو تقريبًا نفس عدد البروتونات (صفر للهيدروجين العادي، و٢ للهيليوم العادي، ونحو ١٧٠ لليفرموريوم). وهذا العدد متغير قليلًا، وينشأ عنه «النظائر» المختلفة للعنصر. ومن وجهة نظر عالم الكيمياء الفيزيائية، تُعد النواة بنية دائمة إلى حد كبير ذات ثلاث خواص مهمة: فهي المسئولة عن معظم كتلة الذَّرَّة، وهي موجبة الشحنة، وفي الكثير من الحالات تلف بشكل مغزلي حول محورها بمعدل ثابت.

وثمة نواة محددة ستضطلع بدور مهم في هذا السرد؛ ألا وهي نواة ذرة الهيدروجين. تتكون نواة الهيدروجين — بشكله الأكثر شيوعًا — من بروتون واحد، وهو عبارة عن جسيم أساسي موجب الشحنة يلف بشكل مغزلي بلا توقف. وعلى الرغم من بساطته الشديدة، فهو يتمتع بأهمية قصوى في الكيمياء ويشكل محور تفكير علماء الكيمياء الفيزيائية فيما يخص الذَّرَّات بوجه عام وفي بعض التفاعلات التي تشارك فيها. وهناك نظيران آخران للهيدروجين؛ إذ يحتوي الديوتيريوم («الهيدروجين الثقيل») على نيوترون إضافي يرتبط بالبروتون برابطة قوية، ويحتوي التريتيوم على نيوترونين. ولهذين النظيرين دور ضئيل في سياق بقية هذا الكتاب، ولكن لكل منهما خواص تهم الكيميائيين من الناحية التقنية.

## البنية الإلكترونية للذَّرَّات

يولي علماء الكيمياء الفيزيائية اهتمامًا كبيرًا للإلكترونات التي تحيط بنواة الذَّرَّة: فهنا يحدث النشاط الكيميائي ويعبر العنصر عن هويته الكيميائية. والنقطة المهمة التي يجب علينا تذكرها في هذا المقام هي أن عدد الإلكترونات في الذَّرَّة مماثل لعدد البروتونات في النواة. والشحنة الكهربائية للإلكترونات والبروتونات لها نفس المقدار ولكنها متضادة، ومن ثَم فإن تلك المساواة في العدد تضمن أن تكون الذَّرَّة في المجمل متعادلة كهربائيًّا. لذا، فإن لذَرَّة الهيدروجين إلكترونًا واحدًا حول نواتها، ولذَرَّة الهيليوم إلكترونين، ولذَرَّة الليفرموريوم ١١٨ إلكترونًا، وهلم جرًّا.

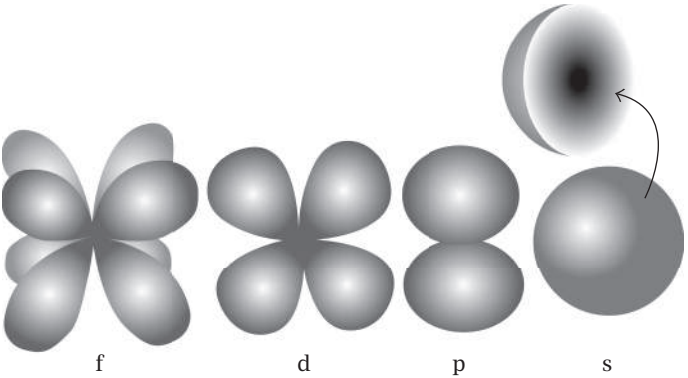
وتلعب ميكانيكا الكم دورًا محوريًّا في تفسير توزيع الإلكترونات حول النواة. ويُعد «نموذج بور» المبكر للذَّرَّة — وهو النموذج الذي اقترحه نيلز بور (١٨٨٥–١٩٦٢) في عام

١٩١٣، مفترضًا وجود إلكترونات في مدارات تحيط بالنواة ككواكب مصغرة والمُستخدم على نطاق واسع في الرسومات المنتشرة لشكل الذرة — نموذجًا خاطئًا من جميع النواحي تقريبًا، إلا أنه من الصعب محوه من مخيلة العامة. ويرى تصور ميكانيكا الكم للذَّرَّات أنه لا يمكن تحديد مسار محدد حول النواة ليدور فيه الإلكترون، وأن «المدارات» الكَوكَبيَّة الخاصة بنظرية بور غير موجودة ببساطة، وأن بعض الإلكترونات لا تدور حول النواة من الأساس.

يستند فهم علماء الكيمياء الفيزيائية للبنى الإلكترونية الخاصة بالذَّرَّات إلى نموذج شرودنجر لذَرَّة الهيدروجين، الذي وضعه في عام ١٩٢٦. كان إرفين شرودنجر (١٨٨٧–١٩٦١) أحد مؤسسي علم ميكانيكا الكم، وفي إحدى النزوات الشهوانية — على حد وصفه — أثناء قضاء إجازة مع إحدى عشيقاته، وضع المعادلة التي تحمل اسمه وحل لغز موقع الإلكترون في ذَرَّة الهيدروجين. فبدلًا من نموذج المدارات، وجد أنه يمكن للإلكترون أن يتخذ واحدة من عدة توزيعات متنوعة أشبه بالموجة حول النواة، تُسمى «دوالَّ موجية»، وكل موجة تتوافق مع مستوى معين من الطاقة.

استخدم علماء الكيمياء الفيزيائية حلول شرودنجر لذرة الهيدروجين واتخذوا منها نقطة انطلاق لنقاشهم حول ذَرَّات جميع العناصر. وهذا هو أحد الأسباب التي جعلت ذَرَّة الهيدروجين محورية جدًّا لفهمهم الكيمياء. وهم يطلقون على التوزيعات الإلكترونية الشبيهة بالموجات «المدارات الذرية»، مما يشير إلى وجود صلة ما بمدارات بور إلا أنها تشير إلى شيء أقل تحديدًا من المسار الفعلي للإلكترونات.

ينبغي علينا استخدام بعض المصطلحات هنا. يُعد المدار الذَّرِّي الأقل طاقة في ذرة الهيدروجين مثالًا على «المدار s». ويمكن تخيل الإلكترون في المدار s (يستخدم علماء الكيمياء الفيزيائية كلمة «في» عندما يقصدون توزيعًا يوضحه مدار معين) على هيئة توزيع كروي الشكل شبيه بالسحابة أكثر سُمكًا عند النواة ويتناقص هذا السُّمك بشدة مع الابتعاد عنها (انظر شكل ١-١). وهذا يعني أنه من المرجح أكثر العثور على الإلكترون عند النواة، ويقل هذا الترجيح تدريجيًّا عند نقاط تبتعد عنها بمسافة أكبر. بالمناسبة، لا يسعى الإلكترون في هذا النوع من المدارات للدوران حول النواة؛ وإنما في الواقع يحوم حولها ويحيط بها فحسب. وكثيرًا ما يُقال إن الذَّرَّة عبارة عن مساحة فارغة في أغلبها. وهذا ما تبقى من نموذج بور الذي يدور فيه الإلكترون الشبيه بالنقطة حول النواة؛ أما في نموذج شرودنجر، فلا توجد مساحة فارغة، وإنما ثمة احتمالات متفاوتة للعثور على الإلكترون في موقع محدد.




شكل ١-١: الأشكال الأساسية لمدارات s وp وd وf. تحيط الحدود بالمناطق التي من المرجح أن يوجد فيها الإلكترون. يبين المقطع الداخلي البنية الداخلية لمدار s، بدرجات تظليل تمثل احتمالية إيجاد إلكترون عند كل موضع.

توجد مدارات أخرى من النوع s، لكل منها طاقة أعلى تباعًا، وكل منها يشكل غلافًا كرويًّا شبيهًا بالسحابة على مسافات أبعد تدريجيًّا من النواة. وهي تُسمى 1s (المدار s الأقل طاقة) و2s و3s وهلم جرًّا. وفي ذرة الهيدروجين، يوجد الإلكترون الوحيد في المدار 1s.

كما توجد حلول موجية أخرى لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين (كما هو مبين في الشكل التوضيحي). فما يُطلق عليه «المدار p» هو عبارة عن تجمع من ساحبتين على طرفين متقابلين للنواة، ويتكون «المدار d» من أربع مناطق شبيهة بالسحابة، و«المدار f» يتكون من ثماني مناطق مشابهة، وهلم جرًّا. وثمة نقطتان نود الإشارة إليهما في هذا المقام: أولًا، الرموز s وp وd وf مستقاة من ملاحظات طيفية مبكرة جدًّا للذرات ولم يعد أصلها يمثل أية أهمية لأحد باستثناء مؤرخي العلوم؛ إلا أن الرموز ظلت قائمة وتعد جزءًا محوريًّا من المصطلحات التي يستخدمها كل الكيميائيين. ثانيًا، تتتابع الرموز وصولًا إلى الحرفين g وh وما إلى ذلك؛ ولكن لا يكاد الكيميائيون يتعاملون أبدًا مع هذه المدارات الأخرى، ولسنا بحاجة إلى الاستزادة في مناقشتها.

ومضى شرودنجر ليوضح أنه بينما توجد طريقة واحدة لإحاطة النواة بغلاف كروي (مما يؤدي إلى وجود مدار s واحد فقط عند أي مستوى من الطاقة)، توجد ثلاث طرق

لإحاطة النواة بمدار p (مما يؤدي إلى وجود ثلاثة مدارات p عند أي مستوى من الطاقة). وعلى نحو مماثل، توجد خمس طرق لإحاطة النواة بمدار d الأكثر تعقيدًا (أي توجد خمسة مدارات d عند أي مستوى من الطاقة)، وتوجد سبع طرق لإحاطة النواة بمدار f. علاوة على ذلك، عند أي مستوى طاقة معين، لا يمكن أن توجد سوى أنواع معينة من المدارات.

ولذا، نجد أن النمط الفعلي كما يلي:

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f

وهلم جرًّا، بحيث يعد 1s المدار الأقل طاقة.

وفي ذرة الهيدروجين، تحظى جميع المدارات الموجودة على المستوى نفسه (أي نفس الصف في هذه القائمة) بالطاقة نفسها. وفي جميع الذرات الأخرى، حيث يوجد أكثر من إلكترون واحد، يعدِّل التنافر المتبادل بين الإلكترونات مستويات الطاقة، وتتغير القائمة بوجه عام إلى ما يلي:

1s
2s 2p
3s 3p
4s 3d 4p

مع ظهور المزيد من التغيرات المُعقدة في المدارات الأخرى. وسأعقب بنقطتين في هذا الصدد.

أولًا، للكيمياء الفيزيائية تخصص فرعي يُعرف باسم «الكيمياء الحاسوبية». وكما يوحي اسمه، يستخدم هذا التخصص الفرعي أجهزة الكمبيوتر لحل معادلات شرودنجر في نُسخها الأكثر تعقيدًا والتي تنشأ عند التعامل مع الذرات والجزيئات. سأتناول الجزيئات في موضع لاحق من هذا الكتاب؛ ولكنني أركز هنا على المشكلة الأبسط كثيرًا للذرات المفردة، التي جرى التعامل معها بعد صياغة معادلة شرودنجر بفترة قصيرة جدًّا عن طريق القيام بعمليات حسابية يدوية بالغة التفصيل. الآن، صارت الذرات في جوهرها مشكلة

تافهة بالنسبة إلى أجهزة الكمبيوتر الحديثة، وصارت تُستخدم لصياغة توصيفات شديدة التفصيل لتوزيع الإلكترونات في الذرة ومستويات الطاقة المدارية. لكن على الرغم من أن علماء الكيمياء الفيزيائية يستطيعون الآن حساب الخواص الذرية بدقة كبيرة بضغطة زر واحدة تقريبًا، فإنه يروقهم وضع نماذج للذرات تمنحنا نظرة ثاقبة على بنيتها وتقدم لنا فهمًا بدلًا من مجرد سلسلة أرقام. ويُستعان بهذا الفهم بعد ذلك في الكيمياء غير العضوية والعضوية بالإضافة إلى أجزاء أخرى من الكيمياء الفيزيائية. لقد طورت النماذج بِناءً على الطريقة التي يؤثر بها التنافر بين الإلكترونات الموجودة في ذرات عناصر أخرى غير الهيدروجين على مستويات الطاقة المدارية ونمط شغل الإلكترونات لهذه المدارات.

تقدم عبارة «نمط شغل الإلكترونات لهذه المدارات» مبدأً مهمًّا آخر مأخوذًا من الفيزياء. ففي عام ١٩٢٥، وضع فولفجانج باولي (١٩٠٠–١٩٥٨) مبدأً مهمًّا عندما صادف بعض السمات الغريبة الخاصة بالتحليل الطيفي للذرات؛ إذ لاحظ اختفاء ترددات معينة في الأطياف، واستنتج أن حالات معينة للذرة محظورة. وبعد أن صيغت قوانين ميكانيكا الكم، أدرك العلماء أن ثمة طريقة عميقة للتعبير عن مبدئه، والتي لن نستخدمها في هذا الكتاب، وأن ثمة طريقة مباشرة أكثر في هذا الشأن ستخدم أغراضنا هنا، وتُعرف بـ «مبدأ الاستبعاد لباولي»:

> لا يمكن لأكثر من إلكترونين شغل أي مدار، وإذا شغل إلكترونان ذلك المدار، يجب أن يلفا بشكل مغزلي في اتجاهين معاكسين.

سنستخدم تلك الصيغة من المبدأ، والتي تناسب الكثير من التطبيقات في الكيمياء الفيزيائية.

ينص المبدأ، في أبسط صوره، على ألا تشغل جميع إلكترونات الذرة المدار 1s (باستثناء ذرة الهيدروجين التي تحتوي على إلكترون واحد فقط وذرة الهيليوم التي تحتوي على إلكترونين). على سبيل المثال، يحتوي الليثيوم على ثلاثة إلكترونات: اثنان منها تشغل المدار 1s، ولا يستطيع الإلكترون الثالث أن ينضم إليهما، ويجب أن يشغل المدار التالي ذا المستوى الأعلى من الطاقة، أي المدار 2s. مع أخذ هذه النقطة في الاعتبار، يتضح أمامنا شيء رائع للغاية؛ تتكشف لنا بنية الجدول الدوري للعناصر، الذي يعد الأيقونة الرئيسية لعلم الكيمياء.

لنرى مثالًا عمليًّا على ذلك، تأمَّل الأحد عشر عنصرًا الأولى في الجدول الدوري، والتي تحتوي على إلكترون واحد وحتى ١١ إلكترونًا (عدد الإلكترونات مكتوب بين أقواس في هذه القائمة):

H[1] He[2]
Li[3] Be[4] B[5] C[6] N[7] O[8] F[9] Ne[10]
Na[11] …

(إذا كنت بحاجة إلى تذكرة بأسماء العناصر، فألقِ نظرة على الجدول الدوري الوارد في الملحق الموجود بنهاية هذا الكتاب.) يمكن أن يشغل الإلكترون الأول المدار 1s، ويستطيع الإلكترون الثاني في عنصر الهيليوم (He) أن ينضم إليه. عند تلك النقطة، يمتلئ المدار بالإلكترونات، ويجب أن يشغل الإلكترون الثالث في عنصر الليثيوم (Li) المدار التالي الأعلى، أي المدار 2s. ويمكن للإلكترون التالي، لعنصر البيريليوم (Be)، أن ينضم إليه؛ وهكذا سيمتلئ بالإلكترونات. وعند هذه النقطة، يمكن للإلكترونات الستة التالية أن توزع بالتناوب على مدارات 2p الثلاثة. وبعد توزيع هذه الإلكترونات الستة (كما في عنصر النيون، Ne)، تكون المدارات 2p كلها قد امتلأت عن آخرها، ويجب على الإلكترون الحادي عشر، لعنصر الصوديوم (Na) أن ينتقل إلى المدار 3s. وفي الوقت نفسه، يبدأ صف جديد من الجدول الدوري. وعلى الفور، يمكنك أن تلاحظ الآن السبب وراء تقارب الليثيوم والصوديوم واصطفافهما في نفس العمود («المجموعة») في الجدول الدوري؛ إذ يملك كل منهما إلكترونًا مفردًا في المدار *s*. ويسري منطق مشابه على جميع عناصر الجدول، حيث إن عناصر المجموعة نفسها تحظى جميعها بترتيبات إلكترونية متشابهة وكل صف («دورة») تالٍ يمثل غلاف المدارات الخارجي التالي.

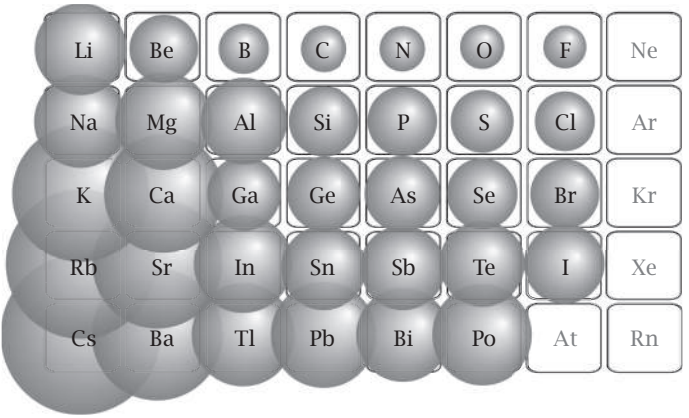
وعند هذا الموضع، تتحول الكيمياء الفيزيائية إلى «كيمياء غير عضوية»، أي الكيمياء الخاصة بجميع العناصر. فالكيمياء الفيزيائية فسرت البنية العامة للجدول الدوري، أما الكيمياء غير العضوية فتستكشف العواقب. ومن اللافت للانتباه، في رأيي، أن الأفكار البسيطة جدًّا حول وجود المدارات ومستويات الطاقة الخاصة بها، مقرونة بمبدأ يحكم شغلها، تفسر العلاقات بين العناصر، كما يتضح من الجدول الدوري.

## خواص الذَّرَّات

لا يتخلى علماء الكيمياء الفيزيائية عن دراسة الذَّرَّة عند هذا المستوى ويسلمون الراية إلى علماء الكيمياء غير العضوية. وإنما يواصلون الاهتمام بالخواص المتنوعة للذرات التي تنشأ من بنيتها الإلكترونية وتلعب دورًا في التحكم بالشخصية الكيميائية الخاصة بالعناصر.

ربما أهم خاصية للذرة وذات صلة بالمركبات التي يمكنها تكوينها هي حجمها، لا سيما «نصف قطرها». فعلى الرغم من أن الذرة تملك سحابة ضبابية من الإلكترونات تحيط بنواتها، تتناقص كثافة السحابة على نحو سريع جدًّا من عند الحافة، ومن ثم فإن الحديث عن نصف قطر الذرة ليس مضللًا للغاية. فمن الناحية العملية، يتحدد نصف قطر الذرة معمليًّا من خلال قياس المسافة بين ذرتين متحدتين في جزيء أو مادة صلبة، وتقسيم تلك المسافة على كل ذرة بطريقة معينة. ونجد أن أنماط نصف القطر الذري ترتبط بالمكان الذي يشغله العنصر في الجدول الدوري. وبالتالي، عند الاتجاه من يسار الجدول إلى يمينه، تصير الذرات أصغر حجمًا: فعلى الرغم من تزايد عدد الإلكترونات على نحو تدريجي، تزداد شحنة النواة أيضًا، وتجتذب السُّحب الإلكترونية إليها. ومع الاتجاه إلى أسفل أي مجموعة، تصير الذرات أكبر حجمًا لأن أغلفة خارجية جديدة تظهر في الدورات المتعاقبة (كما يحدث عند الاتجاه من الليثيوم إلى الصوديوم) وكل طبقة جديدة من السحابة تجعل الذرة أكبر حجمًا (انظر شكل ١-٢).

وتأتي «طاقة التأيُّن» في المرتبة الثانية من حيث الأهمية، وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون واحد أو أكثر من الذرة. كما سنرى، تحدد القدرة على انتزاع الإلكترونات من الذرة على نحو جزئي أو كلي أنواع الرابطة الكيميائية التي تستطيع الذَّرَّة أن تكونها، ومن ثَم تلعب دورًا كبيرًا في تحديد خواصها. وتتتبع طاقة التأيُّن بشكل أو آخر أنماط نصف القطر الذري ولكن بصورة معاكسة لأنه كلما اقترب الإلكترون من النواة الموجبة الشحنة، كان من الصعب انتزاعه. وبالتالي، تزداد طاقة التأيُّن عند الاتجاه من يسار الجدول الدوري إلى يمينه حيث تكون الذرات أصغر حجمًا. وبالاتجاه إلى أسفل أي مجموعة، تقل طاقة التأيُّن لأن الإلكترون الخارجي (ذلك الذي يسهل انتزاعه) يبتعد عن النواة على نحو متزايد تدريجيًّا. وبإمكان العناصر الموجودة يسار الجدول الدوري أن تفقد إلكترونًا أو أكثر بسهولة معقولة: كما سنرى في الفصل الرابع، تتمثل إحدى النتائج في أن هذه العناصر تُعد فلزات. أما العناصر الموجودة على يمين الجدول فتأبى بشدة أن تفقد الإلكترونات ومن ثَم فهي ليست فلزات (إنها «لا فلزات»).




شكل ١-٢: تغير نصف القطر الذري عبر الجدول الدوري. يتناقص نصف قطر الذرات على نحو نموذجي من يسار الجدول الدوري إلى يمينه ويزداد من أعلى إلى أسفل أي مجموعة. يوضح هذا الشكل عناصر «المجموعات الأساسية» (لا العناصر الانتقالية).

ويأتي «الميل الإلكتروني» في المرتبة الثالثة من حيث الأهمية، وهو الطاقة المنبعثة عندما يُضاف إلكترون إلى ذَرَّة. ويكون الميل الإلكتروني عند أقصى حد في العناصر الموجودة يمين الجدول الدوري (بالقرب من عنصر الفلور؛ تجاهل الحالة الخاصة للغازات النبيلة). ويمكن أن تسع هذه الذرات الصغيرة نسبيًّا إلكترونًا في طبقة السحابة الخارجية الممتلئة بشكل غير كامل وبمجرد أن يصل إلى هناك يستطيع التفاعل بقوة وعلى نحوٍ مُواتٍ مع النواة القريبة.

وتظهر أهمية طاقة التأين والميل الإلكتروني عندما نتأمل «الأيونات» التي من المرجح أن تكوِّنها الذرات. و«الأيون» هو ذرة ذات شحنة كهربائية. وتأتي هذا الشحنة إما لأن الذرة المتعادلة الشحنة فقدت إلكترونًا أو أكثر، وفي هذه الحالة تصبح «كاتيونًا» cation موجب الشحنة وإما لأنها اكتسبت إلكترونًا أو أكثر وصارت «أنيونًا» anion سالب الشحنة. وسُميت هذه الأيونات بـ «الكاتيونات» و«الأنيونات» من جانب علماء الكيمياء الفيزيائية الدارسين للموصلية الكهربائية للأيونات في المحاليل، مثل الملح المذاب في الماء، والذين لاحظوا أن إحدى فئات الأيونات تحركت إلى «أعلى» تدرج فرق الجهد الكهربائي بينما تحركت فئات أخرى «لأسفله» (والمقابل الإنجليزي لكلمة «أيون» ion مشتق من الكلمة اليونانية التي تعني المسافر، وan وcat هما سابقتان تعنيان «لأعلى» و«لأسفل»، على التوالي).

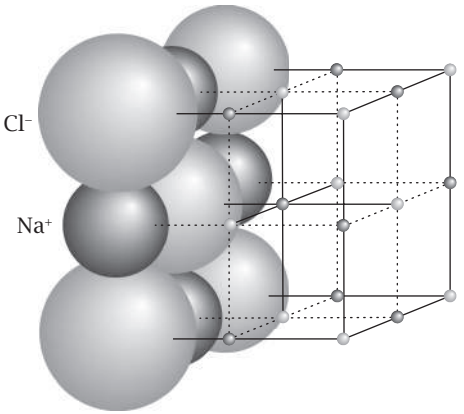
ومن المرجح أن تفقد العناصر الموجودة على يسار الجدول الدوري، ذات طاقات التأين المنخفضة، إلكترونات وتكون كاتيونات؛ أما العناصر الموجودة على يمين الجدول الدوري، ذات المستوى العالي من الميل الإلكتروني، فمن المرجح أن تكتسب إلكترونات وتكوِّن أنيونات. يقودنا هذا الفارق إلى لب موضوع استكشفه علماء الكيمياء الفيزيائية وشرحوه؛ ألا وهو طبيعة الرابطة الكيميائية.

## الرابطة الأيونية

«الرابطة الكيميائية» هي ما يربط الذَّرَّات المتجاورة معًا لتكوين البنى المُعقدة الخاصة بالعالم من حولنا. وتنشأ جميع الروابط الكيميائية من تغيرات في توزيع الإلكترونات في الذرات المتحدة، وبالتالي فإن تكوينها يقع بشكل كبير جدًّا ضمن اختصاص علم الكيمياء الفيزيائية.

يميز الكيميائيون بين ثلاثة أنواع من الروابط: الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية والرابطة الفلزية. سأرجئ مناقشة الرابطة الفلزية والفلزات حتى الفصل الرابع. تتكون المواد المتحدة أيونيًّا من كاتيونات وأنيونات مرتبطة معًا نتيجة للتجاذب بين شحناتها الكهربائية المعاكسة. وأشهر مثال على هذا النوع من الروابط هو كلوريد الصوديوم، ملح الطعام، الذي كل حبة منه تتكون من عدد كبير من كاتيونات الصوديوم ($Na^+$) التي تتجمع معًا مع عددٍ مساوٍ من أيونات الكلوريد ($Cl^-$). وربما يكون مصطلح «تجمع» مصطلحًا مضللًا، فالمركب ليس مجرد خليط عشوائي من الأيونات وإنما صفوف متراصة منها، كل أيون $Na^+$ تحيط به ستة أيونات $Cl^-$ وكل أيون $Cl^-$ بدوره تحيط به ستة أيونات $Na^+$ في مصفوفة شديدة الترتيب تمتد عبر البلورة الصغيرة (انظر شكل ١-٣).

يحدد علماء الكيمياء الفيزيائية عدة سمات مهمة للرابطة الأيونية. إحداها أنها ليست برابطة تترابط فيها أيونات فردية بعضها مع بعض. وما أطلقت عليه «التجمع معًا» يحدث نتيجة أن جميع الأيونات في البلورة تتفاعل بعضها مع بعض: فأيون $Na^+$ يتفاعل على نحو مُواتٍ مع أيونات $Cl^-$ المحيطة به، لكنه يتنافر مع أيونات $Na^+$ المحيطة بكل من أيونات $Cl^-$ هذه، ثم يتفاعل على نحوٍ مُواتٍ مع الصف التالي من أيونات Cl، وعلى نحو غير مُواتٍ مع الصف التالي من أيونات $Na^+$ وهلم جرًّا. وتتضاءل عمليات التجاذب والتنافر بفعل المسافة؛ غير أنه يجب النظر إلى الترابط الأيوني باعتباره سمة شاملة للبلورة، وليست سمة موضعية.




شكل ١-٣: بنية كلوريد الصوديوم (NaCl). كل أيون صوديوم ($Na^+$) مُحاط بستة أيونات كلوريد ($Cl^-$)، وكل أيون $Cl^-$ مُحاط بستة أيونات $Na^+$. ويتكرر هذا النمط عبر البلورة.

وتعود قوة الرابطة الأيونية، والسبب وراء وجودها، إلى أن الأيونات الموجودة في البلورة تمتلك طاقة أقل من نفس العدد من ذرات الصوديوم والكلور الفردية المتباعدة على نطاق واسع. وهذا هو الموضع الذي تلعب فيه طاقة التأين والميل الإلكتروني دورًا مهمًّا لتحديد ما إذا كان تكوين رابطة مواتيًا أم غير ذلك. وهنا يتحول علماء الكيمياء الفيزيائية إلى محاسبين يحسبون الأرباح والخسائر. ومن الوهلة الأولى، يوضح بيان الميزانية الخسارة بدلًا من الربح. فطاقة التأين الخاصة بالصوديوم قليلة، إلا أن إلكترونها الخارجي المنفرد لا ينفصل بسهولة؛ إذ يتطلب انتزاعه استثمار قدر هائل من الطاقة. والميل الإلكتروني الخاص بالكلور يعوض ذلك الاستثمار تعويضًا جزئيًّا، بالطاقة المنبعثة حين يرتبط الإلكترون بذرة كلور لتكوين $Cl^-$. رغم ذلك، لا تزال هذه العملية بأكملها تتطلب طاقة لأن انخفاض الطاقة الذي يحدث في الخطوة الثانية أقل بكثير من الطاقة المطلوبة في خطوة التأين الأولى. وانبعاث الطاقة الإضافي الذي يحول الخسارة إلى ربح هو نتيجة التفاعل الإجمالي المواتي بشدة بين الأيونات التي تكونت، وهي الطاقة التي تنبعث عند تجمعها معًا. في الواقع، هذا التراجع المهول في الطاقة يؤدي إلى ظهور الأيونات وتنتج عنه بلورة مستقرة من كلوريد الصوديوم.

الآن، يمكنك ملاحظة سمة ثالثة للروابط الأيونية؛ ألا وهي أنها تتكون بالأساس بين ذرات العناصر الموجودة يسار الجدول الدوري وتلك الموجودة على يمينه. تتمتع ذرات

العناصر الموجودة في اليسار بطاقة تأين منخفضة، وبالتالي تكون الطاقة المستثمرة لتكوين الكاتيونات منخفضة على نحو معقول. وتتمتع ذرات العناصر الموجودة في اليمين بميل إلكتروني عالٍ إلى حد معقول، ومن ثَم يكون هناك انخفاض معقول في الطاقة عندما تكوِّن أنيونات. وتتحول هذه الخسارة الصافية (وهي خسارة دومًا، لأن طاقة التأين عالية والميل الإلكتروني في هذه الحالة لا يسعف كثيرًا) إلى ربح من خلال التجاذب الإجمالي العام بين الأيونات.

## الرابطة التساهمية

تتمتع العناصر الموجودة على يمين الجدول الدوري بمستوى عالٍ من طاقة التأين بحيث إنها إذا شاركت بمفردها في تكوين رابطة، لا تتحول خسارة الطاقة إلى مكسب أبدًا. حدد علماء الكيمياء الفيزيائية طريقة أخرى تستطيع بها الذرات أن تكوِّن روابط بعضها مع بعض، لا سيما إذا أبت العناصر المشابهة الموجودة على يمين الجدول التخلي عن الإلكترونات وتكوين كاتيونات. لذا، تتوصل تلك الذرات لحل وسط: إنها «تشارك» إلكتروناتها وتكوِّن ما يُعرف بـ «الرابطة التساهمية».

وهنا يجب أن أتراجع خطوة إلى الوراء قليلًا بعيدًا عن هذه النقطة المتقدمة قبل الخوض في شرح مفهوم الرابطة التساهمية ونتائجها، وأُوضح نقطتين. أولًا، أشدد على أهمية مقطع valent في المقابل الإنجليزي لكلمة تساهمية Covalent. فهو مشتق من الكلمة اللاتينية التي تعني «قوة» (Valete! هي تحية الوداع الرومانية وتعني «كن قويًّا!») أصبحت كلمة valence — التي تعني التكافؤ — الآن مصطلحًا كيميائيًّا شهيرًا في علم الكيمياء يشير إلى النظرية المعنية بتكوين الروابط. والمقطع co يشير إلى التعاون بين الذرات لتحقيق قوة الترابط.

ثانيًا، من الصعب تحديد اللحظة التاريخية التي أصبحت فيها الكيمياء الفيزيائية تخصصًا مميزًا قائمًا بذاته داخل الإطار العام لعلم الكيمياء. بالتأكيد، كان هناك علماء كيمياء فيزيائية في القرن التاسع عشر؛ من بينهم مايكل فاراداي بل وروبرت بويل أيضًا (انظر الفصل الرابع) الذي عاش في وقت سابق عن ذلك تحديدًا في القرن السابع عشر، على الرغم من أنهم لم يستخدموا المصطلح آنذاك. ورغم ذلك، ظهر أحد فروع الكيمياء الفيزيائية في مطلع القرن العشرين مباشرة عندما صار الإلكترون (المُكتشف عام ١٨٩٧) عنصرًا أساسيًّا في تفسير الظواهر الكيميائية، وربما تتمثل نقطة انطلاق جيدة لهذا الفرع

من التخصص في تحديد الرابطة التساهمية. ويرجع الفضل في هذا إلى الكيميائي الأمريكي جيلبرت لويس (١٨٧٥–١٩٤٦) الذي اقترح في عام ١٩١٦ أن الرابطة التساهمية عبارة عن تشارك زوج من الإلكترونات. ويُعد عدم حصول جيلبرت لويس على جائزة نوبل رغم إسهاماته العديدة والمؤثرة في علم الكيمياء بوجه عام وفي الكيمياء الفيزيائية بوجه خاص واحدًا من فضائح التاريخ الفكري.

كما أشرت آنفًا، الرابطة التساهمية عبارة عن تشارك زوج من الإلكترونات. فإذا كان للذرة طاقة تأين عالية جدًّا بحيث يصعب معها تكوُّن كاتيونات بسبب الطاقة اللازمة لذلك، فلربما اكتفت بالتخلي جزئيًّا عن سيطرتها على أحد الإلكترونات. علاوة على ذلك، ربما تستعيد قدرًا من هذا الاستثمار الضئيل للطاقة من خلال التشارك في إلكترون توفره ذرة أخرى ذات سلوك مشابه شريطة انخفاض مستوى الطاقة بشكل عام. لقد استخدمت عمدًا مفردتين تشبيهيتين خاصتين بالبشر، «اكتفت» و«سلوك مشابه»، نظرًا إلى أن مثل هذه المفردات عادةً ما تتسلل إلى محادثات الكيميائيين كمختصرات لما يقصدونه فعلًا، وهي الإشارة إلى التغيرات الحادثة في الطاقة المصاحبة لإعادة توزيع الإلكترونات. سأتجنب استخدامها مستقبلًا؛ لأنها غير دقيقة وغير مناسبة (ولكنها عادةً ما تكون جذابة على نحو غريب وتشبه كثيرًا المحادثات غير المتكلفة، وبالتالي تساعد في تجنب التناول المتحذلق).

وعلى عكس الرابطة الأيونية، تتمثل السمة الرئيسية المميزة للرابطة التساهمية في أنها ظاهرة «موضعية». والمقصود من هذا أنه نظرًا إلى أن الإلكترونات تجرى مشاركتها بين الذرات المتجاورة، فتحدث رابطة محددة بين تلك الذرات ولا تتوزع الإلكترونات على عدد لا يُحصى من الأيونات. وإحدى نتائج هذه السمة الموضعية هي أن ما ترتبط برابطة تساهمية هي جزيئات مفردة، مثل الهيدروجين: $H_2$ (H—H)، والماء: $H_2O$ (H–Ö–H)، وثاني أكسيد الكربون: $CO_2$ (O=C=O). وضربت مثالًا بهذه الجزيئات الثلاثة لسبب معين.

أولًا، يُظهر جزيء الهيدروجين $H_2$ أن ذرات العنصر نفسه قد ترتبط بعضها ببعض برابطة تساهمية. وهذا الشكل من العناصر شائع بين اللافلزات (تأمل الأكسجين $O_2$ والكلور $Cl_2$). وتبين الصيغة H—H كيف يرمز الكيميائيون إلى الروابط التساهمية؛ أي إنهم يستخدمون شرطة بين الذرات المترابطة. وتشير كل شرطة إلى زوج متشارك من الإلكترونات. وجزيء الماء هو $H_2O$، وقد ذكرته لأبين أنه لا يجب لجميع الإلكترونات التي تمتلكها إحدى الذرات أن تشارك في تكوين الرابطة التساهمية وأنه من خلال تكوين

رابطتين تكون ذرة الأكسجين مُحاطة بثمانية إلكترونات (أي، أربعة أزواج). وتُسمى الأزواج غير المستخدمة «الأزواج الوحيدة». وتشير حقيقة وجود ثمانية إلكترونات إلى أن ذرة الأكسجين كونت أكبر عدد ممكن من الروابط إلى أن وصلت إلى ما رأيناه بالفعل بوصفه أقصى سعة للغلاف الخارجي للإلكترونات الخاص بها. هذا «التكوين الثماني» كما يُطلق عليه هو أحد المبادئ الإرشادية، غير الجديرة بالثقة دومًا، لتكوين الروابط. وأخيرًا، ذكرت مثال ثاني أكسيد الكربون لأنه يوضح أنه يمكن لأكثر من زوج واحد من الإلكترونات أن تجري مشاركته بين ذرتين؛ والرمز = يشير إلى «رابطة مزدوجة»، تتكون من زوجين متشاركين من الإلكترونات. هناك أيضًا جزيئات ذات روابط ثلاثية (ثلاثة أزواج متشاركة)، ونادرًا جدًّا ما تكون هناك روابط رباعية.

وليست جميع الأشياء المترابطة برابطة تساهمية هي جزيئات منفردة. فمن الممكن في بعض الحالات أن يسفر تكوين الروابط التساهمية عن شبكات موسعة من الروابط. ويعد الألماس أشهر مثال على ذلك، حيث إن كل ذرة كربون تكوِّن رابطة أحادية مع أربع ذرات مجاورة، وكل ذرة من هذه الذرات ترتبط بجاراتها من الذرات، وهكذا عبر البلورة. هذا، وسأعاود مناقشة هذه البنى في الفصل الرابع.

## ميكانيكا الكم الخاصة بالروابط

على الرغم من أن جيلبرت لويس طور عدة فرضيات نظرية، فإنه لم تكن لديه أدنى فكرة عن السبب الحقيقي وراء الأهمية البالغة التي يضطلع بها زوج الإلكترونات لتكوين رابطة تساهمية. استلزم فهم ذلك انتظار تطور ميكانيكا الكم وتطبيقها شبه الفوري على نظرية رابطة التكافؤ. ومنذ ذلك الحين نمت بذور ذلك التطبيق وانبثق عنها فرع رئيسي من الكيمياء الفيزيائية، ألا وهو «الكيمياء النظرية»، أو بالأحرى «الكيمياء الحاسوبية» بالنسبة إلى من يتعاملون مع الحسابات العددية.

لقد طوَّر علماء الكيمياء الفيزيائية، بالتعاون مع الفيزيائيين في بادئ الأمر، نظريتين عن تكوين الروابط تستندان إلى ميكانيكا الكم؛ ألا وهما «نظرية رابطة التكافؤ» و«نظرية المدارات الجزيئية». لم تعد النظرية الأولى مستخدمة الآن إلا أن مصطلحاتها تركت علامة لا تُمحى في علم الكيمياء ولا يزال الكيميائيون يستخدمون الكثير من مصطلحاتها حتى اليوم. لقد اجتاحت نظرية المدارات الجزيئية المجال نظرًا إلى أنه ثبت إمكانية تنفيذها على أجهزة الكمبيوتر بسهولة أكبر. ونظرًا إلى أن مصطلحات نظرية رابطة التكافؤ لا تزال

مُستخدمة في مجال الكيمياء إلا أن إجراء الحسابات قائم على استخدام نظرية المدارات الجزيئية، يجب على جميع الكيميائيين، تحت إشراف علماء الكيمياء الفيزيائية، أن يكونوا على دراية تامة بكلتا النظريتين.

وُضعت نظرية رابطة التكافؤ على يد كل من فالتر هايتلر (١٩٠٤–١٩٨١)، وفريتز لندن (١٩٠٠–١٩٥٤)، وجون سلاتر (١٩٠٠–١٩٧٦)، ثم طُورت على يد الكيميائي لينوس باولنج (١٩٠١–١٩٩٣) فور خروج ميكانيكا الكم إلى النور في عام ١٩٢٧. ويُعد هذا التعاون بين الفيزيائيين والكيميائيين نموذجًا ممتازًا للأساس الذي تقوم عليه الكيمياء الفيزيائية: كما أنه يوضح الخصوبة الفكرية التي يتمتع بها الشباب، حيث إن جميع مؤسسيها كانوا في العشرينيات من أعمارهم. وتكمن الفكرة الأساسية وراء نظرية رابطة التكافؤ في أنه يمكن كتابة الدالة الموجية لزوج الإلكترونات الذي يكوِّن الرابطة. ويكمن سبب أهمية زوج الإلكترونات في أن لكل إلكترون حركة لف مغزلي (كما ذكرت آنفًا عندما ناقشنا الذرات) ولكي توجد دالة موجية لتلك الرابطة يجب أن يلف الإلكترونان في اتجاهين متعاكسين. لاحظ أن هذا الوصف يركز على أزواج الذرات المتجاورة؛ إذ توفر إحدى الذرتين إلكترونًا يلف باتجاه عقارب الساعة، وتوفر الذرة الأخرى إلكترونًا يلف في عكس اتجاه عقارب الساعة، ويقترن الإلكترونان بعضهما ببعض. ويُظهر التحليل الدقيق للدالة الموجية الناتجة أن هذا الاقتران يسمح للإلكترونين بالاجتماع بين النواتين، ومن خلال تجاذبهما الكهروستاتيكي نحو النواتين، تلتصق الذرتان بعضهما ببعض بفعالية.

سرعان ما واجهت النظرية صعوبات مبدئية مع الكربون ومركبه الأساسي، الميثان، $CH_4$. وهنا، قدم باولنج إسهامه الأساسي وظلت المصطلحات التي ابتكرها مُستخدمة في الكيمياء الحديثة. تملك ذرة الكربون، في أدنى حالة طاقة لها، أربعة إلكترونات في سحابتها الإلكترونية الخارجية («غلاف التكافؤ» خاصتها)، اثنان منها مقترنتان بالفعل. ويمكن للاثنين المتبقيين أن يقترنا مع الإلكترونين اللذين توفرهما ذرتا هيدروجين، ولكن هذا سيسفر عن $CH_2$، لا $CH_4$. اقترح باولنج فكرة «الترقي»، وفيها يُتخيل وجود استثمار افتراضي للطاقة لنقل أحد إلكترونَي مدار 2s المقترنين إلى مدار 2p خالي. وبذلك يمكن أن تتاح جميع الإلكترونات الأربعة للاقتران بالإلكترونات التي توفرها ذرات الهيدروجين، مما يتيح تكوين الميثان، $CH_4$.

غير أن عملية الترقي تثير مشكلة أخرى، فإحدى هذه الروابط (تلك المتضمنة مدار 2s الأصلي) تختلف عن الروابط الثلاثة الأخرى (التي تكونت من خلال الاقتران بالإلكترونات في

مدارات 2p الثلاثة)؛ ولكن في الميثان $CH_4$ من المعروف أن جميع الروابط الأربعة متماثلة. تغلَّب باولنج على هذه المشكلة من خلال اقتراح مفهوم «التهجين». فكل مدار 2s و2p أشبه بموجة تدور حول النواة: ومثل جميع الموجات، فهي يمكن أن تتداخل إذا ما شغلت نفس الحيز المكاني، وهو ما تفعله بالفعل في هذه الذرة. ويُظهر تحليل التداخل بين الموجات الأربعة أنها تؤدي إلى أربعة أنماط للتداخل تتوافق مع المدارات المتطابقة باستثناء الاتجاه نحو اتجاهات مختلفة (نحو زوايا شكل رباعي الأوجه في هذه الحالة). واقترح باولنج أن هذه «المدارات الهجينة» ينبغي استخدامها لتكوين الروابط التساهمية لجزيء $CH_4$. والنتيجة هي أربع روابط متطابقة وجزيء يشبه نموذجًا مصغرًا من رباعي الأوجه، تمامًا كما رُصد شكلها.

ويمثل جزيء آخر بسيط، وهو كلوريد الهيدروجين (HCl)، مشكلة أخرى؛ إذ أظهر تحليل الدالة الموجية وفقًا لنظرية رابطة التكافؤ أنها كانت بمثابة وصف ضعيف لتوزيع الإلكترونات في إحدى النواحي المهمة؛ ألا وهي أنها لم تسمح أبدًا لكلا الإلكترونين أن يوجدا على ذرة الكلور في الوقت نفسه. لقد رأينا أن عنصر الكلور، الموجود على يمين الجدول الدوري، يتمتع بمستوى عالٍ من الميل الإلكتروني، وبالتالي من غير المعقول ألا يقضي إلكترونا الرابطة جزءًا كبيرًا من وقتهما بالقرب من ذرة الكلور. وهنا اقترح باولنج مفهوم «الرنين». فبدلًا من كتابة دالة موجية واحدة تمثل جزيء H–Cl، يجب كتابة دالة أخرى لبنية أيونية صغيرة (في هذه الحالة، موضعية)، $H^+Cl^-$، ويجب أن تساهم كلتاهما في البنية الفعلية للجزيء. وهذا «التراكب» للدالتين الموجيتين — الذي يسمح بمساهمة كل منهما في الوصف — يُسمى بالرنين، وإدراجه يحسن وصف الجزيء (ويسفر عن طاقة أقل: وهي دومًا علامة على التحسن).

لقد كان مفهوم الرنين بمنزلة المنقذ لنظرية رابطة التكافؤ والسبب وراء انهيارها في آنٍ واحد. فقد قدم حلًّا للجزيئات الصغيرة، حيث لا يوجد سوى عدد ضئيل من البنى الرنينية، ولكنه ثبت أنه عائق كبير في حالة الجزيئات الكبيرة حيث توجد آلاف البنى التي قد تسهم في الرنين.

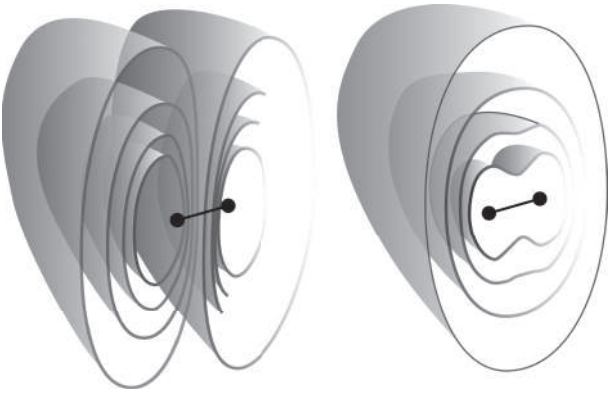
في البداية، صيغت نظرية المدارات الجزيئية في عام ١٩٢٧ على يد كل من روبرت موليكن (١٨٩٦–١٩٨٦) وفريدريش هوند (١٨٩٦–١٩٩٧) بوصفها نظرية منافسة لنظرية رابطة التكافؤ؛ صك مولكين الاسم في عام ١٩٣٢. ويمكن اعتبارها امتدادًا طبيعيًّا لنظرية البنية الإلكترونية للذرات. وكما رأينا، داخل الذرة تشغل الإلكترونات (أي تكون

لها توزيعات تُوصف من خلال) دوالًا موجية تُسمى المدارات الذرية. وداخل الجزيء، وفقًا إلى نظرية المدارات الجزيئية، تشغل الإلكترونات دوالَّ موجية تُسمى «المدارات الجزيئية» التي تنتشر عبر كل الأنوية الموجودة في الجزيء وتساعد في ارتباط بعضهما ببعض في ترتيب مستقر. ووفقًا لمبدأ الاستبعاد لباولي، لا يمكن لأي مدار جزيئي، مثل المدار الذري، أن يستوعب أكثر من إلكترونين، ويجب أن يلفا بشكل مغزلي في اتجاهين معاكسين، وهذا يفسر أهمية الاقتران الإلكتروني الذي افترضه لويس.

من الصعب جدًّا حل معادلة شرودنجر للمدارات الجزيئية، ولذا فالمقاربات هنا ضرورية. أولًا، تتألف المدارات الجزيئية من جميع المدارات الذرية الموجودة في الجزيء. وبالتالي، في جزيء الهيدروجين $H_2$، يُستخدم المداران الذريان اللذان من نوع 1s. وكما هي الحال مع أي موجات، يحدث التداخل حيث تنتشر هذه الدوال الموجية في نفس الحيز المكاني (كما ذكرنا في النقاش الخاص بالتهجين، لكن هنا يوجد تداخل بين الموجات المتمركزة حول الذرات المتجاورة). وفي هذه الحالة، ربما يؤدي التداخل إلى تعزيز سعة الموجات حيث تتداخل أو تقليلها. وتؤدي الحالة الأولى إلى ظهور «مدار ترابط»، لأن الإلكترونات التي تشغله ستكون مجتمعة بين النواتين وستربط النواتين بعضهما ببعض بسبب التجاذب بين الشحنتين المتضادتين. ويؤدي التداخل المدمر إلى تقليل سعة الدالة الموجية بين النواتين ومن ثَم انتزاع الإلكترونات من الموضع الذي يستحسن أن تكون عنده. وبالتالي، يُطلق على هذا الاتحاد «مدار مضاد للترابط»، نظرًا إلى أن الإلكترونات الموجودة به تتسبب في تباعد النواتين بعضهما عن بعض (انظر شكل ١-٤).

على الرغم من الصعوبة البالغة لحل معادلة شرودنجر على مستوى الجزيئات، فإن علماء الكيمياء النظرية طوروا عمليات حاسوبية فعَّالة للتوصل إلى حلول عددية بالغة الدقة في هذا الصدد. وتبدأ جميع العمليات بإنشاء مدارات جزيئية من المدارات الذرية المتاحة ثم الشروع في البحث عن أفضل الأنماط. وهذا الفرع من الكيمياء الفيزيائية يخضع للتطوير المكثف نظرًا إلى أن قدرات أجهزة الكمبيوتر تتزايد. ورسومات توزيعات الإلكترونات في الجزيئات مألوفة الآن ومفيدة جدًّا لفهم خواص الجزيئات. وهذا الأمر ذو صلة خاصة بتطوير عقاقير جديدة وفعَّالة دوائيًّا؛ حيث إن توزيعات الإلكترونات تلعب دورًا مهمًّا في تحديد كيف يرتبط جزيء بآخر مما قد يؤدي إلى وقف النشاط الضار لجزيء غازي على نحو خطير.

وتندرج هذه العمليات الحاسوبية تحت ثلاث فئات واسعة النطاق. ترى العمليات «شبه التجريبية» أن بعضًا من العمليات الحاسوبية تستهلك الكثير من الوقت (وبالتالي



مدار مضاد للترابط مدار ترابط

شكل ١-٤: مدار الترابط والمدار المضاد للترابط في جزيء مكوَّن من ذرتين. في مدار الترابط، تجتمع الإلكترونات بين النواتين وتربطهما معًا. أما في المدار المضاد للترابط، فتُنتزع الإلكترونات من الحيز بين النواتين وتتباعد النواتان بعضهما عن البعض. والأمر نفسه ينطبق على الجزيئات التي تتألف من ذرات عديدة. الأسطح عبارة عن خطوط ذات احتمالية متساوية للعثور على إلكترونات.

فهي باهظة الثمن) ما لم تكن بعض المعاملات اللازمة في الحسابات مأخوذة من التجارب العملية. أما العمليات «الأولية» ab initio الأكثر نقاءً، فهي في معزل عن الحلول الوسط هذه، وتسعى إلى إجراء الحسابات بمدخلات لا تزيد عن هويات الذرات الموجودة. في البداية، كان لا يمكن التعامل بهذه الطريقة إلا مع الجزيئات الصغيرة؛ ولكن مع تزايد القدرة الحاسوبية، أمكن أن تضم إلى نطاقها الجزيئات الأكبر حجمًا أكثر فأكثر. وتُعد إحدى العمليات الرائجة حاليًّا مزيجًا بين هذين النهجين: إن «نظرية الكثافة الدالية» قابلة للتطبيق على نطاق واسع نظرًا إلى أنها توفر طريقة سريعة ودقيقة إلى حد معقول لحساب خواص نطاق واسع من الجزيئات.

## التحدي الراهن

فُهِم تكوين الروابط على نحو كامل بمعزل عن بعض المسائل العويصة المتعلقة بدور إسهامات طاقة الوضع والطاقة الحركية وبوجود التأثيرات النسبية في الذرات الثقيلة.

والآن ينصب التركيز الأساسي على الحساب الحاسوبي الفعَّال والموثوق به للبنى الإلكترونية الخاصة بالجزيئات الأكبر، وفيها الجزيئات المثيرة للاهتمام البيولوجي، والخواص الإلكترونية للأنظمة النانوية، والأوصاف التفصيلية لسلوك الإلكترونات داخل الجزيئات. وتجري نمذجة التفاعلات الكيمائية بصورة حاسوبية على نحو متزايد، مما يجعلنا نتعرف على كيف تُكسر الروابط وكيف تتكوَّن أخرى جديدة. ويُعد اكتشاف الأدوية — أي، تحديد الجزيئات أو المركبات النشطة دوائيًّا من خلال العمليات الحاسوبية بدلًا من إجراء التجارب داخل جسم الكائن الحي — هدفًا مهمًّا للكيمياء الحاسوبية الحديثة.

الفصل الثاني

# المادة من الخارج

في بدايات علم الكيمياء الفيزيائية، والتي ربما تعود إلى القرن السابع عشر أو على نحو أوقع خلال القرن التاسع عشر، استكشف ممارسوه — الذين كانوا يفتقرون إلى الأدوات الرائعة التي نمتلكها الآن — المظهر الخارجي للمادة بدلًا من التعمق في دراسة البنية الداخلية المجهولة آنذاك. وثبت أن ذلك الاستكشاف، عند إجرائه من منظور كمي بدلًا من مجرد سرد الطريقة التي تبدو بها الأشياء، مثمر بصورة استثنائية لا سيما في إطار التخصص الذي صار معروفًا باسم «الديناميكا الحرارية».

الديناميكا الحرارية هو علم الطاقة والتحولات التي قد تمر بها. وقد نشأ هذا العلم من ملاحظات عن قدرات المحركات البخارية سجلها المهندسون والفيزيائيون الذين سعوا لاستخراج أكبر قدر من القوة الدافعة من رطل الفحم، أو من رطل الزنك حين اختُرعت الكهرباء. وأظن أنه لم يتصور الرواد الأوائل هؤلاء على الإطلاق أن اكتشافاتهم ستُنقل بفعالية شديدة إلى علم الكيمياء لدرجة أن تلعب الديناميكا الحرارية دورًا محوريًّا في فهم التفاعلات الكيميائية وتصل إلى ما هو أبعد مما توحي به عبارة «تحول الطاقة».

لا تزال الديناميكا الحرارية الكيميائية الحديثة تدور حول الطاقة، غير أنه في خضم التوصل للقوانين التي تحكم الطاقة يبدو أننا أحيانًا نكتشف علاقات غير متوقعة بين الخواص المختلفة للمادة في حجمها الطبيعي. وتكمن فائدة ذلك في أن قياسات إحدى الخواص يمكن استخدامها للتعرف على خواص أخرى ربما لا تكون خاضعة بسهولة للقياس.

توجد حاليًّا أربعة قوانين للديناميكا الحرارية، مرقمة اعتباطيًّا إلى حد ما من الصفر وحتى ثلاثة. يرسي القانون الصفري مفهوم درجة الحرارة، وعلى الرغم من أن لدرجة الحرارة أهمية أساسية عند مناقشة جميع أشكال المادة وخواصها، أرى أن أساسها

المفاهيمي والمنطقي لا يعد موضع اهتمام كبير لعالم الكيمياء الفيزيائية العادي ولذا لن نتطرق إليه أكثر من ذلك. (سأتطرق بإيجاز إلى أهمية درجة الحرارة مرة أخرى في الفصل الثالث.) يقدم القانون الأول مبدأ حفظ الطاقة المهم للغاية، أما القانون الثاني فيتناول خاصية الإنتروبي الرائعة على نحو كبير، ويعرض القانون الثالث عدم إمكانية الوصول بالحرارة إلى الصفر المطلق، وهو الأمر الذي يبدو محبطًا. ونظرًا إلى أنه لا يمكن أن تحدث تفاعلات كيميائية عند الصفر المطلق، فربما يبدو القانون الثالث غير مهم كثيرًا بالنسبة إلى علماء الكيمياء الفيزيائية، ولكنه على أرض الواقع يلعب دورًا مهمًّا حيال الطريقة التي يستخدمون بها البيانات ولا يمكنني أن أتجاهله. إننا نجد أغلب العلاقات بين الخواص القابلة للقياس في إطار القانون الثاني، ولذا سأشرح ما يتضمنه ذلك في الوقت المناسب.

«المادة من الخارج» هو عنوان مناسب لفصل مخصص للحديث عن الديناميكا الحرارية، نظرًا إلى أنه في إطار أنقى صورها، وأقصد هنا «الديناميكا الحرارية الكلاسيكية»، لا تعول المناقشات أو الاستنتاجات على أي نموذج للتكوين الداخلي للمادة. وحتى ولو كنت لا تؤمن بوجود الذرات أو الجزيئات، يمكنك أن تكون عالمًا مؤثرًا في تخصص الديناميكا الحرارية (وإن كانت رؤيتك في هذه الحالة ستكون قاصرة). وتشير جميع العلاقات التي جرى التوصل إليها في الديناميكا الحرارية الكلاسيكية إلى خواص قابلة للرصد للمادة في حجمها الطبيعي ولا تستند إلى خواص الذرات والجزيئات المكونة لها. ومع ذلك، يمكن تكوين نظرة ثاقبة أكبر على أصل هذه الخواص والعلاقات بينها إذا تخلصت من محدودية الرؤية هذه وتعرفت على البنية الذرية للمادة. وهذا هو دور «الديناميكا الحرارية الإحصائية»، التي يبدو اسمها مخيفًا بعض الشيء، والتي سأقدم لها في الفصل الثالث.

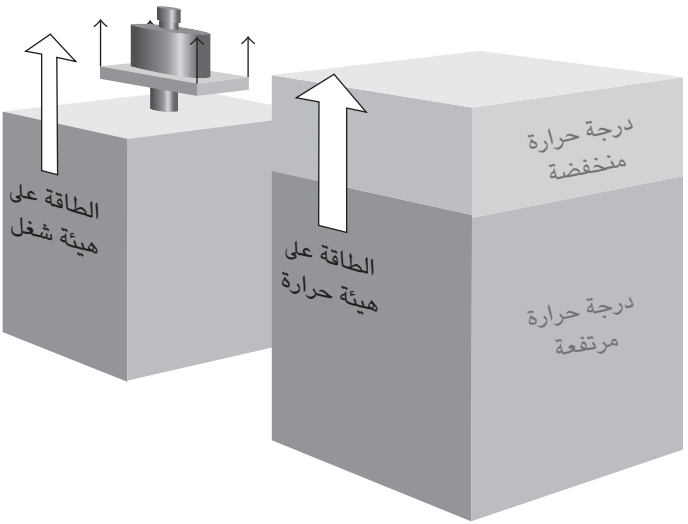
سأركز خلال هذا الفصل على تطبيقات الديناميكا الحرارية في نطاق علم الكيمياء الفيزيائية. ومن نافلة القول أن الديناميكا الحرارية قابلة للتطبيق أيضًا على نطاق واسع في الهندسة والفيزياء، حيث كانت نشأتها الأولى. وهو أيضًا موضوع رياضي إلى حد كبير، خاصة عندما يتعلق الأمر بصياغة علاقات بين الخواص (بل حتى تعريف تلك الخواص)، إلا أنني سأبذل قصارى جهدي لعرض محتواه دون التطرق إلى التفاصيل الرياضية الدقيقة.

## القانون الأول

من منظور علماء الكيمياء الفيزيائية، يُعد القانون الأول إسهابًا على ما جاء في «قانون حفظ الطاقة» الذي ينص على أن الطاقة لا تفنى ولا تُستحدث من العدم. فهو يوضح أن الديناميكا الحرارية تشمل انتقال الطاقة على هيئة حرارة، في حين أن ديناميكا نيوتن وتلامذته لا تشمل ذلك. ويُعد المفهوم المحوري للقانون الأول هو «الطاقة الداخلية»، والتي يرمز لها بـ $U$، ويقصد بها الطاقة الإجمالية المنبعثة من أية منطقة في العالم تخضع للدراسة من جانبنا، أي، «النظام»؛ ولكن ذلك لا يتضمن الطاقة المنبعثة نتيجة لمسببات خارجية، مثل حركة النظام بأكمله عبر الحيز المكاني. وقد أثبتت التجارب التفصيلية التي أجراها جيمس جول (١٨١٨–١٨٨٩) في منتصف القرن التاسع عشر أن الطاقة الداخلية لنظام ما قد تتغير من خلال بذل شغل أو تسخين النظام. وينطوي الشغل، وهو مفهوم مأخوذ من الديناميكا، على التحرك ضد قوة معاكسة، أما الحرارة، وهو مفهوم جديد في الديناميكا الحرارية، فهي عبارة عن انتقال الطاقة التي تستغل الاختلاف في درجة الحرارة. إن فشل عدد لا يُحصى من المحاولات — حسنة النية عادةً ولكنها مدفوعة بالجشع والنصب والاحتيال كذلك — لابتكار آلة الحركة الأبدية — وهي عبارة عن آلة يمكنها إنتاج شغل بدون أي مدخلات للطاقة (كالحرارة) — أدى في النهاية إلى استنتاج مفاده أن «الطاقة الداخلية لنظام معزول عن التأثيرات الخارجية لا تتغير». وهذا هو القانون الأول للديناميكا الحرارية.

ويتعين عليَّ هنا أن أدلي بملاحظة. لأي نظام طاقة، ولكن ليس بالضرورة أن يكون له شغل أو حرارة (حتى وإن كان ساخنًا). ويُعد الشغل والحرارة شكلين مختلفين من «انتقال» الطاقة داخل النظام أو خارجه. والشغل هو شكل من أشكال انتقال الطاقة يعادله رفع الأثقال، أما الحرارة، فهي شكل من أشكال انتقال الطاقة ينتج عن الاختلاف في درجة الحرارة (انظر شكل ٢-١). وعندما نقول إن «النظام ساخن»، لا نعني بذلك أنه يملك الكثير من الحرارة؛ وإنما يحظى بدرجة حرارة عالية بسبب الطاقة التي يختزنها حاليًّا.

لأسباب عملية، في العديد من الحالات يولي علماء الكيمياء الفيزيائية اهتمامًا أقل بالطاقة الداخلية مقارنة بخاصية وثيقة الصلة تُسمى الإنثالبي (المحتوى الحراري)، ويرمز له بـ $H$. والمقابل الإنجليزي لهذا المصطلح enthalpy مشتق من العبارة اليونانية التي تعني «الحرارة بالداخل»، وعلى الرغم من عدم وجود «حرارة» كهذه داخل أي نظام،




شكل ٢-١: الشغل هو شكل من أشكال انتقال الطاقة يضاهيه رفع الأثقال، أما الحرارة فهي شكل من أشكال انتقال الطاقة ينتج عن الاختلاف في درجة الحرارة. ويزيد هذان الشكلان الطاقة الداخلية للنظام أو يقللانها.

فالاسم المستخدم صائب تمامًا، وسأشرح السبب بعد قليل. ولكي تكتمل الفكرة وعلى الرغم من عدم أهمية ذلك لطرحنا النظري هنا، إذا عرفت الطاقة الداخلية لنظام ما، يمكنك ببساطة أن تحسب الإنثالبي الخاص به من خلال جمع حاصل ضرب ضغط النظام في حجمه $pV$ والطاقة الداخلية $U$ $(H = U + pV)$. والنقطة المهمة هنا تكمن في أن أهمية الإنثالبي تتمثل في أن التغير في قيمته مكافئ لخرج الطاقة على هيئة حرارة الذي يمكن استخلاصه من النظام شريطة أن يظل تحت ضغط ثابت. فعلى سبيل المثال، إذا تراجع الإنثالبي الخاص بالنظام بمقدار ١٠٠ جول عندما يخضع لتغير معين (مثل تفاعل كيميائي)، إذن فنحن نعرف أنه يمكن استخلاص ١٠٠ جول من الطاقة على هيئة حرارة، بشرط أن يكون الضغط ثابتًا.

وتكمن العلاقة بين التغيرات في الإنثالبي والخرج الحراري في صميم الكيمياء الفيزيائية، أو هي بالأحرى جوهر الديناميكا الحرارية الكيميائية، المعروفة باسم «الكيمياء الحرارية»، والتي تدرس عمليات الانتقال الحراري المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. وهذا

الجانب من الكيمياء ذو أهمية حيوية أينما تُستخدم أنواع الوقود، حيث لا تشمل أنواع الوقود بنزين محركات الاحتراق الداخلي فحسب، وإنما أيضًا الأطعمة التي تمد الكائنات الحية بالطاقة. وفي هذا الاستخدام الأخير، فإن دور استخدام الطاقة في الكائنات الحية يدرسه علم «الطاقة الحيوية»، وهو قسم فرعي للكيمياء الحرارية يركز على العمليات الكيميائية الحيوية.

والأداة الرئيسية التي يستخدمها علماء الكيمياء الحرارية هو «المُسعِّر الحراري»، وهو بالأساس عبارة عن وعاء مزود بترمومتر؛ إلا أنه طُور إلى حد كبير، مثل الكثير من الأجهزة العلمية، ليصبح أداة متقدمة عالية الدقة خاضعة للتحكم والتحليل من قِبل جهاز كمبيوتر. وبشكل عام، يُسمح بحدوث التفاعل الكيميائي المعني بالدراسة في الوعاء ويُسجل الارتفاع الناتج في درجة الحرارة. ويحول هذا الارتفاع (أو الانخفاض في بعض الحالات النادرة) في درجة الحرارة بعد ذلك إلى خرج حراري من خلال مقارنته بتفاعل معروف مسبقًا أو التأثير الخاص بالتسخين الكهربائي. وإذا كان المُسعِّر الحراري معرضًا للأجواء المحيطة (وبالتالي مُعرضًا لضغط ثابت)، حينئذٍ يكون الخرج الحراري مكافئًا للتغير في الإنثالبي الخاص بمزيج التفاعل. وحتى وإن كان وعاء التفاعل محكم الإغلاق ومحتوياته خاضعة للتغير في الضغط، لدى الكيميائيين وسائل لتحويل البيانات إلى ظروف ذات ضغط ثابت، ويمكنهم استنباط التغير في الإنثالبي من التغير الملاحظ في درجة الحرارة.

واعتمادًا على القانون الأول للديناميكا الحرارية، يدرك علماء الكيمياء الحرارية بشيء من الارتياح أنهم ليسوا مضطرين إلى إخضاع كل تفاعل مُتخيل إلى الدراسة والفحص. وربما يُنظر إلى التفاعل الكيميائي محل الاهتمام بأنه يحدث عبر سلسلة من الخطوات التي خضعت بالفعل للدراسة. ووفقًا للقانون الأول للديناميكا الحرارية، يجب أن يكون التغير في الإنثالبي باستخدام المسار المباشر مساويًا لمجموع التغيرات في الإنثالبي باستخدام المسار غير المباشر (مثلما يتعين على مسارين أعلى جبل واقعين بين نفس النقطتين أن يؤديا إلى التغير نفسه في الارتفاع عن سطح البحر)؛ وإلا فستكون لديك نظريًّا طريقة لاستحداث الطاقة: البدء بمركب ما؛ ثم تغييره؛ وبعد ذلك إعادته إلى المركب الأصلي مرة أخرى من خلال مسار مختلف، واستخلاص الفارق في الطاقة. ومن ثَم، يمكنهم جدولة البيانات التي يمكن استخدامها لتوقع التغييرات الطارئة على الإنثالبي في أي تفاعل كيميائي محل اهتمام بالنسبة إليهم. على سبيل المثال، إذا كان تغيُّرا الإنثالبي للتفاعلين A

A → C هو عبارة عن مجموعهما. B → C و A → B معروفين، فإن التغير الخاص بالتفاعل
(ولا يقيد علماء الكيمياء الفيزيائية أنفسهم بتفاعلات محددة؛ وهو ما يعرضهم للسخرية اللطيفة من جانب علماء الكيمياء العضوية والكيمياء غير العضوية. ويجادلون بأنه من أجل الحفاظ على مبدأ التعميم يستخدمون الرموز A وB وC؛ وهو ما يجعل زملاءهم المتشككين عادة ما يرتابون بسخرية في أن مثل هذا التعميم يخفي وراءه في الحقيقة جهلًا.)

وفي الأيام الأولى للكيمياء الفيزيائية (وأقصد هنا القرن العشرين)، كانت تغيرات الإنثالبي تُقدر عادة من خلال ملاحظة أي من هذه الروابط تُكسر في المواد المتفاعلة وأي منها تتكون لصنع النواتج، وبالتالي ربما تكون A → B خطوة كسر الرابطة و B → C خطوة تكوين الرابطة الجديدة، والتي يُحسب تغيرات الإنثالبي الخاصة بكل منهما بمعلومية قوة الروابط القديمة والجديدة. وكثيرًا ما كان يعطي هذا الإجراء، رغم أنه إجراء مفيد بوجه عام، نتائج غير دقيقة على نحو كبير، لأن الروابط كيانات حساسة ذات قوًى تعتمد على ماهية الذرات الأخرى الموجودة في الجزيئات ومواضعها. والآن، تلعب الحوسبة دورًا مركزيًّا: صار الآن شيئًا عاديًّا أن يُحسب الفارق في الطاقة بين النواتج والمواد المتفاعلة؛ لا سيما إذا كانت الجزيئات معزولة كما في الحالة الغازية، وهذا الفارق يتحول بسهولة إلى تغير في الإنثالبي. إلا أن الحوسبة أقل موثوقية فيما يخص التفاعلات الكيميائية الخاصة بالسوائل أو المحاليل ولا يزال هناك شوطًا لنقطعه على طريق التقدم في هذا الصدد.

هذا، وتُعد التغيرات في الإنثالبي مهمة جدًّا من أجل إجراء مناقشة منطقية للتغيرات الطارئة على الحالة الفيزيائية (التبخر والتجمد على سبيل المثال) وسأعود إليها في الفصل الخامس. وهي أساسية أيضًا للتطبيقات الخاصة بالقانون الثاني للديناميكا الحيوية.

## القانون الثاني

يُعد القانون الثاني للديناميكا الحرارية قانونًا أساسيًّا تمامًا لتطبيق الديناميكا الحرارية في مجال الكيمياء، والذي عادةً ما يتخذ شكلًا متخفيًا، ولكن دائمًا ما يكون قابعًا وراء النقاشات الدائرة حول التفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها في علم الأحياء والتكنولوجيا على حد سواء.

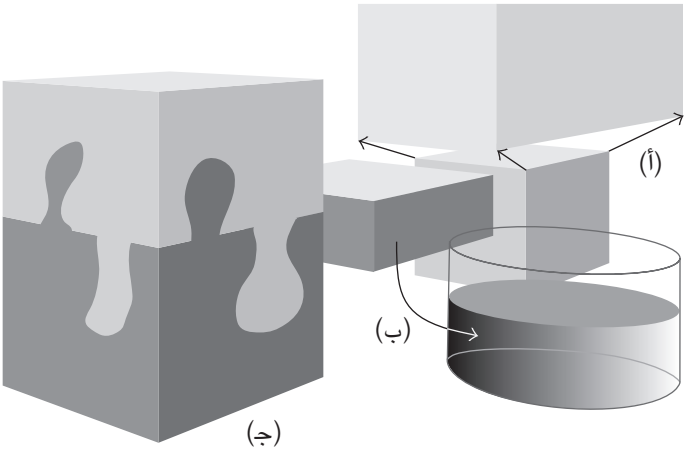
يعين القانون الأول حدود التغيرات المحتملة (فهي يجب أن تحافظ على إجمالي كمية الطاقة، ولكن تتيح لها الانتقال من مكان إلى آخر أو التحول إلى حرارة أو شغل). ومن

بين تلك التغيرات المحتملة يحدد القانون الثاني التغيرات التي قد تحدث بشكل تلقائي. والمعنى الاعتيادي لـ «التلقائية» هو أنها تحدث «بدون وساطة خارجية»؛ وهذا يعني في الكيمياء الفيزيائية، بدون الاضطرار إلى بذل «شغل» لإحداث التغير. وهذا لا يعني السرعة، كما تعني الكلمة ضمنًا أحيانًا في إطار الكلام العادي. قد تكون التغيرات التلقائية بطيئة جدًّا: فالاسم يشير ببساطة إلى أن بها «نزعة» لأن تحدث بدون تدخل. ومن منطلق هذا المعنى، يُعد تحول الألماس إلى جرافيت أمرًا تلقائيًّا؛ إلا أنه يحدث ببطء شديد لدرجة أنه يمكن التغاضي عن التغير من الناحية العملية. فتمدد الغاز في فراغ هو عملية تلقائية وسريعة على حد سواء. أما انضغاطه إلى حجم أصغر فهو عملية غير تلقائية: يجب علينا أن نبذل شغلًا ونضغط على مكبس ما لإحداث هذا التغير. باختصار، يحدد القانون الأول التغيرات المحتملة؛ ويحدد القانون الثاني أي هذه التغيرات المحتملة هي تغيرات تلقائية.

يحدد القانون الثاني التغيرات التلقائية باعتبارها تغيرات تصاحبها زيادة في الإنتروبي. والإنتروبي، الذي يُرمز له بـ $S$، هو مقياس لجودة الطاقة: فالإنتروبي القليل يعني مستوًى عاليًا من الجودة بمعنًى سأشرحه؛ أما الإنتروبي العالي، فيعني مستوًى متدنيًا من الجودة. والمقابل الإنجليزي لمصطلح إنتروبي entropy مشتق من العبارة اليونانية التي تعني «التحول إلى الداخل»، وتعطي انطباعًا بالتغيرات التي تحدث داخل نظام ما. ومن ثَم، فإن الزيادة في الإنتروبي توازي الانخفاض في جودة الطاقة، فهي مثلًا تتبدد على نطاق أوسع وتقل فائدتها في بذل الشغل.

والإنتروبي مرتبط عادةً بقياس الفوضى أو الاضطراب، مثل تبدد الطاقة أو انتشار غاز ما (انظر شكل ٢-٢). وهذا تفسير مفيد جدًّا يجب وضعه في الاعتبار. كان أول من اقترح التعبير الكمي لحساب القيمة العددية للتغير في الإنتروبي هو الفيزيائي الألماني رودولف كلاوزيوس (١٨٢٢–١٨٨٨) في عام ١٨٥٤: تقتضي صيغته أنه من أجل حساب التغير في الإنتروبي يجب علينا أن نلاحظ بدقة الطاقة التي تنتقل كحرارة أثناء التغير ونقسمها على درجة الحرارة المطلقة التي يحدث عندها التغير. وبالتالي، إذا أُدخل ١٠٠ جول من الحرارة إلى دورق من الماء عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية (٢٩٣ كلفن)، يزداد إنتروبي الماء بمقدار ٠٫٣٤ جول لكل كلفن. وقد طُور نهج مختلف جدًّا ولكنه تكميليٌّ وثاقب بصورة بالغة على يد لودفيج بولتزمان، والذي سأستعرضه في الفصل الثالث.

لقد استعان علماء الكيمياء الفيزيائية بصيغة كلاوزيوس لتجميع جداول قيم الإنتروبي الخاصة بمجموعة كبيرة من المواد (حيث استعانوا أيضًا بالقانون الثالث




شكل ٢-٢: الإنتروبي هو مقياس لـ «الاضطراب». ومن ثَم، فهي تزداد (أ) عندما ينتشر غاز ما، و(ب) عندما تنصهر مادة صلبة، و(ج) عندما تختلط مادتان.

للديناميكا الحرارية، الذي سأشرحه بعد قليل)، والتي يمكن الاستعانة بها لتقييم التغير في الإنتروبي عندما تتغير المواد المتفاعلة ذات إنتروبي معين إلى نواتج ذات إنتروبي مختلف. وهذه معلومة ضرورية لتقرير ما إذا كان التفاعل تلقائيًّا عند أية درجة حرارة معينة (تذكر أنه ليس بالضرورة سريعًا وإنما تلقائيًّا فحسب). وهذا مثال آخر للأهمية القصوى لاعتماد الكيميائيين على إنجازات الفيزيائيين، الفيزيائي كلاوزيوس في هذه الحالة، لفهم السبب وراء «حدوث» تفاعل كيميائي ما دون الآخر، وهذا أمر أساسي لعلم الكيمياء ويقع في نطاق تخصص الكيمياء الفيزيائية، الذي يعد حلقة الوصل بين الفيزياء والكيمياء.

## الطاقة الحرة

ثمة شرَك هنا. ففي جميع المراجع الخاصة بالديناميكا الحرارية الكيميائية، يجري التأكيد على أنه من أجل استخدام القانون الثاني، من الضروري الوضع في الاعتبار إجمالي التغير في الإنتروبي، أي، مجموع التغيرات داخل النظام (مزيج التفاعل) ووسطه المحيط. يمكن استنتاج الأولى من جداول قيم الإنتروبي التي جرى تجميعها، ولكن كيف تُحسب الثانية؟

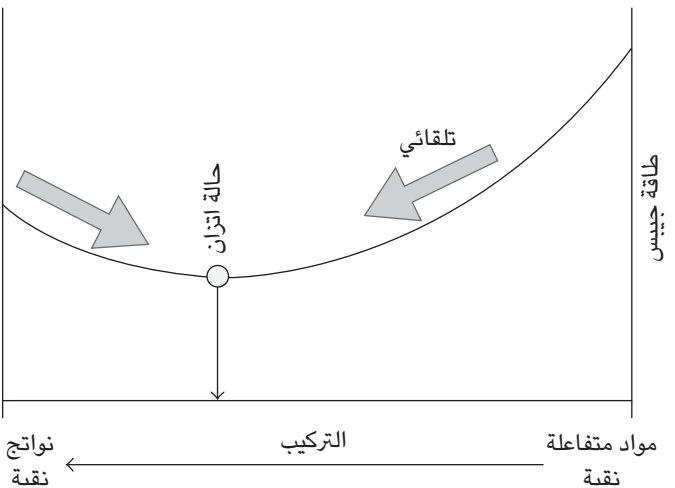
هذا هو الموضع الذي يعود فيه الإنثالبي ليلعب دورًا. فإذا كنا نعرف التغير في الإنثالبي الحادث أثناء تفاعل ما، فعندئذٍ سنعرف مقدار الطاقة المنبعثة على هيئة حرارة إلى الوسط المحيط، هذا بشرط أن تتم العملية تحت ضغط ثابت. وإذا قسمنا انتقال حرارة هذا على درجة الحرارة، فسنحصل على التغير في الإنتروبي في الوسط المحيط. وبالتالي، إذا تراجع الإنثالبي الخاص بنظام ما بمقدار ١٠٠ جول أثناء تفاعل يحدث عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية (٢٩٨ كلفن)، فإن المائة جول هذه تترك النظام على هيئة حرارة وتدخل إلى الوسط المحيط وبالتالي يزيد الإنتروبي الخاص بها بمقدار ٠٫٣٤ جول لكل كلفن. كل ما علينا أن نفعله هو أن نجمع تغيُّري الإنتروبي، ذلك الخاص بالنظام والآخر الخاص بالوسط المحيط، معًا، ونحدد ما إذا كان إجمالي التغير موجبًا (التفاعل تلقائي) أم سالبًا (التفاعل غير تلقائي).

لقد وجد علماء الكيمياء الفيزيائية طريقة ذكية لتحديد الجزئية المزعجة من عملية الحساب هذه والمتمثلة في تقييم التغير في الإنتروبي الخاصة بالوسط المحيط. في واقع الأمر، وإحقاقًا للحق، يعود الفضل إلى عالم فيزياء نظرية آخر ألا وهو الأمريكي جوسايا جيبس (١٨٣٩–١٩٠٣) الذي سلط الضوء على الديناميكا الحرارية في سبعينيات القرن التاسع عشر حيث أمكن اعتبارها أحد جوانب الكيمياء الفيزيائية، وأسس بفعالية لهذا الفرع من المجال. مرة أخرى، نرى أن الفيزياء توفر نقطة انطلاق لإحراز التقدم في الكيمياء الفيزيائية.

لاحظ جيبس أن التغيرين في الإنتروبي، الخاص بالنظام والخاص بالوسط المحيط، يمكن حسابهما من خلال التركيز فقط على تغيرات ما نطلق عليه الآن «طاقة جيبس»، ويرمز لها بـ $G$، الخاصة بالنظام وظاهريًّا تجاهل الوسط المحيط تمامًا، بشرط أن يكون الضغط ودرجة الحرارة ثابتين. تذكر كيف يُحسب الإنثالبي من خلال جمع حاصل ضرب ضغط النظام في حجمه $pV$ والطاقة الداخلية $U$ ($H = U + pV$)؛ وعلى نحو مماثل تُحسب طاقة جيبس لنظام ما من خلال طرح حاصل ضرب درجة الحرارة والإنتروبي من الإنثالبي: $G = H - TS$. على سبيل المثال، إنتروبي ١٠٠ مليلتر من الماء عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية (٢٩٣ كلفن) هو ٠٫٣٨٨ كيلو جول لكل كلفن، وبالتالي طاقة جيبس الخاصة بها هي أقل بنحو ١١٤ كيلو جول من الإنثالبي الخاص بها، أيًّا ما كان.

غير أن الأرقام الفعلية لا تخدم أغراضنا هنا بصفة خاصة؛ وإنما الذي يهمنا أكثر هو وجود علامة الناقص في المعادلة: $G = H - TS$. عندما تُحلل هذه المعادلة، يتضح أن التغير التلقائي يكافئه «انخفاض» في طاقة جيبس، بشرط أن يكون الضغط ودرجة

الحرارة ثابتين. وهذا يجعل طاقة جيبس الخاصة بالنظام وحدها مؤشرًا على التغير التلقائي: كل ما نحتاج إليه هو تجميع جداول قيم طاقة جيبس لقيم الإنثالبي والإنتروبي، ومعرفة الطريقة التي تتغير بها طاقة جيبس في التفاعل، وملاحظة ما إذا كان التغير سالبًا. فإذا كان سالبًا، فيكون التفاعل تلقائيًّا (انظر شكل ٢-٣).




شكل ٢-٣: يكون التفاعل تلقائيًّا عندما تتجه طاقة جيبس نحو الانخفاض. وعندما تكون طاقة جيبس في أدنى مستوياتها، يكون التفاعل في حالة اتزان مع غياب النزعة للتغير نحو أي من الاتجاهين.

ويتعين عليَّ هنا أن أدلي بملاحظة أخرى. فعلى الرغم من أنه يبدو أن من البديهي أكثر اعتبار عمليةٍ ما طبيعيةً إذا كانت تتضمن «انخفاضًا» في خاصية ما، في هذه الحالة طاقة جيبس، فيجب أن نتذكر أن طاقة جيبس هي نسخة متخفية من الإنتروبي الإجمالي. ويكون الاتجاه التلقائي للتغير إلى «أعلى» على نحو ثابت بالنسبة إلى الإنتروبي الإجمالي. أوضح جيبس للكيميائيين أنهم، في مقابل التخلي عن التعميم والتعامل فقط مع التغيرات عند درجة حرارة وضغط ثابتين، يستطيعون التعامل مع خاصية واحدة للنظام، ألا وهي

طاقة جيبس، وببساطة وبحكم تعريفها، مع وجود علامة الناقص، يعني «الانخفاض» في طاقة جيبس «الارتفاع» في الإنتروبي الإجمالي.

ثمة جانب مهم جدًّا خاص بالتلقائية يجب عليَّ أن أطرحه الآن. يولي الكيميائيون اهتمامًا بالغًا بالتركيب الذي يختفي عندها ميل أي تفاعل كيميائي نحو التغير: وهذا ما يُعرف بـ «حالة الاتزان الكيميائي». ولا يكون التفاعل الأمامي أو العكسي تلقائيًّا عندما يصل المزيج إلى حالة الاتزان. بعبارة أخرى، عند التركيب المكافئ لحالة الاتزان، لا يوازي أي تغير في البنية، سواء أتمثل هذا التغير في تكوين المزيد من النواتج أم تحللها، انخفاضًا في طاقة جيبس: لقد وصلت طاقة جيبس إلى أدنى مستوى، مع الوضع في الاعتبار أن التغير في أي من الاتجاهين يوازي زيادة في طاقة جيبس. وكل ما يجب على علماء الكيمياء الفيزيائية القيام به من أجل توقع التركيب في حالة الاتزان هو تحديد التركيب الذي تصل عنده طاقة جيبس إلى أدنى مستوى. وثمة طرق مباشرة لإجراء تلك العملية الحسابية، ويمكن حساب تركيب حالة الاتزان لأي تفاعل تقريبًا عند أية درجة حرارة بشرط أن تتوفر البيانات الخاصة بطاقة جيبس.

والقدرة على توقع تركيب حالة الاتزان الخاصة بأي تفاعل وإلى أي مدى يعتمد على الظروف لهي أمر ذو أهمية بالغة في مجال الصناعة، نظرًا إلى أنه لا جدوى من بناء مصنع كيميائي إذا كان عائد النواتج لا يُذكر، وتعول الاعتبارات الاقتصادية على توفير ظروف درجة الحرارة والضغط التي قد تؤدي إلى تحسين العوائد.

أخيرًا، يتعين عليَّ شرح مصطلح «الطاقة الحرة» الذي اتخذت منه عنوانًا لهذا القسم وبهذا أفتح بابًا آخر مهمًّا أمام التطبيقات البيولوجية والتكنولوجية للقانون الثاني للديناميكا الحرارية.

ثمة نوعان من الشغل. النوع الأول هو الشغل المبذول أثناء التمدد الذي يحدث عندما يولد التفاعل غازًا ويقاوم الضغط الجوي (ربما من خلال الضغط على مكبس). يُسمى هذا النوع «الشغل التمددي». ولكن ربما يبذل التفاعل شغلًا آخر غير ذلك المبذول من خلال الضغط على مكبس أو مقاومة الضغط الجوي. فعلى سبيل المثال، ربما يبذل شغلًا من خلال دفع الإلكترونات عبر دائرة كهربائية متصلة بمحرك. وهذا النوع من الشغل يُطلق عليه «الشغل اللاتمددي». والآن نأتي إلى النقطة المهمة هنا: التغير في طاقة جيبس الخاصة بنظام ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين يعادل الحد الأقصى للشغل اللاتمددي الذي يمكن بذله من جانب التفاعل. ومن ثَم، تفاعل تقل فيه طاقة جيبس بمقدار ١٠٠ جول يمكن أن يبذل شغلًا لا تمدديًّا حتى ١٠٠ جول. وهذا الشغل اللاتمددي ربما يكون

الشغل الكهربائي الخاص بدفع الإلكترونات عبر دائرة خارجية. وهكذا، نصل إلى حلقة وصل مهمة بين الديناميكا الحرارية و«الكيمياء الكهربائية»، التي تشمل توليد الكهرباء من خلال التفاعلات الكيميائية وعلى وجه التحديد آلية عمل البطاريات الكهربائية وخلايا الوقود (انظر الفصل الخامس).

وثمة حلقة وصل أخرى مهمة تكشفها هذه العلاقة: فالصلة التي تربط الديناميكا الحرارية وعلم الأحياء هي أن التفاعل الكيميائي ربما يبذل الشغل اللاتمددي الخاص ببناء أحد البروتينات من الأحماض الأمينية. لذا، فإن معرفة التغيرات في طاقة جيبس المصاحبة لعمليات الأيض مهمة جدًّا في علم الطاقة الحيوية، وأهم بكثير من معرفة التغيرات في الإنثالبي وحدها (التي تشير فقط إلى قدرة التفاعل على شعورنا بالدفء). وتُعد هذه الصلة إسهامًا كبيرًا تقدمه الكيمياء الفيزيائية إلى مجال الكيمياء الحيوية وعلم الأحياء بوجه عام.

## القانون الثالث

لقد راوغتك قليلًا، ولكن هذا فقط من أجل التناول السريع للقانون الثاني للديناميكا الحرارية ذي الأهمية البالغة. ما تجاهلته هو قياس الإنتروبي. ذكرت أن التغيرات في الإنتروبي تُقاس من خلال مراقبة الحرارة المضافة إلى عينة ما وملاحظة درجة الحرارة. ولكن هذا يعطينا فقط قيمة «التغير» في الإنتروبي. ما الذي نحصل عليه بالنسبة إلى القيمة الأولية؟

هنا يلعب القانون الثالث دورًا. وكما هي الحال مع القانونين الآخرين، هناك طرق يمكن التعبير بها عن القانون الثالث إما من خلال الملاحظات المباشرة وإما من خواص الديناميكا الحرارية التي ذكرتها، مثل الطاقة الداخلة أو الإنتروبي. ويندرج التعريف التالي للقانون الثالث تحت النوع الأول؛ إذ ينص على أنه «لا يمكن الوصول إلى درجة حرارة الصفر المطلق في عدد متناهٍ من الخطوات». ولتلك الصيغة للقانون أهمية بالغة في علم التبريد الشديد، أي، الوصول إلى درجات حرارة منخفضة جدًّا، ولكنها ليست ذات صلة مباشرة كبيرة بالكيمياء الفيزيائية. أما الصيغة التي لها صلة مباشرة بالكيمياء الفيزيائية فتحمل المنطق نفسه (ويمكن البرهنة عليها)، ولكنها مختلفة تمامًا ظاهريًّا، وهي كالتالي: «يتماثل الإنتروبي الخاص بجميع البلورات المثالية عند درجة حرارة الصفر المطلق». وبغرض تسهيل الفكرة (ولأسباب مبينة باستفاضة في الفصل الثالث)، تُقدر القيمة المشتركة هذه بالصفر.

الآن، نحن لدينا نقطة انطلاق لقياس قيم الإنتروبي المطلقة (أو قيم إنتروبي «القانون الثالث»). نقلل درجة الحرارة الخاصة بمادة ما إلى أقرب ما يمكن إلى الصفر المطلق، ثم نقيس الحرارة المتوفرة عند تلك الدرجة. ثم نرفع درجة الحرارة قليلًا، ونفعل الشيء نفسه. تستمر تلك السلسلة من الخطوات حتى نصل إلى درجة الحرارة التي عندها نرغب في تسجيل الإنتروبي، الذي هو ببساطة عبارة عن مجموع كل هذه القيم الناتجة عن «قسمة الحرارة على درجة الحرارة». توفر هذه العملية التغير في الإنتروبي ما بين درجة الحرارة الصفرية ودرجة الحرارة المعنية، لكن يكون الإنتروبي عند الأولى صفرًا، بمقتضى القانون الثالث، لذا يعطينا التغير القيمة المطلقة الخاصة بالإنتروبي أيضًا.

ومن ثَم، يلعب القانون الثالث دورًا مهمًّا في الكيمياء الفيزيائية من خلال السماح لنا بتجميع جداول قيم الإنتروبي المطلقة واستخدام تلك القيم لحساب قيم طاقة جيبس. إنه جزء مهم من تركيبة الديناميكا الحرارية الكيميائية، بيد أنه تفصيلة تقنية أكثر من كونه إسهامًا يقدم نظرة متبصرة. أم إن هذا غير صحيح؟ أيمكن للقانون الثالث أن يقدم نظرة متبصرة؟ سنرى في الفصل الثالث كيف يمكن تفسيره.

## العلاقات بين الخواص

قلت في بداية هذا الفصل إن الديناميكا الحرارية الكيميائية توفر العلاقات، التي أحيانًا تكون غير متوقعة، بين خواص المواد، وغالبًا ما تكون تلك الخواص غير ذات صلة من الناحية الظاهرية بالاعتبارات الخاصة بتحولات الطاقة. ومن ثَم، ربما تُربط قياسات خواص متعددة معًا باستخدام إرشادات الديناميكا الحرارية للتوصل إلى قيمة خاصية ربما يصعب تحديدها مباشرة.

يصعب عليَّ عرض هذا القسم ليس فقط لأنني أريد أن أتجنب الرياضيات ولكن أيضًا لأنك على الأرجح لن تجد الكثير من العلاقات مثيرة للاهتمام ولن تتأثر بمعرفة أنه ثمة طرق بارعة لقياس خواص تبدو مبهمة! وأفضل طريقة يمكنني أن أجدها لتوضيح نوعية العلاقات المتضمنة هنا هي تلك العلاقة بين أنواع مختلفة من إحدى الخواص المألوفة نوعًا ما، ألا وهي السعة الحرارية (التي تُشار إليها على نحو شائع بـ «الحرارة النوعية»).

دعنا نحدد أبعاد الأمر. تُعرف السعة الحرارية، ويرمز لها بـ $C$، بأنها نسبة الحرارة المزودة إلى مادة ما إلى الارتفاع في درجة الحرارة الناتج عنها. على سبيل المثال، إذا أُمد

١٠٠ مليلتر من الماء بـ ١٠٠ جول من الطاقة على هيئة حرارة، ترتفع درجة حرارة الماء بمقدار ٠٫٢٤ درجة مئوية، ومن ثَم تكون سعته الحرارية ٤٢٠ جول لكل درجة. ولكن عندما يتقمص علماء الكيمياء الفيزيائية دور المحاسبين المدققين، يتريثون ليفكروا. هل تمدد الماء؟ وإذا حدث ذلك، لا تبقى كل الطاقة المزودة على هيئة حرارة في العينة لأن بعضًا منها استُخدم لمقاومة الضغط الجوي. من ناحية أخرى، لنفترض أن الماء ملأ وعاءً جامدًا مغلقًا وزُود بنفس القدر من الطاقة على هيئة حرارة أيضًا. هنا، لا يحدث تمدد، ولا يُبذل شغل، وتبقى كل هذه الطاقة بداخل الماء. وفي هذه الحالة، ترتفع درجة حرارته أكثر من الحالة الأولى، لذا تكون السعة الحرارية أصغر (كمية الحرارة الداخلة واحدة في الحالتين، إلا أن ارتفاع درجة الحرارة أكبر، وبالتالي تكون النسبة بينهما أقل). بعبارة أخرى، عند إجراء الحسابات الدقيقة (وتذكر أن الديناميكا الحرارية كلها مرتبطة بالتأني والدقة)، علينا أن نقرر ما إذا كنا نتعامل مع السعة الحرارية عند ضغط ثابت (حين يُسمح بالتمدد) أم عند حجم ثابت (حين لا يُسمح بالتمدد). فالسعتان الحراريتان، اللتان يرمز إليهما على التوالي بـ $C_p$ و$C_v$، مختلفتان.

ما تمكنَّا الديناميكا الحرارية، ولا سيما الجمع بين القانونين الأول والثاني، من القيام به هو تحديد العلاقة بين $C_p$ و$C_v$. لن أذكر العلاقة النهائية، التي تتضمن قابلية الانضغاط (كيف يتغير الحجم مع الضغط)، وقابلية التمدد (كيف يتغير الحجم مع درجة الحرارة)؛ إلا أنني أريد أن أذكر أنه من خلال الاستعانة بهاتين الخاصيتين، اللتين يمكن قياسهما في تجارب منفصلة، يمكن الربط بين $C_p$ و$C_v$. ولكن ثمة حالة خاصة لهذه العلاقة حريٌّ بنا أن نستعرضها. فبالنسبة إلى الغاز المثالي (وهو مفهوم سأعرضه في الفصل الرابع، إلا أنه بالأساس الغاز الذي يمكن فيه تجاهل جميع التفاعلات الكيميائية بين الجزيئات، بحيث يمكنها أن تتحرك بكل حرية)، فالعلاقة بين السعتين الحراريتين هي: $C_p - C_v = Nk$، حيث $N$ هو إجمالي عدد الجزيئات في العينة و$k$ هو الثابت الأساسي المعروف باسم ثابت بولتزمان (مرة أخرى، انظر الفصل الثالث). ونظرًا إلى أن $Nk$ موجب، يمكننا استنتاج أن $C_p$ أكبر من $C_v$، تمامًا مثلما يوحي نقاشنا.

قد يبدو هذا المثال تافهًا وغير مثير للاهتمام بشكل خاص (كما حذرت من قبل). ومع ذلك، فهو يكشف أن علماء الكيمياء الفيزيائية يمكنهم الاستعانة بقوانين الديناميكا الحرارية، تلك القوانين التي لها صلة بالمادة من الخارج، لتحديد العلاقات بين الخواص وإيجاد صلات مهمة تربط بينها.

## التحدي الراهن

طُورت الديناميكا الحرارية من أجل دراسة المادة بحجمها الطبيعي. يتحوَّل الاهتمام الآن إلى أشكال خاصة من المادة مثل الأنظمة النانوية الصغيرة جدًّا وإلى الأنظمة البيولوجية بوظائفها وبنياتها الخاصة. وأحد فروع الديناميكا الحرارية التي لم يُحرز فيها تقدم كبير منذ وضعها هي «الديناميكا الحرارية غير القابلة للانعكاس»؛ حيث ينصب التركيز على معدل تبدد الطاقة ويُولد الإنتروبي من خلال أنظمة ليست في حالة اتزان: ربما يكون القانون الخامس مترصدًا في الخفاء الآن في انتظار من يكتشفه.

الفصل الثالث

# الحلقة الواصلة

لقد اصطحبتُك في جولة، من منظور عالِم كيمياء فيزيائية، لاستكشاف المادة من الداخل في الفصل الأول، حيث كان التركيز منصبًّا على خواص الذرات والجزيئات الفردية. ومن المنظور نفسه، أوضحت لك كيف يستكشف عالم الكيمياء الفيزيائية المادة من الخارج في الفصل الثاني، حيث تكون الديناميكا الحرارية الكلاسيكية بعيدة كل البُعد عن أية معرفة خاصة بالذرات والجزيئات. بالطبع، ثمة رابط بين هذه المفاهيم الخاصة بالمادة من الداخل والخارج، وفرع الكيمياء الفيزيائية المعروف باسم «الديناميكا الحرارية الإحصائية» (أو «الميكانيكا الإحصائية») هو الذي يوفر هذا الجسر.

سيظن البعض، عند هذا المستوى من العرض، أن هذا الجسر بعيد المنال جدًّا، نظرًا إلى أن الديناميكا الحرارية الإحصائية، كما يوحي اسمها المخيف نوعًا ما، ذات طابع رياضي بشدة. ومع ذلك، أحد واجبات العلم الرئيسية هو إيضاح كيف ينبثق المظهر الخارجي من العالم الخفي للذرات، ولو تجنبت هذا الموضوع فسأتغاضى عن جانب كبير من الكيمياء الفيزيائية. سأبقي النقاش وصفيًّا ونظريًّا، ولكن ينبغي أن تعرف أنه أسفل ذلك السطح الوصفي توجد بنية تحتية راسخة ذات طابع رياضي. ونظرًا إلى أنني غضضت الطرف هنا عن الجوانب الرياضية، وجوهر الديناميكا الحرارية الإحصائية رياضي في مجمله تقريبًا، فإن هذا الفصل قصير رحمة بالقراء! ويمكنك أن تتخطاه بكل سهولة ويسر، ولكن لو فعلت ذلك فسيفوتك فهم طريقة تفكير علماء الكيمياء الفيزيائية في خواص المادة.

النقطة الرئيسية فيما يتعلق بالديناميكا الحرارية الإحصائية هي أنها تحدد خواص المادة بحجمها الطبيعي لعينة ما بِناءً على «متوسط» السلوك لجميع الجزيئات التي تتألف منها. وحسبما تزعم، لا حاجة إلى معرفة سلوك كل جزيء على حدة، كما أنه لا حاجة إلى

تتبع سلوك كل فرد في عينة كبيرة بما يكفي من السكان لاستنباط نمط سلوكي معين في بيئات اجتماعية معينة. لا شك أنه ستكون هناك حالات شاذة في سلوك الجزيئات كما أن هناك حالات شاذة في السلوك البشري، إلا أن هذه الحالات، وهذه «التقلبات»، تمثل نسبة متواضعة في المجموعات الكبيرة من الجزيئات التي تشكل العينات النموذجية. وهكذا، من أجل حساب الضغط الذي يبذله غاز، ليس من الضروري معرفة تأثير كل جزيء على جدران حاوية ما؛ إن التعامل مع التأثير الجمعي الثابت للعدد الكبير للجزيئات، وتجاهل التقلبات الصغيرة في متوسط التأثير مع تغير النشاط الجزيئي قليلًا، سيكون كافيًا (ودقيقًا جدًّا في ظل الأعداد الكبيرة المتضمنة، مع وجود أعداد هائلة جدًّا من الجزيئات حتى في العينات الصغيرة جدًّا).

## توزيع بولتزمان

ثمة استنتاج استثنائي واحد من الديناميكا الحرارية الإحصائية يمثل بلا أدنى شك أهمية كبيرة بالنسبة إلى الكيمياء الفيزيائية ويفسر التنويعات الشاسعة لخواص المادة، وفي ذلك تفاعلاتها الكيميائية ويلقي الضوء على الخاصية المحيرة المتمثلة في درجة الحرارة. وهذا هو المفهوم الذي سنستخلصه من هذا الفصل.

إحدى النتائج المترتبة على ميكانيكا الكم هي أن الذرة أو الجزيء يمكن أن توجد في حالات معينة من الطاقة فقط؛ أي إن طاقتها يعبر عنها «كميًّا» ولا يمكن أن تتغير باستمرار حسب الرغبة. فعند درجة حرارة الصفر المطلق، تكون جميع الجزيئات في أدنى حالات الطاقة الخاصة بها، أي في «الحالة القاعدية» الخاصة بها. وعندما ترتفع درجة الحرارة، تهرب بعض الجزيئات من الحالة القاعدية ونجدها في حالات طاقة أعلى. وعند أي درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق، مثل درجة حرارة الغرفة، تنتشر الجزيئات في جميع حالاتها المتاحة، مع وجود معظمها في الحالة القاعدية وعدد أقل تدريجيًّا في حالات الطاقة المتزايدة.

التوزيع متغير باستمرار نظرًا إلى أن الجزيئات تتبادل الطاقة، ربما عبر التصادمات في أحد الغازات، عندما ينطلق جزيء ما في تصادمه بسرعة عالية ويصل الجزيء الآخر إلى نقطة توقف تقريبًا. ومن المستحيل، في ضوء وجود تريليونات الجزيئات في العينة النموذجية، تتبع التوزيع المتغير. ومع ذلك، تبين أنه في مثل هذه العينات النموذجية ثمة توزيع واحد محتمل أكثر على نحو كبير ويمكن تجاهل جميع التوزيعات الأخرى، وهذا التوزيع السائد هو «توزيع بولتزمان».

سأجعل هذا الوصف مرئيًّا أكثر بعض الشيء. لنفترض أن لديك مجموعة من أرفف الكتب، كل رف منها يمثل مستوى للطاقة، وأنت ترص الكتب على الأرفف بعشوائية. يمكنك أن تتخيل أنه في إحدى المحاولات وصلت إلى توزيع معين للكتب، ربما توزيع بعدد متساوٍ على كل رف. من الممكن تحقيق ذلك التوزيع إلا أن هذا الاحتمال مستبعد جدًّا. وفي محاولة أخرى، يستقر نصف عدد الكتب على أدنى رف والنصف الآخر على أعلى رف. هذا أيضًا أمر غير مرجح؛ إلا أنه أكثر احتمالًا من التوزيع الأول. (في الواقع، إذا كان لديك ١٠٠ كتاب و١٠ أرفف، فستكون احتمالية هذا أكثر بنحو ٢ × ١٠$^{٦٣}$ مرة!) وعندما تواصل تكديس الكتب، مع ملاحظة التوزيع مع كل محاولة، ستحصل عادة على توزيعات مختلفة في كل مرة. ومع ذلك، سيظهر توزيع واحد مرة تلو الأخرى: وهذا التوزيع الأكثر احتمالًا هو توزيع بولتزمان.

**تعليق**

حتى لا تزداد هذه المناقشة تعقيدًا، سأتغاضى عن جانب مهم، ألا وهو أن كل توزيع ربما تناظره طاقة إجمالية مختلفة؛ يجب التخلص من أي توزيع لا يناظر الطاقة الفعلية للنظام. ولذا، على سبيل المثال، ما لم تكن درجة الحرارة صفرًا، فإننا نستبعد التوزيع الذي توجد فيه جميع الكتب على أدنى رف. ويُستبعد أيضًا توزيع الكتب على أعلى رف. وعلماء الكيمياء الفيزيائية يعرفون كيف يقومون بذلك على أكمل وجه.

سُمي توزيع بولتزمان على اسم العالِم لودفيج بولتزمان (١٨٤٤–١٩٠٦)، المؤسس الرئيسي لعلم الديناميكا الحرارية الإحصائية. ولهذا التوزيع صيغة بسيطة جدًّا من الناحية الرياضية: إنها دالة تضاؤل أسي للطاقة (أحد التعبيرات عن تلك الصيغة هو كما يلي: $e^{-E/kT}$، حيث إن $E$ يرمز للطاقة، و$T$ يرمز لدرجة الحرارة المطلقة، و$k$ يرمز للثابت الأساسي الذي نسميه الآن بثابت بولتزمان). وهذا يعني أن احتمالية العثور على جزيء في حالة طاقة معينة تتضاءل سريعًا مع زيادة الطاقة؛ لذا سيُعثر على أغلب الجزيئات في حالات طاقة متدنية وعدد قليل جدًّا سيُعثر عليه في حالات طاقة عالية.

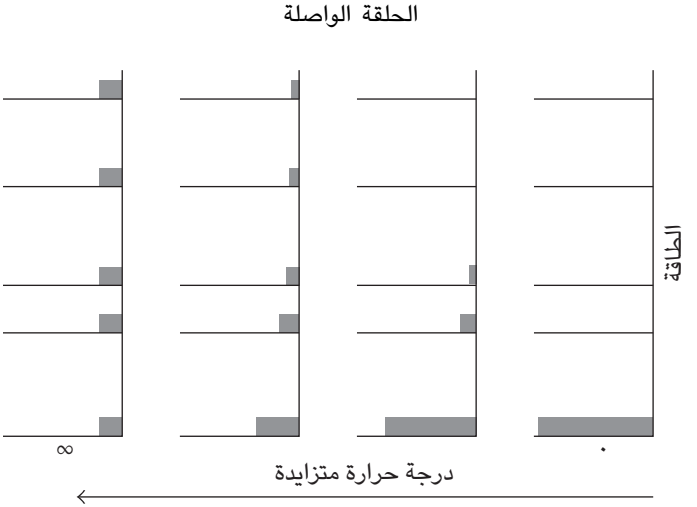
**تعليق**

إن توزيع بولتزمان غاية في الأهمية (والبساطة في آنٍ واحد) لدرجة أنه ينبغي أن أوضح أحد

أشكال صيغه. إذا كانت الحالتان تحظيان بطاقتين $E_1$ و$E_2$، فعند درجة حرارة $T$، تكون نسبة أعداد الجزيئات في هاتين الحالتين كما يلي: $N_2/N_1 = \mathrm{e}^{-(E_2-E_1)/kT}$.

يتوقف الوصول إلى طرف دالة التضاؤل الأسي، أو في الواقع شكلها العام، على معامل واحد موجود في التعبير؛ ألا وهو: درجة الحرارة، $T$ (انظر شكل ٣-١). فإذا كانت درجة الحرارة منخفضة، فإن التوزيع ينخفض بسرعة بالغة لدرجة أن أدنى المستويات فقط يجري شغلها على نحو ملحوظ. وإذا كانت درجة الحرارة عالية، يتراجع التوزيع ببطء شديد مع زيادة الطاقة، ويجري شغل الكثير من حالات الطاقة العالية. وإذا كانت درجة الحرارة صفرًا، فإن توزيع جميع الجزيئات سيكون في الحالة القاعدية. وإذا كانت درجة الحرارة عالية على نحو لا نهائي، تشغل الجزيئات جميع الحالات المتاحة على نحو متساوٍ. وهذا هو تفسير درجة الحرارة الذي ذكرته: إنها المعامل العام الوحيد الذي يحدد التوزيع الأكثر احتمالًا للجزيئات عبر الحالات المتاحة. وهذا الفهم أيضًا يعد خطوة أساسية في فهم الميكانيكا الحرارية من منظور بولتزمان، نظرًا إلى أن درجة الحرارة هي المعامل الذي قدمه القانون الصفري (كما أشرت في الفصل الثاني دون الخوض في التفاصيل). وسنلاحظ فيما يلي إلى أي مدًى أوضحت الرؤية الثاقبة لبولتزمان أيضًا الأساس الجزيئي للقانون الأول والثاني والثالث للديناميكا الحرارية.

يصف توزيع بولتزمان جانبين من جوانب الكيمياء: الاستقرار والتفاعلية. فعند درجات الحرارة العادية، يشير التوزيع ضمنًا إلى أن معظم الجزيئات تكون في حالات متدنية من الطاقة. وذلك يناظر حالة الاستقرار، ونحن محاطون بالجزيئات والمواد الصلبة التي تبقى لفترات طويلة. ومن ناحية أخرى، توجد بعض الجزيئات في حالات طاقة عالية، لا سيما في درجة الحرارة العالية، وهذه هي الجزيئات التي تخضع للتفاعلات. وعلى الفور نستطيع أن نفطن إلى سبب حدوث معظم التفاعلات الكيميائية بسرعة أكبر في ظل درجات حرارة عالية. يمكن اعتبار الطهي، مثلًا، عملية يصل فيها توزيع بولتزمان إلى مستويات طاقة أعلى من خلال رفع درجات الحرارة، ويرتقي عدد أكبر من الجزيئات إلى حالات طاقة أعلى، وبالتالي تكون قادرة على الخضوع للتغير. إن بولتزمان، رغم ضيق رؤيته، أمعن النظر أكثر إلى داخل المادة مقارنةً بمعظم معاصريه.




شكل ٣-١: توزيع بولتزمان لسلسلة من درجات الحرارة. تصف الخطوط الأفقية الطاقات المسموح بها للنظام وتمثل المستطيلات المظللة الأعداد النسبية للجزيئات في كل مستوى عند درجة الحرارة المذكورة.

## الديناميكا الحرارية الجزيئية

لا تقتصر الديناميكا الحرارية الإحصائية على توزيع بولتزمان؛ على الرغم من أن ذلك التوزيع مهم لجميع تطبيقاتها تقريبًا. وهنا أود أن أبين كيف يعتمد علماء الكيمياء الفيزيائية على البيانات البنيوية، مثل طول الروابط وقوتها، لتفسير الخواص الديناميكية الحرارية للمادة بحجمها الطبيعي: هنا نقطة التقاء علم التحليل الطيفي بالديناميكا الحرارية.

يتمثل أحد المفاهيم الأساسية للديناميكا الحرارية، وهو الخاصية التي قدَّمها القانون الأول، في الطاقة الداخلية، $U$، لنظام ما. وكما أَشَرْتُ في الفصل الثاني، الطاقة الداخلية هي إجمالي طاقة النظام. وكما يمكنك أن تفترض، فإنه يمكن حساب إجمالي الطاقة هذا إذا عرفت حالة الطاقة المتاحة لكل جزيء، وعدد الجزيئات الموجودة في تلك الحالة عند درجة حرارة معينة. ويستدل على الأخير من خلال توزيع بولتزمان. أما الأولى، مستويات الطاقة المتاحة للجزيئات، فيمكن الحصول عليها من خلال التحليل الطيفي أو الحوسبة.

ومن خلال الجمع بين الاثنين، يمكن حساب الطاقة الداخلية، وبالتالي تكوين حلقة الربط الأولى بين التحليل الطيفي أو الحوسبة والديناميكا الحرارية.

وتستند حلقة الربط الثانية، حلقة الربط بالقانون الثاني للديناميكا الحرارية، إلى مقترح آخر من جانب بولتزمان. كما رأينا في الفصل الثاني، يقدم القانون الثاني مفهوم الإنتروبي، $S$. اقترح بولتزمان معادلة بسيطة للغاية (والتي نُقشت في واقع الأمر على شاهد قبره) يمكنها حساب الإنتروبي بفعالية من خلال التوزيع الذي اقترحه. ومن ثَم، نظرًا إلى أن معرفة الطاقة الداخلية والإنتروبي كافيتان لحساب جميع خواص الديناميكا الحرارية، فمن خلال توزيع بولتزمان يستطيع عالم الكيمياء الفيزيائية أن يحسب كل هذه الخواص استنادًا إلى المعلومات المستقاة من التحليل الطيفي أو نتائج الحوسبة.

**تعليق**

لكي يكتمل طرح الفكرة، معادلة بولتزمان لحساب الإنتروبي هي كما يلي: $S = k\log W$، حيث $k$ هو ثابت بولتزمان و$W$ هو عدد الطرق التي يمكن أن تترتب بها الجزيئات لتحقيق إجمالي الطاقة نفسه. وقد يكون $W$ ذا صلة بتوزيع بولتزمان.

سأتغاضى هنا عن نقطة بعينها وأرجئ الحديث عن نقطة أخرى. النقطة التي سأتغاضى عنها هي أن الحسابات لا تكون واضحة ومباشرة إلا إذا استطعنا اعتبار جميع الجزيئات الموجودة في العينة مستقلة بعضها عن بعض. وحاليًّا يقضي علماء الكيمياء الفيزيائية الكثير من الوقت (وقتهم الخاص ووقت الكمبيوتر) لحل مشكلة الحسابات ومن ثَم فهم الخواص الخاصة بالجزيئات المتفاعلة، كتلك الموجودة في المواد السائلة. وتظل هذه مشكلة مراوغة للغاية، وعلى سبيل المثال لا تزال خواص أهم وأشهر سائل، ألا وهو الماء، بعيدة تمامًا عن نطاق قدرتهم على سبر أغوارها.

أما النقطة التي سأرجئ الحديث عنها فهي نقطة أكثر إيجابية بكثير. توفر لنا معادلة بولتزمان لحساب الإنتروبي فهمًا عميقًا لأهمية هذه الخاصية البارزة وهي الأساس الذي يرتكز عليه التفسير الشائع للإنتروبي باعتباره مقياسًا للاضطراب. وعند تأمل معظم علماء الكيمياء الفيزيائية للإنتروبي ودوره في الكيمياء، فإنهم ينظرون إلى الإنتروبي بهذه الطريقة (على الرغم من أن البعض يختلفون حول التفسير، مركزين على الطبيعة المحيرة لكلمة «اضطراب»). لذا، من السهل فهم سبب أن الإنتروبي الخاص بالبلورة المثالية لأية مادة يساوي صفرًا عند درجة حرارة الصفر المطلق (وفقًا إلى القانون الثالث) نظرًا

إلى أنه لا يوجد اضطراب موضعي، أو غموض حيال موضع الذرات، في البلورة المثالية. علاوة على ذلك، تكون كل الجزيئات، كما رأينا، في حالتها القاعدية، فلا يوجد «اضطراب حراري» أو غموض حيال حالات الطاقة التي يجري شغلها.

وبالمثل، يسهل فهم السبب الذي يجعل الإنتروبي الخاص بمادة ما يزيد عندما تزداد درجة الحرارة، نظرًا إلى أن الغموض يتزايد بشأن الحالة الذي سيكون فيها جزيء ما؛ هذا لأن المزيد من الحالات ستصير متاحة من الناحية الحرارية. وهذا يعني أن الاضطراب الحراري يزداد بزيادة درجة الحرارة. وأظن أنه يسهل أيضًا فهم لماذا يتزايد إنتروبي المادة عندما تنصهر هيئتها الصلبة ويزداد أكثر عندما تتبخر هيئتها السائلة، نظرًا إلى أن الاضطراب الموضعي يزيد، لا سيما في الحالة الثانية.

وكما رأينا في الفصل الثاني، في الميكانيكا الحرارية، يكون اتجاه التغير التلقائي هو ذلك الاتجاه الذي يزداد فيه الإنتروبي (الإنتروبي الإجمالي؛ أي إنتروبي الوسط المحيط وكذلك إنتروبي النظام ذي الصلة). فمن منظور بولتزمان، نستطيع الآن أن نرى أن التغير التلقائي، «سهم الزمن»، يتحرك دائمًا في الاتجاه الذي يتزايد فيه الاضطراب. فالكون ينهار بكل بساطة؛ ولكن هذا الانهيار يؤدي إلى نشأة بنًى رائعة على درجة كبيرة من التعقيد، مثلي ومثلك تمامًا، من خلال الطبيعة المترابطة للأحداث.

## التفاعلات الجزيئية

يستعين علماء الكيمياء الفيزيائية بالديناميكا الحرارية الإحصائية لفهم تركيب نواتج التفاعلات الكيميائية التي وصلت إلى حالة الاتزان. ويجب أن نتذكر ما جاء في الفصل الثاني من أن التفاعلات الكيميائية تبدو وكأنها تتوقف قبل استنزاف جميع المواد المتفاعلة. وهذا يعني أنها تصل إلى حالة الاتزان، وهي حالة تستمر فيها التفاعلات الأمامية والعكسية، ولكن بمعدلات متطابقة بحيث لا يكون هناك تغير إجمالي في التركيب. ما الذي يحدث هنا؟ وكيف ينظر علماء الكيمياء الفيزيائية إلى حالة الاتزان على المستوى الجزيئي؟

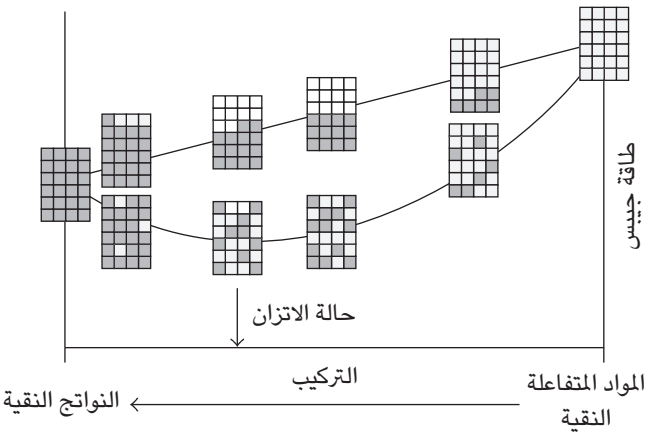
في الفصل الثاني، ذكرتُ أن علماء الكيمياء الفيزيائية يعرِّفون حالة الاتزان بالبحث عن التركيب الذي تصل طاقة جيبس عنده إلى أدنى مستوًى. هذا، عند درجة حرارة وضغط ثابتين، يشير إلى التركيب الذي يسفر عنده أي تغيير إضافي أو تفاعله العكسي عن انخفاض في إجمالي الإنتروبي، ولذا يكون غير طبيعي. ونظرًا إلى أننا قد رأينا أن

الديناميكا الحرارية الإحصائية قد تفسر إنتروبي المواد من خلال التعويل على البيانات البنيوية، فينبغي لنا أن نتوقع الاستعانة بمنطق مماثل للربط بين تراكيب الاتزان والبيانات البنيوية، كتلك المستقاة من التحليل الطيفي أو الحوسبة.

السبب الجزيئي وراء وصول التفاعلات الكيميائية إلى حالة الاتزان مثير جدًّا للاهتمام (حسبما أظن) وتوضحه الديناميكا الحرارية الإحصائية. لنأخذ تفاعلًا كيميائيًّا فيزيائيًّا نموذجيًّا وبسيطًا للغاية، A → B. يمكننا الاستعانة بالديناميكا الحرارية الإحصائية لحساب الإنثالبي والإنتروبي لكل من المادة المتفاعلة A والناتج B، وبالتالي يمكننا أن نستخدم هذه القيم لحساب طاقة جيبس الخاصة بهما من البيانات البنيوية. الآن، تخيل أن جميع الجزيئات الموجودة في المادة A تقيدت بأماكنها ولا يمكنها أن تنتقل من مواضعها المبدئية. وإذا تغيرت جزيئات المادة A بالتدريج إلى جزيئات المادة B، فإن إجمالي طاقة جيبس للنظام تتحرك في خط مستقيم يعكس وفرة النوعين، من قيمتها الخاصة بالمادة «A فقط» إلى القيمة الخاصة بالمادة «B فقط». وإذا كانت طاقة جيبس الخاصة بالمادة B أقل من تلك الخاصة بالمادة A، فسيكتمل التفاعل، نظرًا إلى أن المادة «B النقية» تتمتع بأدنى مستوى لطاقة جيبس في جميع المراحل الممكنة للتفاعل. وهذا ينطبق على جميع التفاعلات التي على الشاكلة نفسها، إذن عند هذه المرحلة علينا توقع أن أمثال تفاعل A → B هذا ستكتمل على نحو مثالي، وستتحول جميع المواد على شاكلة A إلى B. ولكن هذا لا يحدث من الناحية الواقعية.

إذن ما الذي نسيناه؟ تذكر أننا قلنا إن جميع جزيئات المادة A كانت مقيدة بأماكنها. وهذا غير صحيح من الناحية العملية، هذا لأنه من أجل أن تتحول المادة A إلى B، تختلط المادتان وعند مرحلة وسيطة من التفاعل يكون هناك مزيج مختلط على نحو عشوائي من المواد المتفاعلة والنواتج. يزيد الخلط من الاضطراب ويزيد إنتروبي النظام وبالتالي يقلل طاقة جيبس (تذكر أن $G = H - TS$ ولاحظ علامة الناقص، وبالتالي فإن زيادة الإنتروبي $s$ تقلل طاقة جيبس $G$). تحدث الزيادة العظمى في الإنتروبي بسبب الخلط، وبالتالي فالانخفاض الأكبر في طاقة جيبس، عندما تكون المادتان A وB متساويتين من حيث الوفرة. وعند الأخذ في الاعتبار هذا الإسهام القائم على الخلط، ينتج عنه أدنى مستوى لإجمالي طاقة جيبس لتركيب وسيط بين المادة A النقية والمادة B النقية، وهذا الحد الأدنى يتوافق مع التركيب الذي يكون عنده التفاعل في حالة اتزان (انظر شكل ٣-٢). ويمكن حساب طاقة جيبس للخليط بسهولة بالغة، ولقد رأينا بالفعل أن تغير طاقة جيبس ما

بين المادة A النقية والمادة B النقية يمكن حسابه من البيانات البنيوية، إذن نحن لدينا طريقة لتفسير تركيب حالة الاتزان من البيانات البنيوية.




شكل ٣-٢: الدور الذي يلعبه الخلط في تحديد تركيب حالة الاتزان لخليط التفاعل. فعند غياب عملية الخلط، يسير التفاعل الكيميائي نحو الاكتمال؛ ولكن عند الوضع في الاعتبار خلط المواد المتفاعلة والنواتج، يتحقق الاتزان عند وجود كليهما.

يستعين علماء الكيمياء الفيزيائية بمنطق مشابه لتفسير تأثير الظروف المتغيرة على تركيب حالة الاتزان. وكما ذكرت في الفصل الثاني، تعتمد العمليات الصناعية، فيما يتعلق بإمكانية وصولها إلى حالة الاتزان (والتي تكون غير ممكنة في الكثير من الأحيان)، على الاختيار الأمثل للظروف. وتتيح الديناميكا الحرارية الإحصائية، وذلك من خلال توزيع بولتزمان واعتماده على درجة الحرارة، لعلماء الكيمياء الفيزيائية فهم السبب في بعض الحالات وراء تفضيل حالة الاتزان لتكوين المواد المتفاعلة (وهو أمر غير مرغوب غالبًا) أو النواتج (وهو أمر مرغوب فيه دائمًا) عندما ترتفع درجة الحرارة. قدم أونري لو شاتلييه (١٨٥٠–١٩٣٦) قاعدة عامة في عام ١٨٨٤، رغم أنها لم تكن رؤية متبصرة بشكل كبير، تفيد بأن النظام في حالة الاتزان يستجيب إلى الاضطراب من خلال ميله لمعاكسة تأثيره. وبالتالي، إذا أطلق تفاعل ما طاقة على هيئة حرارة (بمعنى أنه تفاعل «طارد للحرارة»)،

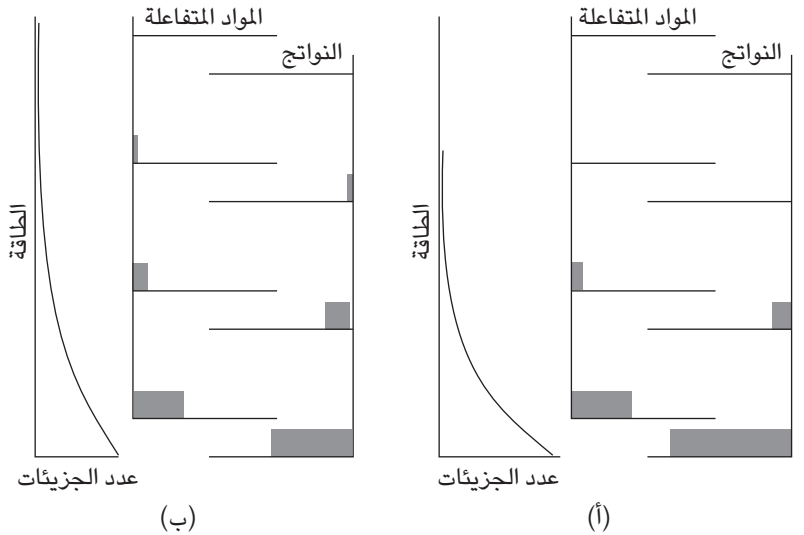
فإن رفع درجة الحرارة سيعاكس تكوين المزيد من النواتج؛ أما إذا كان التفاعل يمتص طاقة على هيئة حرارة (بمعنى أنه تفاعل «ماص للحرارة»)، فإن رفع درجة الحرارة سيشجع تكوين المزيد من النواتج.

مثلث إحدى نتائج مبدأ لو شاتلييه إحدى المشكلات التي واجهت الكيميائي فريتس هابر (١٨٦٨-١٩٣٤) والمهندس الكيميائي كارل بوش (١٨٧٤–١٩٤٠) في مسعاهما للبحث عن طرق لتصنيع الأمونيا بطريقة عملية اقتصاديًّا في أوائل القرن العشرين (وهو موضوع سأتطرق إليه بمزيد من التفصيل في الفصل السادس). كانا يعرفان أن رفع درجة حرارة خليط التفاعل الخاص بهما بين النيتروجين والهيدروجين يعاكس تكوين الأمونيا، نظرًا إلى أنه تفاعل طارد للحرارة، وهو ما كان لا يرغبانه بكل بساطة. وأرغمهما هذا الإدراك على البحث عن عامل محفز من شأنه أن ييسر العملية عند درجة حرارة معتدلة وليست مرتفعة جدًّا.

تقدم الديناميكا الحرارية الإحصائية تفسيرًا لمبدأ لو شاتلييه. (ما زالت أركز على دورها في تفسير تأثير درجة الحرارة؛ حيث يمكن لتأثيرات أخرى أن يكون لها دور ويمكن تفسيرها.) إذا كان التفاعل طاردًا للحرارة، إذن فإن مستويات الطاقة الخاصة بالنواتج تكون أدنى من مستويات الطاقة الخاصة بالمواد المتفاعلة. وفي حالة الاتزان، تتوزع الجزيئات على جميع الحالات المتاحة وفقًا لتوزيع بولتزمان، فإذا كان جزيء في حالة طاقة مرتبطة بـ «المواد المتفاعلة» فإنه يكون جزءًا من المواد المتفاعلة، وإذا كان في حالة طاقة مرتبطة بـ «النواتج»، فإنه يكون جزءًا من النواتج. وعند رفع درجة الحرارة، يمتد توزيع بولتزمان لأعلى أكثر إلى حالات الطاقة العالية الخاصة بالمواد المتفاعلة، ومن ثَم يصبح عدد أكبر من الجزيئات جزءًا من المواد المتفاعلة (انظر شكل ٣-٣)، كما يتوقع مبدأ لو شاتلييه تمامًا. وينطبق المنطق نفسه على التفاعل الماص للحرارة، عندما تكون حالات طاقة «النواتج» أعلى حالات طاقة «المواد المتفاعلة» ويزداد عدد الجزيئات فيها عند رفع درجة الحرارة، وهو ما يكافئ التشجيع على تكوين النواتج.

## منظور إحصائي

لقد حذرت من قبل من أن غض الطرف عن الجوانب الرياضية في مناقشتنا للديناميكا الحرارية الإحصائية ربما يجعل عرضنا للموضوع يبدو قاصرًا بعض الشيء. ورغم ذلك، آمل أن يكون قد اتضح أن هذا الفرع من الكيمياء الفيزيائية يمثل حقًّا حلقة وصل بين




شكل ٣-٣: (أ) عند درجة حرارة معينة، يحدث توزيع بولتزمان على نطاق حالات طاقة المواد المتفاعلة والنواتج؛ (ب) عند رفع درجة الحرارة في ذلك التفاعل الطارد للحرارة، يُشغل الكثير من الحالات المرتبطة بالمواد المتفاعلة ذات الطاقة الأعلى، مما يكافئ حدوث تحول في حالة الاتزان لصالح المواد المتفاعلة.

خواص الجزيئات وخواص المادة بحجمها الطبيعي ومن ثَم يمثل جزءًا أساسيًّا في بنية الكيمياء الفيزيائية.

في المقام الأول، تجمع الديناميكا الحرارية الإحصائية بين مبحثين عظيمين؛ الأول، مبحث ميكانيكا الكم ودورها في التحكم في بنى الجزيئات الفردية، والثاني مبحث الديناميكا الحرارية الكلاسيكية ودورها في استخدام خواص المادة بحجمها الطبيعي. وكما أكدت، تستطيع الديناميكا الحرارية مبدئيًّا أن تنأى بنفسها عن أي تفسير جزيئي؛ غير أنها تزداد ثراءً على نحو غير محدود عند تفسير خواص المواد التي تتعامل معها فيما يتعلق بسلوك الجزيئات. علاوة على ذلك، من شأن عالِم الكيمياء الفيزيائية أن يعتبر الفهم قاصرًا ما لم تُفسر خواص المادة بحجمها الطبيعي (التي تتضمن التفاعلات الكيميائية التي تشارك فيها) من حيث الجانب الجزيئي.

بالإضافة إلى ذلك، تُعد الكيمياء الفيزيائية فرعًا كميًّا من الكيمياء (إنه ليس بالطبع الفرع الوحيد الذي يتصف بهذا، وإنما هو فرع يحظى فيه التحليل الكمي والاستنتاجات الرقمية بأهمية قصوى)، والديناميكا الحرارية الإحصائية تقع في قلب هذا النهج الكمي؛ إذ على الرغم من أنه يمكن تقديم توقعات عامة حول التغيرات في الطاقة والإنتروبي، فيمكن أن توفر الديناميكا الحرارية الإحصائية الأدوات التي تجعل هذه التوقعات دقيقة رقميًّا.

## التحدي الراهن

من الصعب تطبيق الديناميكا الحرارية الإحصائية على جميع الأنظمة باستثناء الأنظمة النموذجية البسيطة، مثل الأنظمة التي تتألف من جزيئات مستقلة. يقوم هذا الفرع بمحاولات جريئة لسبر أغوار الأنظمة التي تكون فيها التفاعلات ذات أهمية كبيرة وأحيانًا طاغية، مثل خواص السوائل (لا سيما الماء، ذلك السائل المُلغَز) وخواص المحاليل الأيونية في الماء. وحتى ملح الطعام الذي يذوب في الماء يظل نظامًا مُحيِّرًا أيضًا. وتنفتح آفاق جديدة أيضًا مع دخول أنظمة خاصة جدًّا إلى نطاق الكيمياء، مثل الجزيئات البيولوجية والجسيمات النانوية. وفيما يخص الأخيرة، تُثار أسئلة حول مدى أهمية الملاحظات الإحصائية واسعة النطاق، والتي تناسب المادة في حجمها الطبيعي، بالنسبة إلى الأنظمة الصغيرة جدًّا المميزة لعلم النانو.

الفصل الرابع

# حالات المادة

عالِم الكيمياء الفيزيائية مهتم بجميع «حالات» المادة، أي، الشكل المادي الذي توجد عليه. ثمة ثلاث حالات تقليدية للمادة؛ ألا وهي: الحالة الغازية، والسائلة، والصلبة. وثمة حالات بَينيَّة معروفة كذلك، مثل البلورات السائلة التي تُستخدم في الكثير من أجهزة العرض المرئية، والتي تُعد مادة نصف سائلة ونصف صلبة. وتُعد المواد النانونية عنصرًا جديدًا يندرج تحت الحالة الصلبة، وهي عبارة عن مادة يتراوح حجمها بين ١ و١٠٠ نانومتر. وثمة حالة جديدة تمثلها «الجرافين» الذي يعد أقل المواد سماكة. سألقي بعض الضوء على تلك الحالات الجديدة للمادة لاحقًا. وبعض الناس يرون أن «البلازما»، والتي هي غاز أيوني، حالة مختلفة من المادة، ولكنها الآن ليست لها أهمية كبيرة للكيمياء التقليدية ولذا سأتجاهل الحديث عنها.

## الحالة الغازية

يسهل على عالِم الكيمياء الفيزيائية التعامل مع الحالة الغازية للمادة. فهذه الحالة هي الأسهل من حيث إمكانية وصفها وإجراء توقعات كمية حيالها. في الحقيقة، يمكن اعتبار دراسة الغازات نقطة انطلاق أخرى للكيمياء الفيزيائية، مع روبرت بويل (١٦٢٧–١٦٩١) ودراسته لـ «مرونة الهواء» بأكسفورد في عام ١٦٦٠ تقريبًا. وقد لاقت دراسة الغازات تشجيعًا أكبر من خلال دراسة سمة أخرى لطالما كانت موجودة على مدى قرون، عندما حلق الإنسان في الهواء بواسطة المناطيد واعتمدت التطورات التكنولوجية في هذا الشأن على المزيد من الأبحاث الأساسية. وأذكر هنا جاك شارل (١٧٤٦–١٨٢٣)، ومحاولته للطيران في عام ١٧٨٣، والصياغة اللاحقة لقانونه على يد كيميائي رائد آخر مهتم بالمناطيد، ألا وهو جوزيف لوي جي–لوساك (١٧٧٨–١٨٥٠)، في عام ١٨٠٢.

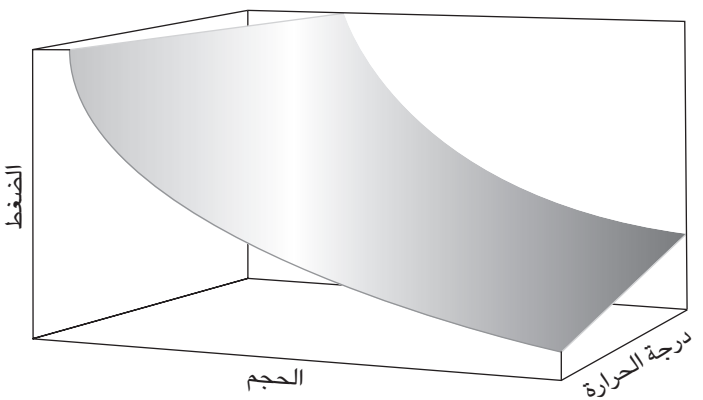
حدد بويل وشارل وجي–لوساك على نحو مشترك خواص المادة بحجمها الطبيعي التي تميز ما نعرفه باسم «الغاز المثالي» (أو «الغاز الكامل»)، الذي هو جوهر الحالة الغازية بالأساس. كانت تجاربهم بسيطة وأولية، تغاضت عن الفروق الدقيقة التي تميز غاز عن آخر في ظل عدم دقة قياساتهم. كانت هذه خطوة جيدة في ذلك العصر البدائي للعلم؛ إذ أمكنهم تعريف القوانين البسيطة دون الالتفات إلى الفروق الصغيرة التي أمكن التعامل معها في وقت لاحق. هكذا، أوضح بويل العلاقة بين حجم الغاز وضغطه ($V \propto 1/p$) ووضع شارل وجي–لوساك العلاقة بين الحجم وما نعرفه الآن بدرجة الحرارة المطلقة ($V \propto T$). وعلى هذا المنوال، أضاف أميديو أفوجادرو (١٧٧٦ –١٨٥٦) إسهامًا أخيرًا؛ عندما افترض أن الأحجام المتساوية للغازات الموجودة في نفس درجة الحرارة والضغط تحتوي على عدد متساوٍ من الجزيئات. بعبارة أخرى، يتناسب حجم الغاز مع عدد الجزيئات الموجودة ($V \propto N$) تناسبًا طرديًّا. وهكذا، فإنه من خلال الجمع بين هذه الملاحظات، وُضع «قانون الغاز المثالي»، الذي ينص على الآتي: $V \propto NT/p$. بيد أن المثير في هذا الأمر أن ثابت التناسب العام المفقود في هذه العلاقة، والمقصود بالعام هنا أنه نفس الثابت لجميع الغازات بغض النظر عن هويتها، هو ثابت بولتزمان، $k$، الذي عرضتُ له في الفصل الثالث، ليكون القانون كما يلي: $V = NkT/p$. وظهور ثابت بولتزمان هنا هو علامة أخرى على الوجود المطلق الضمني لتوزيع بولتزمان في وصف المادة، وسأتطرق إلى سبب ظهوره في هذا السياق بعد قليل.

**تعليق**

تُكتب العلاقة $V = NkT/p$ في الغالب على هذه الصيغة: $pV = nRT$. و«ثابت الغاز»، $R$، مرتبط بثابت بولتزمان $k$ من خلال $R = N_A k$، حيث إن $N_A$ هو ثابت أفوجادرو و$n$ هو كمية المادة. إنني أحجم هنا عن إغراق المناقشة بالتعريفات، ولا أفعل ذلك إلا في أضيق الحدود.

يُعد قانون الغاز المثالي، الذي سأعيد صياغته الآن على النحو التالي: $p = NkT/V$، من خلال ضرب كلا الطرفين في $p/V$، مثالًا على «معادلة الحالة»، وهو تعبير يوضح إلى أي مدًى يرتبط الضغط بالمتغيرات الأخرى الخاضعة لسيطرتنا، في هذه الحالة عدد الجزيئات في العينة، ودرجة الحرارة، والحجم الذي تشغله (انظر شكل ٤-١). وتُعد معادلة الحالة للغاز المثالي المثال الأبسط على الإطلاق وقد وُجد أن الغازات الحقيقية تخضع لها بشكل متزايد عندما يقل الضغط. وهذا يعني أن قانون الغاز المثالي هو

«قانون مقيد» من منطلق أنه صحيح تمامًا فقط عند شرط معين، في هذه الحالة $p \rightarrow 0$. توصف الغازات الحقيقية في حالات الضغط غير الصفري بمعادلات حالة أعقد ليست معروفة دومًا، إلا أن لها تعبيرات تقريبية. ومع ذلك، ولحسن الحظ، فإن معادلة الغاز المثالي تعد تقريبًا جيدًا جدًّا في حالات الضغط الطبيعي، وتُستخدم على نحو واسع كنقطة انطلاق في النقاشات الخاصة بالكيمياء الفيزيائية.




شكل ٤-١: تلخص معادلة الحالة للغاز المثالي الحالات المسموح بها لهذا الغاز، وهو غاز لا تتجاذب الجزيئات فيه ولا تتنافر. ويوضح هذا الشكل قيم الضغط المسموح بها عند قيم معينة لحجم الغاز ودرجة حرارته.

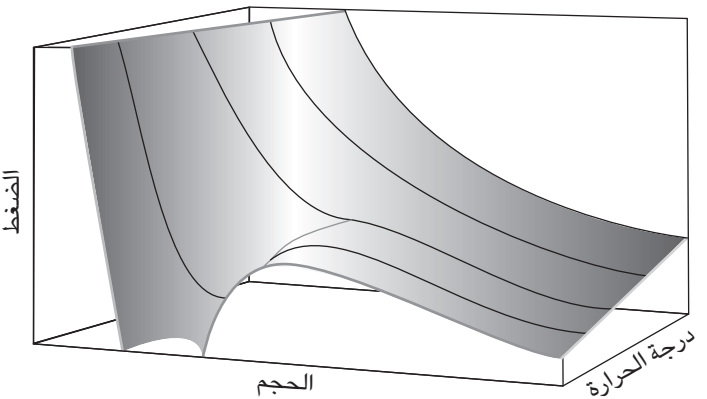
إن وجود معادلة الحالة للغاز المثالي يقودني إلى جانب مهم جدًّا من الكيمياء الفيزيائية، ألا وهو: بناء النماذج. ينظر علماء الكيمياء الفيزيائية إلى العلاقات المثبتة تجريبيًّا (أي، تلك التي بين الخواص التي أثبتتها التجارب مثل معادلة الحالة) باعتبارها تحديًا: ما التفسير الجزيئي الذي يمكن التوصل إليه والذي يفسر القانون أو العلاقة المرصودة، ومن ثَم كيف يمكن تعديله لتفسير الحالات الشاذة عن القانون البسيط؟ وفي حالة الغازات، يتمثل التحدي في بناء نموذج للغاز المثالي يتوافق مع معادلة الحالة للغاز المثالي المرصودة ثم تعديل النموذج بحيث تُستخلص معادلات الحالة للغازات الحقيقية. تنتشر فكرة بناء النماذج في الكيمياء الفيزيائية، ليس فقط عند وصف الغازات، وسأضرب

عدة أمثلة عليها أثناء المضي قدمًا عبر هذه الفصول. بالطبع، يعتقد البعض أن العلوم برمتها قائمة على بناء نماذج للواقع المادي؛ وقدر كبير من الكيمياء الفيزيائية قائم على ذلك بالتأكيد.

ويُعد نموذج المادة المفسر لمعادلة الحالة للغاز المثالي واحدًا من أغرب النماذج في العلوم؛ وقد نشأ من الجهل بالأساس. تقِرُّ «النظرية الحركية للغازات» أننا لا نعرف حقًّا أي شيء عن تفاصيل ما يحدث في أي غاز باستثناء أن الجزيئات تتحرك في حركة عشوائية متواصلة وتتعرض لتصادمات بعضها مع بعض ومع جدران الحاوية. وعند استكشاف ذلك النموذج، يتضح أن $p \propto N/V$، مع وجود ثابت تناسب مرتبط بمتوسط سرعة الجزيئات في العينة. وهذا يعني أنه يمكن حساب السرعة من توزيع بولتزمان، الذي نشأ أيضًا (كما شرحت في الفصل الثالث) من الجهل، الجهل بالتوزيع الفوري للجزيئات على نطاق حالات الطاقة المتاحة لها، في هذه الحالة، حالات الطاقة المتعلقة بحركتها الحرة عبر الفراغ. واتضح أن الثابت المفقود هو بكل بساطة $kT$، وبهذا نصل إلى المعادلة التالية: $p = NkT/V$، وهي معادلة الحالة للغاز المثالي. ومن منطلق جهلنا بالتفاصيل المتعلقة بماهية ما تقوم به الجزيئات، توصلنا إلى استنتاج جرى التحقق منه تجريبيًّا.

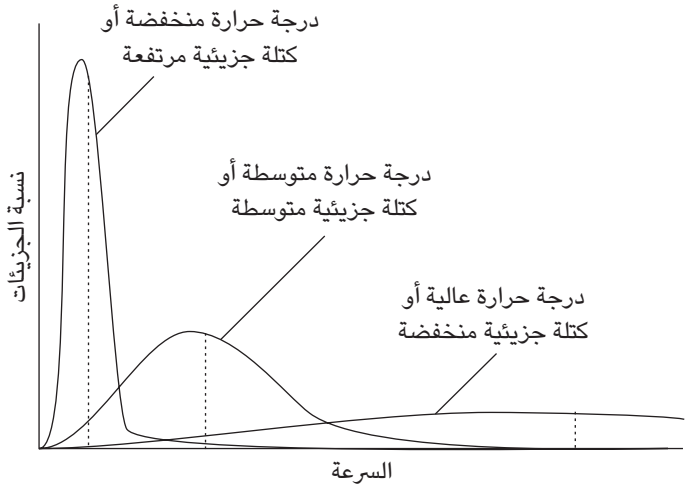
يتعين عليَّ هنا أن أشير إلى عدة نقاط بخصوص هذا النموذج والاستنتاجات المستقاة منه. أولًا، يتجاهل النموذج حقيقة أن الجزيئات الحقيقية تتفاعل بعضها مع بعض، فتتجاذب عندما تكون قريبة وتتنافر عندما تتلامس. ونظرًا إلى أنه جرى إغفال هذا الإسهام، فإن بإمكاننا الاعتقاد أن الانحرافات التي تبديها الغازات الحقيقية عن معادلة الغاز المثالي هي بسبب هذه التفاعلات. ولذا، من أجل تعزيز النموذج وتفسير حالات الانحراف عن السلوك المثالي، يجب وضع هذه التفاعلات في الحسبان. وهذه هي إحدى مهام الديناميكا الحرارية الإحصائية (ارجع للفصل الثالث) أو في حال إذا ما كان ذلك النهج صعبًا للغاية، يجب اقتراح طرق يمكن بها تعديل معادلة الغاز المثالي. على سبيل المثال، اقترح يوهانس فان دير فالس (١٨٣٧–١٩٢٣) تعديلًا في عام ١٨٧٣ دمجت فيه عمليات الجذب والتنافر بواسطة المعاملين $a$ و$b$. يسهل فهم أحد هذين المعاملين، ألا وهو المعامل $b$: فهو يمثل عمليات التنافر التي تمنع أي جزيء من شغل المساحة التي يشغلها بالفعل جزيء آخر، ويقلل ببساطة الحجم المتاح للغاز؛ وبالتالي تغير عمليات التنافر المعادلة $p = NkT/V$ إلى $p = NkT/(V - b)$. وتلفت «معادلة حالة فان دير فالس» الناتجة (التي تشمل أيضًا حدًّا يتناسب مع المعامل $a$ لتوضيح تأثير عمليات التجاذب

بين الجزيئات) الانتباه إلى الكثير من خواص الغازات الحقيقية ويستخدمها عادةً علماء الكيمياء الفيزيائية لنمذجة سلوكها (انظر شكل ٤-٢).




شكل ٤-٢: عندما تتفاعل جزيئات الغاز بعضها مع بعض، يعتمد الضغط على الحجم بطريقة أعقد مما هو موضح في شكل ٤-١.

ثانيًا، إن النموذج يمكن أن يتطور لاستنتاج بعض التفاصيل بخصوص متوسط سلوك الجزيئات في الغاز ولتقديم بعض المعلومات حول ما يحدث في أية عينة من الغاز. ومثل هذه المعلومات مهمة لفهم خواص الغازات والتفاعلات التي تخضع لها. ومن ثَم، يمكن استخدام توزيع بولتزمان لحساب متوسط سرعة الجزيئات ونسبة الجزيئات التي لها سرعة محددة (انظر شكل ٤-٣). بالنسبة إلى الجزيئات الخفيفة (مثل جزيئات العنصرين الرئيسيين للهواء، ألا وهما $N_2$ و$O_2$) في درجة حرارة الغرفة، تتحرك الجزيئات بسرعة كبيرة بمتوسط سرعة يبلغ نحو ٥٠٠م/ث (أي، نحو ١٠٠٠ ميل في الساعة). وتتوافق هذه السرعة مع ما نعرفه عن انتشار الصوت الذي تبلغ سرعته نحو ٣٤٠م/ث عبر الهواء: لكي ينتشر الصوت، يجب على الجزيئات أن تعدل موقعها لتعطي موجة من الضغط المتذبذب، وبالتالي فإن المعدل الذي تفعل به ذلك يجب أن يكون مماثلًا لمتوسط سرعاتها.




شكل ٤-٣: يوضح «توزيع ماكسويل–بولتزمان للسرعات» نسبة الجزيئات التي لها سرعة محددة عند درجة حرارة معينة ويمكن استخدامه لحساب متوسط سرعة الجزيئات. ولا تحظى الجزيئات الخفيفة بمتوسط سرعات عالٍ (المبين هنا بالخطوط المنقطة) وحسب؛ وإنما أيضًا تتحرك نسبة كبيرة منها بسرعة بالغة.

ويمكن تطوير النموذج الحركي لتوقع متوسط وتيرة التصادم بين الجزيئات ومتوسط المسافة التي تقطعها الجزيئات بين التصادمات. ومن أجل القيام بذلك، تُصوَّر الجزيئات الشبيهة بالنقاط التي تفترضها النظرية الأساسية على أنها مُحاطة بكرة ذات نصف قطر معين يعتمد على هوية الجزيئات، وتحسب «ضربة» عندما تتلامس كرتين من مثل تلك الكرات. وعند العمل على هذه الفكرة، يتضح أن أي جزيء $N_2$ أو $O_2$ في الهواء يُحدث تصادمًا كل نانو ثانية ويقطع نحو ١٠٠٠ قطر جزيئي بين التصادمات. ولكي يتضح هذا القياس: إذا تخيلنا الجزيء بحجم كرة تنس، إذن فإنه يقطع مسافة بطول ملعب التنس بين التصادمات. ويصطدم كل جزيء نحو مليار مرة في الثانية.

لقد استخدم علماء الكيمياء الفيزيائية، بالتعاون مع الفيزيائيين، النموذج الحركي لدراسة المعدل الذي تنتقل به الخواص عبر الغازات ومعدل تصادم الجزيئات على الأسطح. فعلى سبيل المثال، استطاعوا الربط بين «التوصيل الحراري» الخاص بغاز ما — أي، قدرته على نقل الحرارة عبر تدرُّج درجة حرارة — والخواص الجزيئية. ويعتبر النموذج

أيضًا محوريًّا في دراسة معدلات حدوث التفاعلات الكيميائية في الغازات (انظر الفصل السادس). إن كمية المعلومات التي يمكن استخلاصها من حالة الجهل شبه التام مدهشة جدًّا حقًّا.

## الحالة السائلة

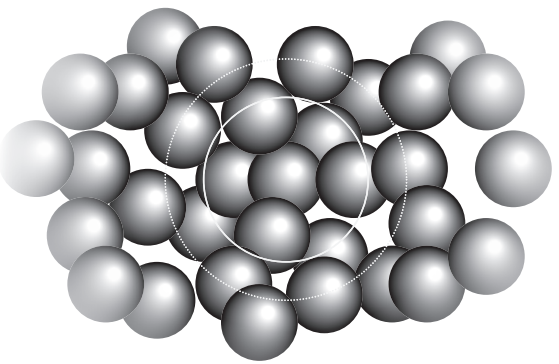
تُعد السوائل موضوعًا يصعب سبر أغواره. ويجب على علماء الكيمياء الفيزيائية الاهتمام بها نظرًا إلى أن عددًا كبيرًا من التفاعلات الكيميائية يحدث فيها باعتبارها وسطًا للتفاعل لدرجة أن عدم استكشافها ووضع نموذج لخواصها يُعد إغفالًا جسيمًا. وتكمن الصعوبة في فهمها في أنها مرحلة وسيطة بين طرفي نقيض: الاضطراب الفوضوي للجزيئات في الحالة الغازية والمصفوفات الجامدة للذرات في الحالة الصلبة. علاوة على ذلك، يُعد الماء — وهو أهم سائل يجب علينا فهمه — شيئًا غاية في الغرابة لدرجة أن الفهم العميق لخواصه يظل أمرًا مراوغًا على نحو كبير.

توجد عدة جوانب للحالة السائلة التي تُستهدف دراستها دراسة تجريبية، وتشمل الموضع الذي تتخذه الجزيئات في أي لحظة، ومدى سرعة حركتها، ومدى سهولة حركتها بالنسبة إلى بعضها البعض. كما يمكن دراستها أيضًا من خلال رصد انتقال المواد المذابة عبرها ومن خلال رصد الطريقة التي تمتص بها أنواعًا وألوانًا مختلفة من الإشعاع الكهرومغناطيسي. ويتطلب كل أسلوب تجريبي، كما هو معهود في الكيمياء الفيزيائية، تصميم نموذج لتفسير النتائج. وعلى عكس الغازات، بالطبع، حيث تكون التفاعلات بين الجزيئات ضئيلة من الوهلة الأولى، تكون التفاعلات في السوائل، حيث تتدافع الجزيئات، محورية للوصف.

حتى مفهوم تحديد موضع وجود الجزيئات ملغز، نظرًا إلى أنها في حركة متواصلة، وتتجاوز بعضها البعض، وتتعرج وتلتف أثناء حركتها. ومن أجل وصف البنية الفعلية لسائل ما، كل ما يمكننا عمله هو تسجيل احتمالية وجود جزيء ما على بُعد مسافة معينة من جزيء آخر. ويمكن التوصل إلى معلومات من هذا النوع تجريبيًّا بالاستعانة بنفس التقنيات المستخدمة مع المواد الصلبة (حيود الأشعة السينية؛ انظر القسم التالي)، وقد وُجد أن الجزيء النموذجي محاط بغلاف من الجزيئات الأخرى، ثم تُحاط تلك الجزيئات بغلاف أقل تحديدًا؛ وربما حتى يحيط غلاف ثالث أقل تحديدًا بتلك الجزيئات (انظر شكل ٤-٤). والماء، كما في نواحٍ كثيرة أخرى، جزيء غريب؛ إذ وجد أن السائل

يتكون من مناطق محددة جيدًا نوعًا ما «شبيهة بالثلج» وسط مناطق «شبيهة بالسائل» غير متبلورة. ونقطة انطلاق وضع نموذج للسوائل هو التفكير في كيف تتكدس الكرات الصغيرة معًا عند اهتزازها معًا، والسمات العامة للبنى الموضعية للسوائل يمكن تصورها على نحو كبير من خلال الترتيب غير المحكم لكرات معدنية في أوعية.

لدى علماء الكيمياء الفيزيائية عدة طرق لدراسة ديناميكا الجزيئات في السوائل، أي، خواص حركتها. والصورة الأقرب لاستحضارها في الذهن هي حشد متدافع من الناس؛ بحيث إذا دُرست عملية تدفق السائل، تحولت الصورة إلى صورة حشد من المتفرجين يتركون استادًا مكتظًّا عن آخره بالجماهير.



شكل ٤-٤: صورة توضيحية لبنية سائل ما تتألف من جزيئات كروية الشكل. كل جزيء مُحاط بغلاف من الجزيئات الأخرى، وهذه الجزيئات يُحيط بها غلاف أقل تحديدًا، بل ربما يحيط غلاف ثالث أقل تحديدًا أكثر بتلك الجزيئات. والبنية بأكملها متحركة.

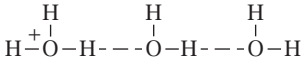
تتمثل الطريقة الكلاسيكية لدراسة حركة الجزيئات في قياس درجة «لزوجتها»، أي، مقاومتها للتدفق، عبر نطاق من درجات الحرارة. ومع ذلك، من الصعب تفسير اللزوجة على الرغم من أهميتها العملية الكبيرة، كما هي الحال عند تصميم منشأة كيميائية حيث تُجبر السوائل على التدفق عبر أنابيب من مكان إلى آخر. وتُدرَس حركة الجزيئات نفسها من خلال مجموعة متنوعة من التقنيات. إحدى هذه التقنيات هي «التشتت النيوتروني»: توجه تيارات من أقارب البروتونات عديمة الشحنة، أي، النيوترونات، نحو عينة السائل،

وترتد عن جزيئات السائل بمستويات طاقة مختلفة. ومن خلال فحص تلك المستويات، يمكن تكوين صورة عن حركة الجزيئات وتحديد مجموعات الجزيئات المتعاونة التي تعمل بطريقة متناسقة. ويمكن أيضًا لذلك الجسيم النافع الآخر، الفوتون، الذي يُطلق من أجهزة الليزر، أن يوفر معلومات من نوعية مماثلة.

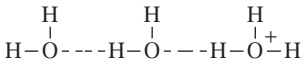
سأتناول «الرنين المغناطيسي النووي» في الفصل السابع، ولكن أود هنا أن أشير إليه إشارة عابرة، بما أنه تقنية أخرى يمكن الاستعانة بها لدراسة حركة الجزيئات في السوائل. ويمكن الاستعانة به على وجه الخصوص لدراسة كيف تدور الجزيئات في الوسط الكثيف والمقيد داخل سائل ما. ووجد أنه في بعض الحالات تدور الجزيئات في سلسلة من الخطوات الصغيرة، متخذة خطوات كثيرة لتدور بالكامل، في حين أنه في بعض السوائل قد يتأرجح الجزيء بزاوية قائمة أو نحو ذلك في كل خطوة.

لقد اهتم علماء الكيمياء الفيزيائية بشدة ببناء النماذج الخاصة بالمواد المُذَابة في الماء واستخدام تلك المواد لدراسة ديناميكية الحركة الجزيئية. وللمذابات الأيونية (تأمل كلوريد الصوديوم في الماء، مع انتشار أيونات $Na^+$ و$Cl^-$ بين جزيئات الماء) فائدة خاصة في هذا الصدد نظرًا إلى أنه يمكن سحب الأيونات عبر المذيب من خلال إنشاء مجالات كهربائية وفحص المعدل الذي تتحرك به من خلال رصد التيار الكهربائي الناتج. ويُحصَل على بعض النتائج غير المعقولة في البداية. ومن ثَم، يلاحظ أن الأيونات الكبيرة تنتقل بسهولة أكبر من الأيونات الصغيرة. وأدت تلك الملاحظة إلى صورة كانت الأيونات تُعتبر فيها مُحاطة بجزيئات الماء التي تلتصق بها وتجعلها تبدو أكبر نظرًا إلى أن المجموعة بأكملها يجب أن تنتقل عبر السائل. وتجتذب الأيونات الصغيرة جزيئات الماء على نحو أقوى من الأيونات الكبيرة (مما يسفر عنه تكوين مجال كهربائي أقوى)، وبالتالي عندما تحيط بها جزيئات الماء فإنها تبدو كأنها أيونات أكبر حجمًا.

فُند هذا النموذج الخاصة بحركة الأيونات عبر الماء على نحو شبه تام حين وُجد أن أيونات الهيدروجين — الأيونات الأصغر على الإطلاق — كانت الأسرع على الإطلاق، ومن ثَم هي بعيدة تمامًا عن التصرف مثلما تتصرف الأيونات الصغيرة والتحرك ببطء عندما تحيط بها جزيئات ماء كثيرة! أعطى التفسير نظرة ثاقبة على سلوك البروتونات في الماء؛ إذ جرى استنتاج أنها لم تكن تتحرك فعليًّا على الإطلاق. وبدلًا من ذلك، ثمة انتقال فعلي لبروتون مع حدوث تغير في ملكية جزيئات الماء المجاورة للبروتونات الخاصة بها. لذا، في سلسلة من جزيئات الماء كهذه:



يؤدي تغير طفيف في الملكية إلى هذه السلسلة:



ويظهر البروتون فجأة وبفعالية على الطرف الآخر من السلسلة ولا يوجد انتقال فعلي متثاقل للبروتون الأصلي.

ما زال علماء الكيمياء الفيزيائية يستعينون بنموذج مبكر لبنية محاليل الأيونات في الماء حتى اليوم باعتباره أول مقاربة لسلوك الأيونات في المحلول ولا سيما خواصها الديناميكية الحرارية. اقترح هذا النموذج كل من بيتر ديباي (١٨٨٤–١٩٦٦) وإريش هوكل (١٨٩٦–١٩٨٠)، في عام ١٩٢٣، وهو، في رأيي، يُعد نموذجًا ممتازًا لعملية بناء النماذج؛ إذ إنه يشمل الكثير من الخطوات الصغيرة، التي كل منها تسترشد بفكرة ثاقبة من علم الفيزياء. تتمثل الفكرة الأساسية في أن الكاتيون (الأيون الموجب الشحنة) في المحلول يكون مُحاطًا عادةً بالأنيونات (الأيونات السالبة الشحنة)، والعكس صحيح. وهكذا، إذا فكرنا في الأمر من حيث متوسط الوقت الخاص ببيئاتها، فإن كل أيون مُحاط بـ «وسط أيوني» دقيق له شحنة معاكسة. والتفاعل الخاص بالأيون الأساسي مع الوسط الذي له شحنته المعاكسة يقلل من طاقته وبالتالي يجعله أقل نشاطًا من الناحية الديناميكية الحرارية.

طوَّر ديباي وهوكل هذا النموذج كميًّا واستنتجا ما صار يُعرف بـ «قانون ديباي–هوكل» والذي فيه يتناسب انخفاض الطاقة مع الجذر التربيعي لتركيز الأيونات الموجودة. في الواقع، هذا مثال آخر للقوانين المُقيدة التي تميز الكيمياء الفيزيائية: في هذه الحالة، تعني القيم التقريبية المستخلصة في خضم تطويره أنها صحيحة تمامًا في حالة التركيز الصفري. وعلى الرغم من ذلك القصور، يُعد هذا القانون نقطة انطلاق جيدة لنظريات أكثر تطورًا عن المحاليل الأيونية.

## الحالة الصلبة

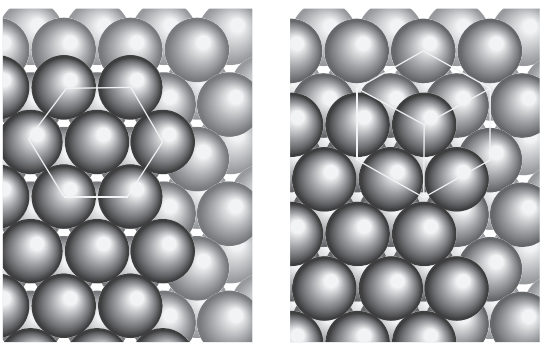
ترتكز الكيمياء الفيزيائية على أساس أكثر رسوخًا فيما يتعلق بالحالة الصلبة للمواد. فهنا، بدلًا من أن تكون الحركة واضحة (كما في حالة الغازات)، أو تكون مقيدة ولكنها ذات أهمية (كما في حالة السوائل)، فإنه يبدو من الوهلة الأولى أنه لا توجد حركة على الإطلاق في المادة الصلبة بما أنه يمكن اعتبار أن جميع ذراتها تتخذ أماكن ثابتة. هناك حركة قطعًا في المواد الصلبة؛ إلا أنها تتمثل بوجه عام في تأرجح الجزيئات في مكانها أثناء اهتزازها، ولهذا يمكن تجاهلها مبدئيًّا.

إن التقنية التجريبية الأساسية لتحديد بنية المواد الصلبة هي «حيود الأشعة السينية» (أو «التصوير البلوري بالأشعة السينية»). ومع ذلك، يجب أن أقر بأن فهم توزيع الذرات في الجزيئات شيء مهم جدًّا بالنسبة إلى علم الأحياء الجزيئي والكيمياء غير العضوية، لدرجة أن اختصاصيي هذين العلمين يعتبرون على الأرجح تقنية حيود الأشعة السينية ملكية خاصة بهم؛ وأظن أنه يصح لنا القول بأن علماء الكيمياء الفيزيائية بوجه عام يروقهم إسقاط هذه التقنية من حساباتهم ولكنهم يتمسكون باستنتاجاتها بشدة. وتتداخل استنتاجاتهم مع اهتمامات علماء المواد، نظرًا إلى أنه هنا، كما في علم الأحياء، ترتبط البنية ارتباطًا وثيقًا بالوظيفة.

لن أسهب في الحديث كثيرًا عن تلك التقنية نظرًا إلى أن علماء الكيمياء الفيزيائية، كما قلت، يروقهم بشدة إسقاطها من حساباتهم؛ وبدلًا من ذلك سأركز على ما تكشفه. باختصار، تستفيد تقنية حيود الأشعة السينية من حقيقة أن الإشعاع الكهرومغناطيسي (الذي يشمل الأشعة السينية) يتألف من موجات قد تتداخل بعضها مع بعض وتكوِّن مناطق ذات شدة كهرومغناطيسية متزايدة ومتناقصة. إن هذا النمط الذي يُسمى بـ «نمط الحيود» هو سمة خاصة بالجسم الموجود في مسار الأشعة، ويمكن الاستعانة بالإجراءات الرياضية لتفسير النمط فيما يتعلق ببنية الجسم. ويحدث الحيود عندما يكون الطول الموجي للإشعاع مماثلًا لأبعاد الجسم. وللأشعة السينية أطوال موجية مماثلة للمسافات بين الذرات في المواد الصلبة، ومن ثَم تكون وسيلة مثالية لدراسة توزيعها.

تتكون البلورات من صفوف متراصة من الذرات في مصفوفات متسقة، وذلك كما تخيلها رينيه هوي (١٧٤٣–١٨٢٢) قبل فترة طويلة في عام ١٧٨٤ تقريبًا، سيرًا على خطى تخمينات مماثلة ليوهانس كيبلر في عام ١٦١١ وروبرت هوك في عام ١٦٦٥، وهو ما أكدته تقنية حيود الأشعة السينية في القرن العشرين. وأبسط نموذج لتفسير بنية

بلورات الفلزات الأساسية (الفضة والنحاس والحديد وما إلى ذلك) هو تخيل كل ذرة على شكل كرة صلبة ودراسة كيف يمكن ترتيب هذه الكرات معًا في طبقات لإعادة إنتاج البلورة بأكملها. وللكثير من الفلزات بنى «متراصة بشكل متقارب» حيث تتراص الكرات بعضها بجوار البعض بأكفأ طريقة ممكنة (انظر شكل ٤-٥). وتتمثل إحدى نتائج ذلك في أن الفلزات عبارة عن مواد كثيفة حيث تشغل مساحة كبيرة جدًّا بذراتها المتراصة عن قرب بعضها مع بعض.




شكل ٤-٥: ثمة طريقتان لتراص الكرات المتماثلة عديمة الشحنة، الأولى تعطينا التوزيع «المكعب الشكل» والأخرى تعطينا التوزيع «السداسي الشكل». يُعد النحاس مثالًا على نوع التوزيع الأول، والزنك مثالًا على نوع التوزيع الثاني. ويؤثر نوع التراص على الخواص الميكانيكية للفلز. (الخطوط التي تشير إلى التماثل المكعب تصل بين الكرات على ثلاث طبقات).

تمثل المواد الصلبة الأيونية مشكلة مزدوجة: للكاتيونات والأنيونات أنصاف أقطار مختلفة وشحنتان متعاكستان. ولا نحصل على التوزيع ذي الأقل طاقة إلا إذا كانت الكاتيونات مُحاطة بالأنيونات والعكس صحيح (تُعد بنية كلوريد الصوديوم الموضحة في شكل ١-٣ (المعروض في الفصل الأول) مثالًا على ذلك). هذا الشرط يفرض قيدًا شديدًا على التوزيعات المحتملة للأيونات ولا يتحقق أبدًا التراص المتقارب الكثيف المميز للفلزات. لهذا السبب غالبًا، تكون المواد الصلبة الأيونية أقل كثافة عادةً من الفلزات. وإذا لم تكن

هاتان المشكلتان كافيتين، فإليك المزيد: تتمتع الكثير من المواد الصلبة بأعداد مختلفة من الكاتيونات والأنيونات (على سبيل المثال، كلوريد الكالسيوم، $CaCl_2$)، وفي بعض المواد الصلبة، تشوه الروابط التساهمية، بخواصها الاتجاهية المميزة، التوزيعات المتوقعة على أساس تراص الكرات البسيط. وإذا كانت تلك المشكلات الأربعة، عند هذه المرحلة، غير كافية أيضًا، تتمثل مشكلة خامسة في أن الأيونات في الكثير من الحالات تكون بعيدة تمامًا عن الشكل الكروي (أيونات الكبريتات، $SO_4^{2-}$، مثلًا، رباعية السطوح، وهناك الكثير من الأمثلة الأكثر تعقيدًا)، ويجب أن تتراص جميع أنواع الأشكال الغريبة معًا بمصفوفات منتظمة بدون شحنة كهربائية إجمالية صافية.

لم يخشَ علماء الكيمياء الفيزيائية هذه المشكلات وإنما تهيبوها. لذا، لجئوا على نطاق واسع إلى الاستعانة بأجهزة الكمبيوتر لجمع كل أنواع البلورات من الأشكال المُعقَّدة، ودمجوا في البرمجيات النماذج الخاصة بكيفية تفاعل المكونات المختلفة بعضها مع بعض وجعلوا أجهزة الكمبيوتر تبحث عن التوزيعات التي لها أقل طاقة. لقد أثبت هذا النوع من الدارسة فاعليته بصفة خاصة عند تطوير المواد الصلبة المعقدة التي أصبحت الآن تُستخدَم كمواد محفزة. وتحظى هذه المواد الصلبة المسامية عادة بقنوات واسعة بين كتل الأيونات تسمح باختراق المواد المتفاعلة وتسللها. وتزيد القنوات بفاعلية من مساحة السطح على نحو كبير من خلال إتاحة وصول جزيئات المواد المتفاعلة إلى النقاط الساخنة المتفاعلة في داخل المادة الصلبة.

لا تُعد التفاعلية الكيميائية الجانب الوحيد الذي يهتم به علماء الكيمياء الفيزيائية فيما يخص المواد الصلبة. فهنا تندمج اهتماماتهم مع اهتمامات الفيزيائيين وعلماء المواد، الذين يملكون التقنيات اللازمة لحوسبة الخواص الكهربائية والضوئية والميكانيكية الخاصة بالمواد الصلبة المُعقدة جدًّا حتى والبحث عن طريقة لتعزيز الخواص التي يهتمون بها، هذا بالتعاون مع علماء الكيمياء الفيزيائية وغير العضوية (وعلى نحو متزايد مع علماء الكيمياء العضوية). وأحد المجالات التي تتبادر إلى الذهن على الفور حيث يكمن التعاون المثمر هو تطوير المواد الخزفية التي تُظهر الخاصية الاستثنائية المتمثلة في الموصلية الفائقة، وهي القدرة على توصيل الكهرباء دون مقاومة، في درجات حرارة لا تقل كثيرًا عن درجة حرارة الغرفة. وثمة مجال آخر هو تطوير مواد قطبية كهربائية ومواد إلكتروليتية للإنتاج الفعَّال للكهرباء بواسطة البطاريات الحديثة.

## الحالات الوسيطة للمادة

أظن أن جميع التصنيفات تقريبًا لها حدود متداخلة حيث يوجد كيان لا ينتمي إلى هذه الفئة أو تلك، وربما يكون مزيجًا من الاثنتين. وعادةً ما تكون الحدود المتداخلة مجالات جاذبة لاهتمام كبير، حيث تكمن الخواص المثيرة للاهتمام وحيث ينبع فهم جديد وتقنيات جديدة أيضًا. وثمة نوعان من الحدود التي تهم علماء الكيمياء الفيزيائية، أحدهما حيث يلتقي السائل بالغاز والآخر حيث يلتقي السائل بالمادة الصلبة.

يلتقي السائل بالغاز بطريقة مثيرة للاهتمام وعند «النقطة الحرجة» للمادة. ولتقدير أهمية تلك النقطة، تخيل سائلًا وبخاره في حاوية صلبة مغلقة بإحكام؛ سنتخيل أنها شفافة بحيث يتسنى لنا رؤية ما يحدث بداخلها. عند تسخينها، يتبخر السائل وبالتالي تزداد كثافة البخار فوقه. وستأتي مرحلة تتوافق عندها كثافة البخار مع كثافة السائل ويختفي السطح بينهما. هذه هي النقطة الحرجة. المادة الموجودة في الحاوية لا تكون سائلًا أو غازًا؛ وإنما «مائع فوق حرج». ولهذا المائع كثافة مماثلة لكثافة السائل ولكنه يملأ الحاوية التي يشغلها، مثل الغاز.

والموائع فوق الحرجة مثيرة للاهتمام حقًّا ليس فقط لخواصها الجوهرية ولكن لاحتمالية أن تكون مذيبات أيضًا. ومن الموائع فوق الحرجة الأكثر خضوعًا للدراسة ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج، $scCO_2$، بوصفه مذيبًا غير ضار وصديق للبيئة للكثير من المركبات العضوية ويمكن التخلص منه دون إحداث أي تلوث ببساطة من خلال السماح له بالتبخر. يوجد ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج عند درجة حرارة ٣١ درجة مئوية تقريبًا وضغط يصل إلى ٧٣ ضغط جوي (١ ضغط جوي هو الضغط الجوي الطبيعي عند مستوى سطح البحر).

يُعد ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج محور اهتمام عدد متزايد من العمليات القائمة على المذيبات. إن الخواص الناقلة الخاصة بأي من هذه الموائع (لزوجته وموصليته الحرارية، على سبيل المثال) تعتمد بشدة على كثافته، التي تتأثر بدورها بالضغط ودرجة الحرارة: يمكن تعديل كثافة ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج من كثافة شبيهة بكثافة الغاز ٠,١ جرام لكل سنتيمتر مكعب إلى كثافة شبيهة بكثافة السائل ١,٢ جرام لكل سنتيمتر مكعب. وتعتمد قابلية ذوبان المادة المذابة بشكل كبير على كثافة المائع فوق الحرج، لذا فإن الزيادات الطفيفة في الضغط، خاصة بالقرب من النقطة الحرجة، يمكن أن تكون لها تأثيرات كبيرة جدًّا على القابلية للذوبان.

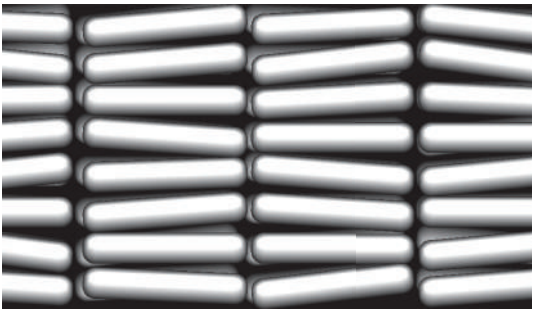
يلعب علماء الكيمياء الفيزيائية دورًا مهمًّا في تحديد الظروف التي بموجبها يمكن اعتبار إحدى المواد مادة فوق حرجة ويُعد استكشاف خواص هذه الموائع والعمليات التي تحدث فيها مجالًا بحثيًّا واعدًا. الماء نفسه يمكن أن يكون من المواد فوق الحرجة؛ إلا أن الظروف (حوالي ٣٧٤ درجة مئوية و٢١٨ ضغط جوي) مواتية على نحو أقل بالنسبة إليه لكي يكون كذلك مقارنة بثاني أكسيد الكربون. إلا أنه مجال مثير للاهتمام بشدة للاستكشاف التجريبي والنظري.

لقد صار علماء الكيمياء الفيزيائية مهتمين للغاية بـ «المادة اللينة» (والتي يُطلق عليها أيضًا «الموائع المعقدة») التي تقع من حيث الطابع بين المواد الصلبة الصلدة والسوائل. ويندرج الكثير من المواد البوليمرية تحت هذا النوع، كما هي الحال مع الطلاءات السطحية، والمواد اللاصقة، والرغويات، والمستحلبات، والكثير من المواد البيولوجية.

تُعد «البلورات السائلة» — التي هي أحد أشكال المادة اللينة — مادة مألوفة في مجال أجهزة العرض الإلكترونية. فهي تشكل ما يُعرف باسم حالة «طور متوسط» للمادة والتي لها خواص متعلقة بكل من السوائل والمواد الصلبة على حد سواء. ولرؤية البلورات السائلة في السياق، تذكر أنه يوجد في المادة الصلبة ترتيب طويل المدى: صف متراص يعقب صفًّا متراصًّا حتى حافة البلورة. على النقيض من ذلك، للسائل ترتيب قصير المدى فحسب: ثمة بنية متوقعة للغلاف الأول للجزيئات حول الجزيء المحوري، ويقل التوقع في الغلاف التالي، ويكاد لا تكون هناك أية بنية لأغلفة الجزيئات الأبعد. وفي البلورة السائلة، يوجد ترتيب طويل المدى في بُعد واحد أو بُعدين؛ ولكن هناك ترتيبًا قصير المدى في البُعد المتبقي. على سبيل المثال، في أحد أنواع البلورات السائلة، توجد الجزيئات الرفيعة الطويلة في مستوى بنمط منتظم، ولكن المستويات الموازية بالأعلى والأسفل توجد في اتجاهات يبدو أنها لا ترتبط كثيرًا بذلك المستوى المحوري (انظر شكل ٤-٦).

للبلورات السائلة خواص بصرية جذابة، كما قد يُستنتج من استخدامها في أجهزة العرض البصرية. وعلى عكس السوائل، فإن لها أيضًا خواص لزجة وميكانيكية تعتمد على الاتجاه. ويُعنى علماء الكيمياء الفيزيائية بشدة بتطوير أنواع مختلفة من خواص البلورة السائلة وتحديد الخواص الديناميكية الخاصة بالجزيئات داخل الطبقات وبينها. كما يمتد أثر هذا النوع من التجريب إلى علم الأحياء، نظرًا إلى أن البلورات السائلة مشابهة جدًّا للأغشية التي تغلف خلايا الكائنات الحية، وفيها خلايانا.

إحدى الفئات الكبرى من المواد التي تنتمي إلى فئة «المواد اللينة» هي البوليمرات، مثل البولي إيثيلين والنايلون وجميع أشكالها المتطورة. تُعد البوليمرات مجالًا رائعًا وخصبًا



شكل ٤-٦: في أحد أشكال البلورة السائلة (الطور «الخيطي»)، تصطف الجزيئات في صفوف مرتبة في كل مستوى، ولكن تحظى المستويات المجاورة باتجاهات مختلفة.

لعلماء الكيمياء الفيزيائية نظرًا إلى تنوع بنيتها وخواصها على نحو كبير. فهي تتنوع تنوعًا ميكانيكيًّا من المادة الصلبة إلى المادة السائلة، وتتنوع كهربائيًّا من عازل إلى موصل، وتتنوع بصريًّا أيضًا. وتُعدل بعض خواصها عن طريق تطبيق المجالات الكهربائية. إنها تمثل تحديات في توصيفها، مثل أوزانها الجزيئية (انظر الفصل التالي)، وانتشار الأوزان الجزيئية في العينة، والطريقة التي قد تتكور بها وتتحول إلى كرات محكمة أو تنبسط وتنفرد إلى خيوط طويلة، وطول سلاسل البوليمر وهيئاتها.

## التحدي الراهن

توفر المواد البوليمرية الفرصة لعلماء الكيمياء الفيزيائية لتعديل المواد، وفي ذلك ألوان الأقمشة، باستخدام المجالات الكهربائية، وتقدم فرصًا رائعة للدراسة المبتكرة على كلا المستويين التجريبي والنظري. تمثل المادة اللينة تحديات بخصوص البنية وعلاقتها بالخواص، وخاصة استجابة العينات للتغيرات المفاجئة في الظروف، وفي ذلك التأثير الميكانيكي. ولدراسة استجابات مثل هذه، من الضروري بناء نماذج خاصة بالسلوك الديناميكي للمكونات الجزيئية ثم تحويل الوصف النظري لهذا السلوك إلى وصف لسلوك لعينات المادة بحجمها الطبيعي.

تمثل المادة الصلبة تحديات أيضًا، لا سيما حين تتمتع بخواص بصرية وإلكترونية رائعة، مثل الموصلية الفائقة، وتحظى بالقدرة على تخزين المعلومات ومعالجتها. فمثلًا

على حدود المواد الصلبة يقع الجرافين الذي تسمح دراسته لعلماء الكيمياء الفيزيائية باستكشاف الخواص والسلوكيات المميزة للمواد التي تشغل بشكل أساسي العالم المسطح ثنائي الأبعاد. والجرافيت نفسه عبارة عن أكوام من طبقات ذرات الكربون في ترتيب شبيه بترتيب شبكات حظائر الدجاج السلكية: تنزلق هذه الطبقات بعضها فوق البعض عند وجود شوائب، ولهذا السبب يمكن استخدام الجرافيت غير النقي كمادة تشحيم. ويعد الجرافين واحدًا من هذه الصفائح المعزولة. إن القوة الرائعة لهذه المادة وخواصها الكهربائية المميزة كلاهما يثير اهتمامًا كبيرًا وقد بدأت دراستهما من قبل علماء الكيمياء الفيزيائية الذين يواجهون الآن التحديات التي تمثلها هذه المادة ثنائية الأبعاد بالأساس. ومن المواد المثيرة للاهتمام على نحو مماثل البلورات غير الدورية، التي على الرغم من أنها مكونة من ذرات متراصة على نحو وثيق بجوار بعضها البعض، فإنها لا تتمتع بخواص الترتيب اللامتناهي الخاصة بالبلورات التقليدية.

الفصل الخامس

# تغيير حالة المادة

لا يهتم علماء الكيمياء الفيزيائية بحالات المادة في حد ذاتها فحسب؛ وإنما يهتمون أيضًا بالتحولات التي تخضع لها وتحولها من صورة إلى أخرى، كما في عمليتَي التجمد والغليان المعتادين، اللتين يعتبرهما الكيميائيون جزءًا من اختصاصهم. وسأعرض هنا لعملية الذوبان، لأنه سُجلت ملاحظات حول ذوبان الغازات في السوائل في بدايات علم الكيمياء الفيزيائية، وهي لا تزال ذات صلة حتى اليوم فيما يخص الدراسات البيئية وطب التخدير وعملية التنفس والأنشطة الترفيهية وكذلك البنية الرسمية للكيمياء الفيزيائية.

لا بد أنه اتضح من الفصول السابقة، لا سيما الفصلان الثاني والثالث، أن الكيمياء الفيزيائية تولي اهتمامًا بالغًا بالعمليات عند حالة الاتزان. وفي نطاق علم الكيمياء، نهتم بحالات الاتزان «الديناميكي» التي تستمر فيها العمليات الأمامية والعكسية ولكن بمعدلات متطابقة ولا يحدث فيها تغير كلي. وتُعد حالات الاتزان الكيميائي حالات اتزان حية بمعنى أنها تستطيع التفاعل مع التغيرات في الظروف نظرًا إلى أن العمليات الأساسية لا تزال نشطة. وهذا الجانب من الاتزان ذو أهمية قصوى لكل من الاتزان الكيميائي (الخاص بالتفاعلات) والاتزان الفيزيائي، وهو تغيرات الحالة التي أوليها الاهتمام هنا.

## الغليان والتجمد

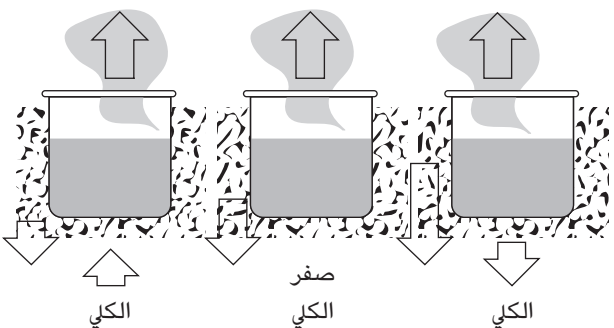
ربما يطرح عالِم الكيمياء الفيزيائية هذا السؤال: لماذا تتغير المادة من شكل إلى آخر عندما تتغير الظروف من حولها؟ من جهة، لا بد أن الإجابة عن هذا السؤال تكمن في الديناميكا الحرارية التي تحدد اتجاه التغيير التلقائي. كما رأينا في الفصل الثاني، تُعد طاقة جيبس مؤشرًا على اتجاه التغير التلقائي. ومع ذلك، عند مناقشة حالات الاتزان، يرى علماء الكيمياء الفيزيائية أنه من المناسب الاستعانة بالخاصية التي قدمها جوسايا جيبس

في معادلته الأصلية للديناميكا الحرارية الكيميائية والمتمثلة في «الجهد الكيميائي»، ويرمز إليه بـ $\mu$ (مو). وبقدر ما يعنينا الأمر هنا، يمكن النظر إلى الجهد الكيميائي باعتباره طاقة جيبس التي تتمتع بها كتلة بحجم قياسي من العينة. (بتعبير أدق، بالنسبة إلى المادة النقية، الجهد الكيميائي هو طاقة جيبس المولية، أي طاقة جيبس لكل مول من الذرات أو الجزيئات.) والتسمية معبرة للغاية، لأنه يمكن اعتبار الجهد الكيميائي قوة الدفعة الكيميائية الخاصة بمادة ما. وبالتالي، إذا كان الجهد الكيميائي الخاص بسائل ما أكبر من الجهد الكيميائي الخاص ببخار ما، إذن يميل السائل إلى تكوين البخار. وإذا كان العكس صحيحًا، يكون الدفع في الاتجاه المعاكس ويكون للبخار ميل ليتكاثف ويتحول إلى السائل. وإذا تساوى الجهد الكيميائي وقوة الدفع الخاصة بكل من البخار والسائل، تكون حالتا المادة متوازنتين: تكونان في حالة اتزان ولا يكون هناك ميل إجمالي نحو التبخر أو التكاثف. تخيل لعبة شد الحبل، بحيث يحل الدفع محل الشد أو الجذب.

ويمكن التعبير عن جميع أنواع التغيرات في الحالة وحالات الاتزان المناظرة التي يُتوصَّل إليها عند التحول بين الحالات من خلال الجهد الكيميائي وقوة الدفع التي يمثلها. ويبتكر علماء الكيمياء الفيزيائية تعبيرات من أجل الجهد الكيميائي الخاص بمادة ما لتحديد الظروف التي تكون فيها أي حالتين (أو أكثر) من حالات المادة في حالة اتزان. فعلى سبيل المثال، ربما يُثبتون الضغط عند ١ ضغط جوي (وهو الضغط الجوي الطبيعي عند مستوى سطح البحر) ثم يُغيرون قيمة درجة الحرارة في المعادلات الخاصة بهم حتى يتطابق الجهد الكيميائي لحالتي السائل والبخار: تكون درجة الحرارة هذه هي «نقطة غليان» المادة. وبدلًا من ذلك، قد يغيرون درجة الحرارة في تعبيرات الجهد الكيميائي للشكلين السائل والصلب للمادة ويبحثون عن درجة الحرارة التي يتساوى عندها الجهدان الكيميائيان. وعند درجة الحرارة هذه، تصل المادة بحالتيها الصلبة والسائلة إلى حالة الاتزان وتسمى «نقطة تجمد» المادة.

بالطبع، سيضع عالِم الكيمياء الفيزيائية المُتمرِّس في اعتباره دومًا ما يحدث على المستوى الجزيئي ليتسبب في تغير الجهد الكيميائي. ويُعد الجهد الكيميائي، مثل طاقة جيبس نفسها، شكلًا مستترًا من أشكال الإنتروبي الكلي للنظام والوسط المحيط به. فإذا كان الجهد الكيميائي الخاص بالبخار أقل من ذلك الخاص بالسائل (مما يشير إلى ميل للتبخر)، فهذا يعني أن الإنتروبي الكلي بعد عملية التبخر أكبر مما كان عليه قبلها. وثمة عاملان مساهمان في تلك الزيادة. يتمثل أحدهما في زيادة إنتروبي النظام الذي يصحب

انتشار السائل المضغوط على هيئة غاز. أما الآخر فيتمثل في انخفاض إنتروبي الوسط المحيط عند تدفق الحرارة منه إلى النظام لتمكين الجزيئات من التحرر من الجزيئات المجاورة. ذلك الانخفاض في الإنتروبي يعاكس زيادة إنتروبي النظام وقد يطغى عليه. في تلك الحالة، يكون الإنتروبي الكلي أقل بعد عملية التبخر ويكون الاتجاه التلقائي للتغير في الاتجاه العكسي، أي التكاثف. ومع ذلك، ينبغي أن تتذكر من الفصل الثاني أن التغير في الإنتروبي يُحسب من خلال قسمة الحرارة المكتسبة أو المفقودة على درجة الحرارة التي حدث عندها الانتقال. ويترتب على ذلك أنه إذا زادت درجة الحرارة، سيكون الانخفاض في إنتروبي الوسط المحيط أقل (تُقسم نفس حرارة الانتقال على عدد أكبر). وستأتي نقطة تكون فيها درجة الحرارة عالية جدًّا لدرجة أن صافي التغير يتحول من الانخفاض إلى الارتفاع (انظر شكل ٥-١). وحينئذٍ يصير التبخر تلقائيًّا.




شكل ٥-١: المراحل الثلاثة المتضمنة في الأحداث التي تؤدي إلى الغليان. عند درجات الحرارة المنخفضة، يكون انخفاض إنتروبي الوسط المحيط كبير جدًّا لدرجة أنه يطغى على زيادة إنتروبي النظام ويكون التكاثف تلقائيًّا. وعند درجات الحرارة المرتفعة، يحدث العكس ويكون التبخر تلقائيًّا. ويحدث الاتزان عندما تكون درجة الحرارة متوسطة ويتساوى تغيرا الإنتروبيين. تكون درجة الحرارة هذه هي نقطة الغليان. تشير الأسهم إلى تغيرات الإنتروبي.

لقد بينت الكيمياء الفيزيائية سبب تبخر المواد عند ارتفاع درجة الحرارة، والإجابة غريبة جدًّا فعلًا: فالزيادة في درجة الحرارة تحد من انخفاض الإنتروبي في الوسط المحيط لدرجة أنها لم تعد تطغى على زيادة إنتروبي النظام. في الواقع، يخفف ارتفاع درجة

الحرارة من حدة التغيرات في الوسط المحيط بحيث يصبح التغير في إنتروبي النظام هو السائد. وتُعد نقطة الغليان — وكذلك نقطة التجمد بنفس المنطق — تجسيدين لقدرتنا على التلاعب بتغير الإنتروبي في الوسط المحيط من خلال تعديل درجة حرارته.

والآن، دعنا نتأمل الدور الذي يلعبه الضغط. كان أول النجاحات التي حققتها الديناميكا الحرارية الكيميائية هو التنبؤ الذي وصل إليه بينوا (إميل) كلابيرون (١٧٩٩–١٨٦٤) بخصوص تأثير الضغط على نقطة تجمد السوائل؛ وهو النجاح الذي أوحى إلى علماء العصر الفيكتوري بأنهم كانوا على الطريق الصحيح فيما يخص علم الطاقة الناشئ. الصورة البديهية واضحة تمامًا. تنكمش عينة معظم السوائل عندما تتجمد، إذن (وفقًا إلى مبدأ لو شاتلييه ومن الناحية العملية) تأتي زيادة الضغط لصالح المادة الصلبة ولا تكون هناك حاجة إلى خفض درجة الحرارة كثيرًا حتى يحدث التجمد. وهذا يعني أن تطبيق الضغط يرفع درجة التجمد. والماء، كما هي الحال في معظم الأشياء، لافت للنظر؛ إذ إن الثلج أقل كثافة من الماء السائل، لهذا يتمدد الماء عندما يتجمد (فتطفو الجبال الجليدية، ومن المفارقات أن سفينة «تايتانيك» غرقت لهذا السبب). في هذه الحالة، يأتي تطبيق الضغط لصالح السائل، وبالتالي لا يتحقق التجمد إلا من خلال خفض درجة الحرارة أكثر. هذا يعني أن تطبيق الضغط يخفض نقطة التجمد بالنسبة إلى الماء. تسهم تلك الاستجابة في سريان الأنهار الجليدية إلى الأمام، حيث يذوب الجليد عندما يحتك بالحواف الحادة للصخور الدفينة.

قدمت حسابات كلابيرون تنبؤات حول تأثير الضغط على نقطة انصهار الماء من حيث الفرق في كثافة الثلج والماء السائل، ولم تكن تنبؤاته في الاتجاه الصحيح فحسب (أي إن الضغط يقلل نقطة التجمد) وإنما كانت قريبة أيضًا من القيمة العددية التي رُصدت. يعرف علماء الكيمياء الفيزيائية الآن طريقة إعداد التعبير العام: يمكنهم حساب تأثير الضغط على الجهد الكيميائي لكل من الثلج والماء ومن ثَم تحديد كيفية ضبط درجة الحرارة بحيث يظل الجهد الكيميائي متساويًا عندما يتغير الضغط. ويمكنهم إجراء حسابات مماثلة حول تأثير الضغط على نقاط الغليان (بحيث تؤدي زيادة الضغط دائمًا إلى زيادة نقطة الغليان).

## قاعدة الطور

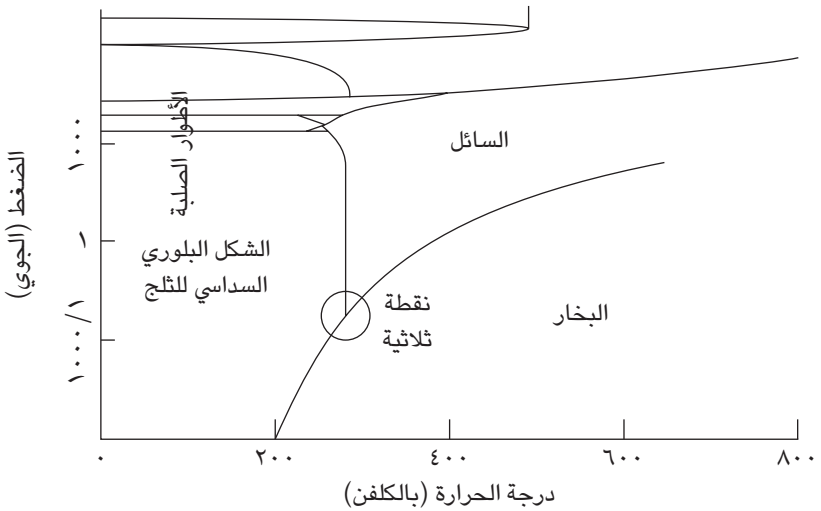
أحد الجوانب الخاصة جدًّا للغليان والتجمد هو الاستنتاج الذي توصلت إليه الديناميكا الحرارية فيما يتعلق بحالات الاتزان بين الأشكال المختلفة للمادة. هذه هي «قاعدة الطور»

التي وضعها جوسايا جيبس، وهي واحدة من أروع الاستنتاجات في الديناميكا الحرارية الكيميائية على الإطلاق. وقد صاغها في أواخر سبعينيات القرن التاسع عشر، وهو العصر الذهبي للديناميكا الحرارية الكيميائية.

«الطور» هو أحد أشكال المادة مثل الحالة السائلة أو الصلبة أو الغازية. وهو أكثر تحديدًا من «الحالة الفيزيائية» لأن المادة الصلبة قد توجد في عدة أطوار مختلفة. على سبيل المثال، يُعد الجرافيت طورًا صلبًا من الكربون، والألماس طورًا آخر منه. والهيليوم هو العنصر الوحيد المعروف بأنه يحظى بطورين سائلين، أحدهما سائل تقليدي والآخر مائع فائق، ينساب بدون لزوجة. ولا توجد مادة تحظى بأكثر من طور غازي واحد. ويكون أي طور خاص بمادة هو الطور الأكثر استقرارًا في ظل نطاق معين من قيم الضغط ودرجة الحرارة. على سبيل المثال، يُعد الطور الصلب التقليدي للماء (الثلج العادي؛ في الحقيقة يوجد نحو ١٢ شكلًا مختلفًا من الثلج) الطور الأكثر استقرارًا الخاص به عند ضغط مقداره ١ ضغط جوي ودرجات حرارة تقل عن صفر درجة مئوية، ويكون الطور الغازي («بخار الماء») هو الطور الأكثر استقرارًا الخاص به عند ضغط مقداره ١ ضغط جوي ودرجات حرارة تزيد عن ١٠٠ درجة مئوية. ونقصد بعبارة «الأكثر استقرارًا» هنا أن الطور يحظى بأقل جهد كيميائي وجميع الأطوار الأخرى، ذات الجهد الكيميائي الأعلى، تتمتع بميل تلقائي للتحول إليه. ومن ثَم، يمكن رسم خريطة باستخدام الضغط ودرجة الحرارة باعتبارهما إحداثيين يُبيِّنان مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يكون عندها كل طور الأكثر استقرارًا. وثمة تشبيه يتمثل في خريطة قارية؛ حيث إن كل بلد أو دولة تمثل نطاقات الضغط ودرجات الحرارة التي يكون عندها الطور المكافئ الأكثر استقرارًا (انظر شكل ٥-٢). يُطلق على هذا المخطط «مخطط الطور» وله أهمية كبرى في علم المواد، لا سيما عندما يتكون النظام قيد الدراسة من أكثر من مكون واحد (الحديد وعدة أنواع من الفولاذ مثلًا).

تُعد الخطوط الراسمة للحدود في مخطَّط الطور مواضع خاصة، أشبه تمامًا بالحدود الفاصلة بين القارات على أرض الواقع. وفي مخطط الطور، هي تمثل الظروف التي بموجبها يكون طوران متجاوران في حالة اتزان. على سبيل المثال، يبين الخط الفاصل بين السائل والبخار ظروف الضغط ودرجة الحرارة التي يصل فيها الطوران إلى حالة الاتزان ومن ثَم يمكن اعتباره رسم بياني لدرجة حرارة الغليان مقابل الضغط.

توجد عادةً مواضع في مخطَّط الطور، تمامًا كما هي الحال في الخرائط الخاصة بالقارات، حيث تلتقي الأطوار الثلاثة. عند هذه النقطة التي يُطلق عليها «النقطة الثلاثية»




شكل ٥-٢: يُظهر مخطط الطور، الخاص بالماء في هذه الحالة، مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يكون فيها كل طور الأكثر استقرارًا. وتوجد أشكال كثيرة للثلج. الشكل البلوري السداسي هو أكثرها شيوعًا.

تكون الأطوار الثلاثة في حالة اتزان متبادل، وثمة عمليات مستمرة بلا توقف لتبادل الجزيئات بين جميع الأطوار الثلاثة بمعدلات متطابقة. والنقطة الثلاثية لمادة ما، الماء مثلًا، هي نقطة تحددها الطبيعة، وفي كل مكان بالكون (بحسب افتراضنا) تكون لها نفس القيمة تمامًا. في الواقع، لقد استُخدمت النقطة الثلاثية للماء لتحديد مقياس كلفن لدرجة الحرارة، لتكون ٢٧٣,١٦ كلفن بالضبط (في الشكل الحالي للتعريف)، وبدوره يُستخدم ذلك التعريف لتحديد مقياس درجة الحرارة المئوية اليومية بواقع درجة الحرارة على مقياس كلفن ناقص ٢٧٣,١٥ (أجل ٢٧٣,١٥ وليس ٢٧٣,١٦).

كانت مساهمة جيبس في فهم مخططات الطور هي استخلاص قاعدة بسيطة للغاية، وهي «قاعدة الطور»، لتفسير بنية أي مخطط طور، وليس فقط مخطط الطور البسيط المكون من مكون واحد فقط الذي وصفته. تساعد قاعدة الطور الكيميائي على تفسير المخططات واستخلاص استنتاجات حول تراكيب المخاليط، وفي ذلك التركيب المتغير

للسوائل مثل البترول، أثناء تقطيرها وتنقيتها. وتُعد مخططات الطور للأنواع الأكثر تعقيدًا ضرورية في علم المعادن وعلم السبائك، حيث تلخص تكوين المعادن والسبائك.

**تعليق**

حتى تكتمل الفكرة، تنص قاعدة الطور على ما يلي: $F = C - P + 2$؛ حيث $F$ هو عدد المتغيرات الخارجية (مثل الضغط ودرجة الحرارة) التي يمكن تغييرها، و$C$ هو عدد المكونات، و$P$ هو عدد الأطوار.

## الذوبان والخلط

تندرج العمليتان المهمتان الخاصتان بالذوبان وتلك الظاهرة المماثلة في الأهمية، الخلط، تحت نطاق تخصص الكيمياء الفيزيائية. ويعود الاهتمام بهما إلى بدايات علم الكيمياء الفيزيائية ووليام هنري (١٧٧٤–١٨٣٦) الذي وضع قانون ذوبان الغاز في عام ١٨٠٣.

من السهل فهم عملية خلط الغازات باستخدام مبادئ الديناميكا الحرارية، وهي نقطة البداية لمناقشة الخلط والذوبان بشكل عام. يركز علماء الكيمياء الفيزيائية بشكل مبدئي على خلط الغازات المثالية التي لا يكون فيها أي تفاعلات بين الجزيئات: عندما يُسمح لغازين شغل الحاوية نفسها، يمتزجان حتمًا وينتشر كل منهما على نحو متجانس عبرها. ويفكر عالِم الكيمياء الفيزيائية في هذا الخلط على النحو التالي.

نظرًا إلى أن خلط غازين مثاليين يحدث تلقائيًّا، يمكننا أن نستنتج أن طاقة جيبس لأي خليط ينتج عنهما يجب أن تكون أقل من إجمالي طاقة جيبس للغازين قبل خلطهما عند مقدار الضغط نفسه ودرجة الحرارة عينها، إذ حينئذٍ يكون الخليط تلقائيًّا بغض النظر عن نسب الغازين. ولا يحدث أي تغيير في إنتروبي الوسط المحيط؛ فالطاقة لا تدخل الحاوية أو تخرج منها على هيئة حرارة حين تمتزج الجزيئات لأنه لا توجد أي تفاعلات بينها ولا تعرف بعضها بوجود البعض. ومن ثَم، لا بد أن سبب الخلط التلقائي يكمن في زيادة إنتروبي الغازين داخل الحاوية نفسها. وهذا أمر بديهي تمامًا، لأن النظام قبل حدوث الخلط يكون أقل اضطرابًا مما بعده، عندما تختلط جزيئات الغازين معًا.

يستعين علماء الكيمياء الفيزيائية بالمنطق نفسه لفئة المادة التي يطلقون عليها «المحلول المثالي»، وهي تمثل نقطة الانطلاق لجميع النقاشات الخاصة بالديناميكا الحرارية

لخلط السوائل. والمحلول المثالي يشبه إلى حد كبير خليط الغازات المثالية من حيث إنه يُفترض أن الخلط يحدث دون تغير في الطاقة. ومن ثَم، ففي السائل *A*، تتفاعل الجزيئات بعضها مع بعض وتحظى بطاقة معينة بموجب هذه التفاعلات؛ وعلى نحو مماثل في السائل B تتفاعل جميع الجزيئات بعضها مع بعض وتحظى أيضًا بطاقة معينة. وعندما يتكوَّن المحلول المثالي، تُحاط جزيئات السائلين بعضهما ببعض — فحول أي جزيء من السائل A توجد جزيئات A وB بالنسب التي جرى إعداد الخليط بها، وبالمثل حول أي جزيء من السائل A توجد جزيئات A وB بتلك النسب — وتتمتع بطاقة معينة. وفي المحلول المثالي تكون تلك الطاقة مماثلة لما عليه الحال في السوائل النقية عندما يكون كل جزيء مُحاطًا بجزيئات من نفس نوعه. ويوحي هذا التقريب، لأنه بالفعل تقريب، بأنه عندما يحدث الخلط، تختلط الجزيئات معًا بدون أي تغير للطاقة وبالتالي لا تؤثر على إنتروبي الوسط المحيط. وكما هي الحال مع الغاز المثالي، ترجع تلقائية الخليط فقط إلى الزيادة في إنتروبي النظام نظرًا إلى أن الجزيئات تختلط ويزداد اضطراب النظام.

لا توجد مخاليط سائلة كثيرة تسلك هذا النهج المثالي: يجب أن تكون الجزيئات مشابهة جدًّا حتى يكون من الممكن أن تكون تفاعلاتها الكيميائية مستقلة عن وسطها المختلط أو غير المختلط: وعادةً ما يجري الاستشهاد بالبنزين وميثيل البنزين (التولوين) كمثالين جديرين بالاعتبار، رغم أنهما ليسا مثاليين تمامًا. والمحلول المثالي مثال آخر على الحالة المثالية في الكيمياء الفيزيائية، وعلى الرغم من أنه نقطة انطلاق جيدة، فهو يتطلب بعض الاستفاضة.

والاستفاضة التي جرى استكشافها على نحو مثمر في الكيمياء الفيزيائية هي «المحلول العادي». يُفترض، في المحلول العادي، أن نوعي الجزيئات موزعين عبر الخليط بعشوائية تامة، كما هو في المحلول المثالي تمامًا. ومع ذلك، على عكس المحلول المثالي، الطاقة الخاصة بأي جزيء A تعتمد على نسبة جزيئات A وB المحيطة بها، والشيء نفسه يسري على أي جزيء B. ويوضح هذا النموذج الكثير جدًّا من الخواص الخاصة بالمحاليل الحقيقية. على سبيل المثال، إذا كانت قوة التفاعلات التي بين جزيئات A والتي بين جزيئات B تفوق التفاعلات بين جزيئات A وB، حينئذٍ لن يختلط السائلان بالكامل ويتكون النظام من طورين، واحد خاص بالسائل A مذاب في فائض من B والآخر خاص بالسائل B مذاب في فائض من A.

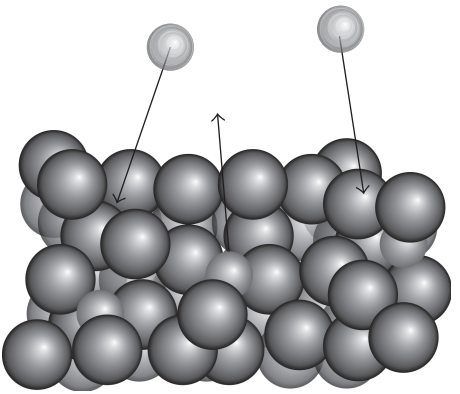
لقد تحدثتُ عن الغاز المذاب في غاز آخر (أو المختلط معه) والسائل المذاب في سائل آخر (أو المختلط معه). ولكن ماذا عن الغازات المذابة في السوائل؟ هذا هو الموضع الذي

قدم فيه هنري إسهامه قبل قرنين من الزمان وأرسى مبدأً ما زال مستخدمًا حتى اليوم. وجد هنري أن كمية الغاز المذابة في أي سائل تتناسب طرديًّا مع ضغط الغاز. قد يبدو هذا بالنسبة إلينا استنتاجًا طبيعيًّا إلى حد ما من واقع التجربة العملية، إلا أنه يجدر بنا تأمل الكيفية التي قد ينظر بها عالِم الكيمياء الفيزيائية إلى هذا الاستنتاج من حيث العمليات الجزيئية التي تحدث عند السطح البيني الواقع بين السائل والغاز.

وكما رأينا في الفصل الرابع، وفقًا للنموذج الحركي، الغاز عبارة عن دوامة من الجزيئات التي لا تنقطع أبدًا عن الحركة، فتتصادم بعضها مع بعض مليارات المرات في الثانية. وجزيئات الغاز الموجودة فوق سطح السائل تصطدم دون توقف بالسطح، وإذا كان التناثر مناسبًا عند هذا المستوى، فإنها تتناثر لأسفل إلى داخل السائل. وفي الوقت نفسه، جزيئات الغاز المدمجة بالفعل في السائل ترتفع إلى السطح من خلال التأرجح الجزيئي المستمر في السائل، وبمجرد أن تصل إلى هناك يمكنها أن تعلو وتنضم إلى الجزيئات الأخرى الموجودة فوق السطح (انظر شكل ٥-٣). وفي حالة الاتزان، يتساوى المعدل الذي تنفصل به جزيئات الغاز عن السائل مع معدل تناثر الجزيئات إلى أسفل داخل السائل. وفي حالة الاتزان هذه، يمكننا تسجيل درجة معينة من ذوبان الغاز (مثل عدد الجزيئات المذابة الموجودة في كل حجم من السائل). وإذا زاد ضغط الغاز، يزداد عدد جزيئات الغاز التي تصطدم بالسائل وتدخل فيه، ولكن يظل معدل تسلل الجزيئات المذابة بلا أي تغير. وعندما تتجدد حالة الاتزان، سيوجد المزيد من الجزيئات في السائل، تمامًا حسبما يوضح قانون هنري.

عندما ترتفع درجة حرارة السائل، يسهل على الجزيء المُذاب أن يكتسب الطاقة الكافية ليتسلل عائدًا إلى الغاز؛ لا يتغير معدل الاصطدام من الغاز على نحو كبير. والنتيجة هي انخفاض تركيز الغاز المذاب في حالة الاتزان. وبالتالي، تبدو الغازات أقل قابلية للذوبان في الماء الساخن منها في الماء البارد. وعندما يستيقظ أحد علماء الكيمياء الفيزيائية في الصباح وتقع عيناه على الفقاعات في زجاجة الماء الموجودة على الطاولة بجوار السرير نظرًا إلى ارتفاع درجة حرارتها بالليل، فإنه يتذكر، أو الأوقع ينبغي عليه أن يتذكر، ويليام هنري ومناقشته لذوبان الغازات.

يساهم قانون هنري في فهمنا لشبكة العمليات التي تقوم عليها الحياة. فقدرة الحياة المائية على البقاء متوقفة على وجود الأكسجين المُذاب: فضغط الأكسجين في الهواء كافٍ للحفاظ على تركيزه عند مستوى قابل للاستمرار. ومع ذلك، إذا ارتفعت درجة حرارة الماء



شكل ٥-٣: أحد التفسيرات البسيطة لقانون هنري يرى أنه في حالة الاتزان يتساوى معدل اصطدام جزيئات الغاز بسطح السائل واختراقها داخله مع معدل تسلل الجزيئات الموجودة فعليًّا بداخله للسطح. ويزداد معدل اصطدام جزيئات الغاز بسطح السائل واختراقها لداخله بزيادة ضغط الغاز، إلا أن هذا لا ينطبق على معدل تسلل الجزيئات الموجودة فعليًّا داخله للسطح.

لأسباب صناعية أو طبيعية، قد ينخفض مستوى الأكسجين إلى درجات مميتة. ويلعب قانون هنري دورًا أيضًا في الأنشطة الترفيهية، مثل الغوص بجهاز التنفس، ونظيره التجاري المتمثل في الغوص على أعماق سحيقة في البحار، حيث بموجب هذا القانون يمكن تفسير ذوبان الأكسجين والنيتروجين في الدم وإمكانية تكوين الفقاعات الخطيرة مما يتسبب في داء الغوَّاص أو انخفاض الضغط المميت.

## عمليات تحول المحاليل

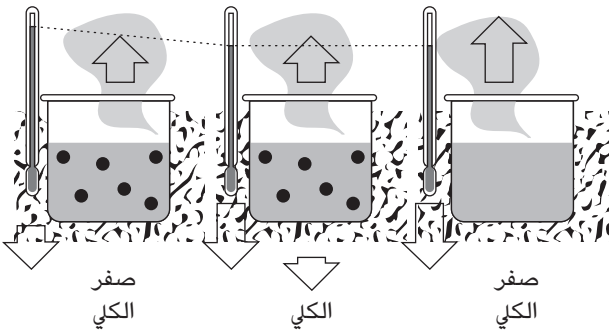
لقد توصل علماء الكيمياء الفيزيائية إلى فهم الكيفية التي تؤثر بها المواد المذابة على خواص المحاليل. فعلى سبيل المثال، تأتي الممارسة اليومية المتمثلة في نثر الملح على الطرق لإعاقة تكوُّن الجليد استغلالًا لحقيقة انخفاض نقطة تجمد الماء في وجود الملح. كما أن هناك أيضًا خاصية مهمة جدًّا للمحاليل لا تتمتع بها السوائل النقية؛ ألا وهي الأسموزية أو التناضح. والأسموزية (والتي مقابلها الإنجليزي مشتق من الكلمة اليونانية التي تعني «الدفع») هي ميل مذيب لشق طريقه إلى داخل محلول من خلال غشاء ما. وهي مسئولة

عن مجموعة متنوعة من الظواهر البيولوجية، مثل صعود النُّسغ في الأشجار والحفاظ على شكل كرات الدم الحمراء لدى الإنسان.

وعندما يتأمل علماء الكيمياء الفيزيائية الديناميكا الحرارية الخاصة بالمحاليل، يضعون في اعتبارهم دوري الطاقة والإنتروبي. لقد شرحت أنه من أجل أن يصير التبخر تلقائيًّا، يجب أن تزداد درجة حرارة الوسط المحيط ليقل التغير في الإنتروبي الخاص به عندما تنبعث الطاقة منه على هيئة حرارة وتنفذ إلى السائل. وعندما تذوب مادة في السائل، يكون الإنتروبي أكبر مما يكون عليه عندما يكون المذيب نقيًّا لأنه يستحيل التأكد من أن الاختيار العشوائي للجزيء سيقع على المذاب أم المذيب: هناك المزيد من الفوضى وبالتالي درجة أعلى من الإنتروبي. ونظرًا إلى أن إنتروبي السائل أعلى بالفعل من ذي قبل، ويكون للبخار (الخاص بالمذيب وحده، لأن المذاب لا يتبخر) نفس القدر من الإنتروبي، فإن الزيادة في إنتروبي النظام عندما يتبخر السائل ليست كبيرة كما هي الحال مع السائل النقي. وكالمعتاد، يتراجع إنتروبي الوسط المحيط لأن الحرارة تنساب إلى داخل السائل وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون كبيرًا جدًّا لدرجة أنه يطغى على الزيادة في إنتروبي النظام. ومن أجل تقليل التغير الطارئ على إنتروبي الوسط المحيط ليتوافق مع الزيادة الأقل حاليًّا في إنتروبي النظام، يجب رفع درجة الحرارة، ولكن يجب أن تُرفع أكثر من ذي قبل. بمعنى أن ترتفع نقطة الغليان من خلال وجود مادة مذابة (انظر شكل ٥-٤).

يسري منطق مماثل على نقطة التجمد، التي تنخفض بوجود مذاب ما. وكثيرًا ما يُقال إن إضافة مانع تجمد إلى محرك السيارة هو مثال حي على هذا الانخفاض في نقطة التجمد. وعلى الرغم من وجود تشابهات، تختلف وظيفة مانع التجمد عند التركيزات العالية المستخدمة اختلافًا جذريًّا: تختلط جزيئات مانع التجمد بكل بساطة مع جزيئات الماء وتمنع تكوينها للروابط وتجمدها بالوصول إلى الحالة الصلبة.

عندما يوجد سائل ما وبخاره في حاوية مغلقة، يبذل البخار ضغطًا معينًا (عندما يتساوى معدل تسلل الجزيئات من السائل مع معدل تدفقها مرة أخرى إليه، كما في شكل ٥-٣). ويعتمد هذا الضغط المعين على درجة الحرارة ويُطلق عليه «ضغط البخار» الخاص بالسائل. وعندما يوجد مذاب ما، يكون ضغط البخار عند أي درجة حرارة محددة أقل من ضغط بخار السائل النقي لأسباب متعلقة بالإنتروبي، بشكل أو آخر كما شرحت آنفًا. وحُدد مدى الانخفاض من خلال قانون مُحدد آخر خاص بالكيمياء




شكل ٥-٤: تأثير مذاب على نقطة غليان مذيب. يجب رفع درجة الحرارة لكي يتوافق انخفاض إنتروبي الوسط المحيط مع الزيادة الأصغر الحالية في إنتروبي المذيب عندما يتبخر من المحلول.

الفيزيائية، وضعه فرانسو-ماري راؤول (١٨٣٠–١٩٠١)، الذي قضى معظم العقود الأخير من حياته في قياس ضغط البخار. ينص «قانون راؤول»، في جوهره، على أن ضغط البخار الخاص بمذيب ما أو بأحد مكونات خليط سائل ما يتناسب طرديًّا مع نسبة جزيئات المذيب أو السائل الموجودة. ومخاليط السوائل الخاضعة لهذا القانون بدقة هي «المحاليل المثالية» التي ذكرتها من قبل. ولا تخضع المحاليل الفعلية، «المحاليل الحقيقية»، للقانون إلا بشكل مقيد عندما يساوي تركيز المذاب أو المكون الثاني للسائل صفرًا. وبالنسبة إلى معظم القوانين المقيدة، يُستخدم قانون راؤول كنقطة للانطلاق من أجل مناقشة الخواص الميكانيكية الحرارية للمخاليط والمحاليل، وهو الأساس لمعالجات أكثر تعقيدًا، مثل معالجة المحلول باعتباره عاديًّا، وليس مثاليًّا.

تُعد الأسموزية — وهي ميل جزيئات المذيب إلى التدفق من المذيب النقي إلى محلول منفصل عنه بغشاء منفذ (من الناحية الفنية، «غشاء شبه منفذ»، وهو الغشاء الذي يسمح بمرور جزيئات المذيب ولكن لا يسمح بمرور الأيونات أو الجزيئات الخاصة بالمذاب) — مظهرًا آخر من آثار الإنتروبي التي يسببها وجود مذاب ما. وعند وجود مذاب في مذيب، يكون الإنتروبي أعلى مما هو عليه عند غياب المذاب، ومن ثم فإن زيادة الإنتروبي، وبالتالي حدوث عملية تلقائية، تتحقق عندما ينساب المذيب عبر الغشاء من السائل النقي إلى

المحلول. ويمكن التغلب على الميل نحو هذا الانسياب من خلال تطبيق ضغط على المحلول، والحد الأدنى للضغط اللازم للتغلب على الميل نحو الانسياب يُسمى «الضغط الأسموزي».

إذا اتصل أحد المحاليل بمحلول آخر عبر غشاء شبه منفذ، حينئذٍ لن يكون هناك انسياب إجمالي إذا بذلا نفس الضغط الأسموزي ويكونان «متساويَي الضغط الأسموزي». ومن ناحية أخرى، إذا تعرض المحلول المتصل بمذيب نقي عبر الغشاء شبه المنفذ لضغط أكبر من الضغط الأسموزي، سيتمتع المذيب بميل للانسياب في الاتجاه المعاكس، لينساب من المحلول إلى المذيب النقي. وهذا التأثير هو «الأسموزية المعاكسة أو التناضح العكسي» المستخدمة لتنقية مياه البحر وجعلها صالحة للشرب.

وإذا كان المحلول مثاليًّا، فثمة علاقة بسيطة جدًّا بين الضغط الأسموزي وتركيز المذاب، لخصتها المُعادلة التي اقترحها ياكوبس فانت هوف (١٨٥٢–١٩١١)، الفائز بأول جائزة نوبل للكيمياء (في عام ١٩٠١). وتُعد معادلته، التي تنص على أن الضغط الأسموزي يتناسب مع تركيز المذاب ودرجة الحرارة تناسبًا طرديًّا، أحد القوانين المقيدة الأخرى الخاصة بالكيمياء الفيزيائية، لأنها صحيحة على نحو دقيق فقط في حالة التركيز الصفري للمذاب. ومع ذلك، فهي نقطة انطلاق مفيدة للغاية في مناقشة المحاليل الحقيقية.

ويتمثل التطبيق الرئيسي لمعادلة فانت هوف وأشكالها الأكثر تفصيلًا في تحديد الأوزان الجزيئية للبوليمرات. المشكلة فيما يخص هذه الجزيئات هي أنها ضخمة جدًّا لدرجة أن حتى كمية كبيرة منها لا ترقى إلى مستوى المحلول المركز (من حيث الأعداد الموجودة). غير أن الضغط الأسموزي شديد الحساسية تجاه التركيز، ويمكن استنتاج أوزانها الجزيئية من قيمه. إلا أن أحد المشاكل الباقية هي أنها بعيدة تمامًا عن تكوين محاليل مثالية نظرًا إلى ضخامتها، ولذا هناك حاجة ضرورية لأشكال أكثر تفصيلًا من معادلة فانت هوف لتحليل النتائج.

## تحولات أخرى

تتمثل التحولات الأكثر تعقيدًا من الغليان أو التجمد في التحولات بين الأطوار الصلبة المختلفة، التي جميعها يستهدف دراسته علماء الكيمياء الفيزيائية، رغم أنها في حالات كثيرة تندرج أكثر بطبيعة الحال ضمن تخصص علماء الفيزياء. تشمل تلك التحولات التغيرات في السلوك المغناطيسي والتحول من الحالة الفلزية إلى الحالة فائقة التوصيل. والحالة الأخيرة صارت ذات أهمية بالغة منذ اكتشاف المواد الخزفية ذات درجات الحرارة

التحولية التي ليست أقل بكثير من درجة حرارة الغرفة. والتحولات بين الأطوار الصلبة المختلفة مهمة أيضًا في الكيمياء غير العضوية، والكيمياء الجيولوجية، وعلم المعادن، وعلم المواد بشكل عام وكل هذه المجالات تتعاون مع علماء الكيمياء الفيزيائية لتفسير العمليات المتضمنة والسعي وراء طرق للتعبير عن التحولات من الناحية الكميَّة.

## التحدي الراهن

ثمة نوعان معقدان جدًّا من التحولات الطورية يجتذبان الآن اهتمامًا كبيرًا من جانب علماء الكيمياء الفيزيائية. أحدها تحول المادة من نوع إلى آخر من خلال عملية «التجميع الذاتي». في هذه العملية، تشجع البنية الجوهرية للجزيئات الفردية على التجمع في بنى معقدة دون أي تدخل خارجي. والأكثر تعقيدًا من ذلك هو تعديل البنى موضعيًّا، وهو ما يكمن وراء تخزين المعلومات. ومثال صارخ على ذلك تخزين كميات مهولة من المعلومات، مثل أعمال شكسبير، عن طريق توليف خيوط الحمض النووي مع وجود تسلسل قواعد مناسب.

الفصل السادس

# تغيير هوية المادة

يهتم جزء كبير من علم الكيمياء بتغير هوية المادة من خلال استخدام التفاعلات الكيمائية. وليس مستغربًا أن تهتم الكيمياء الفيزيائية اهتمامًا وثيقًا بالعمليات المتضمنة، وأنها قدمت إسهامات لا حصر لها ساعدتنا على استيعاب ما يحدث حين تعيد الذرات تنظيم نفسها وتكون موادَّ جديدة. ويهتم علماء الكيمياء الفيزيائية بجوانب مختلفة من التفاعلات الكيميائية، وفي ذلك معدلات حدوثها وتفاصيل الخطوات المتضمنة خلال هذا التحوُّل. ويُعرف المجال العام المختص بدراسة معدلات التفاعلات باسم «علم الحركية الكيميائية». وعندما يعكف عالم الكيمياء الفيزيائية على دراسة التفاصيل الدقيقة للتغييرات التي تحدث بين الذرات، يتحول علم الحركية الكيميائية إلى «علم الديناميكا الكيميائية».

يُعد علم الحركية الكيميائية جانبًا مهمًّا جدًّا من الكيمياء الفيزيائية لأنه يلعب دورًا في العديد من التخصصات ذات الصلة. فمن المهم، مثلًا، عند تصميم مصنع كيميائي أن تعرف معدلات تكوُّن النواتج الوسيطة والنهائية، ومدى اعتماد تلك المعدلات على الظروف المحيطة، مثل درجة الحرارة ووجود العوامل المحفزة. وجسم الإنسان عبارة عن شبكة من التفاعلات الكيميائية الهائلة التي يُحفاظ عليها في حالة من الاتزان الدقيق نسميها الاستتباب، وإذا تسارعت وتيرة معدل تفاعل على نحو جامح أو تباطأت إلى حد غير مقبول، فربما يترتب على ذلك الإصابة بالمرض وحدوث الوفاة. تمنحنا مراقبة معدلات التفاعل، ومدى اعتمادها على تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة، معلومات قيمة عن الخطوات التي يسير بها التفاعل، وفي ذلك دور العامل المحفز، وكيفية تحسين معدلات التفاعل. وعلم الديناميكا الكيميائية يعمق هذا الفهم من خلال وضع التغييرات الجزيئية الفردية محل الدراسة الدقيقة.

وهناك أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية بخلاف تلك التفاعلات التي تحدث ببساطة من خلال الخلط والتسخين. فهناك تفاعلات كيميائية تُحفز بالضوء، ويلعب

علماء الكيمياء الفيزيائية دورًا جوهريًّا في تفسير هذه «التفاعلات الكيميائية الضوئية»، في مجال الاختصاص الذي يسمونه بـ «الكيمياء الضوئية». وليس هناك تفاعل كيميائي ضوئي أهم من التمثيل الضوئي، الذي يستغل الطاقة الشمسية ويأتي على رأس السلسلة الغذائية؛ ويلعب علماء الكيمياء الفيزيائية دورًا جوهريًّا في فهم آلية هذا التفاعل وابتكار طرق لمحاكاته اصطناعيًّا. ثم هناك التعاون الحيوي بين علم الكهرباء وعلم الكيمياء في شكل «علم الكيمياء الكهربائية». ويُعد تطوير هذا الجانب من علم الكيمياء أمرًا محوريًّا في مجالي التكنولوجيا الحديثة واستغلال الطاقة الكهربائية.

## التفاعل التلقائي

يُعد تحديد، أو على الأقل فهم، الاتجاه التلقائي للتفاعلات الكيميائية أول إسهام يقدمه علماء الكيمياء الفيزيائية في سبيل فهم تلك التفاعلات. (تذكر أن «التلقائية» لا صلة لها بالسرعة كما ذكرنا في الفصل الثاني.) وهذا يعني أنه يجب علينا معرفة وجهتنا أولًا قبل أن نبدأ في القلق بشأن سرعة الوصول إليها. وهنا يأتي دور الديناميكا الحرارية الكيميائية، والتي تقدم أيضًا وسيلة للتنبؤ بتركيب الاتزان الخاص بخليط التفاعل، وهي المرحلة التي يبدو لنا عندها أن التفاعل قد توقف من دون ميل للتغيير في أي من الاتجاهين؛ تكوين المزيد من النواتج أو إعادة تكوين المواد المتفاعلة. ولكن لا تنسَ أن حالات الاتزان الكيميائي ديناميكية؛ بمعنى استمرارية التفاعلات الأمامية والعكسية، ولكن بمعدلات متطابقة، على الرغم من أن التغير يبدو وكأنه قد توقف. وتكون حالات الاتزان الكيميائي حية وسريعة الاستجابة، شأنها شأن حالات الاتزان التي استعرضناها في الفصل الخامس.

يتوافق الاتجاه الطبيعي للتفاعل الكيميائي مع سهم الزمن المعتاد، أي باتجاه زيادة الإنتروبي للكون. ومثلما أوضحنا في الفصل الثاني فإنه من الممكن، بشرط ثبات الضغط والحرارة، إعادة توجيه الانتباه من الكون بأكمله إلى الكأس أو أنبوب الاختبار حيث يحدث التفاعل بينهما، بالتركيز بدلًا من ذلك على طاقة جيبس لنظام التفاعل. فإذا انخفضت طاقة جيبس عند مرحلة معينة من التفاعل وقت تكوين النواتج، يكون هذا الاتجاه تلقائيًّا ويميل التفاعل إلى الاستمرار في تكوين النواتج. أما إذا زادت طاقة جيبس، يكون التفاعل العكسي تلقائيًّا وتميل النواتج المتكونة إلى التفكك وإعادة تكوين المتفاعلات. أما إذا لم يحدث تغيُّر في طاقة جيبس في أيٍّ من الاتجاهين، فحينئذٍ يكون التفاعل في حالة اتزان.

يمكن التعبير عن جميع هذه الخواص بدلالة الجهد الكيميائي لكل مادة مشاركة في التفاعل، وهو المفهوم الذي عرضناه في الفصل الخامس فيما يتعلق بالتغيُّر الفيزيائي. وهنا تتجلى أهمية مصطلح «الجهد الكيميائي». وهكذا، نجد أن الجهد الكيميائي للمواد المتفاعلة يدفع التفاعل بفعالية نحو تكوين النواتج، في حين يدفع الجهد الكيميائي للنواتج سير التفاعل بالاتجاه المعاكس نحو تكوين المواد المتفاعلة مرة أخرى. ويكون التفاعل أشبه بلعبة شد حبل كيميائية، حيث يستمر الجهد الكيميائي للخصمين في الدفع بدلًا من السحب، أما حالة الجمود فتعبر عن الاتزان. يعرف علماء الكيمياء الفيزيائية كيف تتغير الجهود الكيميائية بتغيُّر تركيب خليط التفاعل، ويمكنهم استخدام هذه المعلومات لحساب تركيب الخليط المطلوب حتى تتساوى الجهود الكيميائية لجميع المواد المشاركة في التفاعل وحتى يصل بالتالي التفاعل لحالة الاتزان. وقد أوضحت سابقًا (في الفصل الثالث) أن خلط المواد المتفاعلة والنواتج له دور حاسم في تحديد محل الاتزان.

لا يستنتج علماء الكيمياء الفيزيائية التركيب الخاص بالاتزان بصورة مباشرة. وتعبيرات الديناميكا الحرارية التي يستنتجونها تتضمن مزيجًا من تركيزات المواد المتفاعلة والنواتج تُسمى «حاصل التفاعل»، ويرمز له بالرمز $Q$. وبصورة عامة؛ فإن حاصل التفاعل هو نسبة التركيزات، مع قسمة تركيزات النواتج على تركيزات المواد المتفاعلة. وهو يأخذ بعين الاعتبار تأثير كيفية خلط المواد المتفاعلة والنواتج على طاقة جيبس الكلية للخليط. ويمكن حساب قيمة $Q$ المكافئة للحد الأدنى لطاقة جيبس، وبذلك تتوازن عملية شد الحبل الكيميائية، ويصل التفاعل إلى حالة اتزان. وتعرف تلك القيمة المحددة لـ $Q$ باسم «ثابت الاتزان»، ويرمز له بالرمز $K$. ولكل تفاعل ثابت اتزان خاص به ويعتمد على درجة الحرارة، وهو محور الكثير من النقاشات في علم الكيمياء. وحينما تكون قيمة ثابت الاتزان كبيرة (١٠٠٠ على سبيل المثال) نكون واثقين بدرجة كبيرة من أن خليط الاتزان سيكون غنيًّا بالنواتج، أما إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة (٠,٠٠١ على سبيل المثال)، فحينئذٍ لن يكون هناك وجود للنواتج عند الوصول إلى حالة الاتزان، وسنحتاج ربما للبحث عن طريقة أخرى للحصول عليها. أما إذا اقتربت قيمة ثابت الاتزان من الواحد الصحيح، تكون المواد المتفاعلة والنواتج موجودة بوفرة عند نقطة الاتزان وسنحتاج إلى فصلهما.

يتضح من هذا النقاش ارتباط ثابت الاتزان بتغيُّر طاقة جيبس المصاحبة للتفاعل، والعلاقة بينهما ربما تكون واحدة من أهم العلاقات في الديناميكا الحرارية الكيميائية.

وهذه العلاقة هي الرابط الرئيسي بين القياسات التي نحصل عليها باستخدام المُسعِّر الحراري (الذي يُستخدم لحساب طاقة جيبس، كما هو موضح في الفصل الثاني) والكيمياء العملية، فبإدراك الكيميائي لأهمية ثوابت الاتزان يستطيع فهم تركيبات مخاليط التفاعلات.

**تعليق**

هذه المعادلة المهمة هي $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$، وفيها يعبر $\Delta_r G^\theta$ عن التغيُّر في طاقة جيبس عند الانتقال التام من المواد المتفاعلة إلى النواتج، ويعبر $T$ عن درجة الحرارة، ويعبر $R$ عن ثابت الغازات، حيث $R = N_A k$.

تتغير ثوابت الاتزان بتغير درجة الحرارة، ولكن ربما يكون من المثير للدهشة أنها لا تتغير بتغيُّر الضغط. وتأتي الإشارة إلى اعتمادها على درجة الحرارة من تذكر حقيقة أن طاقة جيبس تتضمن درجة الحرارة في تعريفها ($G = H - TS$). اكتشف ياكوبس فانت هوف، الذي ذكرناه في الفصل الخامس عند الحديث عن الأسموزية، علاقة بين حساسية ثابت الاتزان لدرجة الحرارة وتغير الإنثالبي المصاحب للتفاعل. ووفقًا لمبدأ لو شاتلييه عن الميل للتصحيح الذاتي للاتزان عند التعرض إلى الاضطرابات، فإن معادلة فانت هوف تشير ضمنًا إلى أنه إذا كان التفاعل طاردًا للحرارة بدرجة كبيرة (أي يطلق كمية كبيرة من الطاقة عند حدوثه)، فإن ثابت الاتزان ينخفض انخفاضًا حادًّا مع ارتفاع درجة الحرارة. والعكس صحيح حين يكون التفاعل ماصًّا للحرارة بدرجة كبيرة (أي، يمتص كمية كبيرة من الطاقة على هيئة حرارة). تقع هذه الاستجابة في قلب مسعى هابر وبوش لتصنيع الأمونيا، لأن تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين يكون طاردًا للحرارة بقوة، وعلى الرغم من الحاجة إلى عملهما عند درجات حرارة عالية حتى يكون التفاعل سريعًا بالقدر الكافي ليكون موفرًا، فإن ثابت الاتزان ينخفض ويتوقع أن يكون الناتج ضئيلًا. وسأشرح أدناه كيفية تغلبهما على هذه المشكلة.

## معدل التفاعل

أكدتُ في موضع سابق أن الديناميكا الحرارية لا تتطرق إلى معدلات العمليات، وفي ذلك التفاعلات الكيميائية، وعلى الرغم من أن التفاعل قد يكون تلقائيًّا، فإن هذا الميل قد

يتحقق ببطء شديد من الناحية العملية لدرجة أنه يبدو وكأنه لا يحدث على أرض الواقع. ودور علم الحركية الكيميائية هو ملء الفراغ الذي تتركه الديناميكا الحرارية من خلال توفير معلومات حول معدلات التفاعلات وربما تقديم اقتراحات بشأن كيفية تحسين هذه المعدلات.

ما المقصود بـ «معدل» التفاعل الكيميائي؟ يُسجل المعدل من خلال ملاحظة التغيُّر في تركيز مكون محدد وقسمته على الزمن الذي استغرقه حدوث هذا التغيير. ومثلما تتغير سرعة السيارة أثناء رحلة القيادة، يتغير معدل التفاعل بصفة عامة. وبالتالي، لحساب «المعدل اللحظي» لتفاعل ما (مثل السرعة الفعلية للسيارة في أي لحظة)، لا بد أن يكون الفاصل الزمني بين قياسي التركيز ضئيلًا جدًّا. وهناك أساليب تقنية لتنفيذ هذا الإجراء لن أخوض فيها هنا. ويتبين عادة أن معدل التفاعل ينخفض باقترابه من حالة الاتزان.

يقودنا اعتماد المعدل اللحظي (سنكتفي من الآن فصاعدًا بالتعبير عنه بكلمة «المعدل» فقط) على التركيز إلى استنتاج مهم. فقد تبين بالتجربة اعتماد العديد من التفاعلات بطريقة بسيطة نسبيًّا على تركيزات المواد المتفاعلة والنواتج. وتسمى العلاقة بين المعدل وتلك التركيزات بـ «قانون معدل» التفاعل. ويعتمد قانون معدل التفاعل على معامل واحد أو أكثر، والتي تُسمى «ثوابت المعدل». ووصف تلك المعاملات بأنها ثابتة يعني أنها لا تتوقف على تركيز المواد المتفاعلة والنواتج؛ فهي تعتمد على درجة الحرارة وتزيد عادة مع ارتفاع درجة الحرارة لتعكس الحقيقة القائلة بأن أغلب التفاعلات تزداد سرعتها بزيادة درجة الحرارة.

بعض قوانين معدل التفاعل تكون بسيطة جدًّا. ولذا، يتضح أن معدلات بعض التفاعلات تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة، في حين تتناسب معدلات البعض الآخر مع مربع تلك التركيزات. تُصنف الأولى على أنها «تفاعلات من الرتبة الأولى»، والأخرى بأنها «تفاعلات من الرتبة الثانية». وتكمن فائدة هذا التصنيف، مثل جميع التصنيفات، في أنه يمكن تحديد السمات المشتركة وتطبيقها على التفاعلات المندرجة تحت نفس الفئة. وفي هذه الحالة، يكون لكل نوع من التفاعلات اختلافات مميزة تظهر في التركيب باختلاف الوقت. ويتراجع تركيز المادة المتفاعلة في أي تفاعل من الرتبة الأولى تجاه الصفر بمعدل يحدده ثابت التفاعل الخاص به، في حين يتناقص تركيز المادة المتفاعلة في التفاعل من الرتبة الثانية أيضًا نحو الصفر، لكن تركيز المادة المتفاعلة يستغرق وقتًا أطول بكثير

ليصل إلى الصفر، على الرغم من أنه ربما يبدأ بنفس المعدل. إليك نقطة جانبية في هذا الصدد وهي أن العديد من ملوثات البيئة تختفي في التفاعل من الرتبة الثانية، ولهذا السبب تستمر التركيزات المنخفضة منها عادة لفترات طويلة.

وإحدى النقاط التي يجب الانتباه إليها هي أنه لا يمكن التنبؤ برتبة التفاعل بمجرد النظر إلى معادلته الكيميائية. هناك بعض التفاعلات البسيطة جدًّا التي لها قوانين معدل تفاعل معقدة جدًّا، وبعض التفاعلات التي يتوقع لها أن تكون من الرتبة الأولى (لأنها تبدو وكأن جزيئًا يتفكك من تلقاء نفسه) يتضح أنها من الرتبة الثانية، وبعض التفاعلات التي يشتبه في انتمائها لفئة تفاعلات الرتبة الثانية (كالتي تبدو وكأنها تحدث نتيجة تصادم أزواج من الجزيئات) يتبين في النهاية أنها تنتمي لتفاعلات الرتبة الأولى.

وإنهاء هذه الفوضى هو أحد أهداف علم الحركية الكيميائية. ومن أجل ذلك، تُقترح «آلية تفاعل» (سلسلة من الخطوات التي تتضمن جزيئات منفردة) بغرض التعبير عما يحدث فعليًّا على المستوى الجزيئي. لذا، قد يُفترض حدوث تصادم بين جزيئين في خطوة واحدة، لينفصل أحدهما بطاقة أكبر بكثير من طاقته السابقة، في حين تستنفد طاقة الجزيء الآخر. ثم في الخطوة الثانية، تتحرك ذرات الجزيء المثار هذا لتتخذ ترتيب الذرات الذي يتوافق مع الناتج. وقانونا المعدل لهاتين الخطوتين الفرديتين (واللذان يمكن كتابتهما ببساطة شديدة: في هذه الحالة الخطوة الأولى من الرتبة الثانية، والخطوة الثانية من الرتبة الأولى) يُجمعان معًا للوصول لقانون المعدل للتفاعل الإجمالي. فإذا تطابق قانون معدل التفاعل مع المشاهدات التجريبية، تكون الآلية المقترحة مقبولة؛ ولكن إذا لم يتطابقا، فلا بد من اقتراح آلية مختلفة. لكن تكمن صعوبة الأمر في أنه حتى ولو كان قانون معدل التفاعل الإجمالي صحيحًا، فربما هناك آليات أخرى تؤدي إلى نفس قانون معدل التفاعل، لذا يجب تقديم أدلة أخرى لإثبات أن هذه الآلية صحيحة بالفعل. وفي هذا المقام، يكون إثبات صحة آلية تفاعل أشبه بإثبات أدلة الإدانة في إحدى المحاكمات.

في بعض الحالات، يمكن تحديد الخطوة التي تتحكم في معدل العملية بأكملها. وتسمى مثل هذه الخطوة بـ «الخطوة المحدِّدة لمعدل التفاعل». قد تسبق هذه الخطوة خطوات كثيرة، ولكنها تكون خطوات سريعة ولا تؤثر كثيرًا في المعدل الإجمالي للتفاعل. يمكن تشبيه الآلية التي تحتوي على خطوة محدِّدة لمعدل التفاعل بطرق سريعة يتسع كل منها لست حارات تجتمع عند جسر يتسع لحارة واحدة.

## معدل التفاعل ودرجة الحرارة

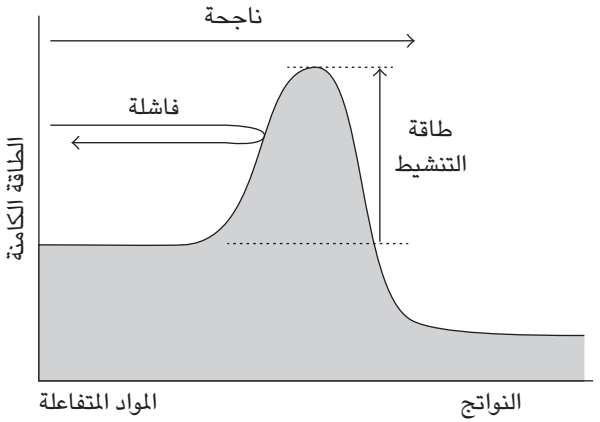
تزداد سرعة أغلب التفاعلات بزيادة درجة الحرارة. والسبب لا بد أن يوجد في ثوابت المعدل لقانون معدل التفاعل، لاعتمادها على درجة الحرارة. تحددت الاعتمادية على درجة الحرارة التي تُعد سمة مميزة لثوابت معدل التفاعل على يد سفانتِ أرينياس (١٨٥٩–١٩٢٧) الذي اقترح في عام ١٨٨٩ أنه يمكن تلخيص اعتمادية تلك الثوابت على درجة الحرارة بإدخال معاملين، والذي عُرِف المعامل الأكثر أهمية منهما باسم «طاقة تنشيط» التفاعل: فالتفاعلات التي تحتاج إلى طاقة تنشيط عالية تسير ببطء عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكنها تستجيب بسرعة إلى تغيُّرات درجة الحرارة.

**تعليق**

معادلة أرينياس هي $k_{\mathrm{r}} = \mathrm{A}\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{a}}/RT}$، حيث $k_{\mathrm{r}}$ ثابت معدل التفاعل، و$E_{\mathrm{a}}$ طاقة التنشيط، و$A$ المعامل الثاني.

يظهر أبسط تفسير لما يسمى بـ «معاملات أرينياس» في «نظرية التصادم» لتفاعلات الطور الغازي. وفي هذه النظرية، يعتمد معدل التفاعل على معدل تصادم الجزيئات: ويمكن حساب الأخير من النظرية الحركية للغازات، التي وضحناها في الفصل الرابع. ولكن ليست كل التصادمات تحدث بقوة تسمح لذرات الجزيئات المتصادمة بإعادة ترتيب نفسها لتكوين النواتج. ويمكن حساب نسبة التصادمات عالية الطاقة من توزيع بولتزمان (ارجع للفصل الثالث). ونحصل على المعادلة التي طورها أرينياس إذا افترضنا أن التفاعل يحدث فقط إذا كانت طاقة التصادم مساوية على الأقل لطاقة التنشيط (انظر شكل ٦-١). وبالتالي، تُفسَّر طاقة التنشيط بأنها الحد الأدنى من الطاقة اللازمة للتفاعل. وبزيادة درجة الحرارة تزداد نسبة التصادمات التي تمتلك هذا القدر من الطاقة على الأقل، وبالتالي يزداد معدل التفاعل.

وتفاعلات الطور الغازي ذات أهمية (من أجل تفسير تركيب الأغلفة الجوية بالإضافة إلى عدد من العمليات الصناعية على سبيل المثال)، ولكن أغلب التفاعلات الكيميائية تحدث في المحاليل. والصورة التي تعبر عن حركة الجزيئات بسرعة عالية وتصادمها في الفراغ لا صلة لها بالتفاعلات تحدث في المحاليل، لذا اضطر علماء الكيمياء الفيزيائية إلى ابتكار صورة بديلة، لا تزال تفسر معاملات أرينياس، ولا سيما دور طاقة التنشيط.




شكل ٦-١: طاقة التنشيط هي الحد الأدنى من الطاقة اللازم لحدوث التفاعل، ويمكن تصورها بأنها ارتفاع حاجز بين المواد المتفاعلة والنواتج: فالجزيئات التي تمتلك طاقة مساوية لطاقة التنشيط على الأقل هي فقط القادرة على اجتياز هذا الحاجز.

تشتمل الصورة التي كوَّنها علماء الكيمياء الفيزيائية للتفاعلات التي تحدث في المحاليل على عمليتين. في العملية الأولى، تتدافع المواد المتفاعلة عشوائيًّا في المحلول، وبمرور الوقت ربما تجعلها مساراتها تتداخل. تستمر عملية التدافع، وتتراقص حول بعضها، ثم تتباعد مواضعها مرة أخرى وتذهب لوجهات مختلفة. تحدث العملية الثانية بينما تتراقص بعضها حول البعض. وربما تتسبب الضربات المستمرة من جانب جزيئات المذيب في أن تنتقل إلى أحد جزيئي المواد المتفاعلة الكمية الكافية من الطاقة — طاقة التنشيط على الأقل المطلوبة — لحدوث تفاعل قبل انتهاء الرقصة وانفصالهما.

في «التفاعل القائم على الانتشار»، تكون الخطوة المحددة لمعدل التفاعل هي تدافع المواد المتفاعلة معًا، أي انتشارها في المحلول. وتكون طاقة تنشيط خطوة التفاعل نفسها منخفضة جدًّا لدرجة أن التفاعل يحدث فور التقاء المواد المتفاعلة. في هذه الحالة، يسبق الجسر المجازي الضيق الطريق السريع الذي يتسع لست حارات، وبمجرد أن تتخطى المتفاعلات هذا الجسر، تكون الرحلة سريعة. ويكون الانتشار معًا هو الخطوة المحددة لمعدل التفاعل. ويكون للانتشار، الذي يتضمن اختلاط الجزيئات ببعضها، طاقة تنشيط ضئيلة أيضًا، لذا من المتوقع حدوث سلوك شبيه بسلوك أرينياس. أما في «التفاعل القائم

على التنشيط» يكون العكس هو الصحيح؛ يكون هناك الكثير من اللقاءات، ولكن يكون أغلبها بلا جدوى لأن خطوة التفاعل الفعلية تستلزم الكثير من الطاقة، فتكون طاقة التنشيط المرتفعة هي الخطوة المحددة لمعدل التفاعل. وفي هذه الحالة يؤدي الطريق السريع الذي يتسع لست حارات إلى الجسر الضيق.

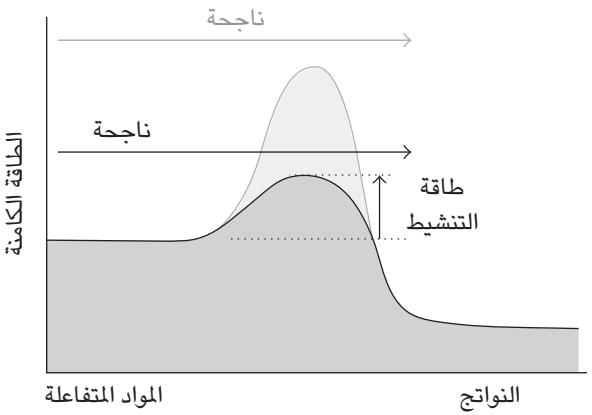
يُعد بناء نموذج لخطوة التفاعل في المحاليل أصعب بكثير من بنائه في تفاعلات الطور الغازي. وإحدى الطرق لفعل ذلك تعود إلى هنري أيرينج (١٩٠١–١٩٦١)، الذي يعد مثالًا فاضحًا آخر على العلماء الذين استحقوا الحصول على جائزة نوبل ولكن لم يحصلوا عليها. ففي نظريته عن الحالة الانتقالية، يُقترح إمكانية تشكيل المواد المتفاعلة لتجمع من الذرات قبل أن تتفكك لتعطي النواتج. ويُصاغ النموذج بدلالة كميات ديناميكية حرارية إحصائية، مع ظهور توزيع بولتزمان الشائع مرة أخرى. طُبِّقت نظرية الحالة الانتقالية على مجموعة واسعة من التفاعلات الكيميائية، وفي ذلك تلك المسئولة عن الأكسدة والاختزال والكيمياء الكهربائية. ويكمن التحدي الأساسي في بناء نموذج مقبول معبِّر عن التجمع الوسيط، والتعامل مع ذلك التجمع من الناحية الكمية.

## التحفيز

«العامل المحفز» هو مادة تسهل حدوث التفاعل. والحروف الصينية المعبِّرة عن هذا المصطلح تكون كلمة معناها «وسيط زواج»، وهي كلمة معبِّرة جدًّا عن المعنى. ويُعنى علماء الكيمياء الفيزيائية عناية كبيرة بفهم كيفية عمل العوامل المحفزة، وتطوير عوامل محفزة جديدة. وهذا العمل ذو أهمية اقتصادية بالغة، لأن كل الصناعات الكيميائية تقريبًا في جميع أنحاء العالم قائمة على كفاءة العوامل المحفزة. وتدين لها أيضًا الكائنات الحية بالفضل، لأن جزيئات البروتينات، المسماة بالإنزيمات، هي عوامل محفزة فعَّالة وانتقائية جدًّا، تكاد تتحكم في جميع التفاعلات التي لا حصر لها التي تحدث داخل أجسام الكائنات الحية، وتحافظ على «بقائها حية».

تعمل جميع العوامل المحفزة من خلال توفير مسار مختلف وأسرع للتفاعل. والحقيقة أنها توفر مسارًا له طاقة تنشيط أقل من تلك التي يحتاج إليها في غياب العامل المحفز (انظر شكل ٦-٢). تعمل أغلب العوامل المحفزة الصناعية عن طريق توفير سطح يمكن لجزيئات المواد المتفاعلة الالتصاق به، وقد تتعرض تلك الجزيئات للتفكك في أثناء عملية الالتصاق. وتكون الأجزاء المتفككة الناتجة جاهزة للتفاعل، وتمضي قدمًا

لتكوين النواتج. ولكي يتمكن علماء الكيمياء الفيزيائية من تطوير العوامل المحفزة، فإنهم يحتاجون إلى فهم بنية الأسطح، وكيفية التصاق الجزيئات بها (عمليًّا: «امتزازها» عليها)، وكذلك معرفة آلية سير التفاعلات الناتجة. ويستخدمون أساليب متنوعة لتحقيق ذلك، فيستخدمون الحوسبة لوضع نماذج لأحداث التفاعل، ويستخدمون الملاحظة لجمع البيانات. وقبل بضع سنوات شهدت قدرتهم على دراسة الأسطح نقلة كبيرة إلى الأمام، مع تطوير التقنيات التي سأصفها في الفصل السابع، والتي توفر صورًا تفصيلية للأسطح على مستوى ذري.




شكل ٦-٢: يوفر العامل المحفز مسار تفاعل بديلًا له طاقة تنشيط منخفضة.

تستلزم العوامل المحفزة البيولوجية، أي، الإنزيمات، أساليب بحث مختلفة، ولكن بمساعدة الحوسبة التي لا زالت تلعب دورًا بارزًا، بالإضافة إلى التعاون بين علماء الكيمياء الفيزيائية، وعلماء البيولوجيا الجزيئية، والكيمياء الحيوية والصيادلة. لا يوجد في علم الكيمياء مثال أدل على محورية دور الشكل لأداء الوظيفة من نشاط الإنزيمات؛ إذ بدلًا من حدوث التحفيز على سطح مسطح على نحو معقول وعديم الملامح إلى حد كبير، فإن الإنزيم هو بنية شديدة التعقيد تتعرف على فريستها عن طريق الشكل، وتستقبلها في منطقة نشطة من الجزيء، وتُغيرها، ثم تسلم الناتج إلى الإنزيم التالي في الترتيب.

وتحدث الأمراض بتوقف أحد الإنزيمات عن العمل بشكل صحيح، إما لتغيير طرأ بنحو ما على شكله فتسبب في فقدانه لقدرته على التعرف على فريسته الطبيعية، وقد ينتج عن ذلك تفاعله مع جزيء خاطئ، وإما لتعرض موقعه النشط للحجب بفعل جزيء دخيل، وبالتالي يفشل تمامًا في أداء دوره. يوفر التعرف على الدور المهم الذي يلعبه الشكل لمحة حول كيف يمكن علاج مرض ما؛ فمن الممكن بناء جزيء يمكنه تثبيط عمل إنزيم خرج عن السيطرة، أو إعادة تنشيط إنزيم خامل. ويتعاون علماء الكيمياء الفيزيائية مع الصيادلة لتسخير أجهزة الكمبيوتر لوضع نماذج التحام الجزيئات المحتملة بالمواقع النشطة المعطلة.

## الكيمياء الضوئية

تؤدي الكيمياء الضوئية دورًا بارزًا في الكيمياء الفيزيائية، ليس فقط لأهميتها البالغة (كما في التمثيل الضوئي) وإنما أيضًا لأن استخدام الضوء لتحفيز تفاعل يوفر سيطرة دقيقة جدًّا على إثارة جزيئات المواد المتفاعلة. وتأثر هذا المجال تأثرًا هائلًا باستخدام أجهزة الليزر ذات الترددات المحددة بدقة، وقدرتها على توليد نبضات إشعاع قصيرة جدًّا. وتتيح الأخيرة متابعة سير التفاعلات خلال نطاقات زمنية قصيرة جدًّا؛ مع تعامل التقنيات الحالية بسهولة مع ظواهر الفيمتو ثانية (١ فيمتو ثانية = $١٠^{-١٥}$ ثانية)، وهناك تقدم أيضًا في التعامل مع ظواهر الأتو ثانية (١ أتو ثانية = $١٠^{-١٨}$ ثانية)، حيث تندمج الكيمياء مع الفيزياء.

إن الفكرة وراء الكيمياء الضوئية هي إرسال نبضة قصيرة وحادة من الضوء وتسليطها على عينة، ورصد ما سيحدث. ولهذا تبعات فيزيائية وكيميائية.

تشمل التبعات الفيزيائية انبعاث الضوء إما في صورة «فلورة»، وإما في صورة «فسفرة». ويكون التمييز بين شكلي الانبعاث بملاحظة استمرار الانبعاث بعد إزالة مصدر الضوء من عدمه؛ فإذا توقف الانبعاث فورًا صُنِّف ذلك بأنه عملية فلورة، وإذا استمر فهو عملية فسفرة. ويدرك علماء الكيمياء الفيزيائية الأسباب وراء الاختلاف في هذا السلوك، ويعزونه إلى طريقة تغير حالة الجزيئات المثارة عند امتصاص قدر من الطاقة. ففي حالة الفلورة، تتداعى الحالة المثارة وتعود ببساطة إلى الحالة القاعدية. أما في الفسفرة، فيتحول الجزيء المثار إلى حالة مثارة أخرى تعمل كخزان يتسرب مخزونه ببطء.

وتختفي الفلورة إذا انتقل جزيء آخر بالانتشار إلى الجزيء المثار واختطف طاقته الزائدة. تُستخدم ظاهرة «الإخماد» هذه لدراسة حركة الجزيئات في المحاليل؛ إذ بتغيير تركيز جزيء الإخماد ومراقبة تأثيره على شدة الفلورة يمكن الوصول إلى استنتاجات حول ما يحدث في المحاليل. علاوة على ذلك، فإن اضمحلال الفلورة بعد إخماد الإضاءة المحفِّزة لا يكون فوريًّا، ويمكن مراقبة معدل الاضمحلال، على الرغم من سرعته، في وجود جزيئات الإخماد أو غيابها، وبهذا يمكن استخلاص معلومات حول معدلات العمليات الجارية المختلفة.

تنشأ التبعات الكيميائية للتحفيز الضوئي من حقيقة امتلاك الجزيء المثار لقدر كبير من الطاقة يتيح له المشاركة في تغييرات قد تكون محظورة على حالته غير المثارة. وبالتالي، ربما يكون مشبعًا بالطاقة إلى الحد الذي يدفعه إلى التفكك إلى أجزاء صغيرة أو شظايا. ويمكن أن تكون تلك الأجزاء «جذورًا حرة»، وهي عبارة عن جزيئات ذات إلكترونات مفردة. ذكرنا في الفصل الأول أن الرابطة التساهمية تتكون من زوج مشارك من الإلكترونات، والذي يمكننا أن نرمز له بالآتي: A:B. وإذا تفكك الجزيء إلى شظايا، فإن أحد الاحتمالات هي انفصال زوج الإلكترونات وتكون اثنين من الجذور الحرة، نعبر عنهما في هذه الحالة بالآتي: A· وB·. وأغلب الجذور الحرة تشبه الدبابير الصغيرة الخبيثة، وتهاجم الجزيئات الأخرى في محاولة لإعادة تكوين زوج إلكتروني. وينتج عن هذا الهجوم — إذا نجح — المزيد من الأزواج الحرة، وينتشر التفاعل ويصبح انفجاريًّا أحيانًا. على سبيل المثال، يمكن خلط غازي الهيدروجين والكلور وتركهما في وعاء ليتفاعلا معًا ولكن من دون حدوث أي تغيير، ولكن يمكن لومضة من الضوء تحفيز حدوث تفاعل انفجاري بينهما.

وفي بعض الحالات، يكون الجزيء المثار ضوئيًّا مجرد وسيط، بمعنى أنه لا يتفاعل بذاته، ولكنه ينقل طاقته لجزيء آخر عند التصادم معه، ليتفاعل الجزيء المستقبل للطاقة بدلًا منه. وتكون مثل هذه العمليات، وفي ذلك تفاعلات الجذور الحرة، ذات أهمية هائلة لفهم التركيب الكيميائي للغلاف الجوي العلوي حيث تتعرض الجزيئات للإشعاع فوق البنفسجي ذي الطاقة العالية المنبعث من الشمس. وتُدرج هذه التفاعلات في نماذج تغير المناخ، ودور الملوثات في التأثير على تركيب الغلاف الجوي، مثل استنزاف طبقة الأوزون ($O_3$).

يمكن للعمليات الكيميائية الضوئية أن تكون غير ضارة. وعملية التمثيل الضوئي خير مثال على ذلك، وفيها تمتص العمليات الكيميائية الضوئية الطاقة المنبعثة من الشمس

البعيدة، وتستخدمها لتحفيز عملية بناء الكربوهيدرات لإتاحة الحياة على كوكب الأرض. ويُعنى علماء الكيمياء الفيزيائية عناية كبيرة بفهم الدور الاستثنائي للكلوروفيل وغيره من الجزيئات في هذه العملية، ويطمحون إلى محاكاتها اصطناعيًّا بما سيمثل إسهامًا كبيرًا في حل مشكلات الطاقة على كوكب الأرض، وأي وجهة أخرى تصلح للسفر إليها والعيش بها مستقبلًا. وفي الوقت نفسه، يُساهم علماء الكيمياء الفيزيائية أيضًا في فهم المواد الكهروضوئية التي تعد تقريبًا مؤقتًا ولكن مهمًّا لقوة التمثيل الضوئي، وتستفيد من إثارة الإلكترونات في المواد غير العضوية.

## الكيمياء الكهربائية

يتمثل إسهام آخر مهم تقدمه الكيمياء الفيزيائية لبقاء المجتمعات البشرية على قيد الحياة والتقدم التكنولوجي في فرع الكيمياء الكهربائية، المعني باستخدام التفاعلات الكيميائية لتوليد الكهرباء (والعملية العكسية المتمثلة في عملية التحليل الكهربائي). وتُعد «تفاعلات الأكسدة والاختزال» إحدى الفئات الرئيسية للتفاعلات الكيميائية التي تهتم بها الكيمياء الكهربائية، وأود الحديث عنها هنا قليلًا.

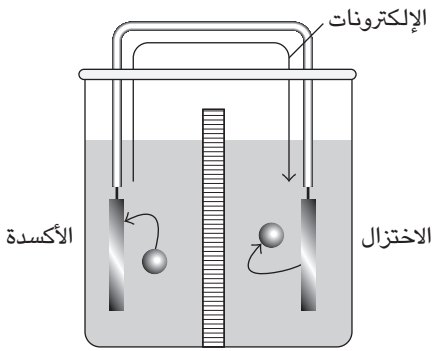
في البدايات الأولى لعلم الكيمياء، كانت عملية «الأكسدة» تعني ببساطة التفاعل مع الأكسجين، كما في تفاعل الاحتراق. ولاحظ الكيميائيون العديد من التشابهات بين تفاعلات الأكسدة وتفاعلات أخرى لا يوجد فيها الأكسجين، وأدركوا أن السمة المشتركة هي إزالة الإلكترونات من المواد. ولأن الإلكترونات هي اللاصق الذي يربط الجزيئات معًا، ففي الكثير من الحالات، ينتج عن إزالة الإلكترونات إزالة بعض الذرات أيضًا؛ ولكن كانت السمة الأساسية للأكسدة هي فقدان الإلكترونات.

وفي بدايات مشابهة لتلك البدايات الأولى، كان مصطلح «الاختزال» ينطبق على استخراج المعدن من الخام الخاص به، ربما من خلال التفاعل مع الهيدروجين أو (على النطاق الصناعي في الفرن العالي) مع الكربون. وكما هي الحال مع الأكسدة، فقد أصبح معروفًا أن هناك سمات مشتركة بين تفاعلات الاختزال والتفاعلات الأخرى التي لا تشارك فيها خامات المعادن، وحدد الكيميائيون العملية المشتركة بأنها إضافة الإلكترونات.

أما الآن فصارت الأكسدة تُعرَّف بأنها عملية فقدان للإلكترونات، والاختزال بأنه عملية اكتساب للإلكترونات. وبالنظر إلى أن فقدان كيان كيميائي ما للإلكترونات يصاحبه دائمًا اكتساب إلكترونات من جانب كيان كيميائي آخر، فإن الأكسدة تكون مصحوبة دائمًا

بالاختزال، ويُطلق على مزيج الاثنين معًا «تفاعلات الأكسدة والاختزال»، والتي تعد اليوم نتاج عملية انتقال الإلكترونات، التي قد يصاحبها انتقال بعض الذرات التي تُسحب مع الإلكترونات المنقولة.

تدور الفكرة الأساسية لاستخدام تفاعل كيميائي لإنتاج الكهرباء حول فصل الاختزال عن الأكسدة بحيث تضطر الإلكترونات المُحررة في خطوة الأكسدة إلى الانتقال إلى الموضع الذي تحدث عنده عملية الاختزال. يحدث هذا الانتقال للإلكترونات عبر سلك في دائرة خارجية، ويصنع تيارًا كهربائيًّا ناشئًا عن التفاعل التلقائي الذي يحدث داخل النظام (انظر شكل ٦-٣). وتعمل جميع البطاريات بهذه الطريقة، حيث تؤدي الأقطاب الكهربائية دور البوابات التي تسمح بدخول الإلكترونات إلى كل خلية أو الخروج منها. أما عملية التحليل الكهربائي، فهي عكس ذلك تمامًا؛ ففيها يسحب مصدر خارجي الإلكترونات خارج الخلية عبر أحد القطبين الكهربائيين، ثم يدفعها مرة أخرى إلى الخلية عبر القطب الكهربائي الآخر، مما يؤدي إلى حدوث تفاعل أكسدة واختزال غير تلقائي.




شكل ٦-٣: في الخلية الكيميائية الكهربائية، يُفصل بين موضعي عمليتي الأكسدة (فقدان الإلكترونات)، والاختزال (اكتساب الإلكترونات)، ومع استمرار التفاعل التلقائي تنتقل الإلكترونات من أحد القطبين الكهربائيين إلى الآخر.

هناك تطبيقات «أكاديمية» و«صناعية» للكيمياء الكهربائية. ولقد أوضحت في الفصل الثاني أن التغيُّر في طاقة جيبس خلال التفاعل يُعد إشارة إلى الحد الأقصى لكمية الشغل

اللاتمددي الذي يمكن أن يبذله التفاعل. ويُعد دفع الإلكترونات عبر دائرة مثالًا على شغل لا تمددي، لذلك فإن فرق الجهد الذي يمكن لخلية توليده («جهدها الكهربائي»)، وهو مقياس للشغل الذي يمكن للخلية أن تبذله، يُعد إحدى الطرق لتحديد مقدار التغيُّر في طاقة جيبس لتفاعل ما. يمكنك الآن استيعاب الطريقة التي ينظر بها عالم الديناميكا الحرارية إلى البطارية «المسطحة»، وهي بطارية يصل التفاعل الكيميائي داخلها إلى حالة الاتزان، ولا يحدث تغيير آخر في طاقة جيبس. ويدرك علماء الكيمياء الفيزيائية مدى ارتباط طاقة جيبس بتركيزات المواد المتفاعلة والنواتج (من خلال حاصل التفاعل، $Q$)، ويمكنهم توفيق هذه المعلومات لتوقع الجهد الكهربائي للخلية من تركيبها. وتذكر أننا أشرنا في الفصل الثاني إلى أن الديناميكا الحرارية تقدم معلومات عن العلاقات، التي في بعض الأحيان تكون غير متوقعة، بين خواص متباينة. ويستفيد علماء الكيمياء الكهربائية من هذه الإمكانية، ومن كيفية تغير الجهد الكهربائي مع اختلاف درجة الحرارة، يمكنهم استنتاج التغيرات في الإنتروبي والإنثالبي الناتجة عن التفاعل، لذلك تسهم الكيمياء الكهربائية في الكيمياء الحرارية.

يهتم علماء الكيمياء الكهربائية أيضًا بمعدل انتقال الإلكترونات في تفاعلات الأكسدة والاختزال. ويُعد تحسين الطاقة، أي معدل توليد الطاقة الكهربائية، التي يمكن للخلية إنتاجها، تطبيقًا فوريًّا لفهم معدلات انتقال الإلكترونات من الأقطاب الكهربائية وإليها. ولكن لمعدلات انتقال الإلكترونات أيضًا آثار بيولوجية مهمة؛ فالكثير من العمليات التي تحدث داخل الكائنات الحية تتضمن انتقالًا للإلكترونات. وبالتالي، فإذا كانت أدمغتنا تعمل بقدرة ١٠٠ واط، وتصل فروقات الجهد داخلنا إلى نحو ١٠ فولت، فهذا يعني أننا يسري في أجسادنا تيار كهربائي تبلغ شدته ١٠ أمبير. ويُعد فهمنا لمعدل انتقال الإلكترونات بين الجزيئات المهمة بيولوجيًّا مهمًّا لفهم التفاعلات، على سبيل المثال، التي تمثل السلسلة التنفسية، وهي عملية استخدام الأكسجين الذي نتنفسه، والذي يدفع جميع العمليات داخل أجسامنا.

وتحظى التطبيقات الصناعية للكيمياء الكهربائية بأهمية كبيرة، لأنها تتضمن تطوير بطاريات خفيفة ومحمولة وذات كفاءة، وكذلك تطوير «خلايا الوقود». وخلية الوقود ما هي إلا بطارية يتوفر لها إمداد خارجي مستمر من المواد المتفاعلة (مثل الوقود)، بدلًا من تخزينها فيها مرة واحدة بصورة نهائية وقت التصنيع. ويسهم علماء الكيمياء الفيزيائية في تحسين كفاءة تلك الخلايا بتطوير مواد قطبية كهربائية وإلكتروليتية جديدة (الإلكتروليت هو الوسط الذي تحدث فيه تفاعلات الأكسدة والاختزال). وهنا تكمن

الفرص لتوحيد جهود الكيمياء الكهربائية والكيمياء الضوئية؛ فبعض الخلايا التي يجري تطويرها تنتج الكهرباء بفعل تأثير أشعة الشمس بدلًا من استخدام وقود فعلي.

تنهار الأجسام المعدنية المُصنَّعة في هذا الصدد بتكلفة عالية (سواء فيما يتعلق بالمال أو الطاقة) أمام قوى الطبيعة وتأثير القانون الثاني للديناميكا الحرارية. فالتآكل، وهو المرض الكيميائي الكهربائي الذي يصيب المعادن، مُدمِّر ولا بد من مكافحته. ويسعى علماء الكيمياء الكهربائية إلى فهم عملية التآكل، لأنها تفاعل أكسدة واختزال يقع ضمن مجال تخصصهم، ومن خلال هذا الفهم يبحثون عن طرق للتخفيف من حدته، وتوفير مبالغ ضخمة للمجتمعات البشرية.

## الديناميكا الكيميائية

تهتم الديناميكا الكيميائية بالعلاقات الدقيقة بين الجزيئات، حيث يتدخل علماء الكيمياء الفيزيائية في أدق تفاصيل الذرات ويراقبون عن كثب العمليات الذرية التي تتحول فيها مادة ما إلى مادة أخرى.

وتُعد «الحزمة الجزيئية» واحدة من أهم التقنيات المستخدمة لاكتشاف ما يحدث للجزيئات الفردية عند تفاعلها معًا. ومثلما يتضح من الاسم، فإن الحزمة الجزيئية هي حزمة من الجزيئات التي تنتقل عبر الفراغ. ولكنها ليست مثل أي حزمة عادية؛ إذ يمكن انتقاء سرعات الجزيئات لإتاحة مراقبة الطاقة الحركية التي تضيفها إلى أي تصادم والتحكم فيها. ويمكن أيضًا انتقاء حالاتها التذبذبية والدورانية وتوجيهها في اتجاه محدد. وفي جهاز الحزمة الجزيئية، تتصادم حزمة واحدة مع الجزيئات المستهدفة، والتي يمكن أن تكون سحابة من الغاز، أو قد تكون حزمة أخرى. تتفرق الحزمة القادمة بفعل التصادم، أو، إذا كانت الاصطدامات قوية بما فيه الكفاية، فإن جزيئاتها تتعرض لتفاعلات وتتطاير النواتج في اتجاهات متباينة. وتخضع هذه النواتج للرصد مع تحديد حالاتها. وهكذا يمكن تكوين صورة شاملة جدًّا عن كيفية تحوُّل الجزيئات بحالات محددة بدقة إلى نواتج بحالات محددة بدقة على نحو مماثل.

تتعزز الديناميكا الجزيئية بدرجة كبيرة من خلال اقترانها بالكيمياء الحاسوبية. فعندما يقترب جزيئيان بعضهما من بعض، تتغير طاقتيهما، بينما تتمدد الروابط وتنكسر، وتنحني البنى الجزيئية وتتكون روابط جديدة. وحساب هاتين الطاقتين معقد جدًّا حاسوبيًّا؛ ولكنه تحقق في عدد من الحالات البسيطة. ويؤدي ذلك إلى تشكيل حقل

من الطاقة يُعرف باسم «سطح الطاقة الكامنة». وعندما تنتقل الجزيئات عبر الفراغ فإنها في حقيقة الأمر تنتقل عبر هذا الحقل. وتتخذ مسارات يمكن حسابها باستخدام قوانين نيوتن للحركة، أو باستخدام قوانين ميكانيكا الكم (أي، عن طريق حل معادلة شرودنجر) في المعالجات الأكثر تطورًا والأكثر ملاءمة.

يمكن للتحليل الدقيق للمسارات التي تسلكها الجزيئات عبر حقل الطاقة أن يوفر فهمًا واسعًا لتفاصيل ما يحدث على المستوى الذري عند حدوث تفاعل كيميائي. لذا، ربما يتبين أن احتمال حدوث أحد التفاعلات يزيد إذا كان أحد الجزيئات يتذبذب بالفعل في أثناء اقترابه من هدفه، بدلًا من أن يصطدم به بقدر كبير من الطاقة الانتقالية. وربما يكون التفاعل أسرع أيضًا إذا اقترب الجزيء من الهدف من اتجاه بعينه، وكأنه وجد ثغرة في جدرانه الدفاعية.

ويتعين على علماء الكيمياء الفيزيائية الربط بين هذه المعلومات التفصيلية جدًّا وما يحدث على مستوى المادة في حجمها الطبيعي. هذا يعني أنهم يتعين عليهم التحلي بالقدرة على تحويل المسارات التي يحسبونها عبر حقل الطاقة الكامنة إلى قيمة عددية لثابت معدل التفاعل واعتماده على درجة الحرارة. ويمكن بناء هذا الجسر بين المستويين الميكروسكوبي والماكروسكوبي، وهناك تقدم كبير يتحقق في هذا المجال.

## التحدي الراهن

إن التحدي الذي يواجه علماء الكيمياء الفيزيائية الذين يستخدمون الحزم الجزيئية، وزملاءهم المعنيين بحساب أسطح الطاقة الكامنة التي يعتمد عليها تفسير التشتت التفاعلي وغير التفاعلي، يتمثل في إيجاد طرق لنقل تقنياتهم واستنتاجاتهم إلى السوائل، بصفتها الوسط الرئيسي للتفاعلات الكيميائية. وعلى الرغم من وجود أمل ضئيل في تحقيق ذلك بصورة مباشرة (على الرغم من أنه لا شيء مستبعد في ظل استمرار التقدم الهائل في القدرة الحوسبية)، فإن المعرفة التفصيلية المستمدة من الحالة الغازية تزيد من فهمنا لما يحدث على الأرجح في المحاليل وتثري من فهمنا للكيمياء إجمالًا.

على المستوى التجريبي، ربما لا يوجد شيء أهم لتطور حضارة متعطشة للطاقة من الدور الذي تلعبه الكيمياء الفيزيائية في تطوير إنتاج الطاقة الكهربائية واستخدامها من خلال الكيمياء الضوئية وتحسين خلايا الوقود ومصادر الطاقة المحمولة. وجزء كبير من هذا التطبيق يتمثل في تقديم فهم أفضل لظواهر الأسطح، والبحث عن عوامل محفزة

أفضل، وتطوير مواد قطبية كهربية أفضل، واستكشاف كيف يمكن تعزيز النشاط الكيميائي الضوئي. وتقدم لنا الطبيعة الكثير من الدروس في هذا الصدد، وتوفر لنا دلائل من دراسة عملية التمثيل الضوئي ونشاط الإنزيمات.

بإمكان الحزم الجزيئية تقديم معلومات دقيقة حول تفاصيل أحداث التفاعل وتقنية الليزر، القادرة الآن على إنتاج ومضات إشعاعية شديدة القصر، تسمح بالتقاط أحداث التفاعل في لحظة محددة وفهمها بتفصيل شديد.

لا تزال التقنيات الحركية الكلاسيكية مهمة؛ فلا تزال مراقبة معدلات التفاعل تسلط الضوء على سلوك الإنزيمات وكيف يمكن تثبيطها. وهناك بعض التفاعلات التي تنتج أنماطًا مكانية مذهلة، وأحيانًا فوضوية، في أثناء حدوثها (على نحو مماثل للأنماط التي تُرى على فراء الحيوانات، لكنها تحدث في أنابيب الاختبار أيضًا)، ويصعب على علماء الكيمياء الفيزيائية تفسير هذه الأنماط بتحديد آلياتها المعقدة وحساب نتائجها المعقدة والمذهلة جدًّا أحيانًا.

الفصل السابع

# فحص المادة

تكمن الكيمياء الفيزيائية في صميم أحد تطبيقات الكيمياء وإنجازاتها الأساسية؛ ألا وهو، التعرُّف على المواد الموجودة في عينة ما وتحديد مدى توافرها وبنيتها. ومع تطور هذه التقنيات، صار علماء الكيمياء الفيزيائية معنيين أكثر من أي وقت مضى بتفسير البيانات الثرية التي توفرها تلك التقنيات. وهم يستفيدون من الكثير من المفاهيم الكثيرة التي عرضتها في الفصول السابقة، مثل نظرية الكم (في علم التحليل الطيفي)، والديناميكا الحرارية (من خلال الكيمياء الحرارية والكيمياء الكهربائية)، وعلم الحركية. وفي حالات كثيرة، تكون مجموعة متنوعة من المفاهيم أساسية لتطوير التقنية وفهم البيانات التي تقدمها.

لقد ساهم عنصران بدرجة هائلة وبصفة شبه عامة في تطوير التقنيات الكلاسيكية؛ وهما: الليزر والكمبيوتر. لقد طور الليزر علمي التحليل الطيفي والحركية، ولعب أيضًا دورًا في الكيمياء الحرارية. ويكاد لا يوجد أي جزء من جهاز، بخلاف أبسط الأجزاء، غير خاضع للتحكم أو التحليل من قبل جهاز كمبيوتر، والكمبيوتر في حد ذاته أتاح ظهور مجال الكيمياء الحاسوبية.

## التحليل الطيفي

يستخلص الضوء، والإشعاع الكهرومغناطيسي بوجه عام، المعلومات من الأجزاء الداخلية الخاصة بالذرات والجزيئات. ولقد كان اكتشاف الأطوال الموجية والترددات الموجودة في هذا الضوء وتحليلها مصدرًا لكمية هائلة من المعلومات، ولا تزال التقنيات المبنية عليها قيد التطوير. وهناك أربعة أنواع من التحليل الطيفي — الانبعاث، والامتصاص، والتشتت، والرنين — وتقنيات مختلفة للمناطق المختلفة الخاصة بالطيف الكهرومغناطيسي.

في «تحليل طيف الانبعاث»، الذي يقتصر غالبًا على تحديد الذرات ودراستها، ينبعث الضوء من الذرات التي جرت إثارتها بقوة والتي تطلق بعد ذلك فوتونًا أثناء رجوعها إلى حالات الطاقة المنخفضة. ويُعد الضوء الأصفر المنبعث بواسطة ذرات الصوديوم في إنارة الشوارع مثالًا على ذلك. وبالإضافة إلى تحديد وجود العناصر في عينة ما، يقدم هذا النوع من التحليل الطيفي الذري معلومات تفصيلية جدًّا عن البنى الداخلية للذرات وكان الحافز الأصلي لتطبيق قوانين ميكانيكا الكم على الذرات.

ويُعد «تحليل طيف الامتصاص» هو التحليل الطيفي الأساسي. وفيه تُمرَّر حزمة من الإشعاع بتردد متغير ولكنه معروف بدقة عبر عينة ويُسجل مقدار توهين شدته. وثمة ثلاثة أنواع فرعية جوهرية. إذ يرصد «التحليل الطيفي بإشعاع الميكروويف» امتصاص إشعاع الميكروويف (وهو إشعاع بأطوال موجية تبلغ عدة سنتيمترات) بواسطة الجزيئات التي لها مطلق الحرية للدوران في الطور الغازي. ويعتمد هذا النوع من التحليل على إثارة الدورانات ويوفر معلومات دقيقة للغاية عن طول الروابط وزاويتها. ويستفيد «التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء» من امتصاص الأشعة تحت الحمراء عن طريق ذبذبات الجزيئات ويُستخدم للتعرف على الجزيء من خلال بصمة ذبذباته. وعلى نحو مماثل، يرصد «التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية/المرئية» الامتصاص، ولكن بأطوال موجية أقصر وترددات أعلى. ويكون الامتصاص عند هذه الترددات بسبب استثارة الإلكترونات خارج المدارات التي تشغلها في الحالة القاعدية. وتؤدي إعادة التوزيع المفاجئة لكثافة الإلكترونات إلى تحفيز الجزيء للانطلاق في الذبذبة، وهذا الانطلاق في الذبذبة يمكن أن يتسبب أيضًا في دوران الجزيء بمعدلات مختلفة. ويمكن استكشاف عواقب تحفيز الذبذبة والدوران عند استثارة إلكترون داخل الجزيء في الطور الغازي واستخدامها لاستخلاص معلومات حول قوة الروابط وصلابتها؛ أما في المحلول، فإنها تطمس الامتصاص وتؤدي إلى ظهور نطاقات عريضة في الطيف.

أشرتُ إلى التشتت باعتباره أحد الأشكال هنا. وهذا هو مجال «تحليل طيف رامان»، الذي ابتكره تشاندراشيكارا رامان (١٨٨٨–١٩٧٠) وكاريامانيكام كريشنان (١٨٩٨–١٩٦١) في عام ١٩٢٨ والذي بموجبه حصد رامان وحده بدون كريشنان جائزة نوبل (في الفيزياء) في عام ١٩٣٠. و«أثر رامان» هو التشتت غير المرن للضوء عن طريق الجزيئات. وفي هذه التقنية، توجه فوتونات الضوء (والأشعة فوق البنفسجية) إلى العينة وتُشتت بواسطة جزيئاتها. وللضوء المُشتت تردد أقل إذا فقد في خضم تفاعله مع الجزيئات طاقته من أجلها أو تردد أعلى إذا اكتسب طاقة أثناء التصادم. ويكشف فحص الترددات

الموجودة في الضوء المُشتت مستويات الطاقة التي تحظى بها الجزيئات ويمكن من خلال تلك المعلومات استنتاج معلومات أخرى عن هويتها وبنيتها. لم يحظَ تحليل طيف رامان باهتمام خارج المعامل ولو بالقدر الضئيل إلى أن طُورت تقنية الليزر نظرًا إلى أن شدة الإشعاع المُشتت قليلة ومختفية تحت الإشعاع الساقط إلا إذا كان الأخير يغطي نطاقًا ضيقًا للغاية. يوفر الليزر ضوءًا مكثفًا أحادي التردد تقريبًا («أحادي اللون»)، ومن ثَم جرى التغلب على المشكلتين السابقتين وتحول تحليل طيف رامان ليصبح إحدى تقنيات التحليل الطيفي الأساسية. كما أنه أصبح تقنية فعَّالة، عند الجمع بينه وبين الفحص المجهري، للتحليل التفصيلي للأسطح.

وللشكل الرابع، الرنين، أهمية بالغة لدرجة أنني سأفرد له قسمًا قائمًا بذاته.

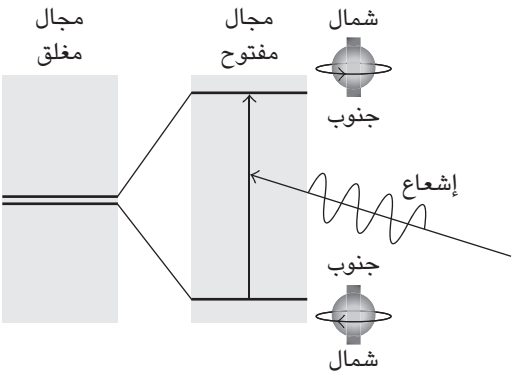
## الرنين المغناطيسي

نحن جميعًا نستخدم الرنين كل يوم. يحدث الرنين عندما تجرى موالفة التردد الطبيعي لجهاز ما على نفس التردد الخاص بمثير ما، مثل الإشعاع الكهرومغناطيسي الصادر من جهاز إرسال لا سلكي بعيد. وتكون استجابة الجهاز هي الأكبر عندما تجرى موالفته على هذا النحو، وكل أنواع الاتصال اللاسلكي قائمة على هذا. وفي أبسط تطبيقات الرنين بمجال التحليل الطيفي، تُعدل خواص الجزيئات من خلال التحكم في بيئتها (في جميع التطبيقات التي سأصفها، من خلال تغيير قوة المجال المغناطيسي) حتى تصل إلى رنين بتردد مجال كهرومغناطيسي متذبذب.

وتُعد تقنية «الرنين المغناطيسي النووي» البالغة الأهمية — والتي اخترعها الفيزيائيون في أربعينيات القرن الماضي واستعان بها على الفور الكيميائيون لدرجة أنه لا يمكن تأسيس معمل محترم بدونها — تقنية تردد راديوي تستخدم مغانط (تكون فائقة التوصيل، في التطبيقات الحديثة) للتأثير على الجزيئات محل الدراسة. ولقد خضع الكثير من الناس للملاحظة كعينة فحص بالرنين المغناطيسي النووي، نظرًا إلى أنه يُستخدم كتقنية لتشخيص الأمراض تحت اسم «التصوير بالرنين المغناطيسي»، حيث حُذفت كلمة «نووي» حتى لا تثير الذعر في نفوس الأشخاص الموسوسين.

وكلمة «نووي» في تقنية الرنين المغناطيسي النووي لا علاقة لها بالإشعاع النووي؛ وإنما لها علاقة بالنوى. ولقد ذكرت في الفصل الأول أن الإلكترونات تتمتع بخاصية تُسمى على نحو موحي «اللف المغزلي». وتتمتع الكثير من النوى بالخاصية نفسها: تتمتع

نواة الهيدروجين، البروتون، بلف مغزلي؛ بينما لا تتمتع نواة الكربون (على وجه التحديد، النظير المشع الشائع كربون-١٢) به. يتصرف الجسيم المشحون الذي يلف بشكل مغزلي وكأنه قضيب مغناطيسي، وهكذا تفعل النواة ذات اللف المغزلي. ويعتمد اتجاه المغناطيس على اتجاه لفه المغزلي، الذي قد يكون في حالة البروتون (مثل الإلكترون) في اتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة. ويترتب على ذلك أن البروتونات (والنوى ذات اللف المغزلي المماثل) ستحظى بمستويات طاقة مختلفة في أي مجال مغناطيسي مُطبق اعتمادًا على اتجاه عزمها المغناطيسي، وسيعتمد فرق الطاقة على قوة المجال المطبق (انظر شكل ٧-١). إن القدرة على تغيير فرق الطاقة هذا هي ما تصنع «الموالفة» في تقنية الرنين المغناطيسي النووي. وبالنسبة إلى المجالات المغناطيسية النموذجية المستخدمة في الرنين المغناطيسي النووي الحديث، يعد الإشعاع الكهرومغناطيسي في النطاق ذي التردد ٥٠٠ ميجا هرتز شائعًا، والذي يقع في نطاق «التردد الراديوي» الخاصة بالطيف (الذي هو أعلى بقليل من نطاق تردد موجة راديو إف إم الذي يقترب من ١٠٠ ميجا هرتز).




شكل ٧-١: العملية الأساسية في الرنين المغناطيسي النووي هي موالفة فرق مستويي طاقة البروتون في مجال مغناطيسي ما مع تردد مجال تردد راديوي ما. وعند الرنين، يُمتص الإشعاع الساقط.

ما كان لهذه التقنية أن يكون لها أي تأثير يُذكر في الكيمياء لو أن كل ما تقوم به هو تغيير اتجاه بروتون يلف بشكل مغزلي. وهي تكتسب فائدتها الاستثنائية من

سمتين رئيسيتين (وفي التصوير بالرنين المغناطيسي نضيف سمة ثالثة). أولًا، البروتونات الموجودة في أجزاء مختلفة من نفس الجزيء تتعرض لمجالات مغناطيسية مختلفة قليلًا عن المجال المطبق عليها: فالمجال المطبق يحدث تيارات موضعية في الجزيئات مما يزيد من قوة المجال أو يقللها، وبالتالي يحدث الرنين عند مختلف قوى المجال المطبق. توفر هذه «التغيرات الكيميائية» المختلفة معلومات قيمة حول مجموعات الذرات الموجودة. ثانيًا، يتفاعل البروتون مع المجال المغناطيسي الناتج عن بروتونات تبعد عنه برابطة أو اثنتين، ويقسم التفاعل امتصاص الرنين الفردي إلى أنماط مميزة. وتساعد هذه «البنية الدقيقة» في تحديد هوية الجزيء.

يُعد الرنين المغناطيسي النووي الحديث أكثر تعقيدًا مما يوحي به هذا السرد البسيط، ولقد ساهم علماء الكيمياء الفيزيائية بشكل كبير في تطوره. وتستخدم معظم مقاييس طيف الرنين المغناطيسي النووي نبضات إشعاع التردد الراديوي لتغيير اللف المغزلي الخاص بمجموعات من البروتونات نحو اتجاهات جديدة وملاحظة إلى أي مدى تعود البروتونات التي جرى تغييرها إلى اتجاهات ذات طاقة عالية مرة أخرى إلى اتجاهات ذات طاقة أقل. ومقاييس الطيف هذه هي ما يُطلق عليها مقاييس طيف الرنين المغناطيسي النووي المعتمد على تحويل فورييه، والتي تستعين بعمليات رياضية لاستخلاص الأطياف من البيانات المستمدة من تسلسل النبضات. ولا تُستخدم فقط التقنيات المتمثلة في التسلسلات النبضية الذكية، واستبدال نوى الكربون-١٢ المغناطيسية بنوى الكربون-١٣ غير المغناطيسية، وتوسيع نطاق مقاييس الطيف لمراقبة رنين نوى الفوسفور والفلور، وإدخال الأيونات المغناطيسية في البنية عند مواضع معروفة، لتحديد الجزيئات المعقدة وإنما تُستخدم أيضًا لتحديد بنيتها. ويعزز هذا التطبيق المعلومات المستمدة من حيود الأشعة السينية (ارجع للفصل الرابع) لأنه يمكن تحديد البنى في الأوساط المائية الطبيعية المميزة للأجزاء الداخلية للخلايا البيولوجية، والتي قد تختلف بشكل كبير عن البنى الملحوظة عندما تُحبس الجزيئات على نحو مصطنع في البلورات. وتفسح المزيد من التطورات في تقنية الرنين المغناطيسي النووي المجال أمام إمكانية إجراء عمليات رصد لعينات بمقاييس نانومترية.

يُستخدم الرنين المغناطيسي النووي أيضًا لتحديد حركة الجزيئات في السوائل ولتعيين الخواص الديناميكية للأغشية التي تشكل جدران الخلايا البيولوجية. وثمة تلميحات تفيد

بأنه ربما يُعد الرنين المغناطيسي النووي إحدى التقنيات المستخدمة لتصميم الكمبيوتر الكمي؛ ومن ثَم قد يأتي يوم تفهم فيه مقاييس طيف الرنين المغناطيسي النووي ما تفعله. وتمكن نسخة الرنين المغناطيسي النووي المُستخدمة في أجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي الأطباء من فحص الأنسجة الرخوة بطريقة غير جراحية: إذ تعتمد على تعريض الكائنات الحية لمجالات تتكون من موجات مغناطيسية وموجات تردد راديوي يتم التحكم فيها بعناية، لرصد أوقات استرخاء البروتونات في البيئات المختلفة، وإنشاء صور ثلاثية الأبعاد لتوزيع البروتونات.

وضعت لهذا القسم عنوان: «الرنين المغناطيسي» بدلًا من «الرنين المغناطيسي النووي» لأن هناك تقنيات أخرى تستخدم مبادئ الرنين المغناطيسي. فالرنين البارامغناطيسي الإلكتروني (أو «رنين اللَّف المغزلي الإلكتروني») مشابه للرنين المغناطيسي النووي، غير أنه يعتمد على الخواص المغناطيسية للإلكترونات. ويقتصر عمله على الجزيئات التي تحتوي على إلكترون مفرد (وتشمل هذه الجذور الحرة التي ذكرتها في الفصل السادس)؛ لذا فهو أقل قابلية بكثير للتطبيق على نطاق واسع من الرنين المغناطيسي النووي. ومع ذلك، فهو يوفر معلومات قيِّمة عن هذه الجزيئات وعن بعض أنواع الجزيئات البيولوجية (الهيموجلوبين مثلًا).

## قياسات الطيف الكتلي

«الطيف الكتلي» هو مسألة مختلفة تمامًا عن الأطياف التي ذكرتها حتى الآن، حيث يتتبع مقياس الطيف المُستخدم للتوصل إليه شظايا الجزيئات التي تتميز بكتلها المختلفة. والمبدأ المتضمن هنا بسيط: حطم جزيئًا إلى شظايا، وسرع الأيونات إلى سرعة تعتمد على كتلتها، واستخدم جهازًا يرصد هذه الكتل المختلفة عن طريق انحراف الأيونات باستخدام مجال كهربائي أو مغناطيسي (يعتمد الانحراف أيضًا على الكتلة والسرعة) وتسجيل الشظايا التي تتجه نحو الجهاز الراصد. وتتمثل مهمة المُختَبِر بعد ذلك في استنتاج هوية الجزيء الأصلي وبنيته من مجموعة الشظايا.

يُستخدم قياس الطيف الكتلي على نطاق واسع في الكيمياء العضوية للمساعدة في تحديد المركبات. ويتمثل أحد أوجه القصور التي تقيد تطبيقه على الجزيئات الكبيرة المهمة في علم الأحياء في صعوبة الحصول على كمية كافية منها على شكل بخار بحيث يكون من العملي تجزئتها عن طريق الاصطدام بحزمة إلكترونات. وقد جرى التغلب على

تلك الصعوبة إلى حد كبير من خلال دمجها في مادة بوليمرية ثم إطلاقها هي والجزيئات إلى الفراغ من خلال تبخيرها باستخدام حزمة ليزر.

استخدمت في عنوان هذا القسم عبارة «قياسات الطيف» بصيغة الجمع لأنني أريد التحدث عن أحد أشكال قياس الطيف الكتلي الأكثر أهمية بالنسبة إلى الكيمياء الفيزيائية من قياس الطيف الكتلي التقليدي. يُستخدم «مقياس طيف الإلكترونات الضوئية» من أجل اكتشاف مستويات الطاقة التي ترتبط بها الإلكترونات داخل الجزيئات وتحديد الأنواع الموجودة على الأسطح.

في هذه التقنية، تُعرض الجزيئات لإشعاع فوق بنفسجي يتسبب في انبعاث الإلكترونات؛ تحل هذه الإلكترونات محل الشظايا الجزيئية الخاصة بقياس الطيف الكتلي التقليدي؛ وبخلاف ذلك يكون الإجراء واحدًا. تُسرع الإلكترونات المنبعثة وتُركز نحو جهاز رصد ما. ومن خلال تغيير قوة المجال المستخدم لانحرافها، فإنه يمكن استنتاج مقدار الطاقة التي استخدمتها للانفصال عن الجزيء. وتلك الطاقة هي الفرق بين طاقة فوتون الإشعاع الذي بعثها والقوة التي ارتبطت بها، ومن ثَم يمكن استنتاج الأخيرة. وهذا النوع من الرصد يعزز حسابات الكيمياء الحاسوبية ويعد وسيلة تجريبية للتأكد من مستويات الطاقة التي جرى حسابها وكذلك تكوين صورة أكثر اكتمالًا عن البنية الإلكترونية للجزيء مما يستطيع مقياس طيف الإشعاع الفوق بنفسجي وحده أن يوفره.

وفي تعديل اتخذ ذلك المسمى السطحي «مقياس الطيف الإلكتروني للتحليل الكيميائي»، حلت الأشعة السينية الأعلى طاقة محل الأشعة فوق البنفسجية لمقياس طيف الإلكترونات الضوئية التقليدي. تتمتع فوتونات الأشعة السينية بطاقة عالية جدًّا لدرجة أن بإمكانها بعث الإلكترونات التي تقع على مقربة شديدة من النوى. ولا تلعب هذه الإلكترونات دورًا كبيرًا جدًّا في إنشاء الروابط الكيميائية؛ إذ إنها تكاد تتمتع بالطاقة نفسها الموجودة في الذرة غير المرتبطة بذرات أخرى، ومن ثَم تكون مستويات الطاقة المُكتشفة مميزة للعنصر بغض النظر عن حالة تركيبه وبالتالي يمكن استخدامها لتحديد هوية المادة الموجودة.

## دراسات الأسطح

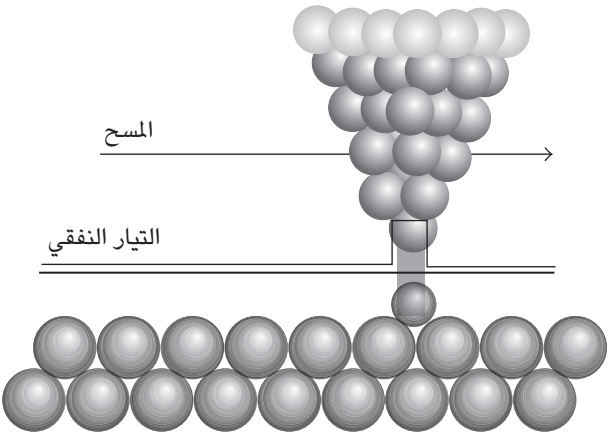
لقد ثبت أنه من الصعب جدًّا دراسة الأسطح — رغم كونها الإطار الخارجي للمادة الصلبة — رغم أهميتها العظيمة، لا سيما في عملية التحفيز الكيميائي. فعليها يحدث

النشاط التحفيزي، أي، تسريع التفاعلات الكيميائية، وذلك كما ذكرت في الفصل السادس. وقد أشرت في نفس هذا الفصل أيضًا إلى أن دراستها تغيرت تغييرًا جذريًّا منذ عدة سنوات مضت من خلال ظهور تقنية جديدة وتطويراتها.

والتقنية التي أحدث تغييرًا جذريًّا هي تقنية «المجهر النفقي الماسح». والكلمة المفتاحية هنا هي «النفقي»، وهي مصطلح مُستعار من ميكانيكا الكم ويشير إلى عملية تراها الميكانيكا الكلاسيكية مستحيلة. وهذه التقنية، كما هي الحال مع معظم التقنيات التي تعتمد بشكل أساسي على ميكانيكا الكم، أكثر استثنائية بل ربما تكون بعيدة الاحتمال. في هذه التقنية يُشكَّل مسبار معدني بحيث يصبح له طرف دقيق جدًّا، ثم يسحب في سلسلة من الخطوط المستقيمة وعلى ارتفاع ثابت عبر سطح العينة (ثمة أشكال مختلفة من هذا الإجراء، ولكنني سأركز على هذا الشكل تحديدًا)؛ وهذا هو الجزء الخاص بـ «الماسح» من الاسم. وفي الوقت نفسه، يُرصَد التيار الكهربائي المار عبر طرف المسبار وتُستخدم التغيرات الحادثة فيه للتعرف على معالم السطح (انظر شكل ٧-٢). تتمثل النقطة الأساسية في أنه يُحظر من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية على الإلكترونات أن تقفز عبر الفجوة الموجودة بين طرف المسبار والسطح، إلا أن ميكانيكا الكم تسمح للإلكترونات بعبور هذه الفجوة (وهذا يعكس كلمة «النفقي» المُستخدمة في الاسم). وهذه الخاصية النفقية شديدة التأثر بعرض الفجوة؛ وهي شديدة التأثر لدرجة أنها تتأثر بصعود السطح وهبوطه على المستوى الذري، وتُظهر صورة السطح الناشئة أن الذرات الفردية الخاصة بالسطح تصطف في صفوف متراصة، بقمم وقيعان على المستوى الذري، وتكشف النقاب عن أشكال الجزيئات الفردية الملتصقة بالسطح (وهذا هو جانب «المجهر» من الاسم). في النهاية، تصير الذرات مرئية من خلال المجهر النفقي الماسح (انظر شكل ٧-٣).

وأحد التنويعات الخاصة بـ «المجهر النفقي الماسح» يحول اختصاصي كيمياء الأسطح من مجرد مراقب سلبي إلى مشارك فعَّال. ففي «مجهر القوة الذرية»، يُستخدم المسبار الصغير لدفع الذرات حول السطح وفي الحقيقة لبناء الجزيئات الفردية ذرة تلو الأخرى.

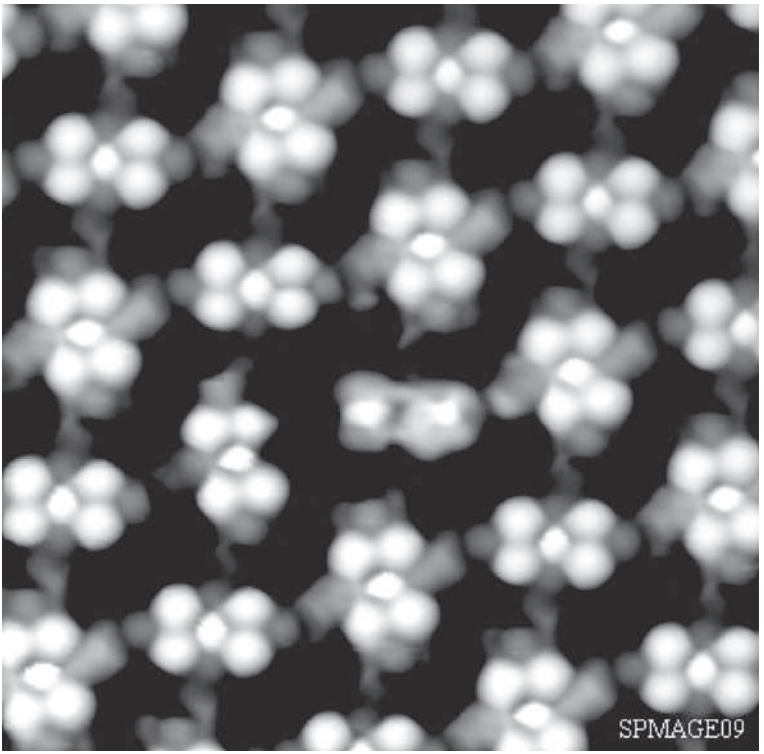
ولا يزال اختصاصيو كيمياء الأسطح — أي علماء الكيمياء الفيزيائية الذين يدرسون الأسطح — يستخدمون التقنيات الكلاسيكية لدراسة الأسطح لأن ترتيب الذرات ليس




شكل ٧-٢: العملية التي تحدث عند طرف المجهر النفقي الماسح: يكون تدفق التيار عبر الفجوة شديد التأثر بعرض الفجوة، ويمكن حتى رصد التغير على المستوى الذري.

هو نوعية المعلومات الوحيدة التي يحتاجونها. ثمة جزء مهم للغاية في فهم الدور الذي يلعبه سطح ما في تعزيز التفاعلات الكيميائية، وهو قدر المواد المتفاعلة الممتز على السطح وطبيعته عند وجوده هناك. لقد أنشأ علماء الكيمياء الفيزيائية نماذج للعمليات التي تحدث على الأسطح، وتوصلوا إلى العلاقات بين مقدار المواد الممتزة وضغط الطور الغازي، ودرسوا تحولات الطاقة الخاصة بالامتزاز. ووجدوا أنه من المفيد مبدئيًّا التفريق بين «الامتزاز الفيزيائي»، عندما يلتصق الجزيء بالسطح بدون أي تغير، و«الامتزاز الكيميائي» عندما يحدث الامتزاز من خلال كسر الروابط التساهمية وتكوينها وفي بعض الحالات يصاحبه تجزئة الجزيء. والامتزاز الكيميائي هو أساس التحفيز الكيميائي، هذا لأن الجزيء الممزق جزئيًّا على الأقل يكون جاهزًا للتفاعل.

ومساحة السطح المتاحة للتفاعل من قِبل العامل المحفز ذات أهمية لكي يؤدي وظيفته، هذا لأنه من الطبيعي كلما كانت تلك المساحة أكبر، كان العامل المحفز أكثر فاعلية. ولدى اختصاصيي كيمياء الأسطح طرق لتحديد تلك المساحة وجعلها أكبر. وأحد الأساليب تتمثل في تصنيع ما يسمى بالمواد «دقيقة المسام» والتي (كما ذكرت في الفصل الرابع) هي عبارة عن مواد صلبة مليئة بالمسام والفجوات والقنوات لدرجة أن كلها تعتبر




شكل ٧-٣: عملية مسح نموذجية بالمجهر النفقي الماسح، تظهر الذرات الفردية على أحد الأسطح.

سطحًا من الناحية الواقعية، بحيث إن جرامًا واحدًا من هذه المادة له مساحة سطح تضاهي مساحة ملعب تنس. إن الجرافين، وهو المادة التي أحدثت قدرًا كبيرًا من الإثارة بسبب خواصها الميكانيكية والبصرية والكهربائية الفريدة والتي حصد مكتشفاها بالفعل (الفيزيائيان أندريه جيم وكونستانتين نوفوسيلوف في عام ٢٠١٠) جائزة نوبل، هو في الأساس طبقة واحدة من ذرات الكربون التي لها ترتيب شبيه بترتيب شبكات حظائر الدجاج السلكية السداسية الشكل، كما في الجرافيت الصلب. إنه سطح شبه نقي، وهو حاليًّا هدف لمزيد من الاستكشاف من قبل كيمياء الأسطح.

## الليزر

لقد غيَّر الليزر نواحي كثيرة من الكيمياء الفيزيائية تغييرًا جذريًّا وصار من السمات الشائع استخدامها في المختبرات. والسبب في ذلك ثلاث خواص للإشعاع الذي ينتجه؛ ولقد تطرقت إليها في الفصل السادس.

إحدى هذه الخواص هي شدته. فيمكن اعتبار كل نبضة من الإشعاع بمنزلة حشد مندفع مكوَّن من عدد هائل من الفوتونات. ولقد أعادت هذه الخاصية إحياء تحليل طيف رامان؛ إذ إن لنسبة صغيرة من الفوتونات المشتتة على نحو غير مرن من ذلك الحشد القدرة على أن تنتج شعاعًا كثيفًا إلى حد معقول يمكن تتبعه وتسجيله وتحليله. كما أن شدة الإشعاع تسمح بالتعرف على ما يسمى «الظواهر البصرية غير الخطية» حيث قد يتفاعل أكثر من فوتون واحد في آنٍ واحد مع جزيء بدلًا من مجرد التفاعل العادي بين فوتون واحد وجزيء واحد، ويؤدي إلى ظهور ظواهر جديدة وطرق جديدة لاستكشاف بنية المادة محل الدراسة. وتشمل الظواهر الجديدة فصل النظائر عن طريق تشعيع الليزر وفرصًا جديدةً لاستخدام إشعاع الليزر في التصنيع الكيميائي. بل يمكن استخدام الضوء المُشتت من الجزيئات دون حدوث تغيير في ترددِه، فيما يُسمى بـ «تشتت رايلي»، لتقييم أحجام الجزيئات الكبيرة المميزة للبوليمرات وفحص حركة الجزيئات في السوائل.

يستفيد علماء الكيمياء الفيزيائية أيضًا من أحادية لون إشعاع الليزر، أي حقيقة أنه يتكون من نطاق ضيق جدًّا من الأطوال الموجية والترددات. ولا يقتصر الأمر على أن هذا النطاق الضيق يجعل تحليل طيف رامان أكثر جدوى مما كان عليه عندما كان عليه الاعتماد على المصادر الضوئية التقليدية، وإنما يوفر أيضًا للمُختَبِر دقة أكبر عند اختيار الحالة التي تُثار إليها الجزيئات في أي تجربة كيميائية ضوئية.

لقد أوضحت في الفصل السادس كيف يمكن الاستفادة من حدة النبضات المنبعثة من الليزر في دراسة العمليات التي تحدث بسرعة بالغة. يمكن تحفيز أي عملية بنبضة قصيرة وحادة، ثم فحصها على نحو شبه فوري فيما بعد من خلال إرسال نبضة أخرى ومراقبة امتصاصها. وبالتالي، يمكن فحص العمليات التي تحدث في أجزاء من الثانية (بل حتى في الأتو ثانية؛ ١ أتو ثانية = $١٠^{-١٨}$ ثانية) وتكوين صور تفصيلية على نحو استثنائي للتفاعلات الكيميائية.

وللمجال المكثف لشعاع الليزر تطبيق آخر مختلف تمامًا: فعند تركيزه إلى نقطة تقريبًا، يمكن أن يقوم بدور «ملقط بصري» ويلتقط جسيمات صغيرة من المادة لدراستها

على نحو منفرد. ويجري أيضًا تطوير تقنيات طيفية أخرى تمكننا من دراسة الجزيئات المفردة. وهذا النوع من الدراسة ذو أهمية خاصة لمراقبة السلوك المُعقد على الأرجح للجزيئات البيولوجية أثناء مشاركتها في العمليات الكيميائية الحيوية.

## أجهزة الكمبيوتر

لقد تركت أجهزة الكمبيوتر أثرًا عميقًا على أدوات القياس في معامل الكيمياء الفيزيائية الحديثة وحظيت بتطبيقات خارج نطاق مساهمتها الجوهرية في الكيمياء الحاسوبية، مثل الحساب الميكانيكي الكمي للبنية الجزيئية، وفي ذلك المسألة التي لا تزال محيرة حتى الآن الخاصة بكيفية طي سلاسل الحمض الأميني الطويلة الخاصة بجزيئات البروتين إلى أشكال دقيقة وشبه جامدة ذات أهمية بالنسبة إلى وظيفتها. وتندرج الأخيرة، نوعًا ما، تحت مجال «الميكانيكا الجزيئية»، حيث تُستخدم قوانين نيوتن الخاصة بالفيزياء الكلاسيكية (فمن الواضح أن ميكانيكا الكم يصعب جدًّا الاستعانة بها هنا) من أجل توقع كيف يتحرك جزيء أو أجزاء من جزيء كبير تحت تأثير القوى المؤثرة داخل الجزيء. لقد حدد علماء الكيمياء الفيزيائية معظم مصادر هذه القوى. وتكمن صعوبة التعامل معها في أن بعضها طويل المدى، يؤثر على عرض الجزيء، وبعضها قصير المدى، يؤثر فقط عندما تتفاعل أجزاء الجزيئات معًا، وبعضها ليس بقوى على الإطلاق. وبهذه الملاحظة الغامضة الأخيرة، أعني أن أي ماء موجود حول أجزاء من جزيء بيولوجي قد يؤثر على حركته كما لو أنه يُمارس قوة. ويُعد دمج كل هذه التأثيرات في النموذج أمرًا في غاية الصعوبة ويظل محور تركيز الكثير من الأبحاث الحالية.

تتحكم أجهزة الكمبيوتر في مقاييس الطيف ومقاييس الحيود (بالنسبة إلى حيود الأشعة السينية). وبصفة عامة تستخدم التقنيات الطيفية الحديثة إجراءات غير مباشرة للحصول على الأطياف، وهي البيانات التي يجب معالجتها بالحوسبة واسعة النطاق جدًّا. والتشبيه المفيد الذي يوضح تقنيات «تحويل فورييه» هذه هو تحديد الترددات (النغمات) الموجودة في البيانو. تتمثل إحدى الطرق في عزف كل نغمة على حدة وتسجيل وجودها. ويتمثل البديل في إسقاط البيانو على الأرض وتسجيل الضوضاء المريعة بينما تتلاشى. ويمكن تحديد النغمات الفردية التي تساهم في هذه الضوضاء من خلال تسجيل الضوضاء وإخضاعها لنفس نوعية التحويل الرياضي؛ أي تحليل فورييه. وتسرع هذه الإجراءات، التي تُستخدم في عدة فروع للتحليل الطيفي، وفيها الرنين المغناطيسي النووي، من عملية جمع البيانات الطيفية بشكل كبير وتوفر معلومات تفصيلية للغاية.

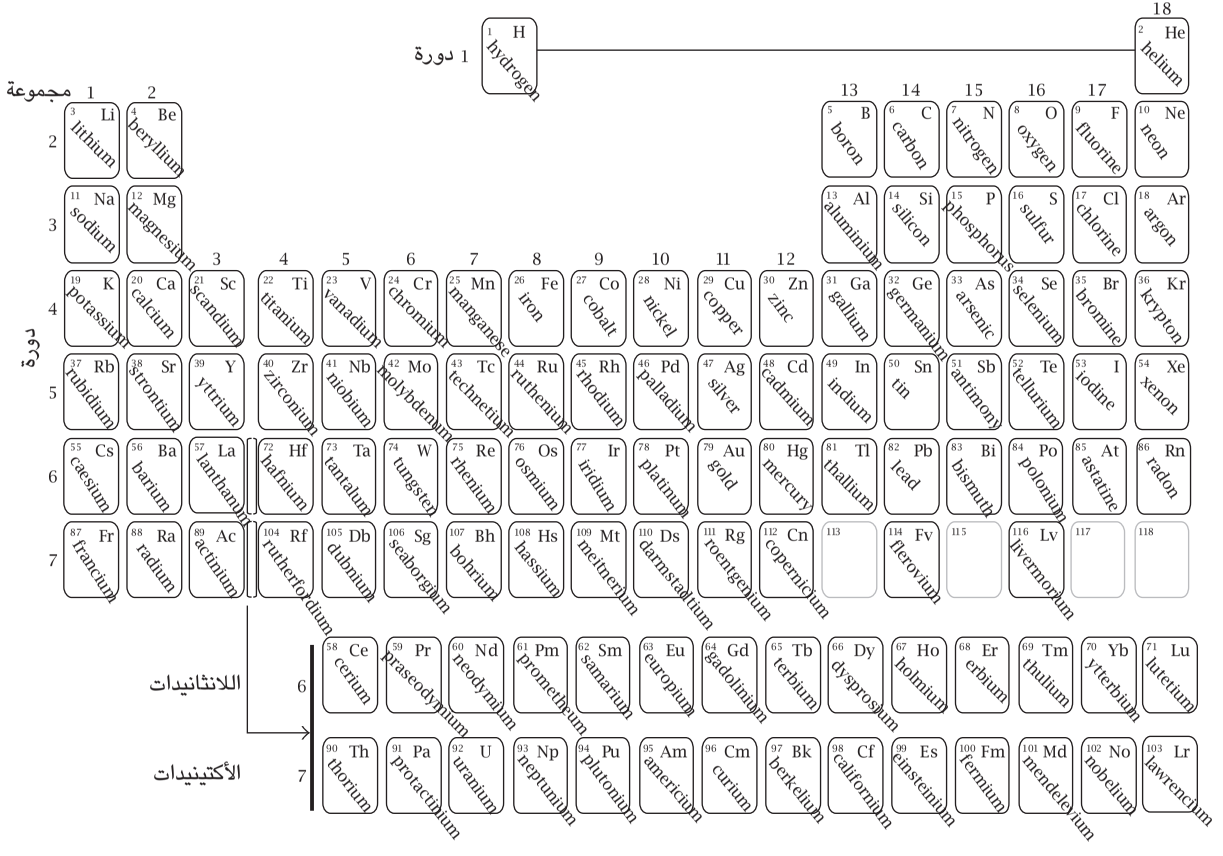
## التحدي الراهن

تصير التقنيات القديمة أكثر تطورًا وتكشف النقاب عن معلومات كانت خارج نطاق أسلافها؛ إذ تفتح التقنيات الجديدة أعيننا على خواص جديدة. وتأتي كلتاهما بمشكلات متعلقة بالتفسير وتطوير نماذج الطبيعة القديمة. وتُعد الكيمياء الفيزيائية تزاوجًا ناجحًا بين التجربة والنظرية، والأخيرة مستلهمة من الأولى والنظرية تلهم التجارب الجديدة. وغالبًا ما تؤكد هذه التجارب ببساطة ما كان مفترضًا أو ترسي أساسًا كميًّا لأفكار نوعية. إلا أنها غالبًا ما تفتح آفاقًا جديدة تمامًا أمام الكيمياء الفيزيائية عليه الولوج إليها واستكشافها.

يواصل الليزر إحداث المفاجآت وإتاحة الفرص، مثل استكشاف نطاقات زمنية أقصر وتمكين علماء الكيمياء الفيزيائية من فحص الجزيئات المفردة لفهم كل من بنياتها وسلوكها الديناميكي. ولا شك أن الحوسبة، لا سيما الحوسبة العالية الأداء، حيث يمكن تطويع الموارد الحاسوبية الهائلة لتوليد نماذج محاكية لأنظمة معقدة، هي السبيل نحو التقدم وستوفر لنا فرصًا تتجاوز مخيلتنا، أو على الأقل مخيلتي. فنحن نحصل على معلومات تفصيلية على المستوى الذري من خلال استخدام مصادر إشعاعية مُكثفة جدًّا، مثل الإشعاع المُولد من خلال مصادر سنكروترونية (والتي تكون عبارة عن منشأة وطنية في العديد من المناطق، نظرًا إلى أنها آلات ضخمة)، وفي ذلك توسيع نطاق دراسات الأشعة السينية للبروتينات لتشمل سلوكها الديناميكي. ويُستخدم الفحص المجهري بمختلف أشكاله جنبًا إلى جنب مع أشكال التحليل الطيفي لاستخلاص معلومات تفصيلية حول الظواهر المتعلقة بالأسطح. وحتى الأشكال الجديدة من المادة — مثل ذلك النوع الخاص من المادة، الذي يُسمى «تكاثف بوس»، الذي يتشكل عندما تُعزَل مجموعات صغيرة جدًّا من الذرات وتُبرَّدها إلى درجات حرارة منخفضة جدًّا بحيث تصبح الظواهر الكمية هي المهيمنة — صارت متاحة للدراسة والفحص.

لا يساهم علماء الكيمياء الفيزيائية في تطوير تقنيات جديدة لدراسة الأشكال التقليدية والمثيرة للاهتمام والجديدة للمادة فحسب، وإنما يساهمون أيضًا في استخلاص المعلومات التي توفرها هذه التقنيات المتطورة أكثر من أي وقت مضى. إنهم يوسعون مجال بحثهم وتفسيراتهم ليشمل البنى النانوية — حيث هناك حاجة إلى أنواع جديدة تمامًا من أدوات القياس والتحليل النظري — وبصورة متزايدة علم الأحياء، حيث تتفاعل الظواهر التقليدية، وتظهر سلوكًا معقدًا، ولا يمكن فهمها بدون التحليل والمحاكاة بواسطة الكمبيوتر. فلن يُترك علماء الكيمياء الفيزيائية أبدًا بلا عمل؛ فأمامهم الكثير لاستكشافه.

# ملحق: الجدول الدوري


مجموعة
دورة
1 دورة
اللانثانيدات
الأكتينيدات
1 H hydrogen
2 He helium
3 Li lithium
4 Be beryllium
5 B boron
6 C carbon
7 N nitrogen
8 O oxygen
9 F fluorine
10 Ne neon
11 Na sodium
12 Mg magnesium
13 Al aluminium
14 Si silicon
15 P phosphorus
16 S sulfur
17 Cl chlorine
18 Ar argon
19 K potassium
20 Ca calcium
21 Sc scandium
22 Ti titanium
23 V vanadium
24 Cr chromium
25 Mn manganese
26 Fe iron
27 Co cobalt
28 Ni nickel
29 Cu copper
30 Zn zinc
31 Ga gallium
32 Ge germanium
33 As arsenic
34 Se selenium
35 Br bromine
36 Kr krypton
37 Rb rubidium
38 Sr strontium
39 Y yttrium
40 Zr zirconium
41 Nb niobium
42 Mo molybdenum
43 Tc technetium
44 Ru ruthenium
45 Rh rhodium
46 Pd palladium
47 Ag silver
48 Cd cadmium
49 In indium
50 Sn tin
51 Sb antimony
52 Te tellurium
53 I iodine
54 Xe xenon
55 Cs caesium
56 Ba barium
57 La lanthanum
72 Hf hafnium
73 Ta tantalum
74 W tungsten
75 Re rhenium
76 Os osmium
77 Ir iridium
78 Pt platinum
79 Au gold
80 Hg mercury
81 Tl thallium
82 Pb lead
83 Bi bismuth
84 Po polonium
85 At astatine
86 Rn radon
87 Fr francium
88 Ra radium
89 Ac actinium
104 Rf rutherfordium
105 Db dubnium
106 Sg seaborgium
107 Bh bohrium
108 Hs hassium
109 Mt meitnerium
110 Ds darmstadtium
111 Rg roentgenium
112 Cn copernicium
113
114 Fv flerovium
115
116 Lv livermorium
117
118
58 Ce cerium
59 Pr praseodymium
60 Nd neodymium
61 Pm promethium
62 Sm samarium
63 Eu europium
64 Gd gadolinium
65 Tb terbium
66 Dy dysprosium
67 Ho holmium
68 Er erbium
69 Tm thulium
70 Yb ytterbium
71 Lu lutetium
90 Th thorium
91 Pa protactinium
92 U uranium
93 Np neptunium
94 Pu plutonium
95 Am americium
96 Cm curium
97 Bk berkelium
98 Cf californium
99 Es einsteinium
100 Fm fermium
101 Md mendelevium
102 No nobelium
103 Lr lawrencium

# قراءات إضافية

I have elaborated many of the concepts discussed in this book in other books. In particular, I mention:

*Four Laws that Drive the Universe* (2007), reissued as *The Laws of Thermodynamics: A Very Short Introduction*, Oxford: Oxford University Press (2010).

*What is Chemistry?* (2013), reissued as *Chemistry: A Very Short Introduction*, Oxford: Oxford University Press (2015).

*Reactions: The Private Life of Atoms*, Oxford: Oxford University Press (2011).

Three of my textbooks provide deeper information, and in order of increasing sophistication are

*Chemical Principles*, with Loretta Jones and Leroy Laverman, New York: W. H. Freeman & Co. (2013).

*Elements of Physical Chemistry*, with Julio de Paula, Oxford and New York: Oxford University Press and W. H. Freeman & Co. (2013).

*Physical Chemistry*, with Julio de Paula, Oxford and New York: Oxford University Press and W. H. Freeman & Co. (2014).

# مصادر الصور

(1–1) The typical shapes of s–, p–, d–, and f–orbitals

(1–2) The variation in atomic radius across the Periodic Table

(1–3) The structure of sodium chloride (NaCl)

(1–4) The bonding and antibonding orbitals in a two–atom molecule

(2–1) Work is a mode of transfer that is equivalent to raising a weight; heat is a mode of transfer that results from a temperature difference

(2–2) Entropy is a measure of “disorder”

(2–3) A reaction is spontaneous in the direction of decreasing Gibbs energy

(3–1) The Boltzmann distribution for a series of temperatures

(3–2) The role of mixing in the determination of the equilibrium composition of a reaction mixture

(3–3) (a) At a given temperature there is a Boltzmann distribution over the states of the reactants and products; (b) when the temperature is raised in this exothermic reaction, more of the higher–energy reactant states are occupied, corresponding to a shift in equilibrium in favour of the reactants

(4–1) The perfect gas equation of state summarizes the allowed states of a perfect gas, a gas in which the molecules neither attract nor repel each other

(4–2) When the gas molecules do interact with one another, the pressure depends on the volume in a more complicated way than is shown in Figure (4–1)

(4–3) The “Maxwell–Boltzmann distribution of speeds” shows the fraction of molecules having a given speed at a specified temperature and can be used to calculate the mean speed of the molecules

(4–4) A depiction of the structure of a liquid composed of spherical molecules

(4–5) There are two ways of packing identical uncharged spheres together, one gives a “cubic” arrangement and the other gives a “hexagonal” arrangement

(4–6) In one form of a liquid crystal (the 'nematic' phase) molecules lie in orderly ranks in each plane but neighbouring planes adopt different orientations

(5–1) Three stages in the events resulting in boiling

(5–2) A phase diagram, in this case of water, showing the regions of pressure and temperature where each phase is the most stable

(5–3) A simple explanation of Henry's law is that at equilibrium the rate at which gas molecules strike the surface of a liquid and penetrate into its bulk matches the rate at which those already present leave

(5–4) The effect of a solute on the boiling point of a solvent

(6–1) The activation energy is the minimum energy required for reaction and can be interpreted as the height of a barrier between the reactants and products: only molecules with at least the activation energy can pass over it

(6–2) A catalyst provides an alternative reaction pathway with a low activation energy

(6–3) In an electrochemical cell, the sites of oxidation (electron loss) and reduction (electron gain) are separated, and as the spontaneous reaction proceeds electrons travel from one electrode to the other

(7–1) The basic process in NMR is to tune the separation of the two energy levels of a proton in a magnetic field to the frequency of a radiofrequency field

(7–2) The process occurring at the tip of a scanning tunnelling microscope: the flow of current across the gap is highly sensitive to the width of the gap, and even atom–scale variation can be detected

(7–3) A typical STM scan, showing individual atoms on a surface
The true structure by Dr. Ruslan Temtrov. Forschungszentrum Juelich (Germany), finalist of the SMPAGE contest 2009 edition (http://www.Icmm.cstc.es/spmage)

هنـــداوي