

## الطاقة الحرة\* : توفر الشغل

### Free Energy: The Availability of Work

أطاقة وبالمجان؟ لا ، وبالتأكيد. لا! فكيف يمكن للطاقة أن تكون مجانية؟ بالطبع يكمن الجواب في النواحي الفنية (التكنيكية). فنحن لا نقصد بقولنا: *الطاقة الحرة free energy* أن الطاقة ليست بذات قيمة نقدية، ففي التيرموديناميك، نقصد بهذا الوصف تلك الطاقة التي تمتلك الحرّية في أن تنجز شغلاً، عوضاً عن أن تهرع على غير هدى إلى خارج النظام كحرارة.

كنا قد رأينا أنه حينما يحدث احتراق عند ثبات الضغط، فالطاقة التي تنتج كحرارة تتمثل بالتغيّر في إنتالبي النظام. ومع أنه قد يوجد تغيّر ذو قيمة محددة في الطاقة الداخلية للنظام، فإن النظام في واقع الأمر لا بد وأن يدفع للمحيط "ضريبة tax"، لأن جزءاً من الطاقة الداخلية لا بد وأن يستهلك لإبعاد المحيط عن النظام بعملية التمدد، وذلك ليتسنى له توفير حيز تشغله النواتج. في حالة كهذه، فإن الطاقة التي يمكن إطلاقها كحرارة، ستكون أقل من التغيّر الذي حدث في الطاقة الداخلية. كما أنه توجد هناك احتمالية وجود "ضريبة مسترجعة tax refund"، وذلك حينما يكون الحيز الذي تشغله النواتج أقل حجماً من ذلك الذي كانت تشغله المتفاعلات مما يفضي إلى انكماش النظام. وفي مثل هذه الحالة فإن المحيط هو من سينجز شغلاً على النظام، وهو ما يعني

ازدياد طاقة النظام ، وهذا ما يجعل النظام قادراً على إطلاق قدر من الحرارة يفوق ذلك الذي يُعطيه التغيير في الطاقة الداخلية ، أي أن النظام يعيد تدوير الشغل الوارد إليه ليكون بهيئة حرارة صادرة عنه. وباختصار نقول: إن الإنتالبي هو آلة حاسبة للحرارة تأخذ بحسبانها آلياً (أوتوماتيكياً) الضريبة المدفوعة أو المسترجعة كشغل ، وتتيح لنا حساب المنتج الحراري دونما حاجة لحساب مساهمات الشغل على انفراد.

إن السؤال الذي يفرض نفسه علينا الآن هو بخصوص ما إذا كان على النظام أن يدفع ضريبة للمحيط حتى يتمكن من إنجاز شغل. أيمكننا الحصول على كامل التغيير في الطاقة الداخلية كشغل ، أم لا بد من نقل بعض هذا التغيير إلى المحيط كحرارة ، فلا يكون المتوفر لإنجاز الشغل إلا ما هو أقل من التغيير الذي حصل؟ وحتى نتاح للنظام فرصة إنجاز شغل ، هل يجب دفع ضريبة بشكل حرارة؟ بل حتى هل ثمة إمكانية لوجود ضريبة مسترجعة ، بحيث نكون قادرين على الحصول على شغل أكثر مما نتوقعه حسب التغيير الفعلي في الطاقة الداخلية؟ باختصار وبصورة مماثلة لدور الإنتالبي ، هل ثمة خاصية ثيرموديناميكية تركز على محصلة الشغل عوضاً عن محصلة الحرارة التي تنتج عن عملية ما؟

كنا قد وجدنا ، من خلال القانون الأول ، تلك الخاصية الثيرموديناميكية المناسبة للحرارة ، وسميناها الإنتالبي. وسنجد ، من خلال القانون الثاني والإنتروبي ، تلك الخاصية الثيرموديناميكية المناسبة للشغل وسنرجىء البوح باسمها. نحن واثقون من ذلك لأننا نعرف أنه يمكن لأي عملية أن تنجز شغلاً متى ما كانت تلقائية: إن حدوث العمليات غير التلقائية يحتاج بجد ذاته إلى شغل ، ولذلك نؤكد دائماً أن هذه العمليات لغرض إنجاز شغل ، هي أسوأ من غير مجدية\* .

\*

.\*

وعلينا من أجل أن نعرّف العمليات التلقائية أن نتذكر دوماً أهم سمة للقانون الثاني، وهي إدامة النظر وتركيزه على ما يطرأ على إنتروبي الكون، أي إلى مجموع إنتروبيات النظام والمحيط. فحسب القانون الثاني، يصاحب التغيّر التلقائي ازدياداً في إنتروبي الكون. والنتيجة الهامة من وراء التأكيد على كلمة "الكون" هي أنه يمكن لعملية ما أن تكون تلقائية ومنجزة لشغل حتى ولو أدى حدوثها إلى نقص في إنتروبي النظام شريطة أن تحدث زيادة أكبر في إنتروبي المحيط ومن ثم يكون الإنتروبي الإجمالي قد ازداد. فحيثما رأينا نقصاناً تلقائياً في الإنتروبي، كما هو الأمر حينما يُشيد بناء، أو تتكون بلّورة، أو ينمو نبات، أو تنبثق فكرة، فإنه حتماً ودائماً لا بد وأن يكون قد صاحب هذا النقص في إنتروبي النظام إزدیاد أكبر في الإنتروبي في مكان آخر.

ولكي نعرف ما إذا كانت عملية ما تلقائية، ومن ثم قدرة على إنتاج شغل، فلا بد أن نعرف ما يصاحب هذه العملية من تغيرات في إنتروبي كل من النظام والمحيط. إنه لمن غير المناسب القيام بالعمليات الحسابية مرتان منفصلتان، أحدهما للنظام، والثانية للمحيط. ولكن إذا ما كنا جاهزين لحصر اهتمامنا في أنواع معينة من التغيرات، فإنه ثمة طريقة لدمج العمليتين الحسابيتين في عملية واحدة، وننجز الحسابات من خلال تركيز النظر على خواص النظام فقط. ومن خلال السير في هذا الطريق، سيكون بمقدورنا التعرف على الخاصية التيرموديناميكية المنشودة لغرض تقدير كمية الشغل الذي يمكن الحصول عليه دونما الحاجة لحساب "ضريبة الحرارة" على انفراد.

الخطوة الذكية هي أن ندرك أننا لو قصرنا التغيرات فقط على تلك التي تحدث عند ثبات كل من درجة الحرارة والحجم، فإن التغيّر في إنتروبي المحيط يمكن التعبير عنه بدلالة التغيّر في الطاقة الداخلية للنظام. ويعزى سبب ذلك أنه عند ثبات الحجم، لا توجد وسيلة لتغيير الطاقة الداخلية لنظام مغلق إلا عبر تبادل الطاقة مع المحيط كحرارة ولا غير، وهذه الحرارة هي التي تستخدم لتغيير إنتروبي المحيط ولحساب مقدار هذا التغيّر بواسطة معادلة كلازيوس للإنتروبي.

حينما تتغير الطاقة الداخلية لنظام مغلق ثابت الحجم بمقدار  $\Delta U$ ، فإن كل هذا التغيير في الطاقة يكون ناجماً عن تبادل حراري مع المحيط. فلو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد ازدادت (مثلاً، لو أن  $\Delta U = +100 \text{ J}$ )، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغيير في الطاقة الداخلية قد انتقلت من المحيط إلى النظام. أي أن المحيط فقد هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنتروبي المحيط قد تغير بمقدار  $-\Delta U/T$ ، وهذا نقصان. ولو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد نقصت (مثلاً، لو أن  $\Delta U = -100 \text{ J}$ )، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغيير في الطاقة الداخلية قد انتقلت من النظام إلى المحيط. أي أن المحيط اكتسب هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنتروبي المحيط قد تغير بمقدار  $+\Delta U/T$ ، وهذا ازدياد. ولذلك فإن التغيير الإجمالي في إنتروبي الكون في كلا الحالتين سيكون:

$$\Delta S (\text{total}) = \Delta S - \Delta U/T$$

حيث  $\Delta S$  هو التغيير في إنتروبي النظام. إن مكونات هذه المعادلة هي خواص النظام فقط. عمّا قليل سنستعملها بالصورة:

$$-T \Delta S (\text{total}) = \Delta U - T \Delta S$$

حيث قد ضرب طرفاها في  $-T$  ثم غير ترتيب حدود طرفها الأيمن.

ولترتيب الحسابات، نقدم الآن طاقة النظام الداخلية وإنتروبيّه مجتمعين. يسمى هذا الجمع **طاقة هلمهولتز *Helmholtz energy***، ويرمز لطاقة هلمهولتز بالرمز  $A$ ، والصورة الرياضية هي:

$$A = U - TS$$

كان الألماني هيرمان فون هلمهولتز Herman von Helmholtz فيسولوجياً وفيزيائياً، ولد سنة ١٨٢١م وتوفي سنة ١٨٩٤م، وهو من صاغ نص قانون حفظ الطاقة، وله مساهمات هامة في علم الإحساس وعمى الألوان والنقل العصبي والسمع والثيرموديناميك.

.\*

عند ثبات درجة الحرارة فإن التغير في طاقة هلمهولتز يعزى للتغيرات في الطاقة الداخلية والإنتروبي بحيث إن :

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

تماماً كما كنا قد وجدنا قبل قليل فيما يخص  $T\Delta S$  (total) -. ولذلك فما التغير في  $A$  إلا شكلاً مقنعاً للتغير في الإنتروبي الإجمالي للكون عند ثبات درجة حرارة النظام وحجمه. وبسبب أن التغير التلقائي يعكس تغيراً إيجابياً (ازدياداً) في إنتروبي الكون، وذلك حينما يكون اهتمامنا منصباً على العمليات التي تحدث عند ثبات ادرجة حرارية والحجم، فإن المعنى الضمني الهام لهذه النتيجة هو أن التغيرات التلقائية تعكس حدوث نقص في طاقة هلمهولتز الخاصة بالنظام. ومن المهم هنا عدم نسيان أن اشتراط ثبات درجة حرارة النظام وحجمه، هو الذي أتاح لنا التعبير عن التلقائية بدلالة خواصه، وتحديدًا طاقته الداخلية ودرجة حرارته وإنتروبيّه.

قد يبدو وكأن التغيرات التلقائية تعكس حدوث انخفاض في قيمة خاصية معينة، ففي حياتنا اليومية تميل الأشياء نحو الأسفل أو الانخفاض، وليس نحو الأعلى أو الارتفاع. ولكن يحسن بنا ألا ننخدع بما يغرينا به الشائع والمألوف، فميل  $A$  الطبيعي للانخفاض ما هو إلا من نتاج تعريفنا لها. وبسبب أن طاقة هلمهولتز تمثل نسخة مُقنعة لإجمالي إنتروبي الكون فمعاكسة الاتجاه من "ارتفاع في الإنتروبي الكلي" إلى "انخفاض في طاقة هلمهولتز" ما هو ببساطة سوى انعكاس للكيفية التي عرفنا بها طاقة هلمهولتز. فلو فحصنا المعادلة الخاصة بحساب  $\Delta A$ ، غير آبهين باشتقاقها، فسنجد أن الحصول على قيمة سالبة لها يتحقق حينما يحدث انخفاض في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$  سالبة) وزيادة في الإنتروبي ( $\Delta S$  موجبة). وعندئذ قد نقفز إلى استنتاج أن الأنظمة تميل نحو طاقة داخلية أدنى وإنتروبي أعلى. وهذا استنتاج خاطيء. فحقيقة أن التغير التلقائي يفضل أن تكون  $\Delta U$  سالبة مردّها أن  $\Delta U$ ، من خلال  $-\Delta U / T$ ، تمثل في حقيقة الأمر

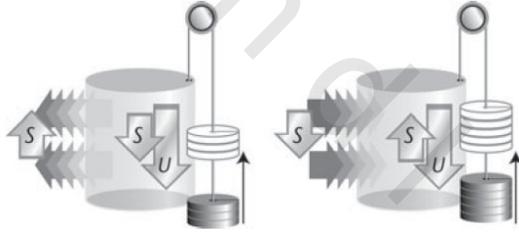
مساهمة إنتروبي المحيط. إن المعيار **الوحيد** للتغير التلقائي في الشيرموديناميك هو ازدياد إنتروبي الكون ولا شيء غيره.

وكما أن علامة تلقائية التغير هي طاقة هلمهولتز، فإن لهذه الطاقة دوراً هاماً آخرًا يكمن في: إنها تنبئنا عن أقصى شغل يمكن الحصول عليه بفعل عملية تحدث عند ثبات درجة الحرارة. وهذا أمر يمكن فهمه بسهولة، فمن معادلة كلازيوس للإنتروبي ( $\Delta S = q_{rev} / T$ ) معاداً ترتيبها إلى الصورة ( $q_{rev} = T \Delta S$ ) نرى أن  $T \Delta S$  هو الحرارة المنقولة إلى المحيط في عملية عكسية، في حين أن  $\Delta U$  يساوي مجموع الحرارة والشغل المتبادلان فيما بين النظام ومحيطه، والفرق بينهما بعد السماح لانتقال الحرارة، أي  $\Delta U - T \Delta S$ ، هو التغير في الطاقة نتيجةً لإنجاز شغل فقط. وهذا هو السبب الكامن وراء تسمية طاقة هلمهولتز باسم "دالة الشغل work function" ووراء إعطائها الرمز  $A$ ، كون كلمة "Arbiet" الألمانية التي تبدأ بالحرف  $A$  تعني "شغل". ومع هذا فإن أكثر أسمائها شيوعاً هو مسمى **الطاقة الحرة free energy**، الذي ينبئنا عمّا هو موجود في النظام من طاقة حرة لإنجاز الشغل، أو بعبارة أخرى عمّا هو موجود في النظام من طاقة تمتلك الحرية لأن تنجز شغلاً.

ما أن نفكر بطاقة هلمهولتز من زاوية طبيعتها الجزيئية إلا وتصبح النقطة الأخيرة أكثر وضوحاً. وذلك بمثل ما تبين لنا في الفصل الثاني من أن الشغل هو الحركة المنتظمة في المحيط، كما في تحرك كل ذرات الثقل في نفس الاتجاه. إن وحدات الحد  $TS$  في التعريف الذي تبين لنا منه أن  $A$  تساوي  $U - TS$  هي نفس وحدات الطاقة التي تقيس  $U$ ، ويمكننا النظر إليها على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة غير منتظمة في نظام تمثل فيه  $U$  كامل الطاقة. ومن ثم فالفرق بين  $U$  و  $TS$  ( $U - TS$ ) هو الطاقة المخزونة بشكل منتظم. بمقدورنا أن نفكر بالطاقة المخزونة بطريقة منظمّة على أنها تلك الطاقة المتاحة لإحداث حركة منتظمة في المحيط (شغل). ولذلك فليس ثمة طاقة حرة لأن تنجز شغلاً غير الفرق بين  $U$  و  $TS$  ( $U - TS$ )، وهي تلك الآتية من الطاقة الكلية مضافةً إليها طاقة "عدم الانتظام".

.\*

ثمة طريقة أكثر دقة لفهم طاقة هلمهولتز، وتتمثل في أن نفكر في مغزى ومعنى التغيرات في قيمتها. لنفترض حدوث عملية في نظام معين، وأن هذه العملية تسببت في تغيير الطاقة الداخلية بمقدار  $\Delta U$  وفي الوقت نفسه أدت إلى حدوث نقص في الإنتروبي (أي أن  $\Delta S$  سالبة). لن تكون هذه العملية تلقائية، ومن ثم قادرة على إنجاز لشغل، ما لم يزد إنتروبي المحيط بمقدار تعويضي، هو بالتحديد  $\Delta S$  (الشكل رقم ٤.١). ولتحقيق هذه الزيادة، فإن بعضاً من التغير في الطاقة الداخلية لا بد أن يُطلق كحرارة، وذلك لأننا نعرف أن التبادل الحراري هو الشيء الوحيد الذي يؤدي إلى تغيير الإنتروبي. وحسب معادلة كلازيوس فإن إحراز زيادة في الإنتروبي بمقدار  $\Delta S$  يتطلب أن يطلق النظام كمية من الحرارة قدرها  $T\Delta S$ . وهذا يعني أن ما يمكن إنجازه من شغل هو فقط  $\Delta U - T\Delta S$ .



$\Delta U$

:(,)

:  $\Delta U$

$\Delta U$

وبناءً على هذه المناقشة، فإن  $T\Delta S$  هي الضريبة التي يفرضها المحيط على النظام حتى يعوّض النظام عن الانخفاض الذي حدث في إنتروبيّه، فلا يتبقى للنظام من أجل إنجاز شغل سوى المقدار  $\Delta U - T\Delta S$ . ولكن لو افترضنا أن إنتروبي النظام قد إزداد خلال العملية، هنا تكون العملية تلقائية أصلاً، وبذلك فليس ثمة ضريبة يتوجب على

النظام دفعها للمحيط. وفي الحقيقة فالأمر هنا أفضل من مجرد عدم دفع ضربية، إذ قد يسمح المحيط لنفسه أن يمد النظام بحرارة وذلك لأنه بمقدوره أن يتحمل نقصاً في إنتروبيّة ما دام إنتروبي الكون سيكون قد ازداد. وبكلمات أخرى، إن النظام قد يحظى بضربية مسترجعة. هذا الدفع من الطاقة على هيئة حرارة يزيد الطاقة الداخلية للنظام بمقدار يمكن استغلاله لإنجاز مزيد من الشغل والذي يمكن إنجازه بدونه. وهذا الموضوع متضمن أيضاً في تعريف طاقة هلمهولتز، إذ لما تكون قيمة  $\Delta S$  سالبة فإن قيمة  $(-T\Delta S)$  ستكون موجبة، وستمثل كمية مضافة إلى الطاقة الداخلية عوضاً عن أن تكون مطروحةً منها، وستكون  $\Delta A$  أكبر من  $\Delta U$ . في هذه الحالة، سيكون الشغل الذي يمكن إنجازه أكبر من ذلك الذي يمكن إنجازه من  $\Delta U$  فقط.

ولو تناولنا الموضوع بمثال يتضمن أرقاماً لاتضح الصورة أكثر. فحينما يتم حرق لتر واحد (1 L) من الغازولين (وقود السيارات) فسينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، وسيكون التغيّر في الطاقة الداخلية 33 MJ، وهذا يبيّن لنا أنه لو تم الحرق عند ثبات الحجم (أي في إناء مصمت ومقفل بإحكام)، عندئذ فإنه سيتم تحرير طاقة قدرها 33 MJ كحرارة. والتغيّر في الإنثالبي سيكون أقل من التغيّر في الطاقة الداخلية بمقدار 0.13 MJ. هذا المقدار يبين لنا أنه لو تم الاحتراق في إناء مفتوح للمحيط الجوي، فما سيتم تحريره من حرارة عندئذٍ لن يكون بأقل من 33 MJ إلا بقدر طفيف (في الحقيقة أقل بمقدار 0.13 MJ). وهكذا نلاحظ أن الحرارة المحررة في الحالة الثانية أقل، لأن طاقة مقدارها 0.13 MJ قد استهلك لإنجاز شغل للدفع بالمحيط الجوي بعيداً، حتى يتم توفير حيّز للغازات الجديدة الناتجة، فيصبح المتبقي ليتحرر كحرارة أقل. وسيصاحب الاحتراق ازدياداً في الإنتروبي، لأن كمية الغازات الناتجة تفوق كمية الغازات المتفاعلة (مقابل استهلاك كل 25 جزيئاً من غاز  $O_2$  يتم إنتاج 16 جزيئاً من غاز  $CO_2$  و 18 جزيئاً من بخار  $H_2O$ ، مما يعني أن المحصلة هي زيادة قدرها تسعة جزيئات غازية)، وقد وجد

.\*

أن  $\Delta S = +8 \text{ kJ K}^{-1}$  . وتبعاً لذلك ، سيكون مقدار التغير في طاقة هلمهولتز هو  $35 \text{ MJ} -$  .  
ولذلك ، فلو حدث الاحتراق في آلة فإن أقصى شغل يمكن الحصول عليه لن يتجاوز  
بأي حال  $35 \text{ MJ}$  . لاحظ أن هذه القيمة أكبر من قيمة  $\Delta U$  ، وسبب ذلك هو أن الزيادة  
في إنتروبي النظام فتحت المجال لنيل النظام مكافأة من المحيط (ضريبة معادة) بشكل دفع  
حراري يضاف إلى  $\Delta U$  ، وهذا سيخفض إنتروبي المحيط مع بقاء التغير الإجمالي في  
الإنتروبي موجباً. إن الأمر شبيه بالقول إنك تستعيد مقابل كل ميل تقطعه بسيارتك  
شيئاً من الضريبة التي دفعت لجابي الضرائب الذي سمح لك بدخول الطريق السريع ،  
ولكن هذا الذي تحصل عليه هو من الطبيعة وليس من جابي الضرائب.

ما زال نقاشنا يدور حول كل أنواع الشغل ، ومن ضمنها شغل التمدد\* . ولكن في  
كثير من الحالات لا يكون هذا النوع من الشغل هو الذي يحظى بعنايتنا واهتمامنا ، وإنما  
أنواع أخرى من الشغل ، كالشغل الكهربائي الذي تنتجه الخلايا الكهروكيميائية ، أو  
الشغل الذي تنجزه عضلاتنا أثناء حركتنا. وبالضبط ، مثلما أن الإنتالبي  $(H = U + pV)$   
يستخدم لاحتواء شغل التمدد بصورة آلية حينما لا يكون هذا الشغل محط اهتمامنا  
المباشر ، فمن الممكن تعريف نوع آخر من الطاقة الحرة يحتوي هو الأخر شغل التمدد  
بصورة آلية (أوتوماتيكية) ، ليرتكز انتباهنا على بقية أنواع الشغل. تُعرف **طاقة غبس**  
**الحررة Gibbs free energy** ، والتي يرمز لها بالحرف  $G$  ، على أنها:

$$G = A + pV$$

يُعدّ الأمريكي جوزيه ويلارد غبس Josiah Willard Gibbs المولود سنة ١٨٣٩م والمتوفى  
سنة ١٩٠٣م ، والذي تنسب هذه الخاصية إليه ، وبكل إنصاف من الآباء المؤسسين  
لعلم التيرموديناميك. عمل غبس في جامعة ييل Yale University طوال حياته ، وقد

\*

اشتهر بقلة الكلام والظهور أمام العامة، ونُشر عمله المكثف والمصوغ بمهارة ودقة عاليتين في المجلة التي نعدّها الآن مغمورة (محاضر أكاديمية كونكتكت للعلوم *The Transaction of the Connecticut Academy of Science*)، ولم يحظ هذا العمل بالتقدير الذي يستحق إلا بعد أن قام خلفاؤه بتفسيره.

بنفس الطريقة التي يُبيننا عبرها التغيّر في طاقة هلمهولتز،  $\Delta A$ ، عن مجمل الشغل الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة، فإن التغير في طاقة غبس،  $\Delta G$ ، يبيننا عن شغل غير التمدد non-expansion work، الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة والضغط. ومثلما أنه من غير الممكن حقيقةً تقديم تفسير جزيئي للإنثالبي، والذي ما هو في الحقيقة غير آلة حاسبة ذكيّة، فإنه من غير الممكن أيضاً تقديم تفسير جزيئي لطاقة غبس. وإنه ليكفي لأغراضنا هنا أن نفكر بها كطاقة هلمهولتز، على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة منتظمة ومن ثم حرة لأن تنجز شغلاً.

سبق لنا أنا استعملنا في الفقرة السابقة كلمة "مثلما" عند تطرقنا إلى أنه من غير الممكن إعطاء تفسير جزيئي لطاقة غبس، وتوجد "مثلما" أخرى علينا ملاحظتها في هذه الفقرة، فمثلما أن طاقة هلمهولتز هي تعبير مُقنّع للتغيّر الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الحجم، وهذا يذكرنا بما سبق أن حددناه وهو أن:

$$\Delta A = - T \Delta S(\text{total})$$

مع تمييز أن العملية التلقائية يصاحبها نقص في  $A$ ، فإن طاقة غبس هي تعبير للتغيّر الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الضغط، ومن ثم فإن:

$$\Delta G = - T \Delta S(\text{total})$$

وبهذا فإن معيار التلقائية لعملية ثابتة الضغط هو أن تكون  $\Delta G$  سالبة:

عند ثبات الحجم، تكون العملية تلقائية عندما تؤدي إلى نقص في طاقة هلمهولتز  
عند ثبات الضغط، وتكون العملية تلقائية عندما تؤدي إلى نقص في طاقة غبس

.\*

وفي كلتا الحالتين فإن المنشأ الأساسي للتلقائية هو زيادة إنتروبي الكون، ولكن في هاتين الحالتين يمكننا التعبير عن هذه الزيادة بدلالات خواص النظام فقط دونما الحاجة إلى إجراء حسابات خاصة بالمحيط.

ل طاقة غبس أهمية قصوى في الكيمياء وفي مجال *الطاقة الحيوية bioenergetics*، وهي دراسة الانتفاع من الطاقة فيما هو بيولوجي (أحيائي). إن معظم العمليات في الكيمياء والبيولوجي، تحدث عند ثبات درجة الحرارة والضغط، ولذلك فمن أجل أن نقرر ما إذا كانت عملية ما تلقائية، وقادرة على إنجاز شغل من غير نوع شغل التمدد، فما علينا إلا اللجوء إلى طاقة غبس. وفي الواقع حينما يستخدم الكيميائيون والبيولوجيون مصطلح "الطاقة الحرة" فإنهم في أغلب الأحوال يقصدون طاقة غبس الحرة.

سنناقش فيما يلي ثلاثة تطبيقات:

الأول: التفسير التيرموديناميكي للتحوّل الطوريّ phase transition (التجمد والغليان مثلاً. يقصد بمصطلح "طور" هيئة مادة معينة، مثل أطوار الماء الثلاثة، الصلب والسائل والبخار).

الثاني: إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إجبار تفاعل آخر على أن يحدث في غير اتجاهه التلقائي (بمثل ما نؤيض الطعام في أجسامنا ومن ثم نسير أو نفكر).

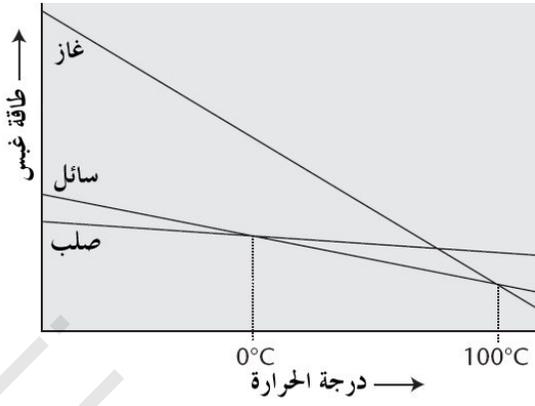
الثالث: المحافظة على التوازن (كما هو الحال عندما تغدو خلية كهربائية - بطارية - مستهلكة، أو ميتة كما يحلو لنا القول أحياناً).

نتحدث أولاً عن التفسير التيرموديناميكي للتحوّل الطوري، فنحن نعرف أن طاقة غبس للمادة النقية تتناقص بارتفاع درجة حرارتها. وبإمكاننا أن نرى كيف يمكن الوصول إلى هذه الحقيقة من خلال تعريف الطاقة الحرة بأنها:

$$G = H - TS$$

حيث يوضح هذا التعريف أن رفع درجة الحرارة يزيد من القيمة المطروحة من الإنثالبي ومن ثم تنخفض قيمة الطاقة الحرة، ولا بد هنا من عدم نسيان أن قيمة إنتروبي المادة دائماً موجبة، وكذلك محتواها الحراري. فعلى سبيل المثال تسلك طاقة غبس لمائة غرام من الماء السائل المسار الذي يوضحه لنا الخط الموسوم بكلمة سائل في الشكل رقم (٤.٢)، وسلوك طاقة غبس للماء الصلب (الثلج) يوضحه الخط الموسوم بكلمة ثلج في الشكل نفسه. ولكن بسبب أن إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من الثلج أقل منها للسائل -يعزى ذلك إلى أن جزيئات الصلب مرتبة ومنتظمة أكثر من جزيئات السائل التي ما تفتأ عن التحرك والاختلاط العشوائي-، فإن طاقة غبس للصلب لا تنحدر بخفض درجة الحرارة بنفس شدة انحدارها للسائل. وهذا ما يوضحه الخط الموسوم بكلمة صلب في الشكل. أما إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من بخار الماء فهو أكثر بكثير مما هو للماء السائل، وذلك لكون جزيئات ماء المائة غرام تشغل حينما تكون في الحالة الغازية (البخارية) حجماً أكبر بكثير من الحجم الذي تشغله حينما تكون في الحالة السائلة، ومن ثم فإنها ستكون موزعة في هذا الحجم بعشوائية كبيرة. ونتيجة لذلك فإن طاقة غبس للبخار تنخفض بحدة بالغة جرّاء ارتفاع درجة الحرارة، وهذا ما يوضحه الخط الموسوم بكلمة غاز في الشكل رقم (٤.٢). ولا يتابنا أدنى شك أن الإنثالبي عند درجات الحرارة المنخفضة يكون للصلب أقل منه للسائل، (هذا نفهمه من أن انصهار الصلب يستدعي امتصاص طاقة)، وكذلك فإن إنثالبي السائل يكون أقل منه للغاز (هذا نفهمه من أن تبخر السائل يستدعي امتصاص طاقة). وهذا ما جعلنا نرسم طاقات غبس في الشكل رقم (٤.٢) بدءاً من مواقعها النسبية في المحور الأيسر للشكل.

.\*



( , ) .

( ) .

السمة الهامة هنا هي أنه مع أن طاقة غبس للسائل أكبر منها للصلب عند درجات الحرارة المنخفضة، إلا أن الخطين يتقاطعان عند درجة حرارة محددة وهي  $0^{\circ}\text{C}$  أو  $273\text{ K}$ ، حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي، ومن عند هذه النقطة وبعدها، يصبح السائل هو الأقل في طاقة غبس. وكنا قد رأينا أن الاتجاه التلقائي هو ذلك المفضي إلى نقص طاقة غبس (علينا ألا ننسى أن سبب ذلك هو الاستجابة لتحقيق أكبر زيادة ممكنة في الإنتروبي الإجمالي)، ولذلك فيمكننا أن نعزو ذلك إلى أن الصلب أكثر استقراراً من السائل عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكن ما أن ترتفع درجة الحرارة وتصل إلى  $0^{\circ}\text{C}$  يصبح السائل هو الأكثر استقراراً فينصهر الصلب تلقائياً. تبقى طاقة غبس للسائل هي الأقل من الصلب ومن الغاز إلى أن يقوم الخط المنحدر للغاز بقطع خط السائل، ويتحقق ذلك بالنسبة للماء عند درجة حرارة محددة، وهذه الدرجة هي  $100^{\circ}\text{C}$  أو  $373\text{ K}$  حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي،

ومن عند هذه النقطة وبعدها يصبح الغاز هو الأكثر استقراراً من السائل والصلب، إذ ينهار النظام إلى قدر منخفض لطاقة غبس فيتبخر السائل تلقائياً، أو بعبارة أخرى مألوفة أكثر، يغلي السائل تلقائياً.

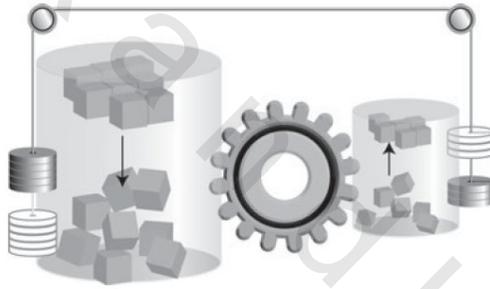
ليس ثمة ضمانة في ألا يسبق خطُّ الغاز خطَّ السائل فيقطع خطَّ الصلب قبله، في مثل هذه الحالة ستتحول المادة من حالتها الصلبة إلى حالتها الغازية دون أن تنصهر إلى الحالة السائلة المتوسطة. هذه العملية تسمى *تسامي* *sublimation*. إن الثلج الجاف (أي ثاني أكسيد الكربون الصلب) يقوم بذلك، فهو يتحول مباشرة إلى غاز ثاني أكسيد الكربون.

يمكن التعبير ثرموديناميكياً وبنفس الطريقة عن كافة التغيرات الطورية، أي الانصهار والتجمد والتكثف والتبخر والتسامي. وبمقدور نقاش أكثر توسعاً وعمقاً أن يمكننا من مناقشة تأثير الضغط على درجة الحرارة التي يحدث عندها انتقال المادة من طور إلى آخر، فالضغط يؤثر في مواقع الخطوط التي تبين العلاقة بين طاقة غبس ودرجة الحرارة، وبذلك فتغيره يغير من مواقع نقاط التقاطع. وعلى سبيل المثال فإن تأثير الضغط على مواقع خطوط الماء هو المسؤول عن بعض الظواهر الشائعة، فعند ضغوط متدنية جداً سيقطع خط الغاز خط الصلب قبل أن يقوم بذلك خط السائل مما يؤدي به إلى التسامي، وهذا السلوك هو المسؤول أيضاً عن اختفاء الجليد في صباح يوم شديد البرودة، وذلك حينما يكون الثلج جافاً بحق.

والآن نتحدث عن التطبيق الثاني، وهو إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إجبار تفاعل آخر على أن يحدث في غير اتجاهه التلقائي، فأجسامنا تقتات على طاقة غبس. إن العديد من العمليات التي تشكل حياتنا هي تفاعلات غير تلقائية، ولهذا تكون هي السبب في تحللنا وتعفننا بعدما نموت، وبعدها تتوقف هذه التفاعلات التي تمدنا بأسباب الحياة عن العمل. أحد الأمثلة البسيطة (البسيطة مبدئياً)، هو تشييد جزيء بروتين عبر نَظْم العديد من جزيئات الأحماض الأمينية المنفردة في سلسلة واحدة. إن تشييد البروتين ليس عملية تلقائية، وسبب ذلك أن الانتظام في عملية التشييد هذه يتحقق من عدم انتظام.

.\*

ولكن لو وُصل التفاعل غير التلقائي المؤدي إلى تشييد البروتين بتفاعل شديد التلقائية فإن الأخير قد يستطيع إرغام الأول على أن يحدث تلقائياً، تماماً كما يؤدي حرق الوقود (عملية تلقائية) في آلة إلى إجبار المولد الكهربائي على إنتاج التيار الكهربائي الذي هو سبيل منتظم من الإلكترونات (عملية غير تلقائية). ويمكن تسهيل فهم هذا الأمر عبر عملية مناظرة لذلك، وهي إمكانية رفع ثقل (عملية غير تلقائية) بوصله بثقل أكبر يهبط نحو الأسفل (عملية تلقائية) مرغماً بهبوطه هذا الثقل الأصغر على الصعود نحو الأعلى (عملية غير تلقائية)، وهذا ما يوضحه لنا الشكل رقم (٤.٣).



)

(, )

(

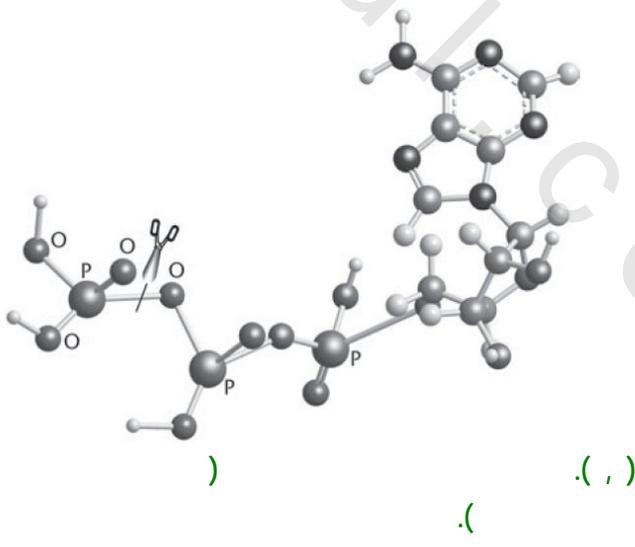
( )

أحد التفاعلات الهامة في البيولوجي (الأحياء)، والذي يمكن وصفه بأنه "من الوزن الثقيل"، هو ذلك المتعلق بجزء ثلاثي فوسفات آدينوسين adenosine triphosphate الذي يرمز له بالرمز ATP\*. يتكون هذا الجزيء من مجموعة بشكل عقدة، ومن ذيل يتكون من

\*

( )

ثلاثة مجموعات متتالية من الفوسفات، ومجموعة الفوسفات بحد ذاتها هي تجمع لذرات الفوسفور والأكسجين (يوضح لنا ذلك اسمه الذي يحتوي على المقطع "tri" الذي يعني "ثلاثة" والمقطع "phosphate" الذي يعني "فوسفات"). عند قطع (قص) آخر مجموعة فوسفات في الذيل (الشكل رقم ٤.٤) وذلك بالتفاعل مع الماء، ومن ثم إنتاج ثنائي فوسفات أدينوسين adenosine diphosphate الذي يرمز له بالرمز ADP، فسيحدث انخفاض كبير في طاقة غبس، هذا الانخفاض ناشئ جزئياً عن الزيادة في الإنتروبي التي تحققت بفعل الفوضى الناتجة عن تحرير مجموعة الفوسفات من السلسلة. وتجدر الإشارة إلى أن إنزيمات الجسم تستفيد من هذا الانخفاض في طاقة غبس - سقوط هذا الوزن الثقيل - لتحداث الربط بين الأحماض الأمينية، ومن ثم لتبني تدريجياً جزيء بروتين. إن ربط حمضين أمينين يتطلب جهود قرابة ثلاثة جزيئات من ATP، ولذلك فبناء بروتين نموذجي من ١٥٠ حمضاً أمينياً سيحتاج لطاقة يطلقها قرابة ٤٥٠ جزيء ATP.



.\*

أما جزيئات ADP، ذاك الرفات المتبقي بعد موت جزيئات ATP، فإنها لأثمن بكثير جداً من أن تكون مجرد نفايات. إنها تعود لتصبح جزيئات ATP جديدة من خلال الدخول في تفاعلات تعيد ربط مجموعة فوسفات إلى كلٍ منها، محررةً بذلك مقادير من طاقات غبس أكثر بكثير من تلك المقادير التي أنتجتها، ها قد غدت إذاً ذوات أوزانٍ أثقل. هذه التفاعلات من الوزن الثقيل هي تفاعلات تبيض الطعام التي نحتاج حتى نتمكن من ابتلاعه بصورة مستمرة. قد يكون ذلك الطعام هو تلك المادة التي تكون قد تخلقت عبر تفاعلات أعظم وأعظم، تفاعلات تنتج الكثير من طاقة غبس، لنكون في النهاية مقتاتين على العمليات النووية التي تحدث في الشمس.

وأخيراً نتحدث عن التطبيق الثالث وهو المحافظة على التوازن. فمما هو غني عن البيان بالنسبة للتفاعلات الكيميائية أنها تسعى للوصول إلى حالة نسميها "التوازن equilibrium"، وهي حالة يبدو عندها وكأن التفاعل توقف قبل أن تتحول كافة المتفاعلات إلى نواتج. في بعض الحالات تكون المكونات عند التوازن هي فقط النواتج، ويوصف التفاعل عندئذٍ بأنه "تام complete"، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء واحد أو اثنان من المتفاعلات قابعة بين تلك الأعداد الهائلة من جزيئات النواتج، والمثال الصارخ على ذلك هو التفاعل الانفجاري بين الهيدروجين والأوكسجين لتكوين الماء. وفي المقابل ثمة تفاعلات يبدو وكأنها لا تحدث، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء أو جزيئان من النواتج قابع بين تلك الأعداد الهائلة من جزيئات المتفاعلات، ومثال ذلك ذوبان الذهب في الماء. غير أنه يوجد الكثير من التفاعلات يقع بين هذين الطرفين، حيث تكون المتفاعلات والنواتج موجودة بوفرة، ومن المهم جداً في الكيمياء أن تؤخذ بعين الاعتبار المواد المشكلة لهذا التوازن وكيفية تأثرها بالظروف كدرجة الحرارة والضغط. إن الأمر الهام في التوازن الكيميائي هو أن تحققه لا يعني أن التفاعل كفّ عن الحدوث. فعلى المستوى الجزيئي، الكلُّ في

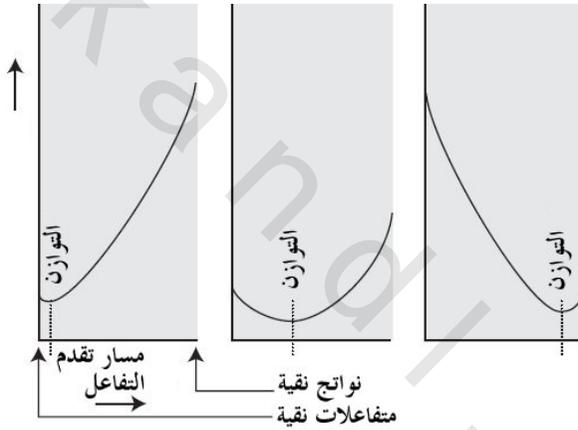
حالة هيجان وفوضى عارمة: المتفاعلات تعطي نواتج والنواتج تعطي متفاعلات، غير أن العمليتين تحدثان بنفس السرعة، ولذلك فليس ثمة محصلة تغيير. إذاً التوازن الكيميائي هو توازن ديناميكي *dynamic*، وهذا ما يجعله حساساً للظروف: إن التفاعل ليس هامداً بل ما زال ينبض.

طاقة غبس هي المفتاح، فمرة أخرى نرى أنه عند ثبات درجة الحرارة والضغط، يميل النظام إلى الاتجاه الذي يقلل منها. وعند تطبيق ذلك على التفاعل الكيميائي فعلينا أن ندرك أن طاقة غبس للتفاعل تعتمد على مكونات الخليط. ولهذا الاعتماد أصلاً، أحدهما الفرق بين طاقات غبس للمتفاعلات وهي نقية، والنواتج وهي نقية أيضاً: فكما أن التغيير هو من متفاعلات نقية إلى نواتج نقية، فإن طاقة غبس تتغير من قيمتها للمتفاعلات النقية إلى قيمتها للنواتج النقية أيضاً. أما الأصل الثاني فهو امتزاج أو اختلاط المتفاعلات والنواتج. فحينما تكون المواد نقية، أي غير مختلطة ببعض، فإنه ليس ثمة ازدياد أو نقصان في الإنتروبي بفعل المزج. ولكن عند امتزاج أو اختلاط المواد فهذا يساهم في إنتروبي النظام، ومن ثم فإن المزج، ومن خلال المساواة  $G = H - TS$ ، يحدث مساهمة في طاقة غبس للنظام، هذه المساهمة تكون عند أقصى ما يمكن حينما تكون المتفاعلات والنواتج موجودة بوفرة، وحينما يكون الخلل شاملاً لكل المكونات.

وجد عند أخذ هذين العاملين، أو الإسهامين بالاعتبار، أن طاقة غبس تنحدر إلى نهاية صغرى تقع عند مكونات وسطية. هذه المكونات هي مكونات التفاعل عند التوازن. وأي تركيب يقع إلى يسار أو يمين هذه النهاية الدنيا تكون طاقة غبس له أكبر، ويميل النظام للهجرة التلقائية نحو أدنى قدر من طاقة غبس، ونحو المحافظة على التركيب الذي يحقق ذلك. وحينما يكون النظام في حالة التوازن فإنه يفتقد أي ميل لأن يتجه نحو أي من الاتجاهين. يوضح الشكل رقم (٤.٥) تلك الحالات التي يكون عندها

.\*

موضع التوازن منزاحاً نحو اليسار كثيراً ومن ثم يكون قريباً من المتفاعلات ، وهذه هي الحالات التي يصل فيها النظام إلى التوازن بمجرد تكوّن كميات ضئيلة جداً من النواتج (كما في ذوبان الذهب في الماء). كما يوضح الشكل مقابل ذلك الحالات التي يكون عندها موضع التوازن منزاحاً نحو اليمين كثيراً ومن ثم يكون قريباً من النواتج ، وهذه هي الحالات التي لا يصل فيها النظام إلى التوازن إلا حينما لا يتبقى من المتفاعلات سوى كميات ضئيلة جداً (كما في تفاعل الهيدروجين مع الأوكسجين لتكوين الماء).



( , ) .

إحدى خبراتنا التي تكاد تكون يومية ، والتي يصل فيها التفاعل إلى حالة التوازن هي حالة البطاريات الكهربائية المنهكة (يقال أحياناً الميتة) ، أي تلك التي تم استهلاكها فلا تعود قادرةً على إنتاج تيار كهربائي. يحدث في البطارية تفاعل كيميائي يؤدي إلى دفع الإلكترونات في دائرة خارجية من خلال تراكم الإلكترونات على أحد

القطبين وسحبها منه بواسطة القطب الثاني. هذه العملية تلقائية من الناحية الثيرموديناميكية. ويمكن لنا تخيل حدوثها حينما تتحول المتفاعلات الموضوعة داخل الإناء المحكم الإغلاق إلى نواتج، وتتحرك المكونات من اليسار إلى اليمين بالطريقة التي يوضحها الشكل رقم (٤.٥). وتأخذ طاقة غبس بالتناقص حتى تصل إلى أدنى قدر لها. أي أن التفاعل الكيميائي وصل إلى حالة التوازن، وبهذا لم يعد ثمة ميل لدى المتفاعلات لإعطاء مزيد من النواتج، ومن ثم يتوقف دفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية. لقد وصل التفاعل إلى أدنى قدر لطاقة غبس، وصار مصير البطارية في إنتاجها للتيار الكهربائي الموت، ولكن التفاعل الذي يحدث في داخلها ما زال ينبض.