

يا. فيالكوف

الخواص الفريدة للمحاليل العديدة

ترجمة

الدكتور عيسى مسوح



دار «مير» للطباعة والنشر
موسكو

Ю.Я. Фиалков

Необычные свойства обычных растворов

Москва «Педагогика»

УДК 54.145.—927

Научно-популярная литература

Юрий Яковлевич Филалков

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ОБЫЧНЫХ РАСТВОРОВ

Зав. редакцией Г. Х. Бикулова

Научный редактор Н. А. Гайнулин

Редактор Е. Ю. Спектор

Художник В. В. Ефимов

Художественные редакторы К. В. Радченко, М. Н. Кузьмина

Технический редактор Л. С. Тимофеева

Корректор Н. В. Шалашова

ИБ № 6238

Подписано к печати 28.04.88. Формат 70 × 100¹/₂.

Бумага офсетная № 1. Гарнитура арабская. Печать офсетная.

Объем 1,75 бум.л. Усл. печ.л. 4,55. Усл. кр.-от. 18,65.

Уч.-изд.л. 6,13. Изд. № 18/4525. Тираж 13440 экз. Зак. 811.

Цена 60 коп.

Издательство «Мир»

129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер., д. 2

Набрано в Межиздательском фотонаборном центре
издательства «Мир».

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при

Государственном комитете СССР по делам

издательств, полиграфии и книжной торговли.

143200, Можайск, ул. Мира, 93.

Ф 1801000000—007 107—88, ч.2
056(01)—88

© «Педагогика», 1978

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار « مير » ١٩٨٨

ISBN 5-03-000144-1

تمهيد

الفصل صيف ، والجو حار جدا ، ولا أدري كيف أروى ظمأى ،
فليس بالقرب منى أى بائع للمربطات . وهناك على حافة الشارع الأخرى
دكان صغير لبيع الخضار والفواكه . دخلت اليه وطلبت من البائعة أن
تسعفنى بجرعة ماء ، فما كان منها الا أن أخذت مغلفا صغيرا ملونا كتب
عليه « مسحوق الليمون المنعش » ففتحتة وأفرغت محتوياته فى كأس من
الماء . ولاحظت كيف أن المسحوق ذاب بسرعة وبدأ الماء يفور وتنطلق منه
فقاعات الغاز . شربت المحلول فاذا به حلو الطعم ومنعش حقا كالمياه
الغازية ، والأهم من ذلك أن هذه الحادثة تصدرت الصفحة الأولى من هذا
الكتاب . وسيتعجب القارئ لهذه البداية الغريبة لكتاب علمى عن
المحاليل . فقد كان من المفروض على المؤلف أن يبدأ الحديث بقوله أن
المحاليل هامة جدا وأهم من أى شىء آخر لأنها موجودة فى كل مكان ،
فالشاي محلول ، والكولونيا محلول ، وماء البحر محلول ، ومرق اللحم محلول
وكبيس الخيار محلول ... الخ . ولكن لا يكفى أن نعلن بأن المحاليل هامة
جدا ، بل ينبغى أن نقدم البراهين والحجج التى تؤكد ذلك . وهذا ما
يهدف اليه الكتاب الموضوع بين يديك أيها القارئ العزيز .
وفى طريقى الى البيت كنت أفكر فى هذا المسحوق اللذيذ وكيف أن

الغاز كان ينطلق منه كالفوار . وبديهي أن هذا الغاز لم يكن محفوظا في المغلف بل تكون نتيجة تفاعل كيميائي . فالمسحوق المذكور يتألف من بيكربونات الصوديوم (الصودا) وحمض السيتريك (الليمونيك) والسكر طبعا . والمعلوم أن الصودا والحمض يتفاعلا مع بعضهما ويتكون عندئذ ملح صوديومي لحمض السيتريك وينطلق غاز الكربون . وهكذا نرى أن الأمر بسيط وواضح .

بسيط ؟ وواضح ؟ فلماذا اذن لم تتفاعل الصودا مع الحمض عندما كانا في المسحوق الجاف ؟ ولماذا يجب أن يذاب المسحوق كي يحدث التفاعل ؟ الجواب على هذين السؤالين تعطيه القاعدة التالية Corpora non agunt soluta وهي تعني « أن الأجسام (المواد) لا تتفاعل بعضها اذا لم توجد في المحلول » وهذه القاعدة أثبتها الكيميائيون منذ عدة قرون .

ونحن الآن تعودنا على أن التفاعلات الكيميائية تجري في المحاليل لدرجة أننا نعتبر هذا الأمر بديهيا ولا حاجة للتأكيد على ذلك كل مرة . ومع ذلك ، فدعونا نجري التجربة السيكلوجية التالية ونطرح السؤال التالي : ماذا تفهم من العبارة التالية : « عند تفاعل القلوي مع الحمض يحدث تفاعل التعادل $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ » .

طبيعي أن نتصور زجاجة تحوى المادة القلوية وتسكب منها في انبوب اختبار كمية من هذه المادة ثم يضاف اليها الحمض من زجاجة أخرى ، ويحدث التفاعل . ولكن ربما لا نعلم أن الصودا الكاوية NaOH مادة بلورية صلبة تنصهر في الدرجة 318°C م وأن كلوريد الهيدروجين HCl غاز يتميع في الدرجة -84°C م ، وكلاهما لا يمت الى السوائل بأية صلة .

والحقيقة أنه في التجربة المذكورة لم تستعمل الصودا الكاوية ولا كلوريد الهيدروجين وإنما استعمل محلولاهاتين المادتين في الماء . وهذه قضية معروفة ، ولكن الأمر المبهم هو دور الماء هنا . فالماء يتكون نتيجة تفاعل الحمض مع القلوي (اذن ، فبناء على قوانين العمليات الكيميائية يجب أن يعرقل الماء المضاف سير التفاعل) . وواضح من المعادلة أن المادتين المشتركتين في التفاعل لا تحتاجان أبدا الى الماء ، ومن ناحية أخرى ، فانه بدون الماء لا يحدث أى شيء أبدا . اذن ، فالماء يشترك ، بشكل ما غير معروف (بعد) ، في هذا التفاعل وفي غالبية التفاعلات الكيميائية التي (وهذا ما يعرفه الكيميائيون جيدا) تجري في 119 حالة من أصل 200 حالة في المحاليل .

وتكفي هذه الظاهرة أن تكون الدليل القاطع على ما ذكر أعلاه وهو أن المحاليل هامة جدا بالرغم من أنه يمكننا سرد الكثير من البراهين التي تؤكد ذلك أيضا .

لقد اعتبرنا خواص المحاليل المذكورة في هذا الكتاب بأنها غير طبيعية وقد يعترض بعض القراء على ذلك مؤكدين أنه ليس بالأمر الغريب أو الشاذ أن تنقل محاليل الأملاح التيار الكهربائي وأن المحلول يتجمد عند درجة أخفض من درجة تجمد المذيب ، فالعلم قادر على تفسير كل شيء واذا كانت هناك ظاهرة غير مفهومة بعد فانها ستوضح في المستقبل حتما . ولا داع للغرابة . فالأمر يتعلق بالنظرة الى الأمور . فمثلا ، أمامك شجرة ، كأية شجرة أخرى ، فلو فكرت للحظة كيف أن غاز الكربون والماء تحولا الى أغصان وأوراق كثيفة عليها لدهشت لذلك فعلا .
وحقا قال أحد الأشخاص الأذكياء بأن العلم يبدأ بالاستغراب

والتعجب . فمن منا لم يشاهد كيف تتساقط الأشياء على الأرض عندما نفلتها من أيدينا ؟ ولكن غاليليوست استغرب ذلك . ومن منا لم يتمتع بأشعة الشمس الساطعة ؟ ولكن نيوتن تعجب من ذلك . ومن منا لم يراقب تجمد الماء ؟ ولكن لومونوسوف اعتبر ذلك اعجوبة غريبة . ولهذا فان كل كتاب علمي هو دعوة الى الغرابة والتعجب . وأنا أدعوك أيها القارئ العزيز كي تتعجب معي من الخواص الغريبة للمحاليل العادية .

ما هو المحلول ؟

ان تعريف مفهوم « المحلول » لا يحتاج الى جهد وتفكير أبدا . فالمحلول هو محلول . وهذا أمر واضح جدا . ولكن المعروف منذ القدم أن أخطر شيء في العلم هو المفاهيم الواضحة . والتعريف الدقيق لمفهوم « المحلول » ينص بكل وضوح على أن : المحلول جملة كيميائية متجانسة تتمتع بتركيب كيميائي واحد وخواص ترموديناميكية واحدة في كل نقطة منها . اقرأ التعريف مرة أخرى . فهل لاحظت أنه خال من كلمة « سائل » ؟ ألا يعني هذا أن المحلول يمكن أن يكون غازيا أو صلبا (وان كان هذا يبعث على الضحك الآن) ؟ نعم يمكن ذلك . فالهواء محلول حقا : وهو مزيج متجانس من الغازات . والخاتم الذهبي محلول أيضا ، وهو

محلول صلب مؤلف من سبيكة متجانسة من الذهب والنحاس تكون خواصها واحدة في كل نقطة منها .

ولهذا السبب تقسم المحاليل الى محاليل غازية وسائلة وصلبة . وطبيعي أن تكون المحاليل السائلة أكثر انتشارا في الطبيعة والصناعة من أشقائها المحاليل الغازية والصلبة . وعليه فسنحدث في هذا الكتاب عن المحاليل السائلة فقط . ولن يضطر القارئ الى تغيير فكرته المألوفة عن المحاليل ، وبالرغم من كل ذلك ، يجب أن نتذكر دوما أن المحلول ليس فقط ذلك الشيء الذي يمكن مسكه ، وإنما يمكن أن يחדش المحلول جلدنا أحيانا .

بين الغاز والبلورة

نحن الآن نركز اهتمامنا على الحالة السائلة للمادة . ولا بأس من أن نبحث هنا في تعريف السائل . وآمل أن القارئ قد اقتنع بأن التعريف « الواضحة » مثل التعريف بأن « السائل هو الشيء الذي ينسكب » لا تكفي لاعطاء فكرة كاملة عنه . ولهذا دعونا نستعين بالكتب المدرسية . ففي أحد الكتب نقرأ ما يلي : « السائل حالة وسطية بين البلورة والغاز » . لا شك بأن هذا التعريف صحيح ولكنه لا يكفي . فما هو السائل إذن ؟ نفتح كتابا آخر ونقرأ فيه : « للمواد البلورية بنية محددة وواضحة (أى وضع ثابت للجسيمات المكونة للبلورة بالنسبة الى بعضها البعض) وفي الغازات تنعدم هذه البنية نهائيا . أما السائل ، فيحتل في هذا المجال مكانا وسطا بين

البلورة والغاز . ولا أظن بأن مفهوم « السائل » قد ازداد وضوحا بعد هذا التعريف .

وربما كان الحظ حليفنا في الكتاب الثالث حيث نقرأ ما يلي : « في البلورات تتفاعل الجزيئات بشدة مع بعضها البعض بينما يكون هذا التفاعل في الغازات ضعيفا جدا بحيث يمكن إهماله . أما السوائل ، فتحتل مكانا وسطا بين البلورات والغازات من حيث طاقة التأثير المتبادل بين الغازات » .

ونستخلص من هذه التعاريف أن السائل بعيد جدا عن الغاز وليس قريبا من البلورات . وأرجو أن يفهم القارئ بأننا أوردنا هذه التعاريف ليس لغرض التهكم على مؤلفي هذه الكتب . فهذا الغموض في مفهوم « السائل » يعود الى أن الفيزياء لم تتمكن لفترة طويلة من وضع صورة واضحة عن خصائص الحالة السائلة .

بلورة أو غاز ؟ كان رجال العلم منذ قديم الزمان على معرفة تامة ببناء البلورة (نظام كامل) وبناء الغاز (فوضى كاملة) . ولكن السوائل كانت مجهولة في هذا المجال ولم يكن يعرف عنها سوى أنها تحتل مكانا وسطا بين البلورات والغازات وهذه نظرة سطحية للأمر السهل آتخذ التعمق والمغوص في دراسة هذه الظاهرة . ففي القرن العشرين فقط (وليس في بدايته) ظهر وضوح نسبي في موضوع السوائل . وعلى كل حال ، فبإمكاننا اليوم أن نفرّد للسوائل مكانا محددًا ، وليس مكانا « وسطيا » غامضا ، عند دراسة الحالة التجمعية للمادة .

وسنبداً بمقارنة الحالة السائلة مع حالتين أساسيتين للمادة هما الحالة

الغازية والحالة الصلبة . فكما يقال : « في المقارنة يتضح كل شيء » وطبيعة الحالة السائلة لا تشد عن هذا القول .

ان أهم ما تتصف به المادة البلورية هو شكلها المحدد تماما الذي لا يتغير الا تحت تأثير مؤثرات خارجية . والسائل يأخذ طوعا شكل الوعاء الذي يوضع فيه وهو يسعى الى شغل أقل حجم ممكن . أما الغاز ، فيكون حرا طليقا يشغل أى حجم كان .

والمعروف أن الجزيئات في الغاز أو السائل أو البلورة توجد في حركة دائمة . ولكن طبيعة هذه الحركة تختلف من حالة تجمعية الى أخرى . فالجسيمات المكونة للبلورة لا تتحرك حركة انتقالية ولكنها ، كالبنديول ، تتهز حول وضع توازن معين . وعلى العكس من ذلك ، فالجزيئات في الغاز تتحرك بحرية كاملة . اذ يبلغ طول المسار الحر لجزء الغاز (أى المسافة الوسطية التي يقطعها الجزء قبل أن يصطدم بجزء آخر) 10^{-10} سم (واحد من مئة الف من السنتيمتر) وهذه مسافة كبيرة اذا ما قورنت بقطر الجزء (أكبر بألف مرة تقريبا من هذا القطر) . وتصور أنك تعيش في منطقة حيث المسافة بينك وبين أقرب جار لك لا تقل عن كيلومترين ، فهل تعتبر هذه المنطقة مكتنزة بالسكان ؟ طبعًا لا . وفي السوائل تستطيع الجزيئات القيام « بخطوة » واحدة فقط وهي المسافة المساوية لقطر الجزيئات (10^{-10} سم) . وهذا الوضع يشبه حركة انسان ضمن حشد كثيف من الناس .

يتبين لنا من الاطلاع على المراجع المختصة بدراسة بناء السوائل أن هناك عدة وجهات نظر متناقضة تماما حول هذا الموضوع فالبعض يكاد يعتبر السائل وكأنه البلورة : فبنية محددة تماما وطاقة التأثير المتبادل بين

جسيماته أو جزيئاته قريبة جدا من طاقة التأثير المتبادل بين الجسيمات في البلورة ولكنها أكبر بكثير من طاقة التأثير المتبادل في الغاز . ويصر البعض الآخر على أن السوائل ترتبط بأواصر القرني مع الغازات وليس مع البلورات . والواقع أن الجسيمات في السائل تتحرك حركة عشوائية كما في الغازات تقريبا . ويلاحظ أن التباين بين الغاز والسائل يزول نهائيا عند درجة حرارة عالية (وخاصة بكل مادة على حدة) تدعى درجة الحرارة الحدية .

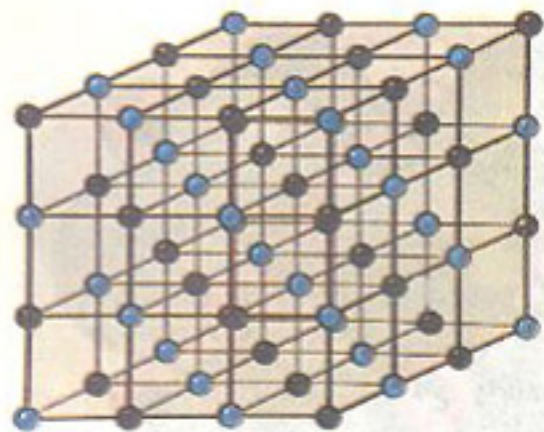
فمن الحق اذن ؟ الاثنان محقان . ولا عجب من ذلك ، فأحيانا يظهر النقاش حول موضوع معين (ليس في العلم فقط) أن الطرفين محقان .

الجريان في السوائل . ان أول من أقام جسرا يربط بين أنصار النظريتين « البلورية » و « الغازية » للسوائل هو الكيميائي الانكليزي المشهور جون برنال (وقد شغل منصب رئيس مجلس السلم العالمي في الخمسينات) . فقد أجرى في الثلاثينات من هذا القرن تجربة بدت وكأنها لعبة من ألعاب الأطفال المسلية . أخذ برنال لوحا معدنيا مسطحة غير مصقول وبه التواءات ونثر عليه حفنة من كريات فولاذية صغيرة جدا كان عليها أن تمثل جزيئات السائل . ثم رش هذه الكريات « الجزيئات » بدهان زيتي . وبعد أن جف الدهان أخذ برنال يفصل الكريات بحذر عن بعضها البعض ويفحصها خلال عدسة مكبرة . وتبين أن نقاط التصاق الكريات مع بعضها لم تكن مدهونة . وهكذا استطاع برنال أن يحسب عدد الكريات المجاورة لكل « جزيء » . وفجأة اتضح أن ...

ولكن دعونا قبل ذلك أن نرى ما هو وضع « الجريان » في البلورة . فالبلورة العادية هي من حيث المبدأ عبارة عن جزيء كبير واحد . ويمثل الشكل المعروض أمامكم قطعة (مكبرة طبعا) من بلورة كلوريد الصوديوم كما نرى ، فالبنية هنا بسيطة جدا ودقيقة في الوقت نفسه : اذ أن كل ايون محاط بثمانية جيران . فحول كل كاتيون من Na^+ توجد ثمانية أنيونات فقط (لا أكثر ولا أقل) من Cl^- . وحول كل انيون من Cl^- توجد ثمانية كاتيونات فقط Na^+ . ويساوي هذا العدد في بلورات أخرى ٤ أو ٦ ولكن المهم أنه ثابت في كل بلورة .

وفي الغازات لا يصح الكلام عن عدد الجيران لأنها غير موجودة . وفي حالة السوائل ، فقد اتضح من تجربة برنال أن عدد الجيران المحيطة بكل جزيء في السائل ليس ثابتا . وبالرغم من أن عدد الجيران في السائل ، كما في البلورة ، ليس كبيرا (لا أكثر من ١٠) الا أن أحد الجزيئات يكون محاطا في لحظة معينة بـ ٥ جيران ويكون جزيء آخر محاطا بـ ٧ جيران ... الخ .

وعلى أية حال ، فعلائم الانتظام بدت واضحة للعيان لأنه كان بالامكان أن نحسب ، وبدقة كافية ، عدد جزيئات السائل المحاطة في لحظة ما بستة جيران ، وكذلك عدد الجزيئات المحاطة بثمانية جيران . وهذا بدوره ، يدعو الى اعتبار السائل شبيها بالبلورة وكأنه مؤلف من مزيج من بلورات صغيرة جدا جدا . ولكن « الشبيه بالبلورة » ليس بلورة بعد . ويؤكد ذلك بكل وضوح التغير الذي يطرأ على خواص السائل عند تسخينه : فكلما ارتفعت درجة حرارة السائل نشطت حركة جزيئاته وقل ثبات بلوراته الميكروية وازداد ، بالتالي ، شبه السائل بالغاز .



الشبكة البلورية لكلوريد
الصوديوم

على مسافات صغيرة جدا فقط لا تتعدى قطر الجزيء . ولهذا يقال بأن النظام في السائل قريب . أما في الغاز ، فالأمر واضح ، اذ ليس فيه نظام لا من قريب ولا من بعيد .

نعم ، فالسائل ، هو بالفعل ، حالة وسطية بين البلورة والغاز ولكن هذه الصفة (أى كلمة « وسطية ») أصبحت الآن ذات مضمون أعمق وأشمل .

صفة خاصة بالسوائل فقط . في يوم من الايام عرضت على صفحات الجرائد في معظم البلدان صورة تمثل رائد الفضاء في سفينته وأمامه كرة معلقة في الفراغ . وكان الفيزيائيون قد تنبأوا قبل ذلك بكثير بأن أى سائل ، بما في ذلك الماء طبعاً ، يأخذ شكل الكرة عندما يكون قائماً بذاته ، أى عندما يقع خارج تأثير الجاذبية الأرضية وغير محصور في وعاء معين . والسبب في ذلك أن سطح الكرة أصغر سطح بين سطوح الأجسام ذات الأشكال المختلفة والحجم الواحد . ولم كان فرح الفيزيائيين

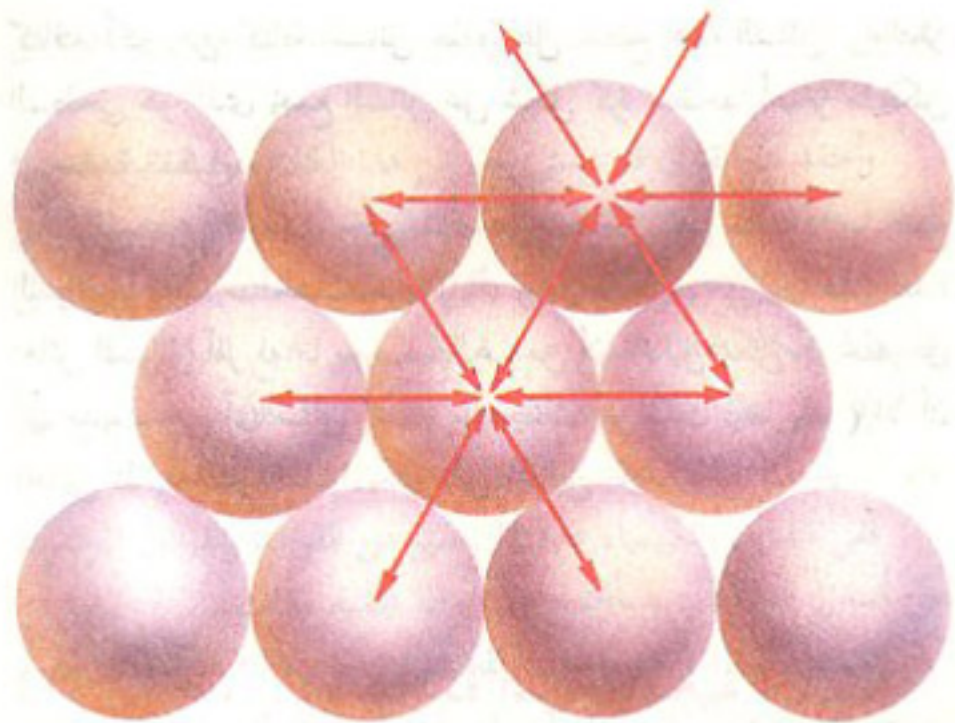
بلورة وغاز . يمكن التوصل مما ذكر أعلاه الى نتيجة هامة بشأن بنية السائل وهي أن السائل يشبه البلورة بالقرب من درجة التجمد ويشبه الغاز بالقرب من درجة الغليان .

ومهما يكن من أمر ، فالسائل ليس وسطاً فوضوياً . وهذا ما أكدته بكل وضوح التجارب التي أجريت لدراسة تشتت الأشعة السينية في السوائل . ولعل من المفيد أن نشير هنا الى أن الأشعة السينية تشتت دون نظام معين عندما تكون الجزيئات في عينة المادة المدروسة موزعة عشوائياً : ولن يلاحظ أى نظام أو قاعدة في الأشعة المنتشرة .

وواضح أنه لا توجد أية قاعدة أو نظام في تشتت الأشعة السينية في الغازات . ولكن هذا التشتت يتم في البلورات وفق نظام واضح يعتمد على بناء البلورة نفسها . ولهذا السبب أصبحت الأشعة السينية وسيلة هامة في دراسة البلورات .

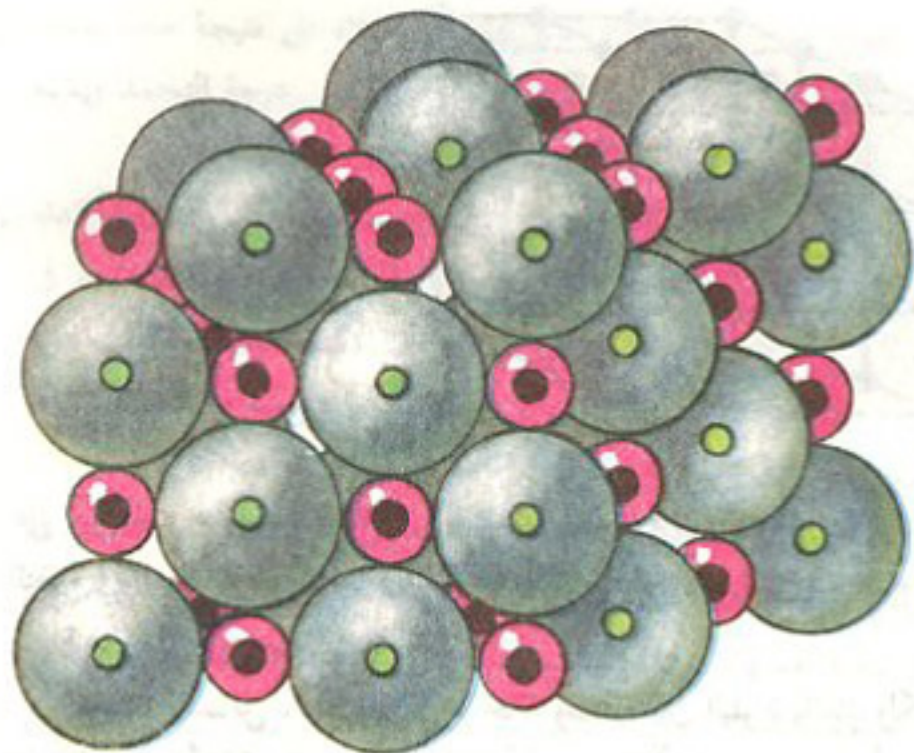
وننتقل الآن الى السوائل حيث نلاحظ أن تشتت الأشعة السينية فيها يتم وفق نظام ليس واضحاً تماماً كما في حالة البلورات ولكنه كان لاثبات وجود قاعدة ما في بناء السائل . وقد اهتم الفيزيائي السوفيتي دانييلوف كثيراً بدراسة تشتت الأشعة السينية في السوائل .

كثيراً ما نصادف في المراجع العلمية المتخصصة لدراسة السوائل المصطلحان التاليان « النظام القريب » و « النظام البعيد » . والآن وبعد أن تعرفنا ، ولو بوجه عام ، على بناء السائل لن يكون من الصعب علينا أن نفهم مغزى هذين المصطلحين . فالبلورات مثال على النظام البعيد . وبالفعل ، فإنه يمكن أن نصادف على أية مسافة من خلية بنوية ما في البلورة خلية مماثلة لها تماماً . والأمر يختلف في السوائل . فالنظام يبقى قائماً



كيفية نشوء التوتر السطحي

اختلافا شديدا عن الجزيئات الواقعة على سطح السائل . فإذا كانت القوى التي تتعرض لها الجزيئات « الداخلية » تعادل بعضها البعض فإن قسما من هذه القوى فقط يتعادل عند الجزيئات السطحية ، ولهذا ، فإن الجزيئات السطحية تتعرض لتجاذب شديد فيما بينها . ويمكن القول أن كل سائل يبدو وكأن سطحه مغطى بطبقة رقيقة تشد نفسها بنفسها وتسمى هذه القوى التي تشد سطح السائل بالتوتر السطحي . والتوتر السطحي هو الذي يجعل صفيحة رقيقة جدا من معدن



بنية بلورة كلوريد الصوديوم

عارما عندما شاهدوا هذه الصورة التي جاءت دليلا قاطعا على صحة ما كانوا قد تنبأوا به . تعزى محاولة السائل في جعل سطحه أصغر ما يمكن الى خاصية معينة له تدعى التوتر السطحي . وأمامكم شكل مكبر مئات المرات لحجم صغير من السائل . وفيه ترمز الأسهم الى القوى التي تجذب الجزيئات الى بعضها البعض في السائل . وواضح من الشكل أن الجزيئات الواقعة داخل السائل تختلف

كثافته أكبر من كثافة السائل تطفو على سطح هذا السائل . والتوتر السطحي هو الذي يجمع السائل على شكل كرة سطحها أصغر ما يمكن في سفينة الفضاء .

لقد جرى الحديث حتى الآن عن الخواص التي تتصف بها جميع السوائل . والآن سنتحدث عن الماء . واختيارنا للماء من بين هذا العدد الهائل للسوائل أمر له ما يبرره . فبالرغم من أن المحاليل يمكن أن تحضر في أي مذيب ومن أي سائل كان (سنتحدث عن ذلك فيما بعد) إلا أن المحاليل المائية أكثر انتشارا بكثير من المحاليل اللامائية .

الماء ... هذه المادة الغريبة والعجيبة !

كان من المفروض أن يغلي الماء تحت الضغط الجوي العادي في الدرجة 100°C م تحت الصفر . وهذا يعني أن الماء يجب أن يغلي عند درجة تقل 170°C درجة عن درجة غليانه الحقيقي .

والمفروض أن يتجمد الماء في الدرجة -90°C م وليس في الدرجة صفر معوية وكان على الجليد المتكون عندئذ أن يفرق فوراً ولا يطفو على سطح الماء .

ولرأينا عندئذ أن الماء لن يتساقط نقطة فنقطة من صنوبر غير مقفل تماماً وإنما يسيل على شكل تيار رفيع .

وكان من المفروض أن يذوب السكر في الماء قليلاً جداً وببطء . ففي أفضل الحالات يمكن أن تذوب عدة حبيبات منه فقط في كأس من الماء .

فالعسل اذن لا وجود له في الطبيعة ومن المستحيل تحضير كأس من الشاي الحلو .

وأعتقد أن القارئ قد دهش حقاً من هذا الكلام عن السلوك الغريب للماء . وهذا كان قصد المؤلف من استعمال أفعال معينة في النص السابق (أظن أن القارئ فهم ذلك) ولم يكن في نيته أبداً أن يفرض رغبته على الطبيعة (ولكن هذا بالطبع عمل سخيف من جميع النواحي) .

ولا يبقى علينا الآن سوى أن نعلل ونفسر لماذا كان من المفروض على الماء أن يسلك سلوكاً آخر غير السلوك الذي يسلكه بالفعل .

ففي الفيزياء والكيمياء عدد لا يحصى من القواعد والقوانين الموضوعية على أساس التشابه . وسأوضح الآن ماذا أقصد بذلك :

لنتخيل أن الماء غير معروف للكيميائيين ، والأكثر من ذلك أنه لم يصنع بعد . ويحاول الآن أحد العلماء الحصول على مركب من الهيدروجين والأكسجين ، ولهذا يجب عليه أن يتنبأ بأهم خواص هذه المادة التي يطلق عليها اسم « أكسجين الهيدروجين » .

ولنتابع المحاكمة والمناقشة التي يجريها العالم في هذا الخصوص : فهو يبدأ بالقول بأن الأكسجين يقع في الفصيلة السادسة في الجدول الدوري ويوجد معه في هذه الفصيلة الكبريت والستينيوم والتيلوريوم . وعلينا الآن أن نراقب كيف تتغير درجتا الغليان والتجمد لمركبات هذه العناصر مع الهيدروجين . وبناء على ذلك يمكننا أن نستنتج درجتى الغليان والتجمد للمركب H_2O الذي لم نحصل عليه بعد .

ويتناول هذا العالم مرجعاً كيميائياً ضخماً يفتحه ويتصفح لفترة وجيزة ثم ينظم الجدول التالي :

المركب	الصيغة	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	درجة التجمد
تيلوريد الهيدروجين	H ₂ Te	١٢٩	٤ -	٥١ -
سلنيد الهيدروجين	H ₂ Se	٨٠	٤٢ -	٦١ -
كبريتيد الهيدروجين	H ₂ S	٣٤	٦١ -	٨٢ -
«أكسجين الهيدروجين» (الماء)	H ₂ O	١٨	؟	%

ظهور البلورات وتبدو عليه علامات الفرح لأول وهلة . ولكنه استغرب الأمر عندما لاحظ أن البلورات لم تنصهر عند تسخينها حتى الدرجة - ٩٠ م° . وعندما تابع التسخين حتى الدرجة - ٧٠ م° (وكان على « أكسجين الهيدروجين » أن ينصهر عندئذ حتى أنه كان من المفروض أن يغلي عند هذه الدرجة) وحتى - ٥٠ م° ... الخ ، وظهر له أن البلورات تنوى وليست عازمة أبدا على الانصهار عندئذ شعر بخيبة الأمل ولفترة طويلة : فقد كان من الصعب معرفة أسباب هاتين الظاهرتين الشاذتين عند الماء .

السعة الحرارية للماء . لعل من الأفضل أن نبدأ الحديث عن ظاهرة شاذة أخرى للماء بوصف الشعور الذي انتاب رحالة مبدئي قرر أن يزور الصحراء لأول مرة . فبالرغم من أنه كان يعلم جيدا أن الجو حار في الصحراء إلا أنه لم يكن يتصوره حارا لهذه الدرجة . فالوهج الصادر عن الرمال الحامية يكاد يحرق الجلد . فباليت الشمس تغرب الآن ويتحسن الجو .

وتغرب الشمس ويعتدل الجو فعلا ويشعر الرحالة ببرودة لطيفة وبعد فترة وجيزة يصبح الجو باردا ثم باردا جدا . ويدهش الرحالة لهذه الحالة فلم يخطر بباله أبدا أن يبرد عند خط الاستواء تقريبا . ويتمنى لو تشرق الشمس من جديد .

ويتساءل القارئ عن مدى علاقة ذلك بموضوع الكتاب حيث الكلام يدور حول الماء . والواقع أنه إذا لم يتوفر شيء في الصحراء فهو الماء . فعدم توفر الماء هناك هو السبب في هذه الحادثة المناخية الصحراوية . ودعونا نوضح ذلك :

والآن بقي القليل : إذ يقوم العالم برسم مخطط بياني فيرتب على الاحداثي الأفقي قيم الكتل الجزيئية وعلى الاحداثي الرأسي درجات الغليان أو التجمد . ويصل بين النقاط الناتجة ويتابع حتى يتقاطع هذا الخط مع الاحداثي الموافق للكتلة الجزيئية « لأكسجين الهيدروجين » . وبالفعل نلاحظ أن منحنى درجات الغليان يقطع احداثي الماء في النقطة - ٧٠ م° ويقطعه منحنى درجات التجمد في النقطة - ٩٠ م° . وكما نرى ، فالماء كان من المفروض أن يغلي ويتجمد عند درجتين أقل بكثير مما يجري في الواقع .

وطبيعي أن يسبب هذا التناقض متاعب كثيرة للعالم الكيميائي إذ أنه يضطر عند اجراء التجربة لانتخاذ عدد من التدابير الوقائية لمنع « أكسجين الهيدروجين » الذي يقوم باصطناعه من التطير ولهذا الغرض يضع وعاء التفاعل في الثلج الفحمي أو في الهواء السائل ويراقب التفاعل . فيلاحظ

فالمعلوم أنه لرفع درجة حرارة جرام واحد من مواد مختلفة درجة مئوية واحدة يجب صرف كمية مختلفة من الحرارة . ففي حالة الزئبق ينبغي صرف ١٠ جول ويتطلب ذلك عند حمض الكبريتيك ١ جول فقط وأكثر من ٢ جول بقليل في حالة الكحول الايثيلي . ولكن صاحب الرقم القياسي هنا هو الماء . إذ أن رفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة يتطلب صرف كمية من الحرارة قدرها ٤٢٠ جول . نعم ، فالسعة الحرارية للماء (والكلام يدور هنا عن هذه الظاهرة بالذات) تفوق كثيرا السعات الحرارية لمعظم المواد الأخرى .

ففي المناطق الغنية بالماء يكون ارتفاع درجة الحرارة بطيئا نسبيا حتى ولو كانت أشعة الشمس محرقة جدا . فالماء يلتقط القسم الأعظم من هذه الحرارة . وبعد غروب الشمس تنخفض درجة الحرارة في هذه المناطق ببطء أيضا . فالماء يعيد تدريجيا إلى الجو قسما كبيرا من الحرارة التي اختزنها في النهار . ولهذا السبب ، فإن درجة الحرارة في المناطق القريبة من بحر البلطيق نادرا ما ترتفع في فصل الصيف عن الدرجة + ٢٠ ° م ، ولا تهبط تحت الدرجة - ١٠ ° م في فصل الشتاء إلا في حالات نادرة أيضا . وفي المقابل نجد أن تقلبات درجة الحرارة في منطقة ياقوتيا الواقعة على خط العرض نفسه وبعيدا عن البحر أكبر بكثير فهي تتراوح من + ٤٠ ° م في الصيف إلى - ٥٠ ° م في الشتاء .

والآن أصبح كل شيء واضحا . فالماء غير متوفر في الصحراء ولا يوجد فيها سوى الرمل . ومعلوم أن السعة الحرارية للرمل أقل بخمس مرات منها عند الماء . ولهذا ، فالرمل يسخن بسرعة كبيرة من أشعة الشمس المحرقة في النهار ولكنه يبرد في الليل بسرعة أيضا بعد أن يعيد إلى الجو

مخزونه القليل من الحرارة . ولهذا السبب بالذات تكون الليالي باردة وباردة جدا في الصحاري الواقعة في المناطق الجنوبية من الكرة الأرضية .

غليان الماء . نخذ سائلا ما (ليس الماء بالضرورة) واغمس فيه ترمومترا (ميزان حرارة) ثم ابدأ بتسخينه فتلاحظ أن الترمومتر يبدأ بتسجيل ارتفاع درجة حرارة السائل . ولكن ما أن تظهر الفقاعات الأولى من البخار التي تدل على بدء الغليان حتى نلاحظ أن عمود الزئبق في ميزان الحرارة يثبت في مكانه ويبقى على هذا الحال إلى أن تتبخر آخر قطرة من السائل . وبعد ذلك تبدأ درجة الحرارة بالارتفاع ولكن ما يسخن الآن هو البخار فقط .

وبإمكاننا أن نسجل مشاهدتنا هذه بيانيا حيث تمثل علاقة درجة الحرارة بكمية الحرارة المصروفة (وإذا اعتبرنا أن الوعاء يتلقى كمية واحدة من الحرارة في وحدة الزمن ، وهذا ما يحدث في أغلب الأحيان ، فإنه يمكن أن ندرج الزمن عوضا عن وحدات الحرارة على الاحداثي الأفقي) . وهنا يوافق القطاع الأفقي عملية الغليان على المخطط البياني .

ومن السهل أن نفهم سبب بقاء درجة حرارة السائل ثابتة أثناء الغليان بالرغم من أن السائل يتلقى الحرارة من جراء تسخينه باستمرار . فالحرارة المكتسبة عندئذ تصرف لاعطاء الجزيئات الطاقة اللازمة لفصلها عن السائل وتحولها إلى بخار . فهذه الكمية من الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من السائل إلى بخار عند درجة الغليان تدعى حرارة التبخر (تشكل البخار) الكامنة . وأصبح هذا التعبير واضحا الآن . حتى أن كلمة « الكامنة » تأتي ملائمة هنا وفي محلها تماما : فالواقع أن وصول الحرارة

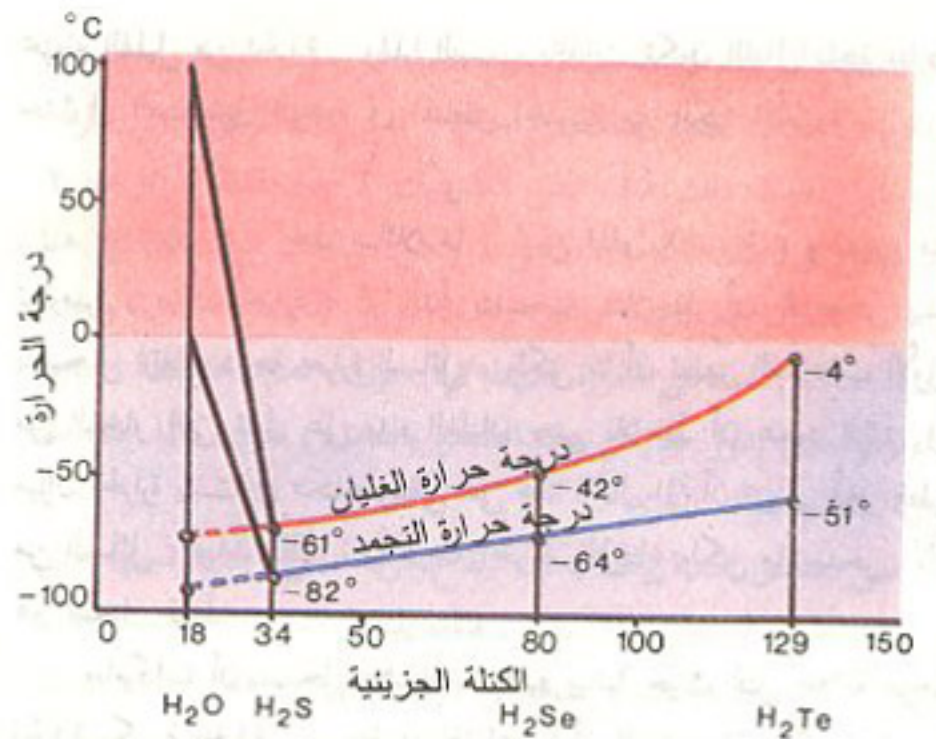
ويبقى علينا أن نفسر سبب هذا الشذوذ عند الماء وأود أن أشير فوراً الى أنه (أى هذا الشذوذ) مفيد دون شك . فلو لم تكن حرارة التبخر عند الماء كبيرة لما كانت هناك على الأرض أنهار وبحيرات ولكان وضع المحيطات سيئاً ، ولتحول القسم الأكبر من الماء ، وربما الماء كله ، الى بخار في الجو . وربما كان منظر سطح الأرض جميلاً فهو يظهر حالياً من الماء ومغطياً بطبقة كثيفة من بخار الماء .

ويعزى دور الماء في تنظيم المناخ على الأرض الى القيمة الكبيرة لحرارة تبخره الكامنة . فالماء يبرد الجو عند تبخره ويسخنه عندما يتساقط على شكل أمطار . ونود أن نذكر كل من يشك في تأثير الغيوم والأمطار على المناخ على الكرة الأرضية أنه يتبخر كل ساعة على الأرض (وبالتالي يتكاثف على شكل غيوم أو أمطار) ٥٠ كيلومتراً مكعباً من الماء . وأرجو أن تحسبوا عدد الجولات الموافقة لهذه العملية .

ويصبح من السهل بعد ما ذكر أعلاه أن نفهم ماذا يقصد بحرارة الانصهار الكامنة : فهي الحرارة اللازمة لصهر جرام واحد من بلورة تقع عند درجة الانصهار . ويكون المخطط البياني لعلاقة درجة حرارة الجملة بالحرارة المكتسبة (بالزمن) هنا شبيهاً بالمخطط السابق .

والماء يسلك هنا سلوكاً شاذاً أيضاً . فحرارة الانصهار الكامنة عنده (٣٣٥ جول) أكبر بثلاثين مرة منها عند الزئبق وأكبر بثلاث مرات من حرارة الانصهار الكامنة للبنزول والكحول الايثيلي . وهذا ، بدوره ، يؤثر تأثيراً شديداً على المناخ في الكرة الأرضية .

فلعلكم لاحظتم ، دون شك ، أن الجو يصبح دافئاً نسبياً أثناء سقوط الثلج . والسبب هنا واضح : فكل جرام من الماء يعيد الى الهواء عند تحوله



العلاقة بين درجة الغليان ودرجة التجمد عند هيدريدات عناصر الفصيلة السادسة

الى السائل يبدو وكأنه يحدث في الخفاء لأنه لا يسبب أى تغير في درجة الحرارة .

وأظن أن القارئ لن يتعجب اذا قلنا بأن الماء يحتل المرتبة الأولى في قيمة حرارة التبخر الكامنة . وكيف لا ؟ فلكى نجعل جراماً واحداً من الماء يتبخر وهو تحت الضغط الجوى العادى ينبغى أن نصرف ٢٢٦٠ جول . وللمقارنة نذكر أن تحويل جرام واحد من الزئبق الى بخار يحتاج الى ٢٩٠ جول فقط وأن هذه القيمة تبلغ ٣٩٠ جول في حالة البنزول وحوالى ٨٥٠ جول في حالة الكحول الايثيلي .

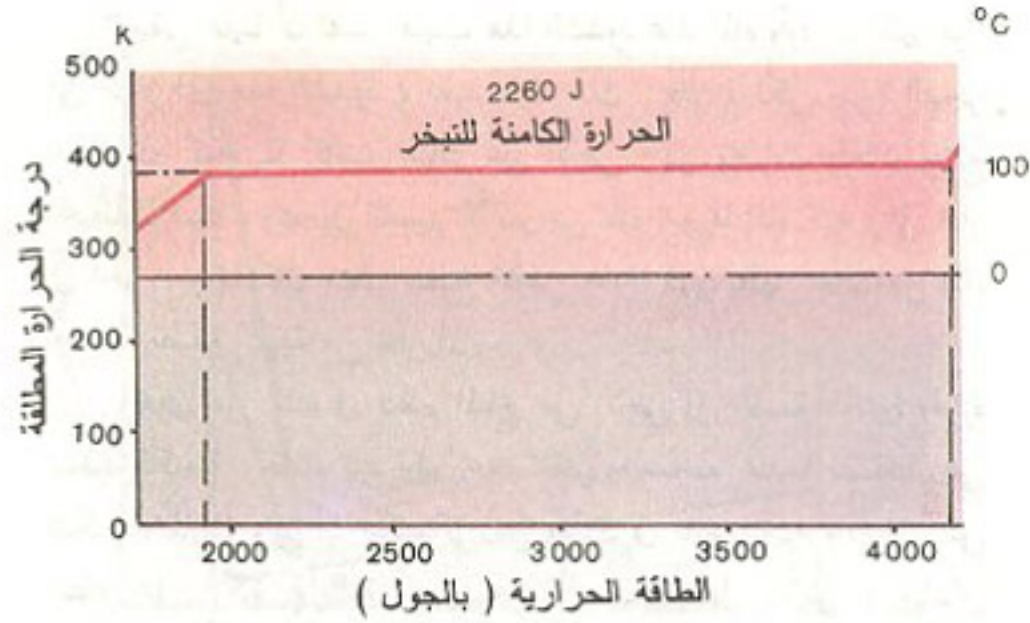
الى ندف جميلة من الثلج تلك الكمية من الحرارة (٣٣٥ جول) التي افترضها سابقا منه . واذا تذكرنا أن الثلج يتكون في معظم الأحيان من أبخرة الماء مباشرة وجب علينا أن نضيف هنا الى الحرارة السابقة حرارة تبخر الماء الكامنة والتي تبلغ ٢٢٦٠ جولاً .

ظواهر شاذة أخرى . طالما أننا بدأنا الحديث عن الجليد ، فمن الطبيعي أن نتذكر ظاهرة شاذة أخرى للماء تتعلق بخواص الشكل البلوري لهذه المادة .

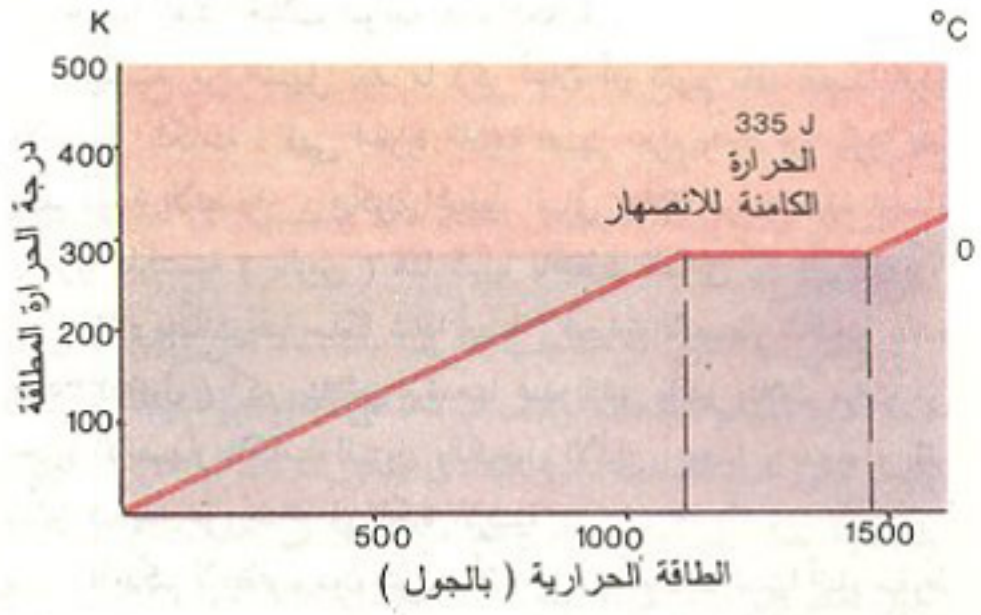
الحديث هنا يدور حول التغير الشاذ الذي يطرأ على خواص الجليد بتغير الضغط . فالراقص يتزلق بسهولة لأن الجليد ينصهر من ضغط المزاج عليه ويتحول الى ماء سائل يقوم بدور مادة تزلق رائعة تحت المزاج . وهذا أمر معروف للجميع . ولكن البعض فقط يعلم أن هذا أمر لا يجب أن يحدث لأن جميع المواد المعروفة في الكيمياء ، باستثناء مادتين أو ثلاث ، تتصرف بالظاهرة التالية وهي أن درجة انصهارها ترتفع ، ولا تنخفض ، عندما يزداد الضغط . والعكس صحيح عند الماء : فانخفاض الضغط يؤدي الى انخفاض درجة انصهار الجليد .

التوتر السطحي ! ... وهنا الماء يأتي في مقدمة السوائل . فلو استعرضت الجدول المتضمن قيم السطحي للسوائل ، لوجدت أن هذه القيمة تتراوح عند غالبية السوائل بين ٢٠ و ٣٠ دين /سم وهي تساوي عند الماء فقط ٧٣ دين /سم . وهكذا تستغل الطبيعة هذا الشذوذ الواضح عند الماء .

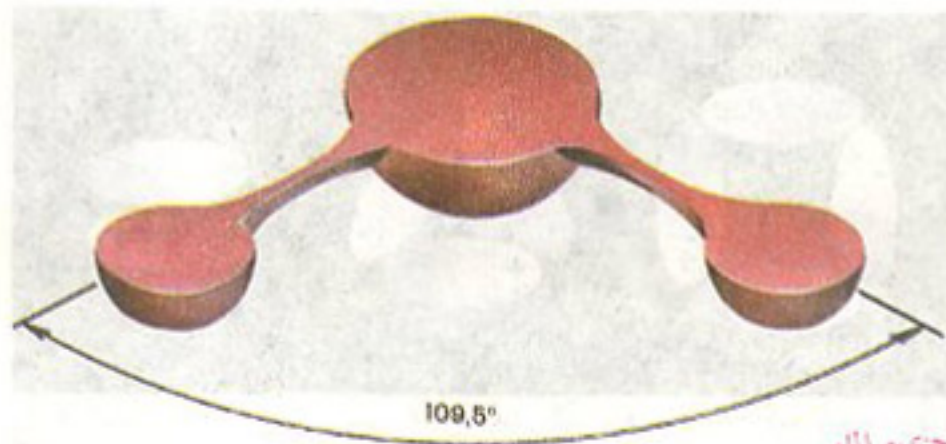
هل فكرت يوماً ما كيف أن الماء يرتفع من جذور الاشجار الى أعلى



مخطط حرارة التبخر الكامنة



مخطط حرارة الانصهار الكامنة



جزء الماء

ما هو شكل جزئ الماء ؟ قد يطول الحديث كثيرا عن خواص الماء ولكن الغاية من هذا الكتاب هي دراسة خواص المحاليل وليس الماء فقط . ولهذا فقد حان الوقت لأن نقوم بتفسير الخواص السابقة الذكر (وغيرها) من الخواص التي لم نتعرض لذكرها هنا (للماء . ونشير فورا الى أن العديد من الخواص الغريبة للماء (ان لم تكن جميعها) ناجم عن بناء جزيئاتها . ليس في بناء الماء أى شيء غير طبيعي من الوجهة الهندسية . فذرة الأكسجين ترتبط بذرتين من الهيدروجين وجميعها يقع في مستوى واحد . وثمة قضية هامة هنا وهي أن الزاوية بين الروابط O-H تساوى 109 . وينجم الكثير عن هذا الوضع . فهو يؤدي ، قبل كل شيء ، الى أن الشحنة السالبة (الأكسجين) والشحنة الموجبة (الهيدروجين) تقعان على طرفين مختلفين من الجزيء . ولهذا فان لجزء الماء ، الذي يعتبر بالطبع معتدلا كهربائيا ، قطب موجب وقطب سالب .

عندما تكون الشحنات الموجبة منفصلة عن الشحنات السالبة يسمى الجزيء بثنائي القطب . ويعبر عن درجة انفصال الشحنات بعزم

نقطة فيها ؟ فالمعروف من قوانين الميكانيك أنه من المستحيل أن يرتفع الماء تلقائيا نتيجة اختلاف الضغط أكثر من عشرة أمتار . ولحسن الحظ ، فان طبيعة ارتفاع الماء في النباتات تشذ عن هذه القاعدة وتعتمد على الخاصية الشعرية . فالمعلوم أنه عند غمس أنبوب شعري في سائل يرتفع السائل في هذا الأنبوب ويزداد ارتفاعه كلما قل قطر الأنبوب وازداد التوتر السطحي للسائل .

ولن يكون حديثنا عن المحاليل شاملا اذا لم نتطرق الى ظاهرة هامة جدا عند الماء هي ثابت العزل الكهربائي . ويعرف هذا الثابت بأنه قيمة تدل على مدى كون طاقة التأثير المتبادل بين الشحنات أقل منها في الفراغ .

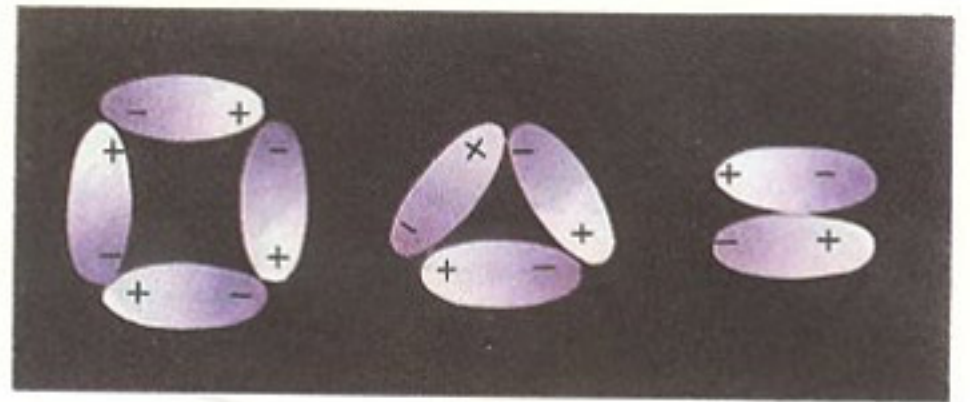
ونجد في الجدول المتضمن قيم ثوابت العزل الكهربائي عند السوائل أن هذا الثابت يساوى ٢٢٧ عند البنزول . وهذا يعنى أن التأثير المتبادل بين أية شحنتين في البنزول يكون أضعف بـ ٢٢٧ مرة منه في الفراغ . ونلاحظ في هذا الجدول أن قيم ثوابت العزل الكهربائي عند معظم السوائل تتراوح بين ٢ و ١٠ . ولكن هنا عدد قليل من السوائل يبلغ ثابت العزل الكهربائي عندها ٣٥ . ومهما حاولنا أن نوسع قائمة هذه السوائل (حتى ولو بلغ عددها عدة الآف) فلن نجد بينها سوى عدد قليل يبلغ ثابت العزل الكهربائي عنده ٤٠ - ٦٠ .

وهنا أيضا يشذ الماء عن غيره من السوائل . فن ثابت العزل الكهربائي عنده يساوى ٧٨ . ولن يوجد سوى سائلين أو ثلاثة سوائل (من بينها حمض الكبريتيك مثلا) تستطيع أن تفتخر بأن ثابت العزل الكهربائي عندها أكبر منه عند الماء .

الذرات في الماء ، وهو يتمتع بخاصة واحدة تجعله يتميز عن جميع العناصر الأخرى في جدول مندلييف الدوري . فجميع العناصر الكيميائية التي تمنح الالكترونات أثناء التفاعل (وهي الفلزات في أغلب الأحيان) تبقى محتفظة بعدد منها بعد ذلك : فالليثيوم يمنح الكترونا واحدا أثناء تفاعله ويبقى محتفظا بالكترونين . والصوديوم يحتفظ بعشرة الكترونات بعد انتقاله من ذرة محايدة الى كاتيون ، والبوتاسيوم كذلك يحتفظ بثمانية عشر الكترونات ... الخ . وبخلاصة القول ، فان كل عنصر كيميائي يبقى ، بعد اشتراكه في تشكيل الرابطة الكيميائية ، محتفظا بعدد ما من الالكترونات باستثناء الهيدروجين الذي لا يملك سوى الكترونا واحدا . فهو يبقى دون طبقة الكترونية بعد تخليه عن الكترونه الوحيد . وبعبارة أخرى ، فان ما نسميه بكاتيون الهيدروجين H^+ ، ما هو الا نواة عارية ، أي جسيم عنصري هو البروتون .

ان قطر نواة الذرة أصغر بكثير (بـ 100 000 مرة تقريبا) من قطر الذرة نفسها . ولهذا فان قطر الكاتيون H^+ لا يقارن أبدا بأقطار الكاتيونات الأخرى وحيدة الشحنة مثل Li^+ و Na^+ و K^+ وغيرها . وبناء على القانون المعروف في الفيزياء ، فان الأجسام ذات الشحنة الواحدة تنشئ حولها مجالا (حقلا) متناسبا شدته عكسا مع مربع نصف قطرها . ولهذا فان شدة الحقل الناشئ عن البروتون أقوى بمرات عديدة من شدة الحقل الناشئ عن الكاتيونات الأخرى .

وهذا الوضع هو الذي يضيف الغرابة على سلوك كاتيون الهيدروجين . فقد كان من المفروض على الكاتيونين H^+ أن يعدلا الشحنة عند تفاعلها مع أنيون الأكسجين O^{2-} . وهذا ما كان ليحدث فعلا لو



تجمعات جزيئات الماء

ثنائي القطب وهو يساوي ناتج ضرب (جداء) قيمة احدى الشحنتين (وهما متساويتان بالقيمة ومتعاكستان بالاشارة) بالمسافة بينهما . ويكون عزم ثنائي القطب عند جزيء صغير وبسيط كجزيء الماء H_2O كبيرا . فهو أكبر بمرتين تقريبا منه عند أقرب جزيء له وهو كبريتيد الهيدروجين H_2S وأكبر بسبع مرات من عزم ثنائي القطب عند ثاني أكسيد النتروجين NO_2 .

ان كون عزم ثنائي القطب عند الماء كبيرا يجعل جزيئاته - المغناطيسية تجذب بعضها بعضا . فبإمكانها أن تتحد مع بعضها مثنى وثلاث ورباع كما هو واضح على الشكل . وهذا وحده يدفع على الاستنتاج بأن الماء السائل ليس مجموعة من الجزيئات H_2O الوحيدة وانما هو مزيج من جزيئات على درجة مختلفة من التعقيد .

الرابطة الهيدروجينية . سنتحدث الآن عن بعض خصائص ذرات الهيدروجين وليس هذا القرار من قبيل الصدفة : فالهيدروجين يشكل ثلثي

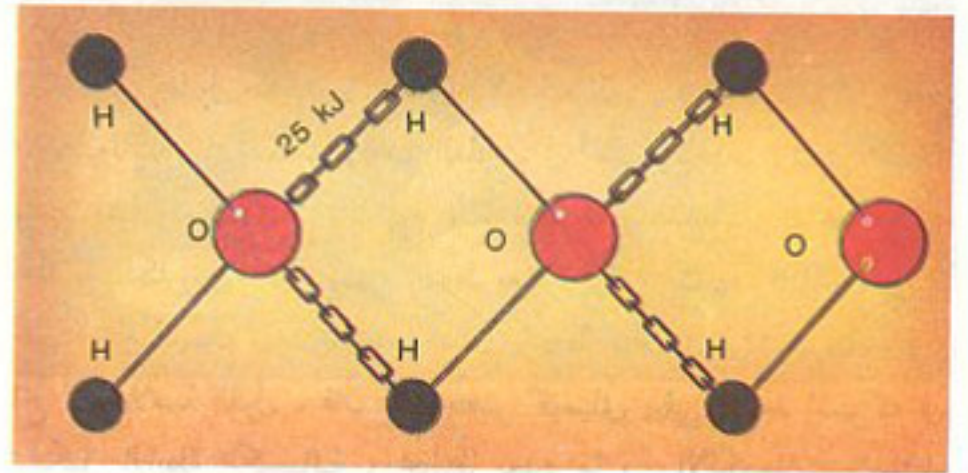
الماء السائل الى تجاذب شديد من قبل بعضها بعضا . وهذه الحالة هي التي تجعل الماء غير قابل للانضغاط عمليا .
فجزيئات الماء التي تتجاذب بشدة مع بعضها البعض تخلق في السائل ضغطا داخليا هائلا يبلغ حوالى ٢٠ ٠٠٠ ضغط جوى .

الظواهر الشاذة توضح . تعتبر الروابط الهيدروجينية السبب المباشر للعديد من الظواهر الشاذة المذكورة سابقا (وغير المذكورة) عند الماء . ومنها أن درجتى الغليان والانصهار عاليتان . وهذا أمر واضح جدا . فالروابط الهيدروجينية تجعل جزيئات الماء ترتبط ارتباطا وثيقا جدا ببعضها البعض بحيث يحتاج فصم هذا الارتباط الى طاقة كبيرة . وعلينا الآن أن نوضح عدم وجود روابط هيدروجينية عند المركبات الهيدروجينية للعناصر الأخرى من الفصيلة السادسة وهي H_2S و H_2Se و H_2Te .

فبالرغم من التشابه الظاهرى (فى كتابة الصيغ على الأقل) بين هذه المركبات H_2O و H_2S و H_2Se و H_2Te الا أنها تختلف اختلافا جوهريا فيما بينها ويظهر الاختلاف جليا بوجه خاص بين المركب الأول (أى الماء) والمركبات الثلاثة الأخرى .

والمعلوم أن الأكسجين يجذب نحوه الإلكترونات بقوة كبيرة . يستولى كليا على إلكترونات الهيدروجين الذى يصبح محروما منها فى المركب H_2O ، أى أنه يتحول الى بروتون .

والكبريت يجذب نحوه الإلكترونات أيضا . ولكن جذبه لها أضعف بكثير من جذب الأكسجين . ولهذا فان الإلكترونات فى المركب H_2S تعود الى الكبريت والهيدروجين معا . وعليه لن يكون الهيدروجين فى كبريتيد الهيدروجين محروما من الطبقة الالكترونية . اذن ، فهو يفقد فى



جزيئات من الماء مرتبطة بروابط هيدروجينية

انضمت الى O^{2-} كاتيونات « طبيعية » مثل Na^+ أو K^+ قادرة على تشكيل مركبات « طبيعية » مثل Na_2O أو K_2O . ولكن المجال (الحقل) الناشئ عن البروتون فى المركب H_2O لا يتشبع بشحنات الأكسجين السالبة . وتبقى كاتيونات الهيدروجين قادرة على التفاعل أيضا . فهذه الرابطة الإضافية التى يشكلها الهيدروجين نتيجة لذلك هى التى تسمى بالرابطة الهيدروجينية . ويظهر على الشكل أن كل ذرة هيدروجين ترتبط بذرتين من الأكسجين . ولهذا يبدو الأكسجين وكأنه يضاعف تكافؤه : فهو مرتبط فى آن واحد مع أربع ذرات من الهيدروجين .

والرابطة الهيدروجينية هى السبب فى جعل جزيئات الماء ترتبط ارتباطا وثيقا مع بعضها البعض . وتعبير « الارتباط الوثيق » فى محله تماما هنا : اذ تبلغ الطاقة الكلية للروابط الهيدروجينية فى جزيء جرامى واحد من الماء (١٨ جم) ٢٥ كيلوجول . ولهذا السبب بالذات تتعرض الجزيئات فى

المركب H_2S تلك الخاصة المميزة التي يتصف بها عند اتحاده مع الأكسجين ، ألا وهي قدرته على تشكيل الروابط الهيدروجينية . وتتضاءل قدرته هذه في المركبين سلفيد الهيدروجين وتيلوريد الهيدروجين .

وننتقل الى السعة الحرارية للماء . وهنا تعتبر الرابطة الهيدروجينية المذنب الرئيسي أيضا . فارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة سرعة حركة الجزيئات . وطبيعي أن تسريع أو تعجيل حركة جزيئات الماء المثبتة بروابط هيدروجينية يتطلب حرارة أكبر بكثير من الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة سائل آخر تكون جزيئاته أقل ارتباطا فيما بينها .

ولا أظن أن توضيح الشذوذ في حرارة التبخر الكامنة (وحرارة الانصهار الكامنة) عند الماء يتطلب وقتا طويلا . وهنا نعرف جيدا أين تصرف هذه الكيلوجولات الزائدة . فبالإضافة الى الروابط العادية التي تربط الجزيئات في أي سائل توجد في الماء روابط أخرى هي الروابط الهيدروجينية التي يتطلب قطعها صرف طاقة اضافية .

ويبقى أخيرا أن نشير الى أن القيمة الكبيرة للتوتر السطحي عند الماء تعود الى التجاذب الشديد الذي ينشأ بين جزيئات الماء نتيجة تشكل الروابط الهيدروجينية بينها .

من وجهة نظر الفيزياء

التركيز مقياس المحلول . مهما كثر الحديث عن هذه الخصائص أو تلك عند المحلول ، فإن المركز الأول في هذا المجال يعود الى التركيز . فمعظم خواص المحلول يتعلق أولا وأخرا بالتركيز .

وبإمكاننا أن نقدر ، ولو تقريبا ، تركيز الملح في محلول مائي أو تركيز السكر في كأس من الشاي بمجرد أن نتذوق قليلا منه . ولكن هذه الطريقة لا تصلح أبدا لتقدير التركيز في المحاليل الكيميائية المختلفة ، فهنا يفضل أن يعين تركيز المحلول بوحدات أكثر دقة . وأول ما يخطر في البال هو أن يعين التركيز بالنسب المئوية ، أي بعدد الجرامات من المادة المنحلة (المذابة) في ١٠٠ جم من المحلول . وتطبق هذه الطريقة في تعيين التركيز بشكل واسع في الحياة اليومية (ففي الصيدلية يباع فوق أكسيد الهيدروجين أو ما يسمى بالماء الأكسيجيني على شكل محلول تركيزه ٣٪ . ويباع حمض الخل في مخازن البقالة على شكل محلول تركيزه ٦٪ ... الخ) . ولكن نادرا ما يعبر في الفيزياء والكيمياء عن التركيز بالنسب المئوية . والسبب واضح : فهنا تتفاعل الذرات ، وليس الجرامات ، مع بعضها البعض . ولو قارنا بين محلولين لمادتين مختلفتين تركيزهما المئوي واحد ، لوجدنا أن حجوما متساوية منهما تحوي كميات مختلفة من الجزيئات (الجزيئات الجرامية) .

ولهذا السبب يتعرف التلميذ في بداية دراسته للكيمياء في المدرسة على طريقة أكثر دقة في التعبير عن تركيز المحلول وهي الطريقة المولية أو التركيز الجزيئي الحجمي ويعرف بأنه عدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة المنحلة (المذابة) الموجودة في لتر واحد من المحلول .

ويكون استعمال التركيز الجزيئي الحجمي أسهل بكثير من التركيز المئوي أو النسبة المئوية : فإذا كان لدينا محلولان مختلفان تركيزهما الجزيئي الحجمي واحد ، فإن الحجم المتساوية منهما تحوي عددا واحدا من المولات ، أي تحوي عددا واحدا من جزيئات المواد المنحلة (المذابة) .

ولنتعرف الآن على طريقة أخرى للتعبير عن التراكيز وهي الكسر الجزئى . وهنا يعبر عن التركيز بنسبة عدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة المنحلة الى العدد الكلى للجزيئات الجرامية من المادة المنحلة والمذيب فاذا كان عدد الجزيئات الجرامية من المادة المذابة m وعدد الجزيئات الجرامية من المذيب m_s فان الكسر الجزئى للمادة المذابة N يساوى :

$$N = \frac{m}{m + m_s}$$

وطببعى أن يكون الكسر الجزئى أصغر من الواحد دائما . وهو يمتاز عن بقية التراكيز الأخرى فى أنه قيمة مطلقة . وليس من الممكن أن نسرده الآن جميع الطرائق التى ابتكرها العلماء للتعبير عن التراكيز فهى كثيرة ومتنوعة جدا وسننهى الحديث عن ذلك بذكر طريقة أخرى هى التركيز الجزئى الوزنى : وهو عدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة المذابة فى ١٠٠٠ جم من المذيب .

القانون القائد . يمكن القول بأن قوانين الطبيعة تقسم الى مراتب ودرجات : فمنها الضرورى ومنها المفيد والشامل منها الهام والهام جدا ... الخ . ولا يصر مؤلف الكتاب على هذا التصنيف « الانفعالى » الى حد ما ولكنه لا يشكل أبدا فى أن قوانين الطبيعة تختلف فى مدى أهميتها . ففى العلوم الطبيعية يعتبر قانون حفظ الطاقة القانون الأساسى والرائد بين القوانين الأخرى . حتى أن لكل فرع من هذه العلوم قانونه القائد : فهو فى الفيزياء قانون تكافؤ الكتلة والطاقة ($E = mc^2$) وفى الكيمياء جدول مندلييف الدورى . ولا يقتصر الأمر على ذلك فحسب ، وإنما يوجد فى كل فصل من فصول هذه العلوم قانون رئيسى . ففى الخاليل يعتبر قانون

راؤول دون شك أحد القوانين الأساسية . ولكن يجب علينا أن نوضح بعض المفاهيم قبل التعرف على هذا القانون :

ولنبداً من النشرة الجوية ، التى تذاع عدة مرات من محطة الاذاعة ، وبشكل خاص العبارة التالية : « الرطوبة النسبية فى الجو ٩٠ ٪ أو ٧٠ ٪ أو ٥٥ ٪ ... الخ » .

وأمامك الآن كأس يحوى ماء ومغطى بغطاء من الزجاج . فماذا يوجد تحت الغطاء ؟ الهواء ؟ نعم وليس وحده فقط وإنما توجد معه أبخرة الماء . فاذا تركنا الكأس مغطيا لفترة طويلة ، لاحظنا فى نهاية الأمر أن ثمة توازن يحل بين الماء الموجود فى الكأس والماء الكائن فى الطور الغازى . وتعنى كلمة « التوازن » هنا أن الماء فى الكأس سيتحول الى بخار ، وفى الوقت نفسه ستعود جزيئات الماء من البخار « لتغوص » فى السائل من جديد ، وهنا ستكون كمية الماء المتحول من سائل الى بخار متساوية مع كميته المتحولة من بخار الى سائل . وفى حالة التوازن هذه تكون كمية الماء فى البخار أعظم ما يمكن فى درجة الحرارة المعينة . ويسمى مثل هذا البخار بالبخار المشبع .

وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت كمية الماء الموجودة فى البخار وازداد ضغط البخار المشبع . ولهذا السبب يكون من السهل جدا اعتماد قيم الضغط للتعبير عن تشبع الطور الغازى بالبخار . والعبارة السابقة « الرطوبة النسبية ٩٠ ٪ » لا تعنى أبدا أن بخار الماء يشكل اليوم ٩٠ ٪ من الهواء . فهذه نسبة كبيرة حتى فى الحمام . ولكنها تعنى أن ضغط بخار الماء فى الهواء يعادل ٩٠ ٪ من ذلك الضغط الموافق للضغط المشبع (فى درجة الحرارة المعينة) .

وهناك علاقة واضحة بين ضغط البخار المشبع يتناسب طرديا مع « مقلوب درجة الحرارة » أى مع $T/1$ (وهنا ترمز T الى درجة الحرارة المطلقة . ونشير هنا الى أن درجات الحرارة المطلقة أكثر استعمالا في فروع العلم من درجات الحرارة المثوية) . وتمثل هذه العلاقة بيانيا حيث يمكن بسهولة حساب ضغط البخار المشبع عند أية درجة حرارة . والمهم هنا أيضا هو أن ظل زاوية ميل الخط البياني يعبر عن حرارة التبخر الكامنة . وفي أغلب الأحيان يستغل ذلك في تعيين قيمة هذه الحرارة : اذ يعين ضغط البخار المشبع عند عدة درجات من الحرارة ثم يرسم الخط البياني ضمن الاحداثيين $T/1$ و lgp وأخيرا تحسب قيمة حرارة التبخر الكامنة من ظل زاوية ميل هذا الخط .

والآن أصبحنا على معرفة تامة بجميع المقادير التى يتألف منها قانون راؤول . ولا يبقى علينا سوى أن نقوم بصياغة القانون نفسه : ان ضغط البخار المشبع فوق المحلول يساوى ضغط البخار المشبع فوق المذيب (المحل) النقى مضروبا بالكسر الجزيئى للمذيب .

وفي الفيزياء يفضل أن تصاغ القوانين بمعادلات رياضية تكون أكثر قدرة من الكلمات على توضيح الظواهر والتعبير عنها . ولن نشذ عن هذه القاعدة الآن . ولهذا سترمز الى ضغط البخار المشبع فوق المحلول بالحرف p والى ضغط البخار المشبع فوق المذيب النقى بالحرف p_s (سنلحق من الآن فصاعدا الحرف s بالمذيب لأنه الحرف الأول من الكلمة الانكليزية solvent وتعنى المذيب) . وأخيرا نرزم الى الكسر الجزيئى للمذيب بـ N_s . وعندئذ يأخذ قانون راؤول الصيغة الرياضية التالية : $p = p_s N_s$.



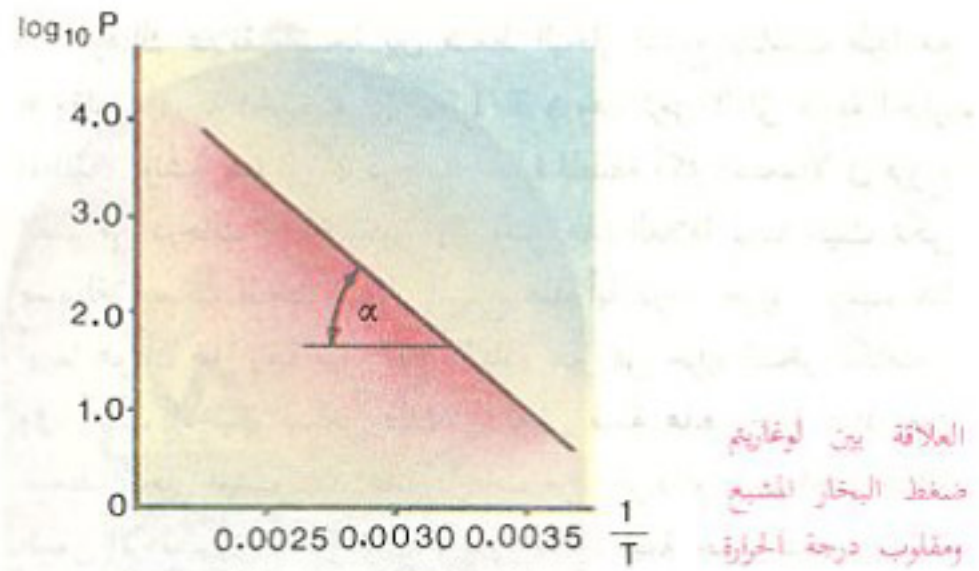
رسم يبين التوازن بين السائل والبخار

ومن المعلوم أن الحار الشديد لا يطاق عندما تكون الرطوبة عالية في الجو . وبالفعل ، فجسم الانسان يبرد في الصيف نتيجة تبخر العرق منه . فاذا كان الجو مشبعا تقريبا ببخار الماء كان تبخر العرق من الجسم بطيئا وقل احتمال شعور الانسان بالبرودة . ولهذا يختلف تحمل الانسان لدرجة الحرارة $+35^{\circ}C$ م في مدينة باتومى ذات المناخ الرطب عن تحملها في مدينة خوى تتميز بمناخها الجاف (في الاتحاد السوفييتى) . ان كل ما ذكر أعلاه عن البخار المشبع للماء يسرى تماما على أى سائل آخر . والمهم لنا أن نعلم أنه يوجد فوق كل سائل طور غازى (بخار السائل) وأن هذا البخار يمكن أن يصبح مشبعا في شروط معينة .

القنفقاس ويبلغ ارتفاع قمته ٥٦٤٢ م) وحاول هناك دون جدوى أن يسلق بيضة لياكلها . ولا أريد أن أخفى عن القارئ أنني كنت في فترات مختلفة من حياتي أشفق على هذا الرياضي المسكين لاعتبارات مختلفة : ففي طفولتي كان يحز في نفسي كثيرا كيف أن هذا الرياضي الشجاع سيضطره الجوع ، بعد أن حقق هذا النجاح الرائع الى أكل بيضة نيئة . وفي شبابه كنت مختارا من أمر هذا الرياضي الذي حمل معه بيضة نيئة (والحق يقال أنني حتى الآن لم أجد تعليلا لذلك) . وكل ما أستطيع قوله الآن أنه اذا كان صاحبنا هذا مولعا في أكل البيض فما كان عليه أن يضع نفسه تحت رحمة الضغط الخارجي . وكان من الأفضل له أن يأخذ معه الى القمة وعاء كتيما ومحكم السد . ودعونا الآن ندرس علاقة درجة غليان المحلول بضغط البخار المشيع وليس بالضغط الخارجي . فهو (أى ضغط البخار المشيع) دوما عند المحلول أقل منه عند المذيب النقي . وعليه ، فالمحلول يغلي دائما عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة المذيب النقي .

المحلول يغلي . يسمح لنا قانون راؤول بوضع علاقة كمية بين درجة غليان المحلول والتركيز . وبما أن كل مذيب يغلي عند درجة « خاصة به » فإنه من الأفضل ألا نربط التركيز بدرجة الغليان مباشرة وإنما يجب ربطه بالفرق بين درجة غليان المحلول ودرجة غليان المذيب ويرمز الى هذا الفرق بالرمز ΔT_b . إذن ، فدرجة غليان المحلول تساوي $T_b + \Delta T_b$ (T_b درجة غليان المذيب) . والعلاقة بين ΔT_b والتركيز بسيطة جدا وهي كما يلي :

$$\Delta T_b = K_b C_m$$



وطالما أننا لجأنا الى الرياضيات فسنستغل تلك المزايا التي يقدمها هذا العلم لكل من يرغب في اللجوء اليه . وسنقوم بتحليل ومناقشة معادلة راؤول وان كان هذا التحليل مختصرا وقطعيا : بما أن $N_s < 1$ فإن $p < p_s$. وفي الحقيقة يمكن الاكتفاء بذلك فالأمر واضح عند هذا الحد . ولكن دعونا نفكك هذه الرموز : $N_s < 1$ وهذا مفهوم فالكسر الجزئى ، حسب تعريفه ، يكون دوما أصغر من الواحد . وطالما أنه أصغر من الواحد فإن $p < p_s$ ، أى أن ضغط البخار المشيع فوق المحلول يكون دوما أقل من ضغط البخار المشيع فوق المذيب النقي .

لا بد أن تكون قد لاحظت أيها القارئ العزيز في الكتب العلمية المبسطة (وحتى في الكتب المدرسية) أن الحديث عن علاقة درجة الغليان بالضغط يبدأ دوما بقصة أصبحت مملة فعلا الا وهي قصة منسلق الجبال السني الحظ الذي وصل الى قمة جبل الالبروس (أعلى جبل في

وهنا C_m ترمز الى التركيز الوزني الجزئى أو المولية (وقد تحدثنا عنه سابقا) . ومن السهل أن نترجم المعنى الفيزيائى لهذه المعادلة : يتناسب ارتفاع درجة غليان المحلول طردا مع تركيز المادة المذابة (المنحلة) وهذا يعنى أن درجة غليان المحلول تزداد كلما ازداد تركيز المادة المذابة فيه . وعلى كل حال ، فإنه يبقى فى المعادلة مقدار غير واضح بعد وهو K_b . فما هو هذا المقدار ؟ وللإجابة عن هذا السؤال نفتش فى الكتب المدرسية فنجد جوابا مختصرا وصحيحا وهو أن K_b يدعى معامل التناسب .

وليسمح لى القارئ أن أقوم باستطراد عاطفى قصير هنا حول معاملات التناسب : فكم كنت أكره هذه المعاملات فى المدرسة . نعم ، وفى الجامعة لم أكن مغرما بها أبدا : تصور أيها القارئ العزيز أننا نود استخراج صيغة رياضية ما . ونقوم لذلك بمحاكات منطقية ودقيقة ونستخدم الرموز الرياضية ونحصل أخيرا على الصيغة المطلوبة وفجأة يظهر فيها معامل التناسب ! فمن أين أتى ؟ لا أحد يعلم . ولماذا دخل فى الصيغة النهائية ؟ فأمر غير مفهوم !

قد يبدو حكمى هنا قاسيا على معاملات التناسب . ولكن سأحاول الآن أن « أعيد الاعتبار » لها . وأفضل حجة لذلك هى المعادلة السابقة التى تربط ارتفاع درجة غليان المحلول بتركيزه . فمن المؤكد قطعاً أن هذه المعادلة وغيرها من المعادلات الأخرى لا معنى لها بدون معامل التناسب . ولنحاول ، ولو لدقيقة واحدة (لا أكثر) ، أن نحذف المعامل K_b من المعادلة . فنجد أن مابقى فيها هو كلام فارغ وهراء فى هراء : الدرجات (يعبر عن ارتفاع درجة الغليان بالدرجات طبعا) تساوى التراكيز . فهل

يمكن أن تساوى درجة الحرارة الجزئية الجرامى ؟ طبعا لا . ولهذا ، فلكى تكون اشارة المساواة « = » فى محلها فعلا يجب أن يضرب أحد طرفى المعادلة بقيمة ما تصلح الوضع فيها ولو من حيث الوحدات على الأقل . وهذه القيمة هى معامل التناسب K_b الذى يقدر بالوحدة درجة /مول . وكما ترون ، فإن اضافة هذا المعامل توضع كل شئ فى مكانه الصحيح وتصبح « الدرجات » مساوية « للدرجات » فعلا ويصبح للمعادلة معنى فيزيائيا محددًا تماما .

ولا بأس علينا الآن أن نفتش عن معنى فيزيائى للمعامل K_b نفسه . وليس هذا صعبا . فكل ما فى الأمر هو أن نجعل جميع القيم المشتركة مع المعامل فى المعادلة مساوية الواحد . وهكذا سنعتبر أن المعادلة المذكورة تخص محلولاً تركيزه يساوى الواحد (مول واحد فى ١٠٠٠ جم من المذيب) . وعندئذ يعرف K_b بأنه ارتفاع درجة غليان محلول يساوى تركيزه الجزئى الوزنى ١ .

ويطلق الكيميائيون على معامل التناسب فى المعادلة السابقة اسما آخر هو ثابت الغليان . ولكل مذيب ثابت غليان خاص به . فثابت الغليان عند البنزول مثلا يساوى ٢.٦ درجة /مول ويساوى ١.٢ درجة /مول عند الكحول الايثيلى و ٥.٣ درجة /مول عند الماء . وكما نرى ، فالماء هنا يحتل المركز الأول أيضا ، ولكن من آخر القائمة . وليس هذا بالأمر الغريب ، فلا غرابة أبدا عندما يدور الحديث عن الماء .

ونشير أخيرا الى قضية هامة وطريفة هنا وهى أن ارتفاع درجة غليان المحلول لا يتعلق بطبيعة المادة المذابة (المنحلة) فيه . فإذا أذيب فى ١٠٠٠ جم من الماء جزئى جرامى واحد من الغلوكوز مثلا (أى ١٨٠ جم

منه) وأذيب في كمية مماثلة أخرى من الماء (أى في ١٠٠٠ جم) جزىء جرامى واحد من الكرياميد (أى ٦٠ جم) لاحظنا أن المخلولين يغليان في الدرجة ١٠٠٫٥٣ ° م (درجة غليان المذيب النقى + ثابت الغليان) . ومن السهل أن نرى كل ذلك من المعادلة السابقة وهو أنه إذا أذينا في ١٠٠٠ جم من الماء ٥٠ مولى (جزىء جرامى) من مادة ما (وهذا يساوى في مثالنا السابق الذكر ٩٠ جم من الغلوكوز أو ٣٠ جم من الكرياميد) لاحظنا أن المحلول يغلى عند الدرجة ١٠٠٫٢٦٥ ° م (درجة غليان الماء النقى + $K_b \times ٥٠ = ١٠٠ + ٥٣ \times ٠٫٥ = ١٠٠٫٢٦٥$) .

المحلول يتجمد ... والآن بقى علينا أن نكتب معادلة أخرى تشبه الى حد كبير المعادلة السابقة ، وهى :

$$\Delta T_f = K_f C_m$$

والواقع أنها لا تختلف عن المعادلة السابقة الا في الدليل «f» الذى جاء هنا مكان الدليل «b» ، وهو يرمز الى حالة التجمد (أول حرف في الكلمة الانكليزية freezing وتعنى التجمد) . وهكذا ، فان انخفاض درجة تجمد المحلول يتناسب طردا مع تركيزه الجزيئى الوزنى . فكلما ازداد تركيز المحلول انخفضت درجة تجمده . ولن نتحدث عن كيفية استخراج هذه المعادلة فهى لا تختلف عن معادلة درجة الغليان الا في أن معامل التناسب فيها يسمى بثابت التجمد . والمعنى الفيزيائى له هو : أنه يساوى انخفاض درجة تجمد محلول يساوى تركيزه الجزيئى الوزنى الواحد .

ويختلف ثابت التجمد من مذيب الى آخر . فهو عند الفنول يساوى ٧٫٤ درجة /مول (وهذا يعنى اذا كان لدينا محلول لمادة ما في الفنول يساوى تركيزه الجزيئى الوزنى الواحد ، فان هذا المحلول يتجمد عند درجة تقل ٧٫٤ ° م عن درجة تجمد الفنول النقى) ويساوى في حالة النيتروبنزول ٦٫٩ عند البنزول . ويتميز الماء بأن ثابت تجمده أصغر من ثوابت تجمد جميع المذيبات الأخرى . فهو يساوى ١٫٨٤ درجة /مول فقط . وكما في الحالة السابقة ، فان معادلة درجة التجمد تسمح بحساب درجة تجمد المحلول . وهكذا ، فان محلولى الغلوكوز والكرياميد السابقى الذكر يتجمدان عند الدرجة - ١٫٨٤ ° م عندما يساوى تركيزهما الجزيئى الوزنى الواحد ويتجمدان عند الدرجة - ٠٫٩٢ ° م عندما يساوى تركيزهما الجزيئى الوزنى ٥٠ .

الطريقة الجمدية . سنتحدث الآن عن أهم تطبيق لمعادلتى درجتى الغليان والتجمد ، وسنكتفى بالتطرق الى معادلة درجة التجمد لأن كل ما يخصها يسرى تماما على معادلة درجة الغليان . فما هو أهم تطبيق للطريقة الجمدية ، أى الطريقة التى تقوم على دراسة درجات تجمد المحاليل ؟ لتتصور أن أحد الكيميائيين يقوم باصطناع مادة جديدة ما غير معروفة حتى الآن . وبعد بحث طويل وتجارب متعددة حصل على هذه المادة الجديدة وقام بعضها وتفتيتها . وبقي عليه أن يبرهن أن هذه المادة جديدة فعلا ، أى يجب أن يحللها كيميائيا . ولهذا الغرض يخضع هذا الكيميائى المادة المذكورة لعدة تفاعلات بسيطة يثبت بعدها أنها تتألف من الكربون والهيدروجين والأكسجين . اذن ، فالمادة هى مركب عضوى . وبأقوالنا الآن

دور التحليل الكمي الذي يثبت أنه يدخل في تركيب هذه المادة العضوية ٤٠٪ كربون و ٦٫٧٪ هيدروجين و ٥٣٫٣٪ أكسجين . وينتج من ذلك أن نسبة العناصر فيها : O : H : C هي ١ : ٢ : ١ .

فهل يشعر الكيميائي بالارتياح بعد حصوله على هذه النتيجة ؟ لا أظن أن شعوره يفوق شعور عالم الرياضيات الذي استخرج بعد مناقشة ومحكمة طويلة معادلة واحدة تحتوي على مجهولين . والحقيقة أن نسبة العناصر السابقة لا تعطى سوى فكرة عامة عن صيغة المركب . فهو يمكن

أن يكون الفورمالدهيد $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ الذي توافقت صيغته النسبة السابقة

CH_2O . وهذه النسبة توافقت حمض الخليك $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

أو $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ أيضا . ويتبين أن هناك عدد من المركبات العضوية توافقت صيغتها النسبة الناتجة وسنذكر واحدا منها أيضا وهو الغلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

فكيف ينبغي أن يتصرف الكيميائي بعد ذلك ؟ عليه فقط أن يعين الكتلة الجزيئية للمادة ، لأن جميع المواد المذكورة أعلاه تحوي نسبة واحدة من العناصر المكونة لها ولكن كتلتها الجزيئية مختلفة تماما : فهي ٣٠ عند الفورمالدهيد و ٦٠ عند حمض الخليك و ١٨٠ عند الغلوكوز .

ولا داع هنا للتفتيش عن طريقة لتعيين الكتلة الجزيئية . فالكيميائي يعلم جيدا أن الطريقة الجمدية هي طريقة عامة في تعيين الكتل الجزيئية .

ودعونا نتذكر مرة أخرى المعادلة $\Delta T_f = K_f C_m$. فهنا ترمز C_m الى عدد الجزيئات الجرامية من المادة الموجودة في ١٠٠٠ جم من المذيب .

ومن ناحية أخرى ، فإن عدد الجزيئات الجرامية يساوي كتلة المادة بالجرامات (g) مقسومة على كتلتها الجزيئية M . وهكذا تأخذ المعادلة

السابقة الشكل التالي :

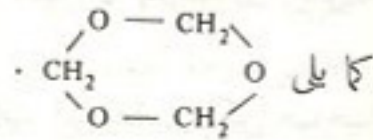
$$M = K_f \frac{g}{\Delta T_f} \quad \text{أو} \quad \Delta T_f = K_f \frac{g}{M}$$

ومنها ينطلق الكيميائي ، اذ يقوم بوزن كمية معينة من المادة ، ولتكن ٥٠ جم مثلا ، ويذيبها في ١٠٠٠ جم من الماء ثم يعين درجة تجمد المحلول الناتج . وتبين التجربة أن المحلول يتجمد في الدرجة - ١٫٠٢ ° م . وبما أن المذيب النقي ، أي الماء ، يتجمد في الدرجة صفر مئوية لذا تكون $\Delta T_f = 1,02$.

وهكذا يكون العمل قد نفذ فعلا ، ولا يبقى سوى أن يتذكر الكيميائي أن ثابت التجمد للماء يساوي ١٫٨٤ ° م . وبالتعويض في المعادلة يجد :

$$M = 1,84 \frac{50}{1,02} = 90$$

اذن ، فالصيغة الدقيقة للمركب الذي حصل عليه الكيميائي هي $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ، يسمى هذا المركب بالتريوكسان وصيغته البنوية



والطريقة الجمدية معروفة كطريقة لتعيين الكتل الجزيئية منذ مئة عام تقريبا . وبالرغم من التطور الهائل الذي طرأ على الكيمياء الفيزيائية خلال هذه الفترة الطويلة الا أن الطريقة الجمدية في تعيين الكتل الجزيئية بقيت على حالها ، ولكنها كانت تشغل اهتمام العلماء كثيرا لدرجة أن العالم السويدي المشهور أرنيوس (وهو أحد البحاثة الذين يعود اليهم الفضل في

ادخال هذه الطريقة ضمن قائمة طرائق البحث الكيميائية الفيزيائية (كتب منذ ثمانين عاما يعلن بكل جد واعتزاز أن « العصر الجليدي قد حل من جديد على أوروبا ... » والآن ونحن على أبواب القرن الحادى والعشرين لا تزال الطريقة الجمادية تعتبر الطريقة الأساسية فى تعيين الكتل الجزئية للمواد فى المخاليل .

وتعيين الكتل الجزئية للمواد فى المخاليل ليس المجال الوحيد الذى تطبق فيه الطريقة الجمادية . وهنا دعونا نتذكر صاحبنا الكيميائى السالف الذكر ونتصور أنه يجرى التجربة التالية : فهو يحضر محلولاً من هيدروكسيد الصوديوم NaOH فى 1000 جم من الماء بحيث يساوى تركيزه الجزئى الوزنى الواحد ، ويقوم بعد ذلك بتعيين درجة تجمد هذا المحلول . فما هى الدرجة التى يجب أن يحصل عليها ؟

قد يظن بأن المؤلف طرح هذا السؤال على القارئ كى يختبر مدى تفهمه للمادة التى شرحها سابقا ، ولهذا يجب فوراً بأنه اذا كان التركيز الجزئى الوزنى للمحلول يساوى الواحد فان انخفاض درجة التجمد يجب أن يساوى ثابت التجمد . اذن فالمحلول يجب أن يتجمد فى الدرجة -1.8°C .

الجواب يوافق تماماً الشروحات والمحاكات السابقة ، ولكن صاحبنا الكيميائى يكتشف أن محلول هيدروكسيد الصوديوم هذا يتجمد فى الدرجة -3.78°C ، أى أن انخفاض درجة التجمد المكتشف فى التجربة يزيد مرتين عما كان متوقعا . ويختار الانسان فى الأمر ، فالمحاكات منطقية ولا غبار عليها ، والتجربة صحيحة ودقيقة تماما . اذن فالجواب يجب أن يكون واحدا . فما الذى حصل ؟

وبدلاً من أن أساعد القارئ فى حل هذا اللغز سأخبره بتجربة أخرى قام بها هذا الكيميائى . فقد أخذ البنزول كمذيب هنا (يساوى ثابت تجمده ٤.٩°C) وأذاب فى 1000 جم منه جزيئا جراميا واحدا من الكحول الميتيلى CH₃OH (أى ٣٢ جم) . والسؤال هنا : ما هو مقدار انخفاض درجة تجمد المحلول الذى اكتشفه الكيميائى فى التجربة ؟

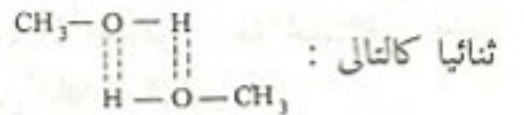
أعلم جيدا أن القارئ سيتدرد فى الاجابة عن هذا السؤال بعدما حصل فى المثال السابق . ولكنه لا يجد مخرجا آخر سوى اتباع المحاكمة السابقة والقول بأنه طالما أن تركيز المحلول يساوى 1 جزئى وزنى فسيبلغ انخفاض درجة تجمده ٤.٩°C م . وهنا يظهر الجواب صحيحا من الناحية النظرية ، ولكن الكيميائى يكتشف أن انخفاض درجة تجمد هذا المحلول يبلغ ٢.٤٥°C م ، أى أقل بمرتين من الجواب النظرى .

اذن ، فلماذا يكون انخفاض درجة التجمد أكبر بمرتين من الانخفاض النظرى فى الحالة الأولى وأقل بمرتين فى الحالة الثانية ؟

سيوضح هذا السؤال بعد أن نقوم باعطاء تفسير دقيق لقوانين الطريقة الجمادية (والطريقة الغليانية أيضا) المذكورة أعلاه . والواقع أن انخفاض درجة تجمد المحلول (أو ارتفاع درجة غليانه) لا يتناسب مع تركيزه بمقدار ما يتناسب مع عدد جسيمات المادة المذابة فى وحدة حجم المحلول . وسيستاءل القارئ هنا : أليس هذان المقداران متساويان ؟ نعم انهما متساويان ولكن ليس فى جميع الحالات . ولتأخذ محلول هيدروكسيد الصوديوم فى الماء : فاذا كان عدد الجزيئات الحقيقية فى جزيء جرامى واحد من أية مادة يساوى N₀ (وتعلمون أن N₀ هو عدد أفوغادرو ويساوى 6.02 × 10²³) فانه عند اذابة جزيء جرامى واحد من NaOH

في الماء لن يساوى عدد الجسيمات في المحلول N_0 وانما $2N_0$ ، وذلك لأن هيدروكسيد الصوديوم يتفكك في الماء ، كما هو معلوم ، الى الايونات Na^+ و OH^- .

والآن يصبح واضحا لماذا أن محلول الكحول الميثيلي في البنزول يتجمد عند درجة أعلى من الدرجة التي ينص عليها قانون راؤول . فالواقع أن عدد الجسيمات في هذا المحلول ذى التركيز ١ جزئى وزنى أقل بمرتين من العدد N_0 . وهذا ممكن فقط عندما تكون جزيئات CH_3OH في المحلول مرتبطة مع بعضها زوجا زوجا . وسبب الارتباط في الكحول الميثيلي معروف ، وهو أن الجزيئات ترتبط فيه زوجا عن طريق الرابطة الهيدروجينية مكونة جزيئا



وهكذا ينكشف أمامنا تطبيق آخر للطريقة الجمدية (والطريقة الغليانية ألا وهو دراسة الحالة الجزيئية للمواد في المحلول . نعم ، فبفضل الطريقة الجمدية بالذات تمكن الكيميائيون من معرفة أن جزيئات العديد من المواد يمكن أن ترتبط مع بعضها في المحلول وتكون ديمرات (جزيئات ثنائية أو مزدوجة) وتريمرات (اتحاد من ثلاثة جزيئات) وتترامرات (اتحاد من أربعة جزيئات) ... الخ .

ولا حاجة للتحديث هنا عن قضية ارتباط المواد في المحاليل ، ولكن لا يجوز الا أن نشير الى أن الارتباط هو الحلقة الأولى في تلك السلسلة الطويلة من التحولات التي أدت الى نشوء المادة الحية . وهذا يكفى وحده للتأكيد على الدور الكبير لهذه الظاهرة . والواقع أن الكيميائيين تعرفوا على ظاهرة الارتباط بفضل الطريقة الجمدية !...

الضغط في المحاليل . قامت نظرية المحاليل بكل ما فيها من نتائج هامة وضرورية جدا للكيميائيين على أساس أفكار ومفاهيم فيزيائية بحتة . وليست هذه الحالة الأولى والأخيرة التي قدمت فيها الفيزياء مساعدة قيمة للكيمياء . وبشاهد على ذلك حديثنا التالى عن الضغط الحلولى (الضغط الأوزموزى) .

سأذكر القارئ بالظاهرة التالية التي يعرفها جيدا : عندما يوجد مول واحد (جزىء جرامى واحد) من غاز ما في وعاء حجمه ٢٢,٤ لتر وفي الدرجة ٢٧٣ مطلقة (أى صفر مئوية) فان ضغطه يساوى ١ ضغط جوى . ويمكن أن تصاغ هذه العبارة بشكل آخر : يشغل الجزىء الجرامى من أى غاز في الشروط الطبيعية ١ (ضغط جوى و $T = 273^{\circ}K$) حجما قدره ٢٢,٤ لتر . وسنحتاج الى هاتين العبارتين فيما بعد .

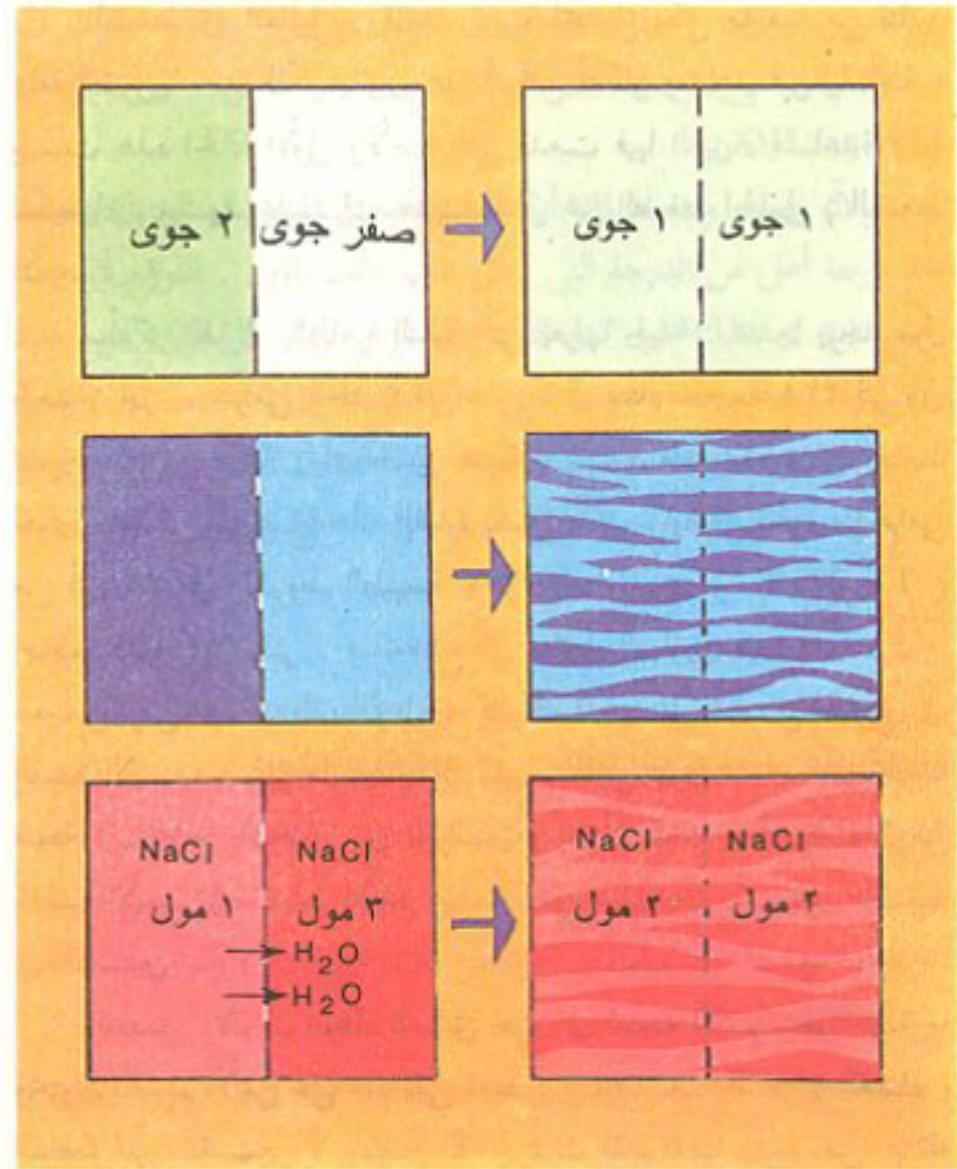
ولنفرض الآن أنه لدينا وعاء ، كالوعاء المبين على الشكل ، يحوى في القسم الأيسر منه غازا ما بينما يكون القسم الأيمن فارغا تماما . فاذا أحدثنا فتحة في الحاجز الفاصل بين القسمين رأينا أن الغاز يبدأ بالانتقال من القسم الأيسر الى القسم الأيمن ويستمر على ذلك حتى يتساوى الضغط في القسمين .

ولنتصور الآن أن الوعاء السابق يحوى في قسمه الأيسر محلولا لمادة ما ويحتوى القسم الأيمن على ماء نقى فقط . ولنفرض أن الحاجز (الغشاء) الفاصل بين القسمين لا يسمح الا لجزيئات الماء فقط بالمرور من خلاله (يسمى مثل هذا الحاجز أو الغشاء بالحاجز نصف النفوذى) . فماذا سيحدث في الوعاء عندئذ ؟ الأمر واضح جدا ، وهو أن الماء سينتقل من القسم الأيمن الى القسم الأيسر . وهذه الظاهرة معروفة جيدا وتسمى بالحلول أو الأوزموز .

وليس من قبيل الصدفة أننا جئنا على ذكر ظاهرة الحلول هنا . فهي التي ربطت بين النظرية الجزيئية للغازات والنظرية الجزيئية للمحاليل . وقد أثبت ذلك العالم الكيميائي الفيزيائي الهولندي المشهور فانت هوف الذي يطلق اسمه على فصل كبير وهام جدا في علم المحاليل .

ان طبيعة القوة التي تدفع المذيب الى الانتقال خلال غشاء نصف نفوذى الى المحلول هي نفسها عند القوة التي تجبر الغاز الموجود تحت ضغط كبير في وعاء ما على الانتقال الى وعاء يكون فيه الضغط أقل من الضغط في الوعاء الأول . ولهذا السبب يطلق في حالة المحاليل السائلة على هذه القوة اسم الضغط الحلولي (أو الضغط الأوزموزي) .

وأثبت العلماء أن الضغط الحلولي للمحلول هو نفس الضغط الذي يقوم به عدد مماثل من الجزيئات الجرامية للمادة المنحلة (المذابة) عندما تكون هذه المادة غازا . وقد أتاح هذا الاكتشاف تطبيق العديد من قوانين الغازات على المحاليل . ولا عجب في أن الفيزياء الجزيئية (التي كان القرن الماضي بمثابة عصر ذهبي لها) بدأت بدراسة الغازات بالذات . وكما في حالة الطريقة الجمدية (أو الطريقة الغليانية) ، فان قياس الضغط الحلولي يقدم لنا معلومات كثيرة وهامة عن طبيعة المحلول . وقد حصل فعلا على هذه المعلومات وكان كل شيء يدفع الى الغبطة والابتهاج لو لا أنه بدأت تسمع من حين الى آخر أصوات المعارضة الى جانب أصوات المؤيدين للنظرية الفيزيائية للمحاليل . فعلى أى أساس ظهرت المعارضة ؟ أليست النجاحات التي أحرزتها النظرية الفيزيائية كافية لشهد على انتصارها ؟ ولكن الانتصار الساحق والأرقام القياسية المطلقة لا تصادف الا في الألعاب الرياضية ولفترة محدودة فقط . ومع ذلك فدعونا نتحدث عن نظرية فيزيائية أخرى أيضا .



رسم يبين كيفية نشوء الضغط الحلولي (الأوزموزي)

التفكك الى ايونات

قد لا نخطئ اذا قلنا أنه ابتداء من القرن الثامن عشر والكيميائيون يقسمون المحاليل الى فئتين كبيرتين : فئة تحوى المحاليل التى لا تنقل التيار الكهربائى وفئة أخرى تتضمن المحاليل الناقلة للتيار . وفى القرن التاسع عشر كانت المحاليل الناقلة للتيار موضع بحث ودراسة فى كل مكان ! فقد أثبت أوم فى تلك الفترة أن المحاليل تنقل التيار الكهربائى كما تنقله الفلزات وبناء على القوانين نفسها . وقام فاراداي الذى كان يتميز بالتعمق والتدقيق فى البحث بدراسة ظاهرة التحليل الكهربائى ووضع قوانينها الأساسية . وتم الحصول بواسطة التحليل الكهربائى على مواد عديدة بما فيها الصوديوم والبوتاسيوم اللذان فصلا لأول مرة فى حالة حرة من قبل العالم المشهور ديفى . وجرى تفكيك الماء الى العناصر المكونة له بواسطة التيار الكهربائى . وصممت عدة أنواع من البطاريات الجلفانية . نعم ، ففى الثمانين سنة الأولى من القرن التاسع عشر اكتشف العديد من القوانين والظواهر التى تعتمد عليها حاليا الكيمياء الكهربائية وهى العلم الذى يدرس العلاقة المشتركة بين الظواهر الكيميائية والكهربائية . وبالرغم من كل ذلك ، فقد بقى العلماء يجهلون كيف أن المحاليل الناقلة تنقل التيار الكهربائى .

نظرية ارنيوس : الحسنات (أو الايجابيات) . يمكن القول أن جميع النظريات التى تفسر تلك الظاهرة الغريبة ، وهى أن محاليل بعض المواد تملك القدرة على نقل التيار الكهربائى بينها لا تستطيع محاليل المواد الأخرى القيام بذلك كانت خالية من العيوب والنواقص ، فى حين أن وجود

هذا العدد الفائض من النظريات كان دليلا وشاهدا على أنها سيئة كلها . لأنه يكفى وجود نظرية صحيحة واحدة ولا حاجة بعدها لنظريات أخرى . ولم تكن هذه النظرية الموحدة موجودة حتى الثمانينات من القرن الماضى وقبل أن يقوم العالم السويدي سفانت أرنيوس بدراسة المحاليل الناقلة للتيار الكهربائى .

اذا أردنا أن نجمل نظرية التفكك الالكترولى لأرنيوس فى عبارة واحدة (ولا حاجة هنا لأكثر من ذلك ، لأن القارئ تعرف على هذه النظرية بالتفصيل فى المدرسة) لجاءت هذه العبارة كما يلى : تفكك الالكتروليات (وهى المواد التى تنقل محاليلها التيار الكهربائى) أثناء ذوبانها الى ايونات .

ويبدو من هذه الكلمات الآن أنه لم يكن هناك داع أبدا لوضع نظرية تقوم على مبادئ واضحة وبديهية (حاليا طبعا) . ولكن أرنيوس لم يتجرأ آنئذ ، وبالتحديد عام ١٨٨٤ ، على طرح حتى الخطوط العريضة والأفكار الرئيسية لنظريته هذه . فقد كان على يقين تام من أن هذه الأفكار ستلقى معارضة شديدة من قبل زملائه . ولهذا فضل فى أول مقال له عن نظرية التفكك الالكترولى أن يعبر عن أكثر المواضيع حدة بأسلوب غامض ومبهم .

وكان أرنيوس يعلم النقاط التى ستكون موضع نقد من معارضيه ومع ذلك ، فقد كان يخشى هذا النقد لأنه لم يكن لديه جواب مقنع عليه . والأسوأ من ذلك كله أن ارنيوس نفسه كان يجهل ، أو بالأحرى ، لم تكن عنده حتى مجرد تصورات تقريبية عن كيفية أن الالكتروليات تفكك أثناء ذوبانها الى ايونات ، وما الذى يجبر الكاتيون الموجب والأنيون

السالب على الانفصال عن بعضهما البعض . ومن ناحية أخرى ، فإن جميع التجارب التي أجراها هو وأسلافه من قبله أيضا ، وكذلك المعلومات الواسعة عن الخواص الفيزيائية والكيميائية لمحاليل الالكتروليتات ، كل هذا أدى منطقيا الى الاستنتاج بأن محاليل الالكتروليتات تحتوى على ايونات فعلا .

ولكن نجاحات هذه النظرية الجديدة كانت مؤثرة جدا والاعتراف بها (وان لم يكن شاملا) كان حماسيا مما غطى على الشكوك الموجهة نحوها وجعلها تغيب عن الساحة ولو لفترة .

وقد أوضحت نظرية التفكك الالكتروليتي بصورة مقنعة الكثير من الحقائق التي كانت معروفة منذ وقت طويل ولكنها بقيت غامضة وغير مفهومة حتى ذلك الحين . فمثلا أصبح تغير الناقلية الكهربائية للمحاليل الناجم عن تغير تركيز الالكتروليت واضحا بفضل هذه النظرية . وقد فسر التباين في خواص محاليل الالكتروليتات المختلفة بأن الالكتروليتات تقسم الى الكتروليتات قوية تتفكك كليا الى ايونات في المحلول والكتروليتات ضعيفة تتفكك جزئيا .

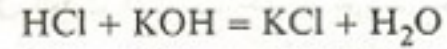
وهذا ، بدوره ، أوضح السلوك الذي تسلكه محاليل الالكتروليتات أثناء تجمدها . فقد كان انخفاض درجة تجمد محاليل الالكتروليتات القوية أكبر بكثير مما هو متوقع له نظريا . وجاء هذا الأمر ليتفق تماما مع ما أكدته النظرية بأن الالكتروليتات القوية تتفكك كليا الى ايونات في المحلول . وهذا ما يجعل قيمة ΔT_f ، لمحلول NaCl مثلا ، أكبر مرتين من قيمتها النظرية نظرا لأن كلوريد الصوديوم يتفكك الى ايونين . وفي حالة CaCl_2 تكون قيمة ΔT_f أكبر بثلاث مرات من قيمتها النظرية لأن هذا

الالكتروليت يتفكك عند ذوبانه في الماء الى ثلاثة ايونات . وفي محاليل الالكتروليتات الضعيفة ، كمحلول حمض الخليك في الماء مثلا ، ظهر أن انخفاض درجة التجمد أكبر مما كان متوقعا له نظريا ولكن ليس بمرتين طبعا لأن الالكتروليتات الضعيفة تتفكك جزئيا الى ايونات .

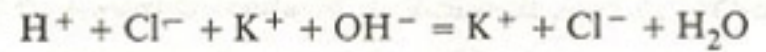
وهنا ظهرت في الوقت المناسب حقيقة تجريبية وحدث فورا بين رأيي أرينيوس وفانت هوف . فقد تبين أن معرفة قيمة ΔT_f لمحاليل الالكتروليتات الضعيفة تمكننا من تعيين درجة التفكك الالكتروليتي عن طريق قياس الناقلية الكهربائية . والواضح أن الناقلية الكهربائية ترتبط بالتفكك : فكلما ازدادت درجة التفكك ازداد عدد الايونات في المحلول وازدادت ، بالتالي ، الناقلية الكهربائية للمحلول . وأعطت الطريقتان نتائج متطابقة تماما . فهل يوجد دليل أقوى من ذلك على صحة وجود الايونات ؟

ولكن النجاحات الأعظم كانت بانتظار نظرية التفكك الالكتروليتي عند تفسير الخواص الكيميائية لمحاليل الالكتروليتات . ففي الفترة التي ظهرت فيها هذه النظرية كان يعرف عدد كبير من الأحماض القوية (HCl و HNO_3 و H_2SO_4 وغيرها) والقواعد القوية (NaOH و KOH و Ba(OH)_2 وغيرها) وكان من الممكن اجراء تفاعلات تعادل متنوعة . وكان الأمر الملاحظ في هذه التفاعلات أنه مهما اختلف الحمض والقاعدة المشتركان في التفاعل فإن الأثر الحراري لتفاعل التعادل كان يبقى واحدا تقريبا وهو ٥٧ كيلوجول (عندما تقابل الجزيء الجرامى الواحد من القاعدة كمية موافقة من الحمض) . وينتج من ذلك أنه مهما كان عدد الأحماض والقواعد كبيرا فإن تفاعل التعادل واحد لا يتغير .

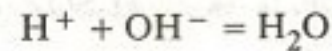
نعم انه تفاعل واحد . والتفسير الواضح لذلك جاء من نظرية التفكك الالكتروليتي . وكمثال على ذلك نأخذ تفاعل تعادل حمض الهيدروكلوريك HCl بهيدروكسيد البوتاسيوم KOH . ومن السهل جدا كتابة هذا التفاعل



ان هذه الكتابة صحيحة بوجه عام . ولكن يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أنه بناء على نظرية التفكك الالكتروليتي فان كلا من HCl و KOH يكون متفككا كلياً الى ايونات في محلوله الأصلي وكذلك الأمر بالنسبة الى ناتج التفاعل بينهما KCl ويستثنى من هذه القاعدة هنا الماء الذي يمكن القول بأنه لا يتفكك بناتا اذا ما قورن بالمواد السابقة . والآن يمكن أن نكتب تفاعل التعادل « المصحح » على النحو التالي :



وبعد اختصار الحدود المشتركة في طرفي المعادلة نحصل على :



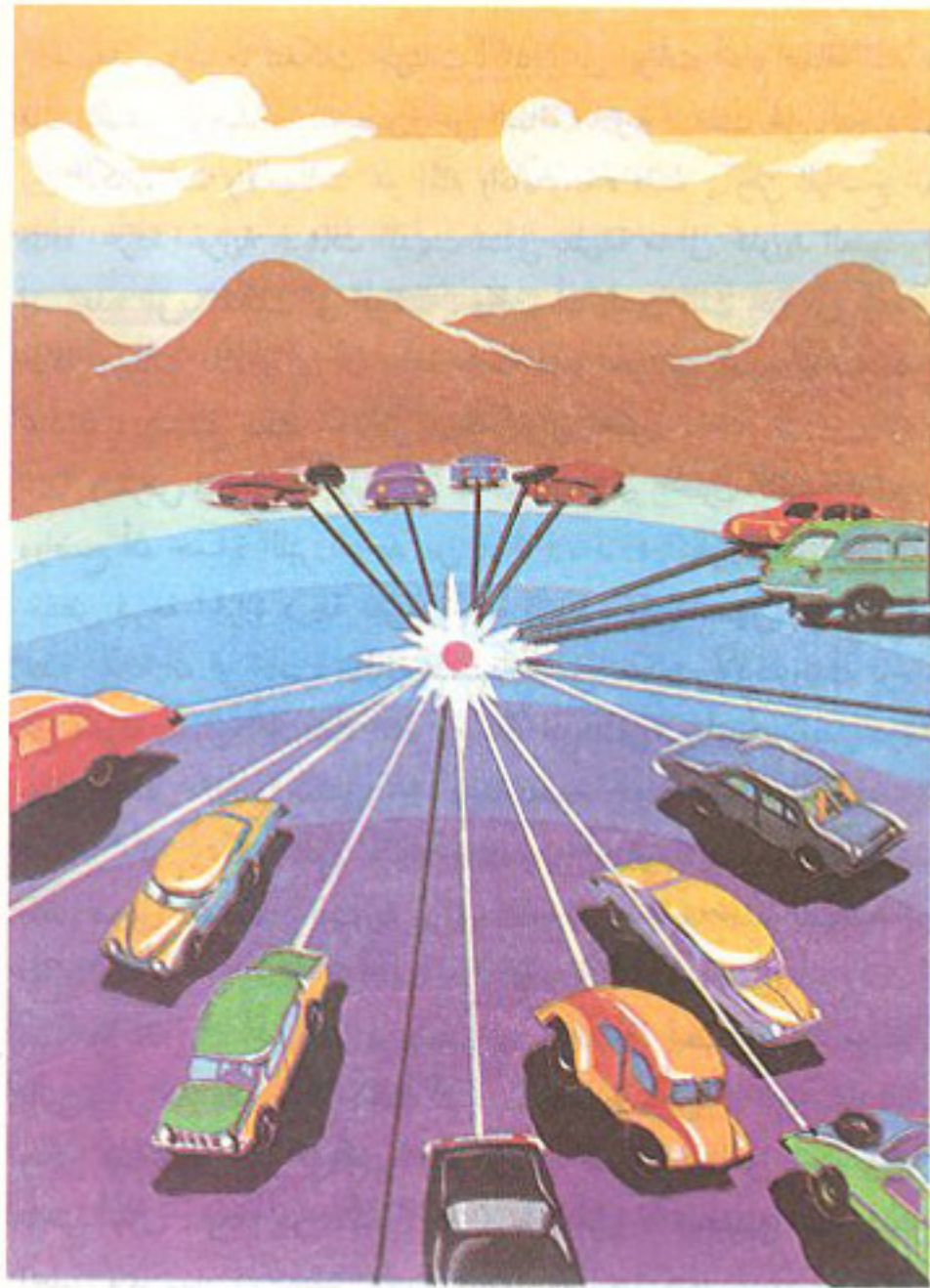
وقد حصلنا على ما كان يجب أن نحصل عليه وهو أن تفاعل التعادل لا يتعلق بطبيعة كاتيون القاعدة أو أنيون الحمض لأنه يقتصر في جميع الحالات على التفاعل بين الايونات H^+ و OH^- . ولهذا يكون الأثر الحرارى واحداً في جميع هذه التفاعلات .
لم نستعرض هنا سوى الجزء اليسير من النجاحات البارزة التي حققتها

نظرية التفكك الالكتروليتي ، وكان بالامكان أن نشير ضمن ذلك الى التفسيرات المقنعة التي قدمتها هذه النظرية بصدد عدد من القوانين الخاصة بدراسة سرعة العمليات الكيميائية وكذلك المحاكمة الواضحة والمنطقية لبعض حالات الحفز (الوساطة) وغيرها . فهذه النظرية أوضحت الكثير تنبأت بالكثير وجمعت بين الكثير من الحقائق المبعثرة . غير أن هذا كله لم يكن كافياً !

... **والنواقص (أو السليبات)** . كان مندلييف من المعارضين الأشداء لنظرية التفكك الالكتروليتي وقد تبعه على هذا الطريق عدد من الكيميائيين الروس والأجانب .

والملاحظ أنه حتى في المراجع العلمية الشهيرة يحاول بعض المؤلفين تفسير عداء مندلييف لنظرية التفكك الالكتروليتي ونفوره منها بأنه موقف خاطئ من قبل عالم مشهور مثله أو قد يعتبر ، في أفضل الحالات ، بأنه تصرف غريب فعلاً . ويقال بأن التصرفات الغريبة وحتى النزوات الانفعالية والتقلب في الرأي من صفات العباقرة : فالكاتب الروسي المشهور تولستوى لم يعترف بالشاعر الانكليزي الفذ شكسبير ، ولم يعترف الموسيقار الايطالى المشهور فيردى (Verdi) بالموسيقار الالماني المشهور واغتر (Wagner) ، وهكذا لم يعترف مندلييف بأرينيوس . ولاشك بأن هذا التفسير يعتبر تقييماً خاطئاً لموقف مندلييف وأنصاره .

وسنحاول شرح الانتقادات التي وجهها مندلييف ضد نظرية التفكك الالكتروليتي معتمدين ، للتبسيط ، على المصطلحات الحديثة . وستكون محاولتنا هذه في محلها تماماً ، خاصة وأنه في الوقت الذي اشتد



رسم تخيلي يبين « التخاطف » على الأيونات في جزيء جرامى
من كلوريد الصوديوم

فيه النقاش واحتدم بين أنصار النظرية الفيزيائية (نظرية أرنيوس) من جهة
وأنصار النظرية الكيميائية (نظرية مندلييف) للمحاليل من جهة أخرى ،
أى في الفترة الواقعة بين نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين ،
كان مفهوم الطاقة في الكيمياء الفيزيائية قد تطور وتعمق الى حد كاف .
وهكذا ، كانت لدى العلماء فكرة واضحة حول طاقة الشبكة
البلورية لكلوريد الصوديوم NaCl . وكانوا يعرفون أن هذه الطاقة تبلغ حوالى
٨٠٠ كيلوجول . وهذا يعنى أنه يجب أن نصرف ٨٠٠ كيلوجول كى
نفصل الكاتيونات عن الأنيونات في جزيء جرامى واحد من NaCl ، أى
في ٥٨٥ جم من هذا الملح . فهل هذا بالشئ الكثير أم القليل ؟ لا هذا
ولا ذلك ... دعونا ننظر الى الصورة . ولنتساءل عما تعبر عنه ؟ فهل هذه
تجربة على نصفى كرة ماغديبرغ (نصفا كرة من المعدن ملتصقتان تماما
ببعضهما البعض ويصعب جدا فصلهما عندما يكون الفراغ بينهما خاليا
من الهواء ، وقد صممتا في مدينة ماغديبرغ بالمانيا ، ومن هنا جاءت
التسمية ، وفي عام ١٦٥٤ استخدمهما غريكيه كوسيلة ايضاح للبرهان
على وجود الضغط الجوى) باستخدام الوسائل التكنيكية الحديثة ؟ كلا .
ففى هذه التجربة الخيالية عشرون سيارة تتخاطف وتشد في مختلف
الاتجاهات الكاتيونات والأنيونات في جزيء جرامى واحد من ملح
الطعام . واذا كان تحقيق ذلك ليس بالأمر السهل على هذا العدد من
السيارات الحديثة (أكرر بأن هذه الصورة هي صورة خيالية بحتة) فانه
يتحقق بسهولة مدهشة بكأس واحد من الماء .
ولكن الطاقة لا يمكن أن تنشأ « من لا شئ » . وقانون حفظ
الطاقة (وكان مندلييف في تلك الفترة لا يشك أبدا في صحته) لم يلغ

أحد بعد . وعندما تتفكك جزيئات NaCl الى ايونات أثناء اضافة الماء ، فان المصدر الوحيد لها للحصول على الطاقة اللازمة للتغلب على التجاذب بين الكاتيونات والانيونات هو الماء والماء وحده فقط . ومن الواضح أن طاقة الحركة الحرارية لجزيئات المذيب تنتقل بطريقة ما الى كلوريد الصوديوم وتساعد على التفكك الى ايونات . ويجب أن يؤدي ذلك حتماً الى خفض طاقة جزيئات الماء ، أى أن سرعة حركة هذه الجزيئات يجب أن تنخفض عندئذ ، وسيصبح ذلك انخفاض درجة حرارة المحلول .

ولنفرض أن درجة حرارة الماء المأخوذ لتحضير المحلول كانت 20°C . وواضح أن خسارة اللتر الواحد من هذا الماء لـ 4 كيلوجولات تؤدي الى خفض درجة الحرارة درجة مئوية واحدة تقريبا . ومن السهل الحساب في هذه الحالة أنه لو كانت الطاقة المستهلكة على تفكك الالكتروليت تؤخذ من الحركة الحرارية لجزيئات الماء ، لكان من المفروض أن تنخفض درجة حرارة المحلول الناتج مقدار 200°C درجة مئوية ولأصبحت عندئذ مساوية -180°C . ويمكن القول بعبارة أخرى وهي أنه لو كانت الوضع كذلك حقا لتحول الحساء (الشورية) الى قطعة من الجليد حالما يضاف اليه الملح .

ولا أظن أن أحدا منا لم يضطر في حياته الى تحضير محاليل معينة . واننى واثق من أن القارئ لاحظ أن درجة الحرارة يمكن أن تتغير عندئذ . ولكن هذا التغير نادرا ما تجاوز عدة درجات فقط ، هذا من ناحية . ومن ناحية أخرى ، وهذا هو الأهم ، فان درجة الحرارة لا تنخفض أثناء تشكل المحلول وإنما تزداد في معظم الأحيان ويكون ازديادها كبيرا في بعض الحالات لدرجة أن المحلول يصبح ساخنا عندئذ . وقد استغل أحد العلماء الأذكياء

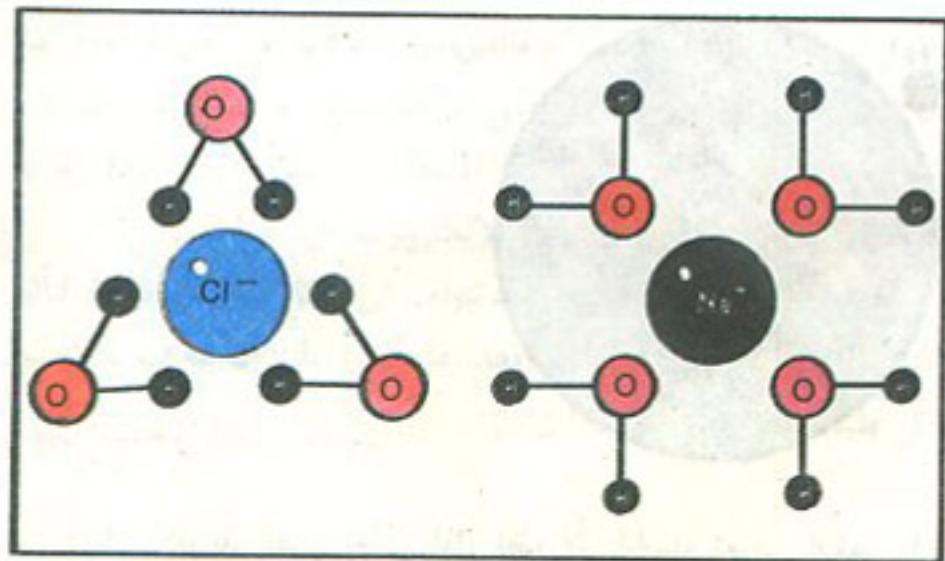
هذه الظاهرة وصمم لنفسه « مدفأة كيميائية » . فقد كان يحمل معه أثناء الصيد في فصل الشتاء وعاء يحوى الصودا الكاوية (حبيبات صلبة) وآخر يحوى حمض الكبريتيك المركز . وكان يحضر في البداية محلول الصودا الكاوية : فيأخذ الحبيبات الصلبة ويرميها في الماء فيسخن المحلول الناتج عندئذ بشدة ، ثم يحضر محلول حمض الكبريتيك وهنا يسخن المحلول بشدة أيضا . وأخيرا يمزج المحلولان ببعضهما فيحدث عندئذ تفاعل التعادل وتنطلق ، كما نعلم ، كمية كبيرة من الحرارة . ومن الطبيعي أن هذه « المدفأة » لا تصلح لتحضير وجبة الغذاء ، ولكنها تؤمن تدفأة جيدة لليدين خلال عدة ساعات متواصلة .

النظرية الكيميائية للمحاليل . اقترح مندليف ، كتكملة لنظرية

التفكك الالكتروليتي ، نظرية كيميائية للمحاليل تنص على أن تشكل المحاليل هو دوما تفاعل كيميائي بين المادة المنحلة (المذابة) والمذيب . وهذا التفاعل بالذات هو الذى يؤمن الطاقة اللازمة كى تتحول جزيئات الالكتروليتات المحايدة الى ايونات .

استطاعت النظرية الكيميائية تفسير العديد من القضايا التي عجزت النظرية الفيزيائية عن تفسيرها . ولناخذ على الأقل قضية انطلاق الحرارة أثناء تشكل المحاليل (كما شاهدنا في حالة « المدفأة الكيميائية ») . فاذا اعتبرنا أن تشكل محلول القلوى أو الحمض هو ، قبل كل شيء ، عبارة عن اتحاد بين جزيئات KOH أو H_2SO_4 مع الماء ، أى أنه عملية كيميائية ناشرة للحرارة ، فان كل شيء يصبح واضحا .

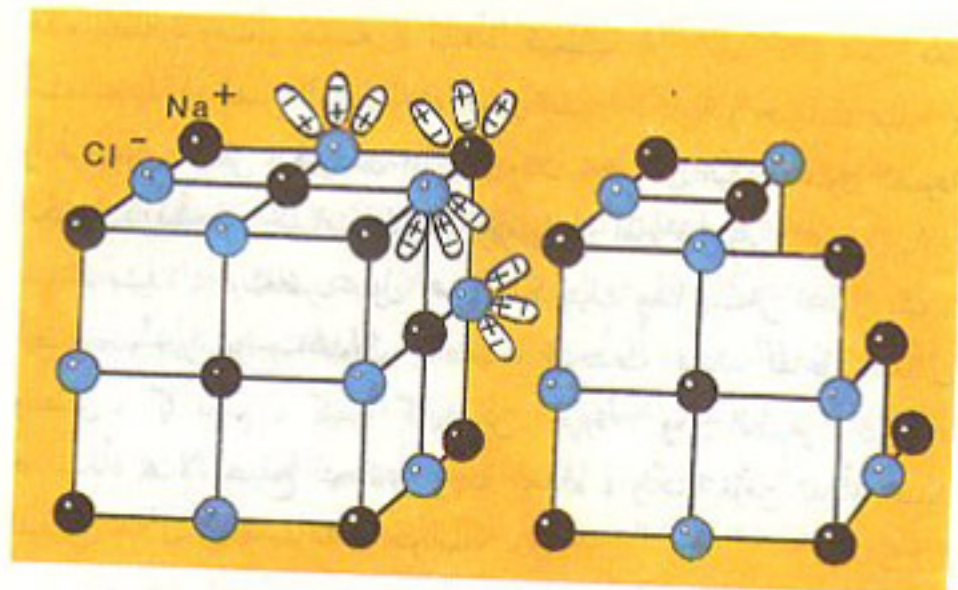
دعونا الآن نقفز بضع عشرات من السنين الى الأمام ونتوقف عند



ايونات الصوديوم والكلور في المحلول

hydration عندما يكون الماء هو المذيب) . فبفضل الاستحلال تكون الايونات في المحاليل محاطة بغلاف سميك ومتين من جزيئات المذيب . ولنعود ثانية الى التعاريف والمفاهيم الحديثة : فحرارة اماهة الايون Na^+ ، أى الحرارة المنطلقة أثناء تفاعل ضم جزيئات الماء الى كاتيون الصوديوم ، تساوى ٤٢٥ كيلوجول (وهى تساوى فى حالة Cl^- ٣٥٠ كيلوجول) . وعليه تبلغ حرارة اماهة الايونات المتكونة أثناء تفكك ملح الطعام ٧٧٥ كيلوجول ، أى أنها أقل بقليل من طاقة الرابطة بين الايونات فى الشبكة البلورية (٨٠٠ كيلوجول) . ولهذا يبرد المحلول قليلا

* اتفق ، عند ذكر الآثار الطاقية لأهة عملية ، أن تنسب هذه الآثار الى ذرة جرامية واحدة أو جزيء جرامى واحد أو ايون جرامى واحد من المادة .



ذوبان بلورة ملح الطعام

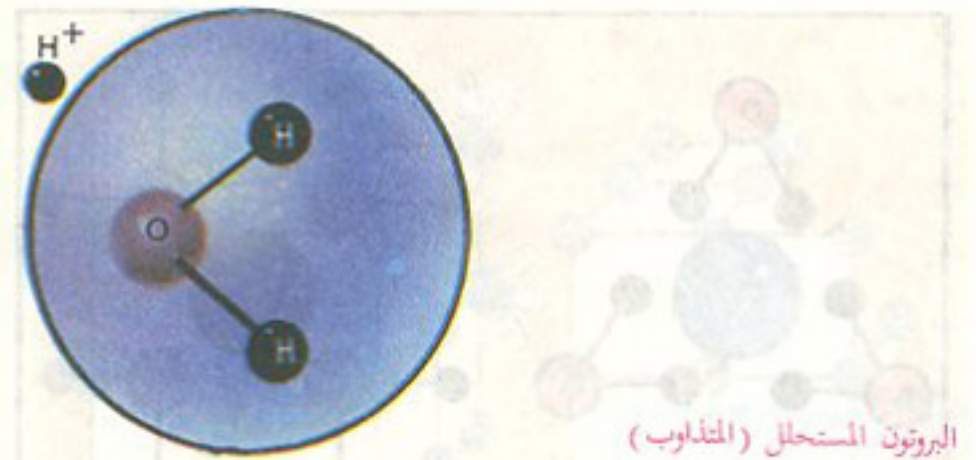
اكتشاف آية التفكك الالكتروليتى . ولنتذكر ماذا قيل عندئذ عن بناء جزيء الماء : تكون الشحنتان الموجبة والسالبة منفصلتين فيه . ولهذا فانه عندما تتلامس بلورات كلوريد الصوديوم مع الماء تقوم جزيئات هذا الأخير بهجوم عنيف على جزيئات الملح حيث تحيط النهايات الموجبة لجزيئات الماء بالانيونات Cl^- وتحاصرها من جميع الجوانب ، وكذلك تفعل النهايات السالبة بالكاتيونات Na^+ . ونتيجة لهذا التأثير المتبادل ، وكما هو الحال عند أى تأثير متبادل آخر يتم بين الشحنتان المتعاكسة ، تنطلق كمية من الطاقة . وهذه الكمية من الطاقة بالذات هى التى تصرف على قطع الرابطة بين الكاتيون والانيون .

أطلق على عملية التأثير المتبادل بين الايونات وجزيئات المذيب اسم الاستحلال أو التذابوب solvation (وتسمى هذه العملية بالاماهة

أظهر أن ... الطرفين محقان . « فالفيزيائيون » كانوا على حق عندما أكدوا أن الايونات موجودة فعلا في محاليل الالكتروليتات و « الكيمائيون » لم يخطئوا أبدا عندما اقترحوا التأثير المتبادل الكيمائي بين المادة المذابة والمذيب كشرط ضروري لتفكك الالكتروليت الى ايونات . وهكذا نرى أن خواص المحلول تتوقف الى حد كبير على نوعية التأثير المتبادل الكيمائي بين مكوناته . وهذا ما يفرض علينا أن نتعرف بالتفصيل على طبيعة مثل هذا التأثير المتبادل .

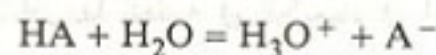
الأحماض والقواعد - هل هي بسيطة الى هذا الحد ؟

الصفة الكلاسيكية - حسناتها وعيوبها : نبدأ بالتفاعل بين الأحماض والقواعد . وسيتعجب القارئ لهذه البداية قائلا : « من منا لا يعرف ذلك . فهذا أول ما نتعلمه في الكيمياء في المدرسة . وهل هناك شيء أبسط من التفاعل بين الحمض والقاعدة ؟ » . ولتر ، هل أن هذا التفاعل بسيط الى هذا الحد ؟ ولنتذكر أولا تعريفي « الحمض » و « القاعدة » الموجودين في كتاب الكيمياء : « الحمض هو مادة تعطى كاتيونات الهيدروجين أثناء ذوبانها في الماء والقاعدة هي مادة تعطى ايونات الهيدروكسيل عند ذوبانها في الماء » . التعريفان صحيحان بلاشك ، ولكنهما صحيحان فقط بتقريب أولى . وكثيرا ما يظهر هذا التقريب غير كاف . ولنبدأ بقولنا أن الكاتيون H^+ (الذي يعتبر انفصاله ، وفقا للتعريف السابق ، دليلا رئيسيا على وجود الحمض) لا يمكن أن يوجد بنفسه في



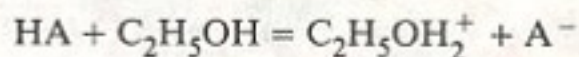
عند ذوبان كلوريد الصوديوم في الماء نظرا لأن الجملة تعوض النقص في الحرارة بأخذها حوالي ٢٥ كيلوجول من جزيئات الماء . والآن سنحاول اعطاء وصف طاقى مماثل (أو دعونا نستعمل تعبيرا أكثر دقة ونقول وصفا ترموديناميكيا مماثلا) لعملية تشكل محلول كلوريد الهيدروجين في الماء . وكما هو معلوم ، فإن هذا المحلول يسمى بحمض الهيدروكلوريك : تساوى طاقة الرابطة بين الهيدروجين والكلور في جزيء HCl ١٣٦٠ كيلوجول . وتبلغ حرارة اماهة الايون H^+ ١١٠٠ كيلوجول فاذا أضفنا اليها حرارة اماهة الايون Cl^- المذكورة أعلاه أصبحت حرارة اماهة الايونات في هذه الحالة مساوية ١٤٥٠ كيلوجول وهي ، كما نرى ، تفوق طاقة الرابطة بين الذرات في الجزيء HCl . وهذا السبب بالذات تنتشر الحرارة وتسخن الجملة أثناء ذوبان كلوريد الهيدروجين في الماء ، فالحرارة الفائضة (بالمقارنة مع طاقة الرابطة) والتي تنطلق أثناء تفاعل الايونات مع جزيئات الماء هي التي تسخن المحلول . وكما نرى ، فإن النقاش الحاد بين أنصار النظريتين الفيزيائية والكيميائية

المحلول . ولقد بينا سابقا (راجع الصفحة ٣١) أن كاتيون الهيدروجين هو مجرد بروتون أى جسيم موجب ذى نصف قطر صغير جدا ولهذا فهو يملك مجالاً (حقلاً) استاتيا كهربائيا عالى التوتر . وطبيعى فى هذا المجال أن تتجه جزيئات الماء المغنطيسية نحو البروتون وتتحد معه . ويمكن أن نعتبر أن جزيئا واحدا من الماء على الأقل يكون مرتبطا فى المحلول ارتباطا وثيقا مع الكاتيون H^+ مكونا الكاتيون H_3O^+ (والواقع أن عددا أكبر من جزيئات الماء ينضم الى البروتون ، ولكننا سنعتبر ، للتبسيط فقط ، أن الضم يقتصر على الايون H_3O^+ فقط) . ولا بأس أن نتذكر أن التفاعل مع المذيب يعتبر بوجه عام شرطا لازما لظهور الايونات فى المحلول . ولهذا تكتب العملية التى تظهر الايونات بنتيجتها فى المحلول فى حالة حمض ما HA (A أنيون ما مثل Cl^- و NO_3^- و CH_3COO^- وما شابهها) كما يلي :



والتوضيح التالى يخص المذيب الذى جاء ذكره فى التعريف السابق . فاذا قرأنا هذا التعريف مرة أخرى لاحظنا أن الأحماض والقواعد لا يمكن أن تتواجد ، حسبا جاء فيه . الا فى المحاليل المائية . والماء ، كما رأينا ، سائل غريب وعجيب من جميع النواحي . ولكن هل هو يا ترى على هذه الدرجة من الغرابة والعجب بحيث يستطيع أن يحتكر لنفسه حق تشكيل محاليل الأحماض والقواعد ؟ طبعا لا . فلو أذنا حمض النتريك فى مذيب لا مائى ما ، كالكحول الايثيل C_2H_5OH مثلا ، لوجدنا أن المحلول المتكون قلما يختلف عن المحلول المائى لحمض النتريك (ولعل الاختلاف الأساسى بينهما

هو أن حمض النتريك يسلك سلوك الكتروليت ضعيف فى المحلول الكحولى بخلاف ما هو عليه فى المحلول المائى) . والبروتون « العارى » لا يمكنه التواجد فى مثل هذا المحلول أيضا ، ولهذا فهو يضم هناك جزيء الكحول أيضا . وتكتب عملية نشوء الايونات فى المحلول الكحولى ومن أجل الحمض HA على النحو التالى :



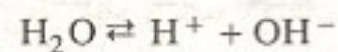
أعد قراءة التعريف السابق الذكر للحمض . فما الذى بقى منه ؟ أخشى أن يكون قد بقى القليل فقط . فأولا ، ليس من الضرورى أبدا أن يذاب الحمض فى الماء . وثانيا ، فان ما يتفكك فى المحلول ليس كاتيون الهيدروجين وانما جسيم أعقد منه بكثير . وبالإضافة الى ذلك ، فان الحمض الواحد يعطى كاتيونات مختلفة فى مذيبات مختلفة . اذن ، فمن الضرورى أن نفتش عن تعريف جديد . ويا للأسف ! فقد تعودنا على التعريف القديم وكان مفهوما لنا تماما .

لا داع للتأسف والتحسر على التعريف « القديم » . فالحقيقة ، كما يقال ، أئمن من ذلك ... وعلى كل حال ، فمن الخطأ القول بأننا لم نستفد بنانا من هذا التعريف ، بل على العكس فقد استطعنا أن نوضح حقيقتين هامتين تخصان الحمض ضمن اطار نظرية التفكك الالكترولى . اذ تبين أن الحمض لا تظهر خواصه الا فى المحلول ، علما بأن دور المذيب (المحل) يظهر ، قبل كل شيء ، فى تفاعله الكيميائى مع جزيء الحمض* .

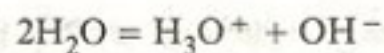
* ان كل ما ذكر هنا حول تعريف مفهوم « الحمض » يسرى كليا على مفهوم « القاعدة » ايضا .



نظرية الجمل الاستحلالية . والآن حان الوقت لتعريف القارئ على نظرية الأحماض والقواعد التي تسمى أحيانا بنظرية الجمل الاستحلالية . تقوم نظرية الجمل الاستحلالية على أن الكثير جدا من المذيبات ، اذا لم نقل كلها ، يشبه الماء في كونها قادرة على التفكك الذاتي (التأين الذاتي) . وسأوضح للقارئ ماذا أقصد بذلك : جاء عند دراسة نظرية التفكك الالكتروليتي في المدرسة الثانوية أن الماء يتفكك تلقائيا الى ايونات ولو بنسبة قليلة :



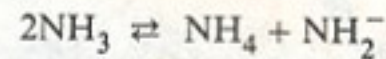
والآن أصبح مفهوما أن هذه المعادلة تحتاج الى تدقيق وتوضيح أكثر جدية . تذكر أننا تحدثنا آنفا عن أن البروتون « العارى » لا يمكنه التواجد لوحده في المحلول فعليه أن يضم جزيء الماء ويتحول الى كاتيون الهيدروكسونيوم (الهيدرونيوم) . اذن ، فمن الأصح أن تكتب عملية التأين الذاتي للماء على النحو التالي :



لو أقيمت نظرة على معادلة التفكك الالكتروليتي للحمض الواردة على الصفحة ٦٨ ، للاحظتم فورا أن تفكك الحمض يعطى في المحلول كاتيونا يشبه تماما الكاتيون المتكون أثناء التأين الذاتي للماء . اذن يمكننا القول بأن الحمض في المحلول المائى هو مادة تعطى أثناء الذوبان كاتيونا مماثلا للكاتيون المتكون أثناء تفكك الماء ، وأن القاعدة هي مادة تعطى عند ذوبانها أنيونا مماثلا للأنيون المتكون أثناء التفكك الذاتي للماء . وهذان التعريفان طويلان الى حد ما ، ولكنهما صحيحان دون أدنى شك .

وبما أن الحموض والقواعد يمكن أن تتواجد في غير المحاليل المائية ،
وطالما أن المذيبات الأخرى ، غير الماء ، تخضع للتأين الذاتي أيضا ، لذا
يمكننا أن نضع تعريفا عاما لمفهومى « الحمض » و « القاعدة » ضمن
اطار نظرية الجمل الاستحلالية :

فالحمض مادة تشكل في المحلول كاتيونا مماثلا لكاتيون المذيب .
والقاعدة مادة تشكل في المحلول أنيونا مماثلا لأنيون المذيب .
وبعد تعرفنا على الصيغة الأساسية لنظرية الجمل الاستحلالية يمكننا
أن نقوم مع القائد تيخى برحلة الى الكوكب النارى . وعلى أية حال ، فلا
داع للمجازفة طالما أنه يمكن اجراء التجارب على النشادر السائل هنا على
الأرض . نعم ، فقد أجرى الكثير من التجارب على هذا المذيب (يتميع
غاز النشادر في الدرجة - ۳۳ ° م) وتم التوصل الى نتائج هامة . فقد
ثبت أن النشادر السائل يخضع لتأين ذاتى حسب المعادلة :



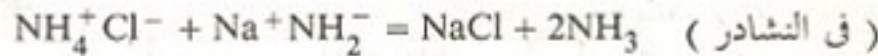
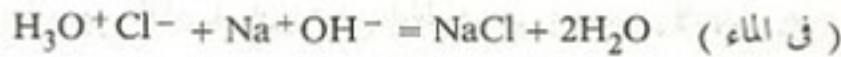
ألفت انتباه القارئ الى أن عمليتى التأين الذاتى للماء والنشادر
متشابهتان . ولا أظن ان كلمة « متشابهتان » في محلها لأن العمليتين من
طبيعة واحدة تماما : فالبروتون يفصل من أحد جزيئات المذيب وينضم
فورا الى جزيء آخر . ويشحن الجزيء الذى فقد البروتون بشحنة سالبة
ويصبح ، بالتالى ، أنيونا (OH^- و NH_2^-) . أما الجزيء الذى استولى
على البروتون ، فيصبح كاتيونا (H_3O^+ و NH_4^+) .
يتكون الحمض أثناء ذوبان كلوريد الهيدروجين في الماء نتيجة التفاعل
الكيميائى التالى :



وبالطريقة نفسها تماما يتكون محلول الحمض في النشادر :



ومن هنا ينتج أن كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في النشادر السائل هو
حمض كحمض الهيدروكلوريك في الماء . وهكذا أصبحنا نعرف أنه يوجد
في كل مذيب جملة استحلالية خاصة به من الأحماض والقواعد .
اذا أمعنا النظر في تفاعل التأين الذاتى للنشادر استطعنا التنبؤ
بالمركب الذى سيظهر خواص قاعدية في هذا المذيب . نعم ، فهذا المركب
هو أميد الصوديوم NaNH_2 وهو قاعدة في النشادر السائل كهيدروكسيد
الصوديوم في الماء . وعلى كل حال ، يمكنكم التأكد من ذلك بانفسكم
عند مقارنتكم بين تفاعلى التعادل التالين :

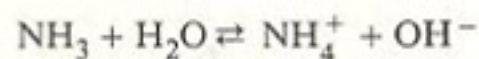


والآن سنتحدث عن نظرية أخرى للأحماض والقواعد تدعى النظرية
الكيميائية .

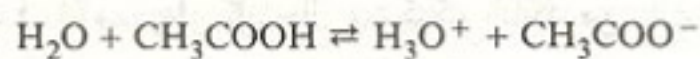
النظرية الكيميائية للأحماض والقواعد .

ان اسم هذه النظرية يدل
على محتواها ، وهو أن خواص الأحماض والقواعد لا تظهر الا في التفاعل
الكيميائى مع بعضها البعض . وهكذا تربط هذه النظرية ظهور الايونات في
المحلول بالتفاعل الكيميائى . ولكن المهم فيها هو شئ آخر : وهو أنها
تؤكد أن كل مركب كيميائى يمكن أن يكون حمضا وقاعدة في آن واحد .

من المعلوم أنه عند امرار غاز النشادر خلال الماء يحدث التفاعل التالي :

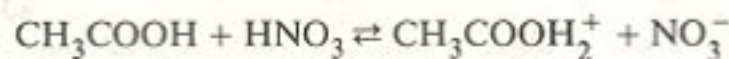


وليس من الصعب تعيين الحمض والقاعدة في هذا التفاعل : فمن الطبيعي أن يكون الحمض هنا هو الماء الذي يمنح البروتون في التفاعل الكيميائي ، والقاعدة هي النشادر الذي يأخذ هذا البروتون . وفي تفاعل آخر يجري عند اضافة الماء الى حمض الخليك يظهر بوضوح من المعادلة :



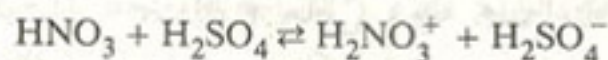
أن الماء هو القاعدة وأن حمض الخليك هو الحمض كما يدل على ذلك اسمه .

والآن نأخذ حمض الخليك المطلق (أى أن تركيزه ١٠٠ ٪) ونضيف اليه حمض النتريك المطلق أيضا فيحدث عندئذ التفاعل التالي :



وهنا نلاحظ أن حمض النتريك يتخلى عن كاتيون الهيدروجين ويعتبر ، بالتالي ، حمضا فعلا ، ولكن حمض الخليك يأخذ الكاتيون H^+ ويعتبر ... قاعدة بالرغم من اسمه . باللعجب ! فحمض الخليك ... قاعدة ! ما هذا التلاعب بالالفاظ ؟! ولكن مهما تعجبنا ودهشنا ، فحمض الخليك CH_3COOH هو قاعدة فعلا في هذا التفاعل .

وإذا أردتم ، فمن السهل أن « نعاقب » حمض النتريك على تصرفه هذا مع حمض الخليك : ولهذا الغرض نضيف اليه حمض الكبريتيك المطلق فيحدث بينهما تفاعل مدروس جيدا :



نعم ، فحمض النتريك هو قاعدة في هذا التفاعل . ولا داع للغرابة من هذا الكلام . فالقارئ أصبح يعرف من النظرية الكيميائية للأحماض والقواعد أن أى مركب كيميائي يمكن أن يصبح حمضا أو قاعدة على حد سواء ، وهذا يعنى أن أى مركب كيميائي يعتبر أمفوتريا (مذبذبا) . فالأمر هنا يتعلق بالشروط والظروف التي يوجد فيها هذا المركب . هذا من ناحية . ومن ناحية أخرى ، فإن القارئ يفهم الآن أنه بإمكاننا انتقاء مادة معينة يصبح الحمض بالنسبة اليها قاعدة وليس حمضا (وهذه المواد موجودة فعلا ، وعددها ليس بالقليل) .

لقد تطرقنا الى هذا الموضوع وتحدثنا عنه مطولا كى نصل الى أهم نتيجة من نتائج النظرية الكيميائية وهي أن الوظائف الحمضية والقاعدية عند المواد الكيميائية لا تظهر الا أثناء التأثير المتبادل فيما بينها . فالمركب الكيميائي بمفرده لا يمكن أن يكون حمضا ولا قاعدة . ولا يصبح واحدا منهما الا بعد دخوله في تفاعل مع مادة أخرى .

اذن ، فالمركبات CH_3COOH و HNO_3 و H_2SO_4 (نقية كانت أو مطلقة أو ما شابه ذلك) ، كل بمفرده ، لا يعتبر بعد حمضا ولا قاعدة وإنما هي CH_3COOH و HNO_3 و H_2SO_4 . كان من الممكن أن أتوقف هنا وأنهاى حديثي عن الأحماض والقواعد

(فمن المستحيل أن نستعرض في هذا الكتاب الصغير جميع النظريات الحديثة المتعلقة بها) ولكنني أحشى أن يقوم أحد القراء المتحمسين ويعلن غدا في المدرسة أن تعبير « حمض النتريك » (أو « حمض الخليك » أو « حمض الكبريتيك » ... الخ) خاطئ ، وأنه يجب اعتماد التعبير التالي « قاعدة النتريك (أو الخليك أو الكبريتيك) » .

كلا . لا يصح ذلك . وأود أن أؤكد مرة أخرى أن المركبات الكيميائية لا تقوم على انفراد بأية وظيفة حمضية - قاعدية . ومن ناحية ثانية ، ولا يجوز لنا تعسفا ادخال مصطلح جديد ، طالما أن المصطلح القديم يصلح تماما هنا : فالواقع أن الأحماض المذكورة تحضر وتستعمل في معظم الحالات على شكل محاليل مائية . والماء ، بالنسبة الى هذه الأحماض جميعها ، يلعب ، بلا شك ، دور القاعدة . إذن ، فهذه المركبات هي أحماض فعلا في معظم الحالات .

الايونات في المحاليل

لازم وكاف ... للقيام بجولة على الدراجة ، لا بد من معرفة قيادتها ، وهذا لا يكفي بل يجب أن تكون عندك دراجة أيضا . ولكي تصبح طالبا في الجامعة لا بد من انك تنهى المرحلة الثانوية . وهذا لا يكفي بل عليك أن تجتاز بنجاح امتحانات القبول .

سيتعجب القارئ من هذه المقدمة وسيتساءل : ما هو دور الدراجة هنا ؟ ولماذا الحديث عن امتحانات القبول الخفيفة ؟ وأجيب فورا على هذا التساؤل بأن الدراجة والامتحانات هنا للمقارنة فقط . فلكي تتفكك

المادة المذابة الى ايونات لا بد من أن تدخل في تفاعل كيميائي مع المذيب . وهذا لا يكفي بل يجب أن يتمتع المحلول بثابت عزل كهربائي كبير الى حد كاف .

ان الأمثلة الواردة أعلاه (الدراجة والامتحانات وتشكل المحلول الالكتروليتي) تتشارك في أنها تحوى ما يسمى بالشرط اللازم والكافي . نعم ، فللقيام بجولة في الغابة على الدراجة لا بد ، بالطبع ، من معرفة قيادة الدراجة . وهذا شرط لازم . وبالإضافة لذلك يجب أن يتحقق شرط آخر وهو وجود الدراجة نفسها . وهذا هو الشرط الكافي .

وكذلك ، فان الحصول على الشهادة الثانوية شرط لازم لمتابعة الدراسة في الجامعة ولكنه ليس كافيا لذلك وإنما يجب اجتياز امتحانات القبول وهذا هو الشرط الكافي .

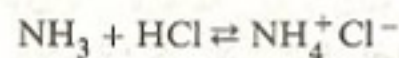
نعم . فالشرط اللازم لتشكيل الايونات في المحلول هو حدوث تفاعل كيميائي بين المادة المذابة والمذيب . فهذا التفاعل وحده هو الذي يؤمن الطاقة اللازمة لتشكيل الايونات . ولكن يتبين أن هذا الشرط ليس كافيا بعد كى تظهر في المحلول ايونات حرة ...

تحدثنا كثيرا عن ثابت العزل الكهربائي في البند المتعلق بالماء . والآن حان الوقت لتتذكر من جديد هذه الخاصة . وعلى كل حال ، فان مناقشتنا لأسباب التفكك الالكتروليتي كانت ستوصلنا الى هذه الخاصة حتى ولو أنها كانت غائبة عن أذهاننا . والواقع أن الايونات قد تكونت نتيجة التفاعل بين المادة المذابة والمذيب ، أى تكونت الكاتيونات والأيونات . ولكن ، ما الذي دفعها على الابتعاد عن بعضها البعض ؟ فالمعلوم أن الشحنات المتساوية يجب أن تتجاذب . ويمكننا حساب طاقة

هذا التجاذب من قانون كولون :

$$E = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r \epsilon}$$

حيث E طاقة التأثير المتبادل و Z شحنة الايون و e شحنة الالكترون و r المسافة بين الايونين و ϵ ثابت العزل الكهربائي .
وكما نرى ، فان ثابت العزل الكهربائي هو ذلك العامل الذى يضعف طاقة التأثير الكهربائي الاستثنائي المتبادل بين الايونات (تنخفض E كلما ازدادت قيمة ϵ) . ولهذا ، فان تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين يكون واحدا في البنزول والماء :



ولكن ثابت العزل الكهربائي في البنزول يساوى ٢ وهذا يعنى أن الكاتيون NH_4^+ والانيون Cl^- يتجاذبان نحو بعضهما تجاذبا أضعف بمرتين مما هو عليه في الفراغ . ولهذا لا توجد ايونات حرة من الأمونيوم والكلور في المحلول البنزولى . وفي الماء تضعف طاقة التأثير المتبادل ٨٠ مرة عما هي عليه في الفراغ . ونتيجة لذلك يتفكك الزوج الايوني وتظهر الايونات الحرة في الماء . ويصبح المحلول الماءً لكلوريد الأمونيوم قادرا ، بخلاف محلوله البنزولى ، على نقل أو توصيل التيار الكهربائي .
وهكذا ، فان وجوب كون ثابت العزل الكهربائي عاليا عند المذيب هو الشرط الكافي لتشكيل المحلول الالكترولى .

دليل الحموضة . تتيح لنا قوانين التفكك الالكترولىتي فهم العديد من خواص محاليل الالكتروليات ، كالمخاصة التى تنخفض مثلا عند ازدياد تركيز الايونات . وسيشعر القارئ فورا أن الكلام هنا مختصر ولكنه غامض جدا ويشبه الألغاز . وعلى كل حال ، فالمؤلف لا ينوى أبدا الحديث عن الألغاز هنا وهو يدعونا ، بهدف ازالة هذا الغموض ، الى تكرار معلوماتنا حول اللوغاريتمات .
نعلم أن لوغاريتم الكسر عدد سالب . والمتعارف عليه عند استعمال اللوغاريتم العشري أن يترك الجزء الصحيح من اللوغاريتم سالبا ويجعل الجزء العشري منه موجبا . فلوغاريتم العدد 0,2 أو 2×10^{-1} مثلا يساوى 1,301 . ولكن من الأفضل والأسهل استعمال اللوغاريتم « الصحيح » . ولهذا الغرض يضاف الى الجزء السالب الجزء العشري الموجب :

$$\lg 0,2 = -0,699 \text{ اذن } (-1) + (+0,301) = -0,699$$

والآن سيفهم القارئ الغرض من ذكرنا للوغاريتم في كتابنا هذا الخاص بالمحاليل .
لنفرض أنه لدينا محلول مائى لحمض قوى ما ك HCl مثلا . وليكن تركيز هذا المحلول ٠١ جزيئى (0,01M) . أى أنه يوجد واحد من المائة من الجزيء الجرامى لـ HCl في لتر من المحلول . وبما أن كل جزيء من HCl يعطى أثناء تفككه الى ايونات ايونا واحدا من H^+ (لا يعطى H^+ بالطبع وإنما H_3O^+ ، ولكن هذا ليس بالأمر الهام في حالتنا هذه) ، لذا فان تركيز H^+ في محلول من HCl تركيزه ٠١ جزيئى يساوى ٠١ ايون جرامى في اللتر .

pH	تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول
0	1 ايون جرامي في اللتر
1	0,1
2	0,01
3	0,001
4	0,0001
5	0,00001
6	0,000001

والآن يمكننا أن نحسب قيمة الـ pH : احسب pH محلول من حمض الكبريتيك تركيزه 0,0005 مول في اللتر . يتفكك هذا الحمض حسب المعادلة التالية $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. فكل جزيء جرامي من الحمض يعطي ايونين جراميين من H^+ . إذن ، فتركيز ايونات الهيدروجين في هذا المحلول يساوي $0,0005 \times 2 = 0,001$ ومنه $pH = -\lg 10^{-3} = 3$.

ولحساب pH المحاليل التي يبلغ فيها تركيز ايونات الهيدروجين 10^{-7} أو أقل لا بد أن نتذكر العالم الألماني كولراوشه (في أواخر القرن الماضي) الذي قام طيلة عدة سنوات بتقطير الماء ... من وعاء الى آخر . وكان مدير المعهد الذي يعمل فيه كولراوشه يمنع الضيوف من زيارة مخبر هذا

وفي المراجع والكتب الكيميائية يعبر عن تركيز الجزيئات أو الايونات في المحلول بوضع صيغتها ضمن قوسين . ولهذا يكون التعبير « العلمي » عن تركيز ايونات الهيدروجين في محلولنا السابق كما يلي : $[H^+] = 0,01$. ولو غاريتم هذا العدد يساوي $\lg[0,01] = -2,0$ أو $-2,0$.

وقد اتفق أن يعبر عن تركيز ايونات الهيدروجين في المحاليل المائية بما يسمى بقيمة الـ pH التي تمثل رياضيا كما يلي $pH = \lg[H^+]$. واليكم بعض التعليق حول هذا الموضوع . ولنبدأ بالسؤال التالي : لماذا يكون من الأسهل التعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين باللوغاريتم وليس بالعدد الموافق له ؟ السبب بسيط ومقنع جدا : فمعظم الكيميائيين (وغيرهم أيضا) يتعاملون بمحاليل يكون تركيز ايونات الهيدروجين فيها صغيرا جدا ، مثل 0,000001 . وأظن أن القارئ يتفق معي في أن استخدام مثل هذه الأرقام أمر غير مريح أبدا ، كما أن الشكل المختصر لكتابة هذا العدد (10^{-6}) لا يحل المشكلة . ولكن الشكل اللوغاريتمي لكتابة هذا العدد مختصر جدا ولا يقل تعبيرا عن الأشكال الأخرى . والحقيقة أن $\lg 10^{-6} = -6$.

والآن دعونا نوضح لماذا أن الـ pH لوغاريتم سالب : فكما أسلفنا ، فإن هذه الخاصة عند المحلول تستخدم للتعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين فيه ولتقدير حموضة المحلول كيميا . وبما أن قيمتها صغيرة جدا في معظم الحالات وأقل من الواحد دوما ، لذا فإن لوغاريتمها هو عدد سالب دوما . ولكي لا نضطر دوما الى كتابة اشارة الناقص « - » تم الاتفاق على أن تكون الـ pH مقدارا سالبا لقيمة سالبة ، أي يجب أن تكون موجبة دوما . وسنختم مناقشتنا هذه بالجدول التالي :

العالم خشية ألا يقوم أحدهم بالتهكم عليه أو السخرية من عمله السخيف هذا .

وعلى كل حال ، فإن التهكم على كولراوشه لم يكن في محله أبدا . فهذا العالم المحرب كان يقوم بعمل هام من جميع النواحي . فقد كان يحاول الحصول على ماء ذى درجة نقاوة أعظم ما يمكن (في ذلك الوقت طبعا) . ولم يكن الماء النقى جدا هدفا بحد ذاته ، وإنما أراد كولراوشه ، بتعيينه للناقلية (الموصلية) الكهربائية لهذا الماء ، أن يحسب تركيز الأيونات في الماء . وبتعبير آخر ، فقد كان يحاول أن يحدد مدى نشاط سير تفاعل التفكك الذاتي للماء $H_2O \rightarrow H^+ + H^-$ (تحدثنا مفصلا عن هذه العملية على الصفحة ٧٠) .

الجداء الأيوني (الحاصل الأيوني) . يعبر عن درجة سير عملية التفكك الذاتي للماء ، أى درجة تفكك الماء الى الكاتيونات H^+ والأيونات OH^- ، بمقدار يسمى بالجداء أو الحاصل الأيوني للماء . وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في تركيز أيونات الهيدروكسيل $[OH^-]$. وكما تبين نتيجة قياس الناقلية (الموصلية) الكهربائية للماء النقى ، فإن $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$. ويعتبر الجداء الأيوني من جميع النواحي أهم خاصية للماء كمذيب .

وهنا كل شيء مهم وخاصة أن الجداء الأيوني للماء هو قيمة ثابتة وفي أى محلول مائى توجد دائما الأيونات H^+ والأيونات OH^- . ولتأخذ مثلا محلول حمض الكبريتيك السالف الذكر . فقد أثبتنا أن تركيز الأيونات H^+ في هذا المحلول يبلغ 10^{-3} . ومن هنا يمكن حساب تركيز أيونات

الهيدروكسيل في هذا المحلول اعتمادا على قيمة الجداء الأيوني للماء : $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$ ومنه $10^{-3} : 10^{-14} = 10^{-11}$.

ترتبط عادة أيونات الهيدروكسيل بالمحاليل القلوية . ولكن يتبين هنا أنها توجد في محلول الحمض أيضا ، والأكثر من ذلك أنه يمكن حساب تركيزها بدقة . ويسرى الكلام نفسه على تركيز الأيونات H^+ في المحاليل القلوية .

ولنحسب الآن قيمة $[H^+]$ في محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه $0,0001M$. فمن الواضح أن $[OH^-] = 10^{-4}$ في هذا المحلول . إذن $[H^+] \times 10^{-4} = 10^{-14}$ ومنه ينتج أن $[H^+] = 10^{-14} : 10^{-4} = 10^{-10}$. وبالتالي فإن pH المحلول القلوى ذى التركيز $0,0001M$ تساوى 10 .

وهكذا ، فإن الـ pH خاصة عامة تعبر عن حموضة المحلول . وهى تصلح في آن واحد للمحاليل الحمضية (حيث تكون قيمة الـ pH أقل من ٧) والمحاليل المعتدلة (تساوى قيمة الـ pH عندها ٧ تماما) والمحاليل القلوية (حيث الـ pH أكبر من ٧) . وينتج من ذلك أنه يمكن (بل ويجب) الحديث عن حموضة المحاليل القلوية كما تعتبر الـ pH خاصة من خواصها الهامة .

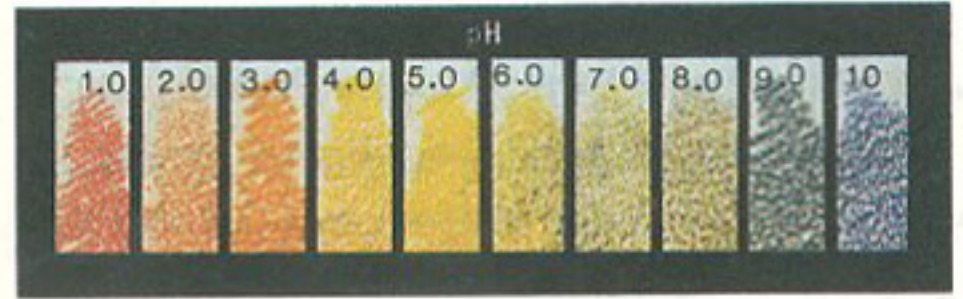
وباعتقادي ، فإنه لا توجد صناعة كيميائية أو صيدلانية أو بيوكيميائية لا تعتمد في إنتاجها على قيمة الـ pH كدليل هام على جودة النواتج النهائية أو الوسطية . وعلى كل حال ، فإن هذه القيمة لا تهم العاملين بالصناعة فقط . فقد تبين أن pH المادة الخلوية تتأثر بحالة الجسم . ولهذا ، فليس من المستبعد أن يركز الأطباء اهتمامهم في المستقبل

الالكتروليتات . والنوع الثاني ، وهو محاليل الالكتروليتات ، وفيها ينتقل التيار بواسطة الايونات .
وتهمنا هنا ، طبعا ، النواقل من النوع الثاني ، أى محاليل الالكتروليتات ، ولهذا فسندرسها بالتفصيل .

المنحنى « الأحذب » . نبدأ بالتجربة ، لأنها عماد أى فرع من فروع العلم . وسنقيس علاقة الناقلية الكهربائية للمحلول بتركيز الالكتروليت . ولنأخذ ، مثلا ، ملح الطعام ونضيفه بدفعات صغيرة الى كمية معينة من الماء ثم نقيس فى كل مرة الناقلية (الموصلية) الكهربائية* . فى البداية تزداد الناقلية الكهربائية بازدياد التركيز . وهذا أمر واضح جدا لدرجة أن القارئ سيأسف على قيامنا بدراسة نتائجها بديهة وواضحة . والواقع أنه كلما ازداد تركيز كلوريد الصوديوم فى المحلول ازداد تركيز الايونات . وبازدياد عدد الايونات يزداد عدد الشحنات التى تنتقل عبر المحلول .

ولكن ، سرعان ما يصبح ارتفاع الناقلية الكهربائية ، نتيجة اضافة الملح ، أقل مما كان عليه فى السابق . وبعد ذلك ... تبدأ الناقلية الكهربائية بالهبوط بالرغم من أن تركيز الملح يستمر فى الارتفاع . وتظهر هذه النتائج على منحنى يأتى « أحذب » ، ولا أظن بأن منحنيا آخر تعرض لجدال عنيف ونقاش طويل كما تعرض له هذا المنحنى .

* يدور الحديث هنا وفيما بعد عن الناقلية الكهربائية النوعية وهى قيمة تساوى مقلوب المقاومة النوعية لسم³ واحد من المحلول . ويرمز اليها بالحرف اليونانى κ .



لوحة ال pH

القريب ليس فقط على حرارة المريض وإنما على قيمة ال pH فى جسمه (وهى تختلف من عضو الى آخر وليست واحدة حتى فى خلايا العضو الواحد) .

توجد عدة طرائق لتعيين قيمة ال pH تجريبيا ، ونذكر هنا أكثرها انتشارا : تشرب وتبلل ورقة ترشيح بمجموعة من الأدلة المختلفة (وهى مركبات عضوية تغير لونها تبعا لقيمة ال pH) . فيكفى أن نغمس هذه الورقة فى المحلول حتى تتلون بلون يوافق قيمة ال pH عنده . وتلاحظون على اللوحة المعروضة أمامكم الألوان التى تتلون بها ورقة الترشيح تبعا لقيمة ال pH . ولا شك بأن هذه الطريقة ليست دقيقة جدا الا أنها تكفى لأغراض عملية فى حالات كثيرة .

التيار يجرى عبر المحلول

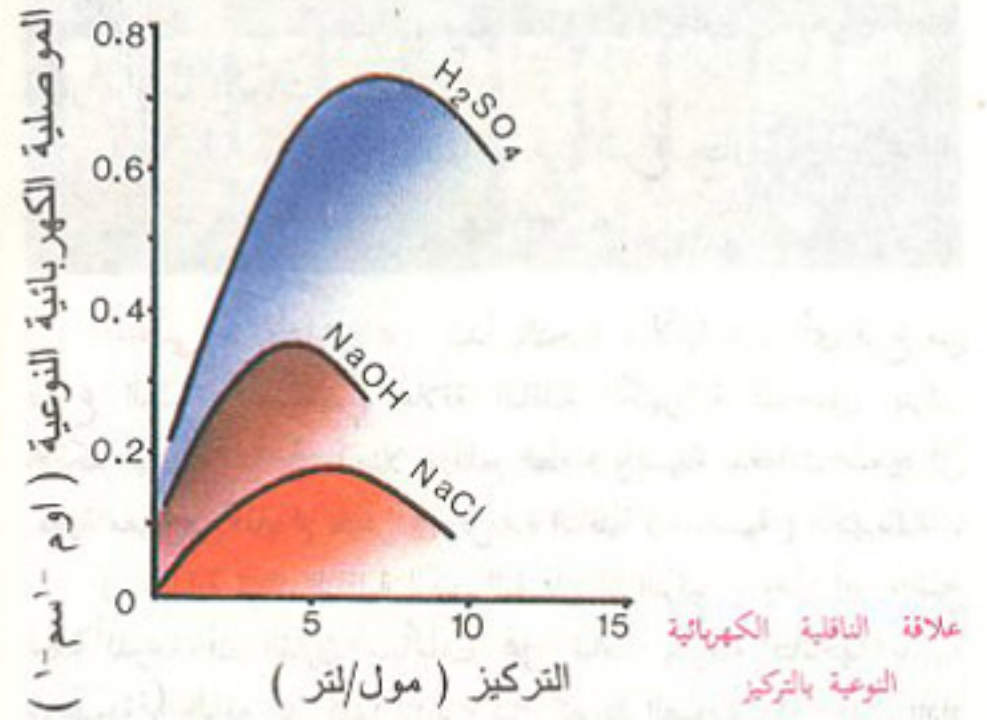
كفى شئ يبدو بسيطا لأول وهلة . فهناك نوعان من النواقل (أو الموصلات) : النوع الأول وهو الفلزات ، وفيه ينتقل التيار بواسطة

المجالات الأخرى . فبالرغم من التفسير الجيد الذي قدمه أرنيوس الا أنه تبين في حالة كلوريد الصوديوم والالكتروليات القوية الأخرى أنه لا توجد جزيئات غير متفككة في محاليلها . فالالكتروليت كله ، مهما كان تركيزه ، يتفكك كليا الى ايونات .

يعزى هذا السلوك الخاص عند الناقلية الكهربائية النوعية الى أنه لكل ايون في المحلول ... « حاشيته » الخاصة به (يبدو هذا التعبير غريبا بالنسبة لنظرية المحاليل ولأية نظرية أخرى ولكنه منتشر في المراجع العلمية) .

وكانت نظرية المحاليل تعتبر على مدى عشرات السنين أن جزيئات المادة المذابة في المحلول تسلك سلوك الجزيئات في الغاز ، أي أنها تتحرك كما تشاء ولا تؤثر عمليا على بعضها البعض . وكان يبدو أن هذه الأفكار صحيحة تماما فقد بنيت عليها دراسات وطرائق رائعة في المحاليل كطريقتي ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة التجمد (راجع الصفحة ٥٠) . ولكن هذه الأفكار والأسس تحطمت تحت « ثقل » المنحنى « الأحدب » .

محلول - بلورة . لا تستطيع الايونات في المحلول الا أن تؤثر على بعضها بعضا لأن الايونات ذات الشحنات المتعاكسة تتجاذب فيما بينها ، بينما تتدافع الايونات ذات الشحنات المتماثلة . ولهذا تحاول الايونات في المحلول أن تترتب وتنظم نفسها بحيث يكون تأثيرها على بعضها أقل ما يمكن . واذا أردنا ترجمة هذا الكلام الأدبي الى لغة الفيزياء الدقيقة قلنا بأن الايونات تتوضع بالنسبة لبعضها البعض في المحلول بحيث تكون طاقتها الكامنة أقل ما يمكن .



قدمت النظرية الكلاسيكية للتفكك الالكتروليتي ، أي نظرية أرنيوس ، تفسيراً مقنعاً جداً ، لأول وهلة ، لقضية أن علاقة الناقلية الكهربائية النوعية بالتركيز تمر خلال نهاية عظمى . فقد أكدت هذه النظرية أن الالكتروليات تتفكك كليا في المحاليل المخففة ولكن درجة تفككها تنخفض كلما ازداد التركيز ، وبالتالي ينقص عندئذ عدد الجسيمات التي تشترك في نقل التيار . وهذا هو السبب في أن الناقلية الكهربائية تزداد في البداية ثم تنخفض بعد ذلك .

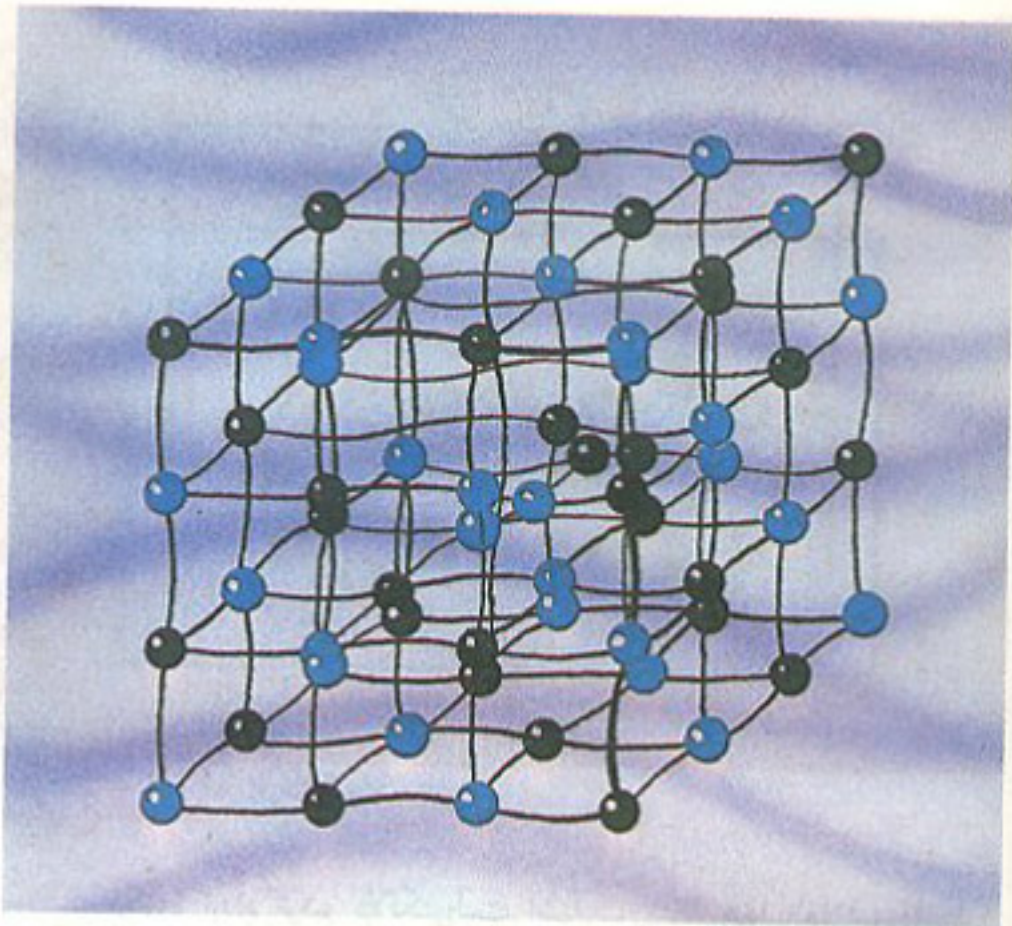
وهذا التفسير مثال جيد على القاعدة التي تقول بأن الآراء المبنية على « نظرة أولية وسطحية » يجب أن تؤخذ بحذر دائما .

وفي العلم يجب أن يكون هذا الحذر أشد بعشرات المرات منه في

وهذا التوضع يوافق نظاما معيناً يسميه الفيزيائيون بالبنية .
 وما قد ظهرت الكلمة التي أردت الوصول إليها . فقد تبين أن محاليل
 الالكتروليتات ، بخلاف محاليل اللاالكتروليتات ، تملك بنية واضحة . ففي
 محلول كلوريد الصوديوم تكون هذه البنية شبيهة ... ببلورة هذا الملح
 نفسها .

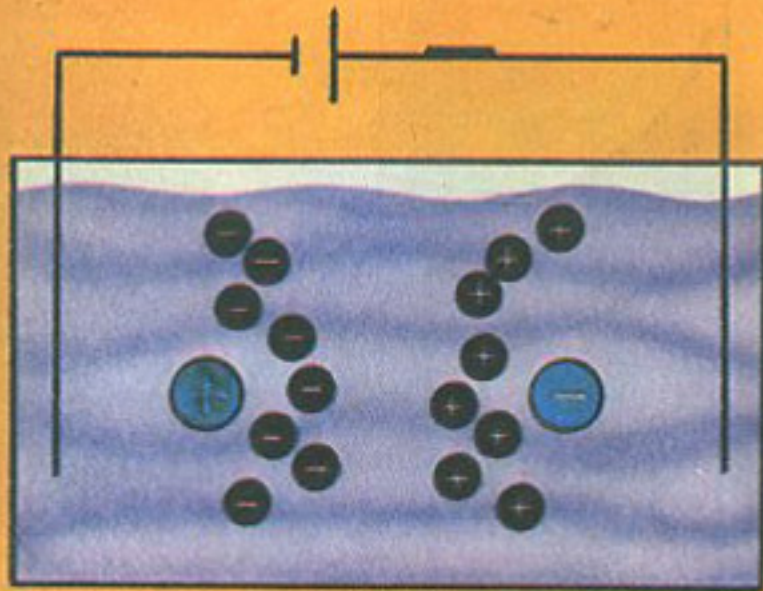
تشاهدون على الشكل عنصر حجم محلول ملح الطعام . فلو قارنتم
 هذا الشكل مع شكل بلورة ملح الطعام (على الصفحة ١٥) للاحظتم
 شبيهاً كبيراً بين الشكلين . فكما في البلورة ، كذلك في المحلول ، حيث
 يكون كل كاتيون محاطاً بأشياء من ٨ أنيونات من الكلور ويحاط كل أنيون
 بأشياء من ٨ كاتيونات من الصوديوم . وهذا التوضع بالذات للأيونات
 يوافق الطاقة الكامنة الصغرى لمحلول ملح الطعام (وغيره من
 الالكتروليتات) في الماء .

ولا تظهر مثل هذه الشبكة في المحلول فوراً . فعندما يكون تركيز الملح
 في المحلول صغيراً تكون الأيونات بعيدة عن بعضها البعض وبالتالي يكون
 التأثير المتبادل فيما بينها ضعيفاً . وتكون طاقة اصطدام جزيئات الماء
 بالأيونات أعلى من التأثير المتبادل الكهربائي الاستاتي . ولهذا تتحرك
 الأيونات في المحلول المخفف بشكل مستقل عن بعضها البعض . ومع ازدياد
 التركيز تتوضح بنية المحلول أكثر فأكثر ويشتد التأثير المتبادل بين
 الأيونات ، مما يجعلها تفقد جزءاً كبيراً من حريتها . ويعطينا الشكل صورة
 واضحة عما يحدث عندما يغمس في المحلول الكترودان متصلان بدارة ذات
 جهد معين . فطبعي عندئذ أن تتجه الكاتيونات نحو الكاتود والأنيونات
 نحو الأنود . والأصح أن نكتفي بعد بالقول بأن الأيونات تنوى التوجه نحو



وضع أيونات الالكتروليت في المحلول

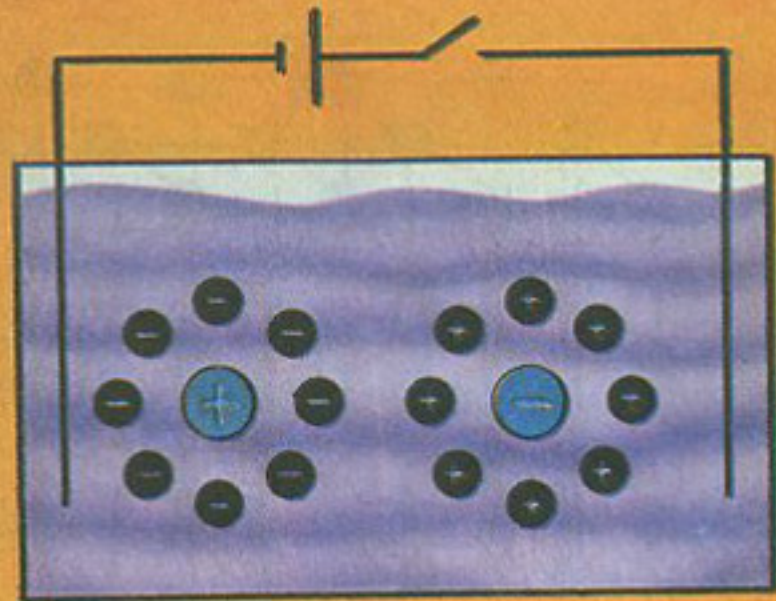
الكتروداتها ولكنها لا تستطيع بعد أن تحقق ذلك نظراً لأن الحاشية المحيطة
 بكل أيون تسحبه في اتجاه معاكس تماماً . ولا تبدأ الأيونات طريقها نحو
 الكترودها إلا بعد أن يصبح الجذب نحو الالكترود أعلى من الأثر الكابح
 للحاشية ، وبعد أن يتصدع غلاف الأيونات ذات الشحنة المعاكسة .



الأثر الاسترخائي

ضعيفا . ولهذا فقد أدخل عند بدء تطور نظرية التفكك الالكترولى مفهوم الناقلية الكهربائية للمحلول عندما يكون تركيز الالكترولى فيه مساويا ... الصفر .

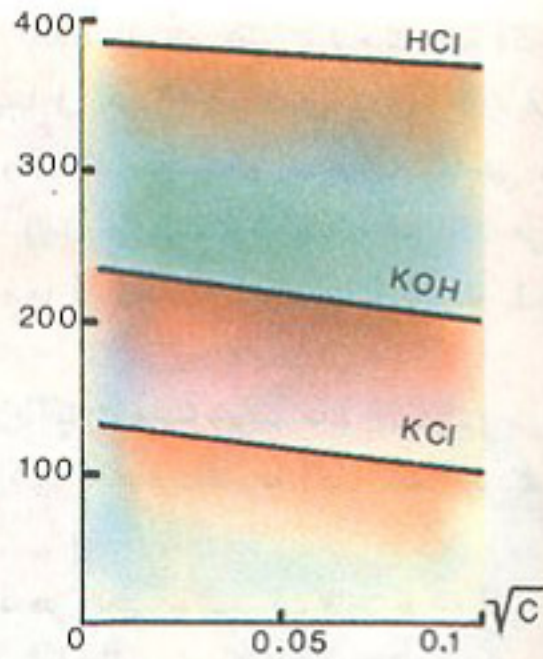
وعلى كل حال ، فالكلام هنا لا يدور حول الناقلية الكهربائية النوعية وإنما يدور حول نوع آخر لهذه الناقلية أكثر استخداما فى الكيمياء الفيزيائية ويسمى بالناقلية الكهربائية الجزيئية . ويمكن توضيح المعنى الفيزيائى لهذه الناقلية كما يلى : لنفرض أنه لدينا اسطوانة - موشر قاعدتها 1 سم^2 . نسكب فيها حجما من المحلول يحوى جزيئا جراميا واحدا من



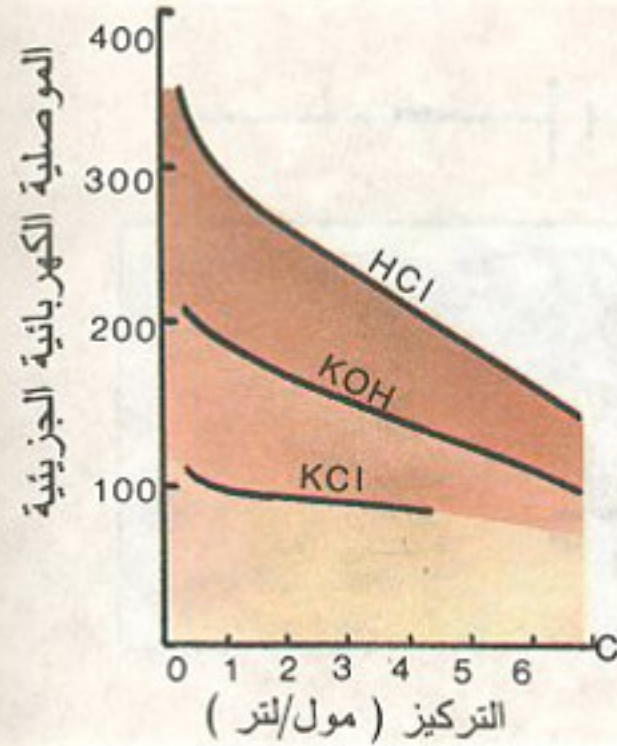
توزيع الشحنات

فكلما ازداد تركيز الالكترولى اشتدت متانة هذا الغلاف المحيط بكل ايون فى المحلول وأصبح من الصعب أكثر فأكثر على الايونات التوجه نحو الكترودها . وهذا هو السبب الرئيسى لهبوط الناقلية الكهربائية عند ارتفاع التركيز كثيرا .

عندما يساوى التركيز ... الصفر . يقوم الكيمائيون الفيزيائيون حتى الوقت الحاضر باعطاء تفسيرات مقبولة لقوانين الناقلية الكهربائية للمحاليل المخففة جدا فقط حيث يكون تأثير الغلاف المحيط بالايون

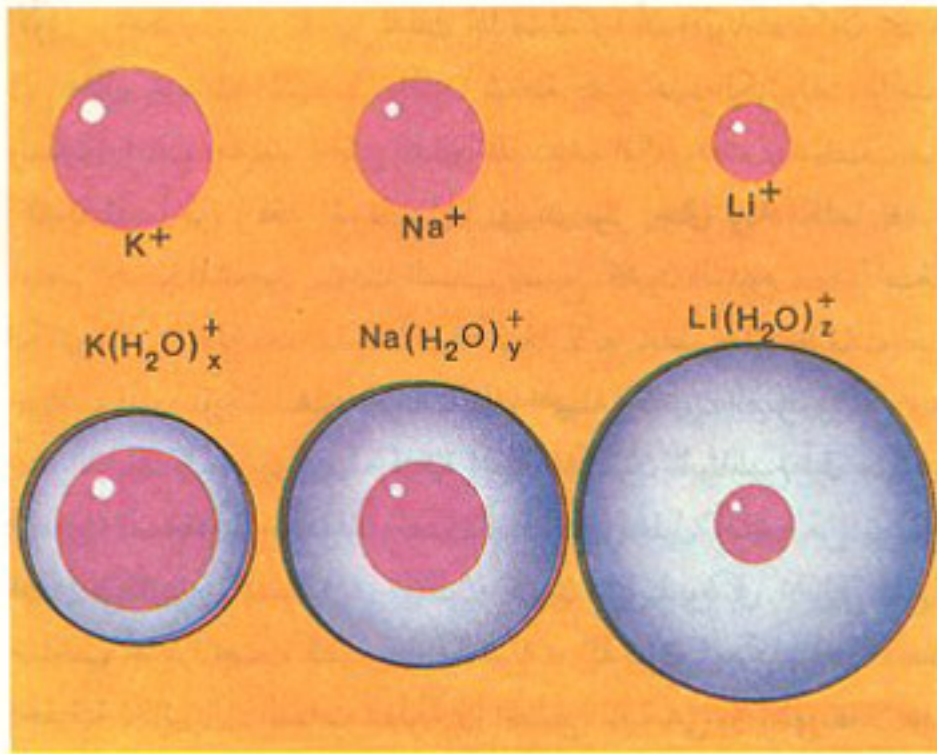


محلول HCl فنشاهد أن الناقلية الكهربائية الجزئية تزداد بسرعة كلما انخفض تركيز الألكتروليت . وعلى أية حال ، فإن الكيميائيين الفيزيائيين الذين يفضلون التعامل بعلاقات خطية وليس بعلاقات منحنية يدرجون على المحور الأفقي قيم \sqrt{c} وليس c . وعندئذ تتحول المنحنيات إلى خطوط مستقيمة يمكن تمديدها حتى تتقاطع مع المحور الشاقولي أي حتى التراكيز المساوية للصفر . وتدعى قيمة الناقلية الكهربائية التي يحصل عليها عندئذ « بالناقلية الكهربائية أثناء التخفيف اللامتناهي في الصفر » (ويرمز إليها بـ λ_0) .
ومن هنا ينتج أن نقل المحلول للتيار يكون أفضل ما يمكن عندما ... لا يوجد فيه الألكتروليت . ولا داعٍ للتعجب والاستغراب لهذا التناقض



علاقة الناقلية الكهربائية
الجزئية بالتركيز

المادة المذابة . وهنا تساوى الناقلية الكهربائية الجزئية مقلوب مقاومة مثل هذا العمود من المحلول (ويرمز إليها بالحرف اليوناني λ) . وبمعرفه الناقلية الكهربائية النوعية يمكن حساب الناقلية الكهربائية الجزئية من العلاقة البسيطة $\lambda = \frac{1000 \kappa}{c}$ (حيث c - تركيز المحلول مقدرًا بالمول / لتر) .
وفي حالة المحاليل المخففة تكون العلاقة بين التركيز والناقلية الكهربائية الجزئية محددة تمامًا : إذ تزداد الناقلية الكهربائية للمحلول بانخفاض التركيز . وليس هناك أي خطأ مطبعي في هذا الكلام . فالناقلية الكهربائية تزداد فعلاً كلما انخفض التركيز ولننظر مثلاً إلى منحنيات علاقة λ بـ c



الكاتيونات المنحللة وغير المنحللة
للفلزات القلوية

كاتيون الليثيوم أعلى من حركة كاتيون الصوديوم . وهذه الأخيرة يجب أن تكون ، بالطبع ، أعلى من حركة كاتيون البوتاسيوم . ويبقى علينا أن نحصل على تأكيد لما تنبأنا به من الجدول الذي يعطى قيم حركة الايونات المختلفة . وهنا تظهر المفاجأة ويتبين أن حركة كاتيون الليثيوم (مقدرة بوحدات شرطية) تساوى ٣٨١٦ وحركة كاتيون الصوديوم (٥٠١) وحركة كاتيون البوتاسيوم ٧٣٥٥ وحركة كاتيون الروبيديوم ٧٧٨ . وهكذا نحصل على علاقة معاكسة تماما لما ظهر لنا بديهيا للوهلة

الواضح فقد أشرنا سابقا بكل تحديد الى أن الايونات تتحرك بحرية أكبر كلما ضعف التأثير المتبادل بينها في المحلول الذى يؤدي الى ازدياد الناقلية الكهربائية . ولهذا فان λ_0 ليست قيمة غير منطقية ، وإنما هي ، على العكس ، قيمة محددة تماما وتدل على الناقلية الكهربائية التى كان من المفروض أن يتمتع بها المحلول فيما لو احتفت فيه التأثيرات المتبادلة بقيم الايونات .

وتسمى قيم λ_0 المنسوبة الى ايونات معينة بحركية هذه الايونات ويعتبر هذا الاصطلاح صحيحا لأن الايونات تتحرك بسرعة أكبر كلما ازدادت الناقلية الكهربائية الجزيئية .

وقد عبر بطل احدى القصص العصرية للشباب قائلا « انه لشيء ملل كالجداول » . بيد أن دراسة الجداول التى تتضمن مثلا الخصائص الكيميائية الفيزيائية للمواد عمل مفيد وهام أيضا . وهذا الكلام يسرى تماما على الجداول المتضمن معلومات عن حركية الايونات . ولكننا سنقوم ، قبل أن نطلع على الجدول ، باعطاء بعض التنبؤات .

فستنبأ مثلا ، كيف ستتغير حركية الايونات في السلسلة $K^+ - Na^+ - Li^+$ ؟ ولم يقع اختيارنا على هذه السلسلة عرضا . فالعناصر الثلاثة ترتبط بأواصر القرين لأنها تقع في فصيلة واحدة من جدول مندلييف الدورى تدعى فصيلة الفلزات القلوية . وتظهر هذه الايونات على الشكل ممثلة حسب مقياس واحد .

وهذا الشكل لا يدع مجالاً للشك في نتيجة التنبؤ . فايون البوتاسيوم « السمين » سيشق طريقه خلال حشد كبير من جزيئات الماء ببطء أكثر من ايون الليثيوم الصغير والنشط . ومن الطبيعى أنه يجب أن تكون حركية

الأولى . ويمكن اعطاء تفسير لذلك اذا ما تذكرنا أن الايونات تكون محاطة في المحلول بجزيئات المذيب . وتكون شحنة جميع هذه الكاتيونات واحدة وتساوى $+1$. أما توتر الحقل الذى تخلقه هذه الكاتيونات ، فيختلف من كاتيون الى آخر . فقد أشرنا سابقا الى أن توتر المجال يزداد كلما نقص حجم الجسم المشحون . ولهذا السبب يصبح كاتيون الليثيوم ، وهو أصغر الكاتيونات الثلاثة حجما ، أكبرها فعلا لأنه محاط بعدة طبقات من جزيئات الماء . ويكون عدد جزيئات الماء المحيطة بكاتيون الصوديوم أقل منه عند الليثيوم كما وتكون الطبقة المائية المحيطة بكاتيون البوتاسيوم أرق منها في الحالتين السابقتين ولهذا فان نصف قطره في المحلول أصغر من نصفى قطرى الكاتيونين السابقين . ويكون كاتيون الروبيديوم في المحاليل المائية صاحب أصغر نصف قطر بين الكاتيونات المذكورة . وهكذا فان الأبعاد الحقيقية لكاتيونات الفلزات القلوية في المحاليل المائية هي كما تظهر فعلا على الشكل الصحيح .

سباق البدل في المحلول . والآن ، وبعد أن أصبح كل شيء في مكانه سأحاول التنبؤ بخصوص حركية أصغر كاتيون بين الكاتيونات الصغيرة إلا وهو كاتيون الهيدروجين H^+ . فلا شك بأن هذا الكاتيون محاط بأئح من وأرض طبقة من الماء . ولهذا فان كاتيون الهيدروجين المميه يجب أن يتحرك ببطء شديد جدا في المحلول . ولكن الجدول يدل على أن حركية كاتيون الهيدروجين ليست كبيرة فقط وإنما كبيرة جدا جدا وتساوى ٣٥٠ . أى أكبر بتسع مرات منها عند الليثيوم وأعلى بسبع مرات منها عند الصوديوم . ولكي نفهم السبب في كون الحركية عالية جدا عند كاتيون

الهيدروجين نتصور باصا من باصات المدينة مزدحما جدا بالمسافرين وأن أحد الاشخاص دخل اليه من البلب الخلفى بصعوبة ووقف في مكانه لا يستطيع الانتقال أو حتى التحرك والالتفات يمنا أو يسرة . ولكن عليه أن يشتري بطاقة من الجاني الذى يقف في مقدمة الباص ولا يستطيع هو الآخر الانتقال ضمنه . عندئذ يسلم هذا الشخص قطعة النقود الى جاره ويرجوه أن يعطيها الى المسافر الواقف أمامه . وهكذا تنتقل قطعة النقود من مسافر الى آخر حتى تصل الى الجاني ، فيقطع البطاقة ويقدمها الى جاره لتتابع مسيرها بالطريقة السابقة حتى تصل أخيرا الى صاحبها . وكان بإمكان المسافر المذكور أن يشق طريقه بصعوبة وسط هذا الحشد المزدحم من المسافرين . ولكن لا داع لذلك فالبطاقة وصلت اليه بجهد أقل . فاذا كان المسافرون قد توصلوا الى مثل هذه الطريقة الاقتصادية (من حيث انفاق الطاقة) فهل تكون الطبيعة أقل منهم دهاء وابتداعا ؟

ان ما يحدث أثناء مرور التيار خلال محلول يحوى كاتيونات الهيدروجين ، أى خلال محلول الحمض ، يذكرنا كثيرا بالباص الآنف الذكر . فكاتيون الهيدروجين المحاط بطبقة سميكة من جزيئات الماء لا يستطيع التحرك من مكانه بسهولة . عندئذ ينتقل البروتون النشط والصغير جدا الى جزىء الماء المجاور له . وهذا يقذفه بدوره فورا الى جاره . وهكذا يستمر انتقال البروتون من جزىء الى آخر حتى يصل الى الالكترود (الكاتود) .

ويقدم لنا الشكل صورة واضحة عن آلية انتقال التيار خلال المحلول وهى تسمى مجازا بآلية سباق البدل (تسمى أحيانا بالآلية المتسلسلة) ومن الطبيعى أن يكون تقاذف البروتون أفضل وأنسب (من الناحية

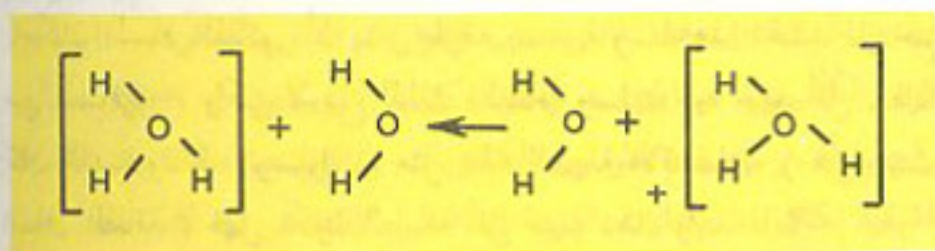
ينتقل خلال المحلول بواسطة الالكترونات أيضا . « وسيعترض القراء على ذلك قائلين بأن المعروف منذ فترة طويلة أن محاليل الالكترونات تمتاز عن الفلزات في أنها تنقل التيار بواسطة الايونات وليس بواسطة الالكترونات ولهذا تسمى بالنواقل من النوع الثاني » . وعلى أية حال ، فان ما ستحدث عنه فيما بعد يعتبر مثالا آخر على أن الطبيعة أكثر ذكاء ودهاء من أية طريقة تصنيف اخترعها الانسان . أضف الى ذلك أن ظاهرة الناقلية الالكترونية في المحاليل اكتشفها الانسان نفسه أيضا . ولهذا فليس هناك أى مبرر لتوجيه الاتهام الى الطبيعة والاستياء منها .

ولنبداً بالسؤال التالي : لماذا لا يستطيع التيار الانتقال عبر المحلول بواسطة الالكترونات ؟ يعطى الكيميائيون جوابا مقنعا عن هذا السؤال . فلكى ينتقل التيار بواسطة الالكترونات لا بد أن تتواجد هذه الالكترونات بحالة حرة في المحلول . ولكن المعروف أنه حالما تظهر الالكترونات الحرة في الماء فانها تدخل معه فورا في تفاعل كيميائي $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. أجل ، فالالكترونون مختزل قوى جدا ، وهو يختزل الماء رأسا الى هيدروجين حر . ولهذا ، لا تستطيع الالكترونات الحرة التواجد في الماء (وبتعبير أدق ، فهي لا تستطيع التواجد فترة طويلة) .

ولكن ، هل الماء هو المذيب الوحيد لتحضير المحاليل ؟ وهل يستحيل اختيار مذيب يكون اختزاله أصعب من الماء ؟ والجواب هو أن مثل هذه المذيبات موجودة وعددها ليس قليلا . وكمثال عليها نذكر الأمينات المختلفة ، وخاصة أول فرد بينها وهو النشادر .
فاذا رمينا قطعة من فلز البوتاسيوم في النشادر السائل لاحظنا أنها



آلية «سباق البدل» في نقل التيار بواسطة البروتونات



انتقال البروتون بواسطة جزيئات الماء

الطاقة) من انتقال الايون المميه خلال المحلول . ولهذا السبب بالذات تكون حركية كاتيون الهيدروجين أكبر بكثير من حركية جميع الايونات الأخرى .

الالكترونات تجرى عبر المحلول . والآن علينا أن ندحض أفكارا أصبحت قديمة نوعا ما . فالبعض من القراء لا يزال مقتنعا حتى الآن بأن التيار لا ينتقل خلال المحاليل الا بواسطة الايونات . ولكن تبين أنه يمكن أن

تذوب فيه كما يذوب السكر في الماء . ولعل هذه المقارنة مناسبة هنا بوجه عام . فالواقع أن كلمة « الذوبان » يطلقها الكيميائيون على عمليتين تتشابهان خارجيا ولكنهما تختلفان داخليا ، بل يمكن القول بأنهما متعاكستان .

ولنفرض أن السكر الآنف الذكر يذوب في الماء . فإذا بخرنا المحلول الناتج بعد الذوبان حتى الجفاف لاحظنا ظهور بلورات من ذلك السكر الذي استعمل لتحضير المحلول .

ولكن شيئا آخر يحدث عندما يذاب الزنك في حمض الهيدروكلوريك . فبالرغم من أن الزنك سيذوب في الحمض بكل « رغبة » إلا أنه بعد تبخير المحلول الناتج لن نكتشف أى شيء يشبه الفلز الأصلي . فكيف يمكن أن يكون كلوريد الزنك المتكون أثناء الذوبان شبيها بفلز الزنك الأصلي ؟

وهكذا نرى أنه يوجد نوعان من الذوبان : ذوبان يرتبط بتفاعل كيميائي وذوبان آخر تبقى أثناءه جزيئات المادة المذابة على حالها . فالبوتاسيوم يذوب جيدا في الماء ولكن يتكون عندئذ ، كما هو معلوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم : $2K + 2H_2O = H_2 + 2KOH$. وفي النشادر السائل يذوب فلز البوتاسيوم أيضا ، ولكنه يبقى فلزا على حاله . فإذا فصلنا المذيب من هذا المحلول تكونت بلورات البوتاسيوم من جديد .

وبالرغم من ذلك ، فإن فلز البوتاسيوم يسلك سلوك الالكتروليت في النشادر السائل . فهو يخضع لتفكك الكتروليتي . حسب المعادلة $K = K^+ + e$. فإذا غمسنا في مثل هذا المحلول الكتروليت متصلان بتوتر (فلطية) معين لاحظنا أن التيار يمر خلال هذا المحلول . وستنتقل عندئذ

الكمية العظمى من الكهربياء عبر المحلول بواسطة الالكترونات وليس بواسطة ايونات البوتاسيوم . وهذا أمر مفهوم تماما لأن حركة الالكترونات الخفيفة جدا خلال المحلول أفضل طاقيا بكثير من حركة كاتيونات البوتاسيوم الكبيرة .

الذوبانية

هذه هي الكلمة الوحيدة بين عناوين فصول هذا الكتاب والتي تسبب انفعالا عنيفا عند كل كيميائي . ويعود سبب ذلك الى أن تشكل المحلول يتوقف ، قبل كل شيء ، على ذوبانية مادة ما في المذيب . ولكن العلماء لا يعرفون الا القليل جدا عن الذوبانية وعن علاقتها بالظواهر الأخرى .

ولا داع للبحث والتنقيب عن الامثلة التي تؤكد ذلك . فالكثيرون منا قد تأكدوا بتجربتهم الخاصة من أن كبريتات الباريوم ضعيفة الذوبان جدا في الماء . وبالعكس ، فان كبريتات المغنسيوم تذوب جيدا في الماء لدرجة أن بلورات هذا الملح عندما تترك في الهواء فانها تمتص بشراهة أبخرة الماء وتنصهر مكونة محلول مركزا .

والغريب في الأمر أن المغنسيوم والباريوم عنصران من فئة واحدة في جدول مندلييف الدوري وهما يتمتعان بصفات متشابهة تظهر واضحة في معظم التفاعلات الكيميائية والظواهر الفيزيائية باستثناء الذوبانية . فما هو السبب في أن $MgSO_4$ و $BaSO_4$ يختلفان في الذوبانية ؟ لا أحد يمكنه أن يعطى جوابا مقنعا ومحددا عن هذا السؤال بالرغم من كثرة عدد

النظريات التي تفسر (أو بالأحرى تحاول تفسير) ظاهرة الذوبانية . ولا أظن بأن أحدا من الكيميائيين يدفعه الاغراء كى يضيف الى هذا العدد من النظريات نظريته الخاصة . وهذا مثال آخر على أن وجود عدد كبير من النظريات يدل على الغموض وسوء الحال لأنه لو كانت هناك نظرية جيدة واحدة لما كانت هناك حاجة الى نظريات أخرى غيرها .

« **الشبيه في الشبيه** » . أصاغ الكيميائيون القدامى أول نظرية للذوبانية على النحو التالى : « Similia similibus solventur » أى « الشبيه يذوب في الشبيه » . وراح الكيميائيون يفتشون عن مذيب عام يذيب كل شيء . وكان بحثهم عن هذا المذيب لا يقل حرارة وحماسة عن تفتيشهم عن حجر الفلاسفة . فقاموا يخلطون ، مثلا ، جميع السوائل التي أمكنهم استخلاصها من جسم الانسان . ومزجوا أنواعا مختلفة من النبيذ . وجمعوا بين أنواع مختلفة من السوائل « الكاوية » حتى توصلوا في نهاية الأمر الى « الماء الملكى » (وهو مزيج من حمض النتريك والهيدروكلوريك) . ومع ذلك فلم يجدوا هذا المذيب الهام ويمكننا أن نسبق الحوادث ونقول بأنه لم يكن بإمكانهم العثور على مثل هذا المذيب العام . وهكذا ، فان « الشبيه يذوب في الشبيه » ملاحظة صحيحة . فالواقع أن الهيدروكربونات ، مثلا ، تذوب في الهيدروكربونات (الهكسان يذوب في البنزول و ... الخ) ولكنها تذوب قليلا في الماء . وكذلك ، فان فوق أكسيد الهيدروجين HO - OH الذى لا يختلف الا قليلا عن الماء يمتزج مع الماء بجميع النسب . ومن ناحية أخرى ، فان حمض الخليك CH₃COOH يمتزج بجميع النسب مع الهيدروكربونات والماء على حد

سواء . وهذا أمر مفهوم : فحمض الخليك يحتوى على جزء « مشابه للماء » هو مجموعة الهيدروكسيل OH ، وجزء آخر « هيدروكربونى » هو المجموعة CH₃ .

وعلى كل حال ، فبالرغم من بساطة هذه النظرية الا أنها تعطى وصفا نوعيا فقط عن الذوبانية . ومع الأسف ، فان الأمور ليست على ما يرام بالنسبة الى النظريات التي يمكنها أن تعطى وصفا كيميا عن الذوبانية (انطلاقا من خواص معينة عند المذيب والمادة المذابة) . ولا يمكن فى هذا المجال سوى الحديث عن بعض القواعد العامة الى حد ما .

بعض القواعد . سنتحدث ، قبل كل شيء ، عن تأثير درجة الحرارة . ففي معظم الحالات يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة ذوبان الأجسام الصلبة فى السوائل . والعلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة ليست على هذه الدرجة من البساطة كما نتصور ولكنها أمر حتمى ولا شك فيه . ويشبه تحول المادة البلورية الى محلول لعملية الانصهار . وهذا أمر واضح : ففي الحالتين يتحول الجسم الصلب الى سائل . ولكى تنصهر المادة البلورية لا بد من تسخينها . ولهذا السبب ، يساعد ارتفاع درجة الحرارة على زيادة الذوبان (الطريف هنا أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي فى حالة الغازات الى خفض الذوبانية . وهذا أمر مفهوم أيضا : فعملية ذوبان الغازات ، كالعملية السابقة ، تقوم على تكاثف الغاز وتحوله الى سائل . ومعلوم أن عملية التكاثف هذه تتطلب تصريف الحرارة وليس تخزينها) .

ويمكننا أن نسجل علاقة واضحة بين الخواص الكيميائية للمذيب والمادة المذابة . فالمذيبات الحمضية تذيب بشكل أفضل المواد ذات

الطبيعة القاعدية كما أن المذيبات القاعدية تذيب المواد ذات الطبيعة الحمضية بشكل أفضل أيضا . وهكذا ، يذيب حمض الفورميك جيدا الصودا الكاوية (حيث تتكون عندئذ فورمات الصوديوم) ولكنه يذيب قليلا جدا كبريتات البوتاسيوم الحمضية لأن هذه المادة ، كما يدل إسمها على ذلك ، ذات طبيعة حمضية . ومن ناحية أخرى ، فان الهيدرازين (وهو سائل ذو خواص قاعدية واضحة) لا يذيب الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم) ولكنه يذيب جيدا كبريتات البوتاسيوم الحمضية .

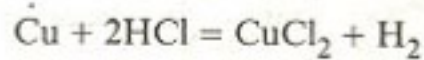
وأخيرا يمكن أن نسجل علاقة واضحة بين الذوبانية وثابت العزل الكهربائي . فبين الكحولات الأربعة الشقيقة : أى الكحول الميثيلي والكحول الايثيلي والكحول البروبيلي والكحول البوتيلي ، يكون ثابت العزل الكهربائي أعظم ما يمكن عند الكحول الأول وأصغر ما يمكن عند الكحول الأخير . وعليه تنخفض ذوبانية الأملاح في هذه الكحولات عند الانتقال من كحول الى آخر حسب الترتيب السابق . واذا ما تذكرنا أن الماء يتمتع بثابت عزل كهربائي كبير جدا (وهو أكبر بكثير من ثابت العزل الكهربائي عند غالبية السوائل الأخرى) أصبح واضحا لماذا تذوب مختلف المواد في الماء بشكل أفضل بكثير من ذوبانها في المذيبات الأخرى .

« ليس في الماء فقط »

وضعت عنوان هذه الفقرة بين قوسين لأنه اسم كتاب من كتبى العلمية المبسطة المخصصة للأحصائيين الكيميائيين وكتانى هذا يستعرض الخواص غير الطبيعية ، والغريبة حقا ، عند المحاليل اللامائية . ولكى

أستطيع تفسير جوهر هذا المفهوم « المحلول اللامائى » وغرابته اسمحو الى أن أعرض أمامكم معادلة واحد من التفاعلات الكيميائية .

تفاعلات غريبة ... عادية . أرجو من القارئ العزيز ألا يطلع مؤقتا أستاذ الكيمياء أو أى كيميائى آخر على المعادلة التالية وذلك تفاديا لسوء التفاهم ولكى لا توجه الاتهامات فورا ضد مؤلف الكتاب :



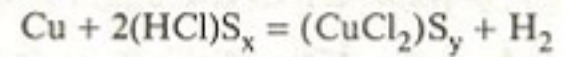
لا داع أن يكون القارئ عالما كبيرا فى الكيمياء حتى يحكم بأن المعادلة السابقة غير صحيحة وسخيفة . فمن منا لا يعلم بأن النحاس فلز أكثر كهرجائية (كهربائية موجبة) من الهيدروجين (وبعبارة مشابهة نقول أن النحاس يقع تحت الهيدروجين فى سلسلة الجهود أو أن النحاس هو فلز أقل نشاطا من الهيدروجين) . وطالما أن الأمر كذلك ، فان النحاس لا يستطيع طرد الهيدروجين من محاليل الأحماض . ومع هذا ، فان كل ما هو وارد فى المعادلة السابقة ... صحيح تماما .

ولقد كان من المناسب هنا أن نتذكر مرة أخرى التجربة السيكلوجية التى جاءت فى أول الكتاب وأن نسأل القارئ عن تصوره حول كيفية تحقيق هذا التفاعل وما شابهه من التفاعلات الكيميائية الأخرى . وسيشك الكثيرون فى أن ثمة خدعة فى طرح هذا السؤال . ولكن لا يبقى لهم سوى القول بأنه ينبغي أن يصب على برادة النحاس حمض الهيدروكلوريك ، أى محلول كلوريد الهيدروجين فى الماء .

ولكن من قال بأن الكيميائيين مجبرون على التعامل بالمحاليل المائية

فقط ؟ فالمواد يمكن أن تذوب في كثير من المذيبات الأخرى كما يمكن إجراء التفاعلات في المحاليل اللامائية أيضا . وهنا تبين أن تبادل المذيب يؤدي غالبا الى تغيير كبير في خواص المركبات الكيميائية المذابة فيه .

كل شيء يتوقف على المذيب . لقد بحثنا بالتفصيل ودرسنا جيدا لماذا أن التفاعلات الكيميائية « تفضل » في معظم الحالات أن تجري في المحاليل . فالمذيب ، بانضمامه الى جزيئات المادة المذابة ، يجعل هذه الجزيئات أكثر نشاطا وفاعلية . ولهذا تؤخذ حادثة الاستحلال (التذاب) بعين الاعتبار عند كتابة معادلات التفاعلات الجارية في المحاليل ، فمثلا يكتب التفاعل السابق الذكر كما يلي :



وهنا ترمز S الى المذيب ، وتبين x و y عدد جزيئاته التي انضمت الى جزيئات المواد الأخرى المشتركة في التفاعل . اذن ، فلا داع للغرابة من أن مركبات كيميائية مختلفة تتفاعل مع بعضها في مذيبات مختلفة (أى في S مختلفة) ، وبالتالي يختلف سير التفاعلات عندئذ .

ففى الماء ، حيث يوجد كلوريد الهيدروجين على شكل هيدرات $(\text{HCl})(\text{H}_2\text{O})_x$ وبشكل أدق $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_y$ و $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ لأن كلوريد الهيدروجين يتفكك كليا الى ايونات في الماء) ، يقع النحاس في سلسلة الجهود خلف الهيدروجين ولهذا لا يمكنه طرد H_2 من محاليل الأحماض . ولكن الأمر يختلف في مذيب لامائى كالأسيتونيتريل مثلا (صيغته الكيميائية CH_3CN) . فهنا يوجد كلوريد الهيدروجين على شكل مركب صيغته $(\text{HCl})(\text{CH}_3\text{CN})_x$. ومن خواص هذا المركب أن النحاس

في هذه الحالة يقع أمام الهيدروجين في سلسلة الجهود . وطالما أن الأمر كذلك ، لذا يمكن أن يجرى التفاعل ذو المعادلة الواردة أعلاه . أجل ، فليس هناك أى شيء غريب في هذه المعادلة . وبامكانك أيها القارئ أن تعرضها على أى شخص كان ولكن لاتنس أن توضح أن هذا التفاعل لا يجرى في المحاليل المائية ، كما هو مألوف ، وإنما يجرى في مذيب لامائى هو الأسيتونيتريل .

يمكن اعطاء أمثلة كثيرة على أن المادة الواحدة تعطى نواتج مختلفة للتفاعل في مذيبات مختلفة . وهناك أمثلة أخرى على مواد لايتهم بوجودها جنبا الى جنب في مذيبات معينة ولكنها تتفاعل بعنف مع بعضها في مذيبات أخرى . وتستغل هذه الظاهرة لتطبيقها عمليا في مجالات شتى .

كيف تفصل الفلزات ؟ سأورد هنا مثلا واحدا فقط (ولكنه معبر تماما) على استخدام المذيبات اللامائية .

تعلمون ، طبعاً ، أن معظم عناصر الجدول الدوري (حوالى ٨٠ عنصرا) هي فلزات ، وأن أفضل طريقة للحصول على الفلزات هي التحليل الكهربائى . ولكن المشكلة أن حوالى نصف هذه الفلزات لا يمكن فصله من المحاليل المائية بالتحليل الكهربائى . وسبب ذلك بسيط بقدر ما هو مقنع وأساسى : فهذه الفلزات تقع أمام الهيدروجين في سلسلة الجهود . وبما أن المحاليل المائية تحتوى دوما على الايونات $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ بهذه الكمية أو تلك ، لذا فان الهيدروجين هو الذى ينطلق أثناء التحليل الكهربائى للمحاليل المائية لأصلاح هذه الفلزات ، وقد ينفصل ، في أفضل الحالات الفلز مع غاز الهيدروجين .

ولكن استعمال المذيبات اللامائية في هذا المجال يساوى بين جميع الفلزات « الكسولة » كيميائيا مثل الذهب والفضة و « النشيطة » مثل البوتاسيوم والروبيديوم أو السيزيوم . وبإمكاننا أن نختار لكل فلز مذيبه الخاص الذى يصبح أساس الالكتروليت المعد لفصل هذا الفلز بواسطة التحليل الكهربائى .

ان استخدام المذيبات اللامائية بالذات يجعل الكيميائيين والعاملين في صناعة التعدين يقتربون أكثر فأكثر من تحقيق حلمهم القديم إلا وهو الحصول على الألومنيوم بالتحليل الكهربائى في درجات حرارة عادية . فالألومنيوم يحضر حاليا بالتحليل الكهربائى لصهارات أملاحه فقط أى عند درجات حرارة عالية جدا وتبلغ 1000°C . ولكن هذا الوضع يخلق صعوبات جمة . ويختلف الحال تماما عند اذابة مركبات الألومنيوم ، ككلوريد الألومنيوم AlCl_3 مثلا ، في مذيبات مثل النيتروبنزول أو الأثيرات أو غيرها . عندئذ يمكن فصل هذا الفلز الهام بالتحليل الكهربائى في درجة حرارة عادية (درجة حرارة الغرفة) .

ويمكننا ، بالتحليل الكهربائى ، أن نفصل من المحاليل اللامائية فلز السيزيوم الأنف الذكر وهو صاحب الرقم القياسى في الشاط الكيميائى بين جميع العناصر الكيميائية . أفلا يعتبر هذا مثلا ساطعا على الأهمية العملية للمحاليل اللامائية !

المحاليل في المستقبل القريب . لو أردنا أن نستعرض تطور علم المحاليل في المستقبل القريب وتطبيقاته في مجالات العلم والتكنيك والصناعة لاستوعب هذا العرض كتابا كاملا لا أظن بأنه يقل حجما عن الكتاب

الموضوع بين أيديكم . ولهذا دعونا نتخيل ، أو بالأحرى نتصور ، بعض الصور المحتملة والمأخوذة من المستقبل القريب ، لتصور ما هو المجال الذى سيطبق فيه أهم محلول من المحاليل السائلة الموجودة على هذا الكوكب إلا وهو ماء البحر .

الصورة الأولى ... انتهت رحلة الباخرة العابرة للمحيطات . وها هي ترسو في المكلأ المخصص لها في المرفأ . وسرعان ما يقترب منها زورق صغير وسريع الحركة ويصعد العمال الى سطح الباخرة حيث يبدأون بفك صناديق صغيرة مغمورة بالماء ومثبتة على سطح الباخرة . وتنقل هذه الصناديق الى مستودعات المرفأ ومن هناك توجه الى « مصنع الذهب الصناعى » الواقع بالقرب من المرفأ .

الذهب الصناعى ؟ ولكن أقرب منجم للذهب يقع على بعد عدة آلاف من الكيلومترات عن هذا المرفأ . فهل يا ترى تنقل الخامات من هناك لمعالجتها هنا في هذا المصنع ؟ ولماذا هذه الصناديق التى نقلت من على سطح الباخرة ؟

وفي المصنع تفرغ الصناديق . واذا بها تحتوى على كتلة رمادية على شكل القطن ومنظرها غير جميل . توضع هذه الكتلة فورا في فرن لافح لحرقتها فيه . ويلاحظ في نهاية هذه العملية أن الكتلة قد احترقت بأكملها تقريبا مما يدل على منشئها العضوى . وتبقى في الفرن بعد الحرق قطع كالحبث يجمعها عمال المصنع بكل حذر ... واحترام . وهذا الاحترام مبرر في هذه الحالة لأن القطع المذكورة هي من الذهب الصافى .

والحديث هنا يدور حول طريقة هامة لاستخلاص الذهب من ماء البحر . فالمعروف منذ قديم الزمان أن الذهب يوجد مع عدد كبير من

العناصر في ماء البحر . ولكن يعرف شيء آخر وهو أن تركيز الذهب في ماء البحار والمحيطات صغير جدا . واستخراج الذهب من ماء البحر بطريقة كيميائية عادية أمر ممكن من حيث المبدأ ، ولكن الحصول على جرام واحد منه يحتاج الى معالجة ... مئة ألف طن من ماء البحر . ولا أريد الآن أن أوضح ماذا يقصد هنا بكلمة « معالجة » . ولكن صدقوني ، بأنها تتضمن عمليات كثيرة ومعقدة جدا .

والكيميائيون يعرفون منذ أمد طويل مواد معينة تدعى الراتينجات ذات التبادل الأيوني . وتتصف هذه المواد بأنها تستطيع ، في محلول مائي ، التخلي عن كاتيوناتها (كاتيون الهيدروجين مثلا) لتحل محلها كاتيونات الفلزات من المحلول . والراتينجات ذات التبادل الأيوني والمعروفة حاليا تسحب من المحلول أي كاتيون موجود فيه . فاذا غمرنا هذا الراتينج في ماء البحر فإنه يسحب منه كاتيونات الفلزات علما أن درجة التقاطه لها تتناسب طرذا مع تركيز الفلز . وهكذا تبين أن الراتينج لا يسحب من ماء البحر سوى الصوديوم كله وكمية قليلة من المغنيزيوم . أما الذهب ، فسيبقى على حاله كما كان في المحلول .

وفي الوقت الحاضر تجرى في العديد من المخابر في شتى البلدان أبحاث مكثفة تهدف الى الحصول على مبادلات ايونية ذات فعل انتقائي ، بمعنى أنها تستطيع أن تسحب من المحلول الكاتيون الذي تريده وليكن الذهب مثلا . ونأمل أن يتمكن العلماء في المستقبل القريب من الحصول على هذه المبادلات الرائعة . فوجودها لا يتعارض أبدا مع قوانين الطبيعة . وطالما أن الأمر كذلك ، فستبنى في المرافئ مصانع لاستخراج الذهب من مياه البحار والمحيطات .

الصورة الثانية ... علم المراسلون الصحفيون بكل شيء في المؤتمر الصحفي الأخير الذي عقده طاقم اليخت قبل توجهه في رحلة طويلة حول العالم .

- ما هذا الكلام . أحقا ليس معكم ولا جراما من الوقود ؟

- وأجاب قبطان اليخت مؤكدا :

- نعم ليس معنا حتى جرام واحد من الوقود .

عندئذ سأله أحد المراسلين الصحفيين وعلامم الذهول والحيرة على وجهه :

- لماذا اذن هذه المحركات ؟

وكان جواب القبطان :

- سنتحرك على الهيدروجين .

وما كان من هذا المراسل الا أن أضاف بسخرية واضحة :

- الهيدروجين الذي ستحصلون عليه من الماء طبعاً ؟

وأجابه القبطان بلهجة هادئة :

- أجل ، من الماء بالذات .

وعلينا الآن أن نوضح عما يدور الكلام هنا : فالحصول على

الهيدروجين من الماء ليس عملاً معقداً ولكنه يحتاج الى مصدر للتيار

الكهربائي أو الى مواد ، كالصوديوم مثلا ، تفصل الهيدروجين من الماء

نتيجة لتفاعل كيميائي . ولكن تزويد محرك اليخت بالهيدروجين طيلة رحلته

حول العالم يتطلب بناء محطة كهربائية ضخمة على اليخت أو أطنانا

عديدة من الصوديوم . ومع ذلك فقد كان كلام القبطان صحيحاً مئة في

المئة : فالمحركات على اليخت تعمل على الهيدروجين الذي يحصل عليه من

المحتويات

تمهيد

٥

ما هو المحلول ؟

٨

بين الغاز والبلورة

٩

الماء ... هذه المادة الغريبة والعجيبة !

١٨

من وجهة نظر الفيزياء

٣٤

التفكك الى ايونات

٥٤

الأمحاض والقواعد - هل هي بسيطة الى هذا الحد ؟

٦٧

الايونات في المحاليل

٧٦

التيار يجرى عبر المحلول

٨٤

الذوبانية

١٠١

« ليس في الماء فقط »

١٠٤

ماء البحر بالطريقة التقليدية وهي التحليل الكهربائي . وهنا تستغل أشعة الشمس كمصدر للطاقة اللازمة لاجراء هذه العملية الكهربائية الكيميائية ، حيث تستعمل لهذا الغرض وحدات خاصة قادرة على تحويل الطاقة الشمسية الى تيار كهربائي مباشرة .

وقد وضعت في الوقت الحاضر المبادئ النظرية والكثير من الأسس العملية لهذه الوحدات ولن يمر وقت طويل الا وتكون هذه الوحدات قد صممت فعلا . وعندئذ يصبح المحلول (ماء البحر) مصدرا للتيار الناجم عن الطاقة الشمسية .

وبالامكان أن نعرض بعد هاتين الصورتين صورة ثالثة ... وسابعة ... وخامسة بعد المئة وذلك لأن مجالات تطبيق المحاليل غير محدودة .

وأود أخيرا أن أشير الى أن كل بحاثة يعمل في مجال ما من مجالات العلم مقتنع تماما بأن المشكلة التي يدرسها هي بالطبع أهم المشاكل وأكثرها متعة . وتستغل هذه الخصلة عند العلماء للتهكم عليهم في أكثر الاحيان . وعبثا يفعل ذلك . فمن الصعب ، بل ومن المستحيل ، العمل في مجالات العلم المختلفة اذا لم تتوفر عند البحاثة قناعة كاملة بأهمية هذا العمل الذي يقومون به .

وتستحق المحاليل اهتماما زائدا بها لأن أهميتها في العلم والحياة تفوق كل الحدود ، ولهذا كانت دراستها ، وما زالت ، وستبقى بالطبع ، من أهم وأمتع المواضيع العلمية المطروحة حاليا على بساط البحث .