

الباب الثامن كيمياء الحفز

الباب الثامن

" كيمياء الحفز "

Catalysis

مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية . سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة .

عملية الحفز : Catalysis

هذه العملية هي التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وأما أن تكون هذه العملية متجانسة أي أن المتفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هي المواد التي تضاف الي التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمي العامل الحفاز موجب أي أن هناك عوامل حفازة موجبة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .
ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحافز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك في التفاعل ذاته ، حيث تكون المشاركة عن طريق تكوين مرحلة المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائياً ولكن أحياناً نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة الي بللورات ناعمة في نهاية التفاعل كما يحدث في بللورات ثنائي أكسيد المنجنيز

MnO_2 عند إستخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم فنجد أن هذه البلورات تتحول في نهاية التفاعل الي بودرة ناعمة . وهذا تغيير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :-

1-لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن 10^{-13} جرام مكافئ من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تكفي لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأوكسجين في وسط مائي .

2-كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية علي التفاعل الطردي والعكسي . ومثال ذلك نجد 19% من يوريد الهيدروجين تتحلل عند 350 م° وفي الجدول التالي رقم (1) نجد أن الإتزان يعتبر ثابتاً في تحويل البارالدهيد إلي الدهيد علي الرغم من الأخذ في الإعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

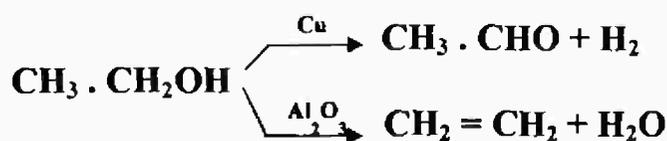
جدول رقم (1)

تأثر إختيار عامل الحفز عند 60.5 م° من التفاعل العكسي لتحويل البارالدهيد إلي الدهيد

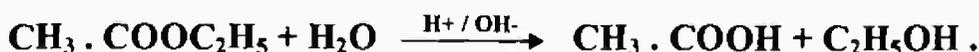
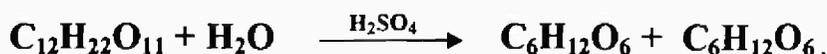
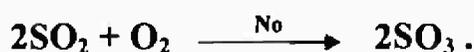
الزيادة في الحجم عند القرب من الإتزان	كمية عامل الحفز المستخدمة	عامل الحفز
8.19	0.068	ثاني أكسيد الكبريت SO_4
8.13	2.7	كبريتات الزنك $ZnSO_4$
8.15	0.13	حمض الهيدركلوريك HCL
8.27	0.52	حمض الأوكساليك $(COOH)_2$
8.10	0.54	حمض الفوسفوريك H_3PO_4

3 - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص - حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الإيثانول الي ماء وإيثلين في وجود أكسيد

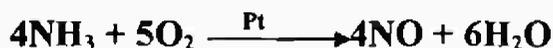
الألومونيوم كعامل حفاز ، بينما يتحلل الكحول الإيثيلي الي الهيدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي :-



وتقسم التفاعلات الحفزية الي نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وفيما يلي بعض الأمثلة :-
(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة :



(ب) التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة :-



تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst :

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف إستخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة ، وبفاعلية قليلة قياسياً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية ، ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من ناحية التحضير الي نوعين .

العامل الحافز الفلزي والعامل الحافز المركب :

فالعامل الحافز الفلزي هو الذي يحضر علي هيئات مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون علي هيئة محلول غروي أو معلق بينما العامل الحافز المركب يحتوي علي مركب واحد أو عدة مركبات وتختلف نسبة أحد المركبين الي الآخر ، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل علي زيادة وتحسين خواص العامل الحافز ، وهذه المادة المضافة الي عامل الحفز بنسبة ضئيلة تسمى بالمنشط **Promoter** وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل علي تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل **Carrier , Support** .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهي :

لابد من إختيار المادة المستعملة في تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية الي العامل الحافز المطلوب وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز علي شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب علي حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من عمليات الأكسدة والإختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس بإختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا الي محلول نترات النحاس ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه الي دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً علي التركيب الكيميائي للمادة الناتجة وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول علي الأكاسيد الفلزية أو علي الفلزات نفسها ، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتي تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتبقي الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة: Homogeneous Catalytic Reactions

- هناك أمثلة كثيرة علي التفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :-
 - 1- تفاعلات الأسترة والتصبين للإسترات بواسطة الأحماض .
 - 2- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .
 - 3- تفاعلات تحول السكريات .
 - 4- تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
 - 5- تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
 - 6- تفاعلات الألكلة للبارفينيات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورن أو فلوريد الهيدروجين .
 - 7- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الأنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة إتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك أكسدة حمض الأرثوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوريد الهيدروجين



وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزي إلي تكوين اليود وفي نهاية التفاعل يعود الي عديم اللون . وهذا يدل علي أن التفاعل يتم علي خطوتين : الأولى ويتكون فيها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :-

الخطوة الأولى :-

تكوين المركب الوسط النشط :



المركب الوسيط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية :-

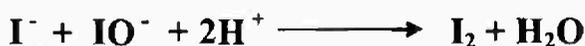
وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرتوفوسفوريك إلي حمض الفوسفوريك كما يلي :-



وهناك مثال آخر علي ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي أي أن :

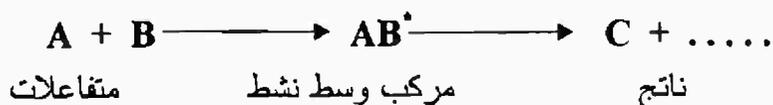


وعامل الحفز هنا أيون اليود (I^-) حيث وجد أن هذا التفاعل يتم علي ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما IO^- , I_2 كما يلي :-

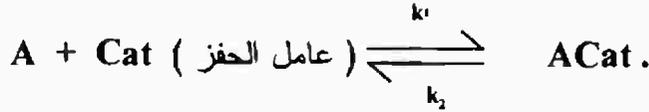


التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :-

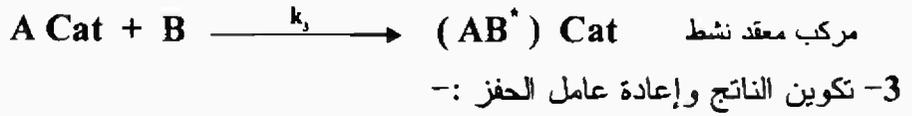
لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حفز يكون التفاعل كما يلي :-



ولكن عند وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم علي خطوات هي :-
 1- تكوين المركب الوسيط النشط ACat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :-



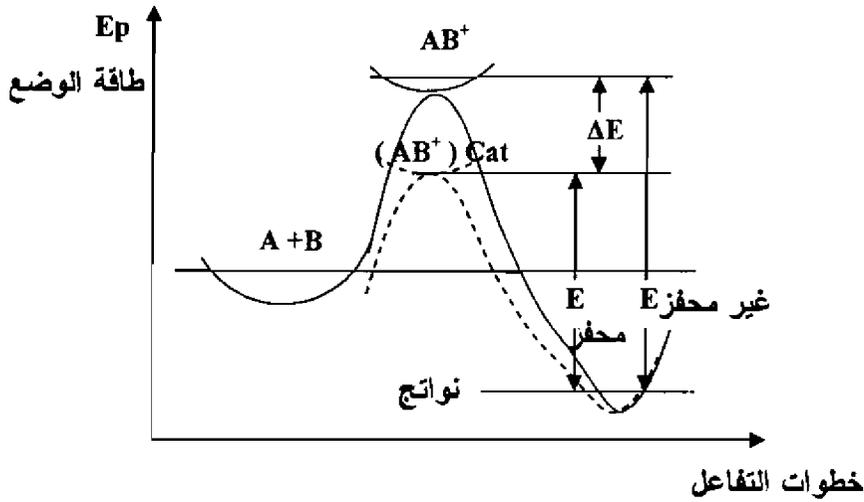
2- تكوين المركب المعقد النشط $(AB^*) \text{Cat}$ نتيجة التفاعل المركب الوسيط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات غير الحفزية أما العمليات الحفزية فنلاحظ أن المركب الوسيط ينتج أولاً كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسيط ACat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط $(AB^*) \text{Cat}$ الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحنى الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط $(AB^*) \text{Cat}$ الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحنى الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط $(AB^*) \text{Cat}$ الي الحالة النهائية علي اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات غير الحفزية ولو أن شكل الإنتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلي ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة أي أن :-



وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :-

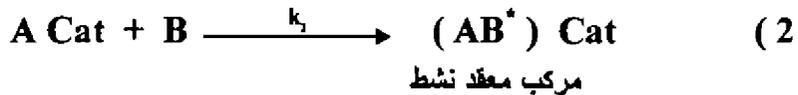
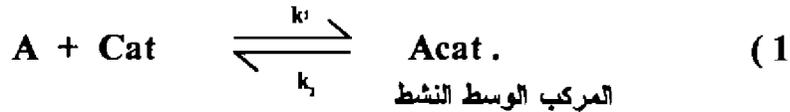


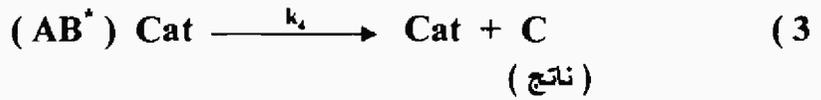
ونجد إختلاف طاقة التنشيط بإستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار 40 كيلو جول/مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار $10^8 \times 2.5$ مرة عند درجة حرارة 300 درجة مطلقه .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة :

Kinetics of Homogeneous Catalytic Reactions :-

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم علي ثلاث خطوات هي :





أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد بسرعة تحلل هذا المركب المعقد النشط الي نواتج أي أن أبطأ خطوة في هذا التفاعل هي الخطوة الثالثة وبناءاً علي ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4 [(AB^*) \text{ Cat}] \dots\dots\dots (4)$$

وفي هذه المعادلة السابقة لا بد من الحصول علي تركيز المركب المعقد النشط وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هي :

$$\frac{d(AB^*)}{dt} \text{ Cat} = k_3 [A \text{ Cat}] [B] - k_4 [(AB^*) \text{ Cat}] = \text{صفر} \quad (5)$$

$$[(AB^*) \text{ Cat}] = \frac{k_3}{k_4} [A \text{ Cat}] [B] \dots\dots\dots (6)$$

وبالنظر الي المعادلة رقم (6) يتضح أنه لا بد من معرفة تركيز المركب الوسط (A cat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسط هي :

$$\frac{d(Acat)}{dt} = k_1 [A][\text{Cat}] - k_2 [A \text{ Cat}] - k_3 [A \text{ Cat}][B] = 0 \quad (7)$$

بذلك يكون :

$$[A \text{ Cat}] = \frac{k_1 [A][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \quad \dots\dots\dots (8)$$

وبالتعويض بمعادلة (8) في معادلة (6) حتي نحصل علي تركيز المركب المعقد النشط وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك في المعادلة الرئيسية التي تعبر سرعة التفاعل بأكمله وهي معادلة رقم (4) فنحصل علي :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .

التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

Homogeneous Catalytic decomposition of hydrogen peroxide :-

التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون

بإستخدام عامل حفز مثل أيونات MoO_4^{-2} , WO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, Fe^{+3} , Fe^{+2}

وفي عام 1926 م قام العالم شبتلسكي بإستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي

المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسيط النشط في

التفاعلات الحفزية المتجانسة وقام هذا العالم بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :-

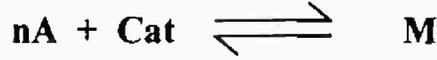
1- أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشط غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .

2- تفاعل تكوين هذا المركب الوسيط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .

3- هذا المركب الوسيط غير المستقر يتحلل نسبياً وببطء الي النواتج وعامل الحفز .

4- السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسيط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :-



حيث $A =$ جزيء من المواد المتفاعلة .

$n =$ عدد الجزيئات المتفاعلة .

$\text{Cat} =$ جزيء عامل الحفز .

$M =$ جزيء المركب الوسط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي فإن ثابت الإتزان يكون :-

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [Cat]}$$

حيث $[Cat]_0 - [M] = [Cat]$

حيث $[Cat]_0 =$ هو التركيز المبدئي للحافز

$$K = \frac{[M]}{[A]^n ([Cat]_0 - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول علي تركيز المركب الوسط المتكون أي :

$$M = \frac{K[A]^n [Cat]}{1 + K[A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط



إنن نحصل علي :

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{dt} &= k_{\text{decom}} [M] \\ &= \frac{k_{\text{decom}} K [A]^n [Cat]}{1 + K [A]^n} \end{aligned}$$

من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز
ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K [A]^n$
أكبر من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية تكون المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه
العملية تساوي صفر كما يلي :-

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [Cat]$$

ولكن عندما يكون $K [A]^n$ أقل من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة
وتكون رتبة هذه العملية تساوي n كما يلي :-

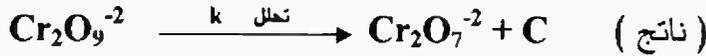
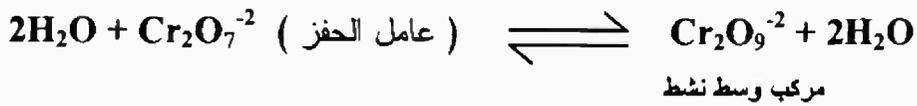
$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^n [Cat]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين .

أولاً:التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :-

عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون
الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ وذلك بتغيير درجة الحرارة للعملية من صفر إلي 56 م° ولقد
تبين أنه بتغيير درجة الحرارة في المدى السابق فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلي 2

وأن تكوين المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أي أن التفاعل يتم هكذا .



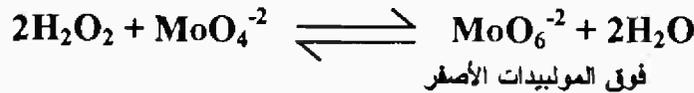
ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي = -11.4 كيلو جول / مول وطبقاً لنظرية المركب الوسط فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط النشط $\text{Cr}_2\text{O}_9^{-2}$ أي أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :-

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cr}_2\text{O}_9]^{-2}$$

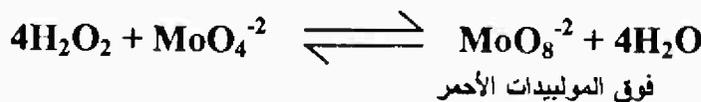
$$\frac{k_{\text{decom}} \cdot k [\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + k [\text{H}_2\text{O}_2]^2}$$

ثانياً: التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات :-

من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم (كوبوزيف) حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات الموليبيدات ولقد نجح في فصل مركبين وسطين الأول ولونه أصفر وهو فوق الموليبيدات MoO_6^{-2} والذي يتكون كما يلي :-



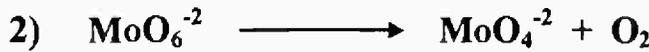
والمركب الوسط الثاني ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :-



ويلاحظ أن فوق المولبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلاً المركبين غير مستقرين حركياً فسرعة تحلل فوق المولبيدات الأصفر هي :-



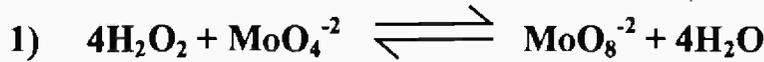
وعلي ذلك فالفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



بينما تكون سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر كما يلي :-



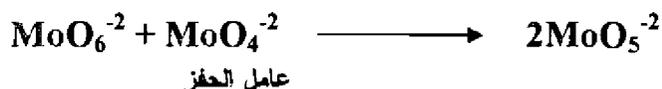
وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعته تحلل فوق المولبيدات الأحمر وعلي ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



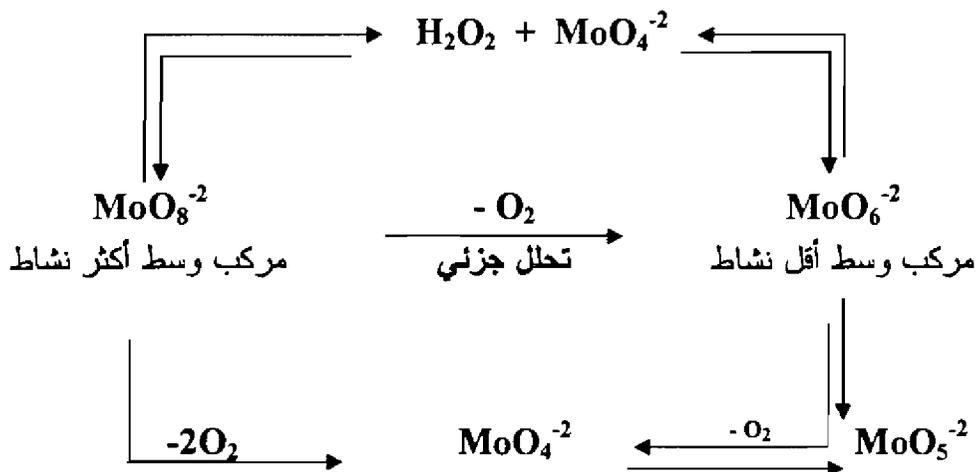
وفي تعرف آخر علي هذه النظرية يتبين أن فوق المولبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً الي فوق المولبيدات الأصفر كما يلي :-



كما وجد أيضاً أن فوق المولبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو MoO_5^{-2} كما يلي :-



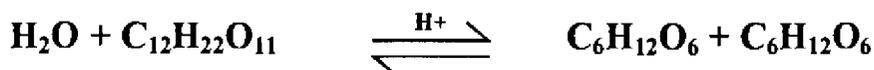
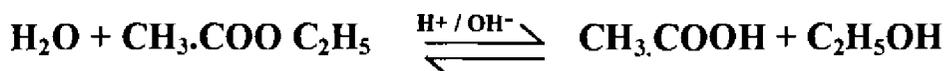
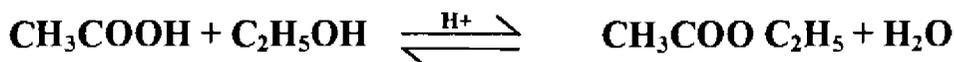
ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسيطة الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات MoO_4^{-2} في المخطط التالي .



غير نشط ومستقر حركياً

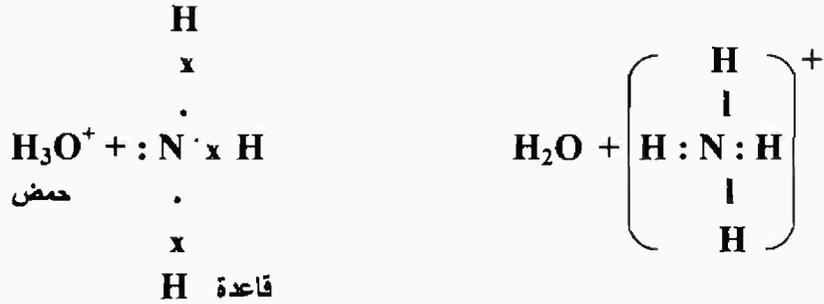
الحفز الحامضي والقاعدي : Acid – Base Catalysis :-

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إتمامها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل أسترة الأحماض والكحولات والتحلل المائي للأسترات وكذلك تحلل السكر :

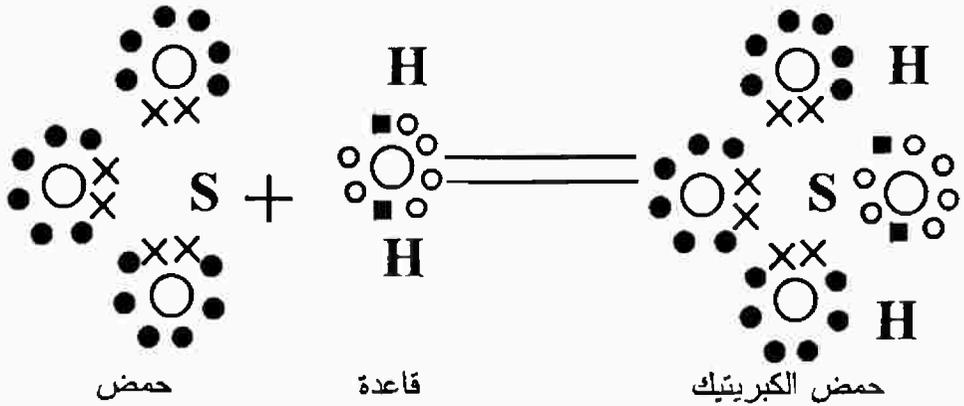


الحمض : هو المادة التي تستطيع إستقبال زوج الكترونات من جزيء آخر لتكمل بهما إستقرار مدارها الأخير .

القاعدة : هي المادة التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى ومثال ذلك .



ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الإلكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلي :-



وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدة يمكن تحديدها كما يلي :-

التفاعلات الحفزية الحمضية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

- 1- حفز حمضي نوعي : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .
- 2- حفز حمضي عام : عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .
- 3- حفز باحث عن الإلكترونات : عندما تستخدم أحماض لويس كعامل حفازة مثل BF_3 , SnCl_4 الخ

التفاعلات الحفزية القاعدية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

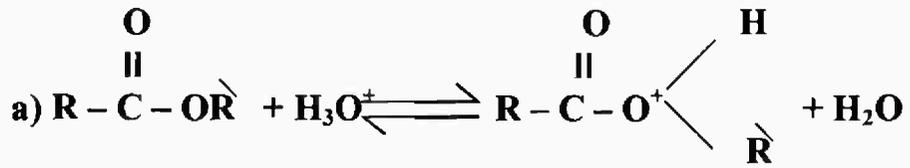
- 1- حفز قاعدي نوعي : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .
- 2- حفز قاعدي عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH^- .
- 3- حفز باحث عند النواة : وذلك باستخدام قواعد لويس أي المواد التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي) :

Specific Acid and base Catalysis (Specific Catalysis):-

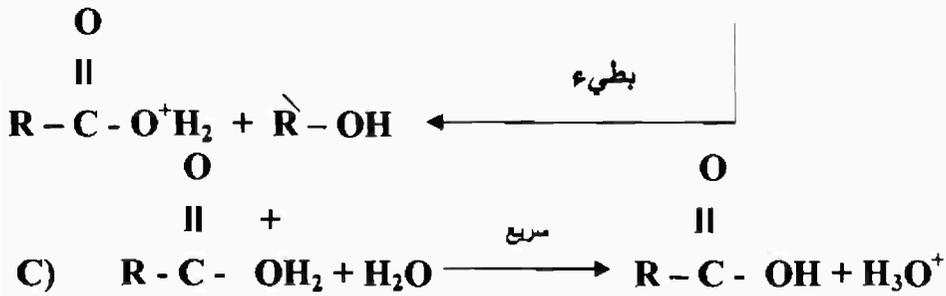
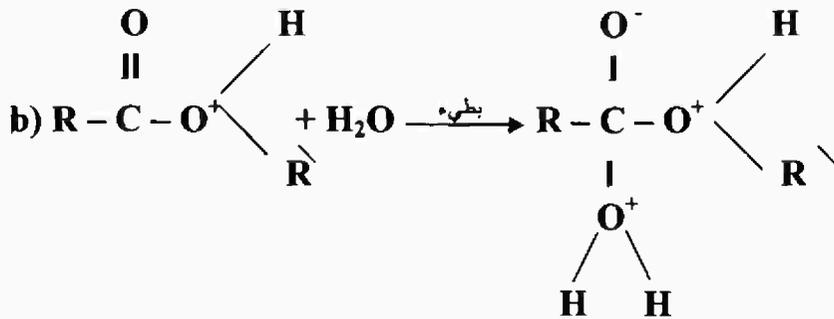
1- الحفز الحامضي النوعي :-

يعتبر التحلل المائي للإسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم H_3O^+ الذي ينقل بسرعة فائقة الي ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيك أي في ذرة الكربون بواسطة جزيء الماء يتكون مركب وسط من النوع الأيوني الذي بدوره يتحلل من تكوين الكحول وأيون حمضي يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذي يعطي بروتونه إلي جزيء الماء كما يلي :-



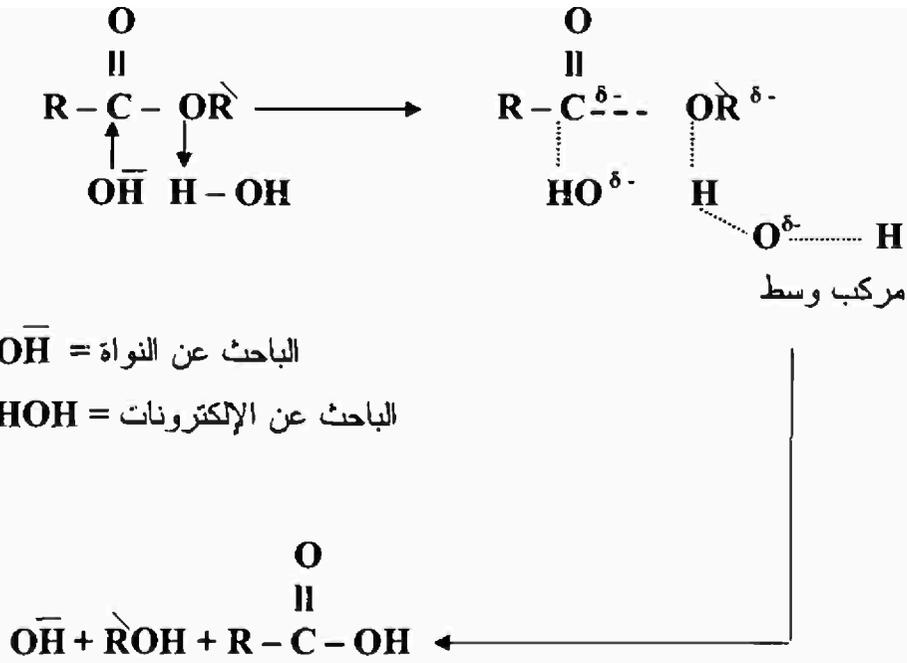
R = تابعة للحمض

R[\] = تابعة للكحول



2- الحفز القاعدي النوعي :-

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامض النوعي حيث أن الباحث عند النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل في وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزيء الماء كما يلي :-

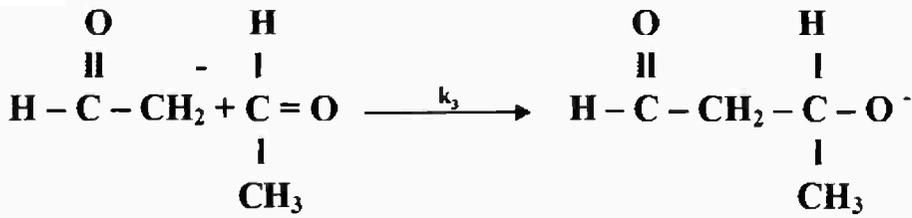


والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركب المعقد النشط وتدل علامة دلتا (δ) الي الشحنة الجزئية .

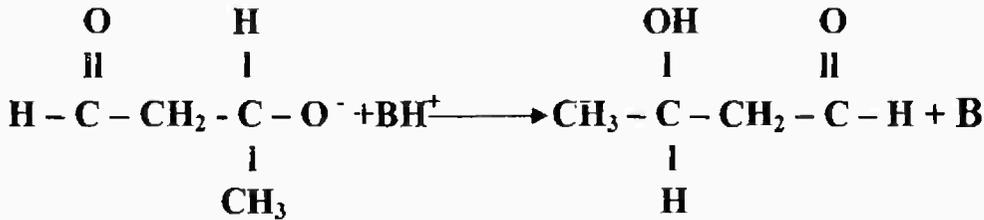
الحفز الحامضي والقاعدي العام :

1- الحفز الحامضي العام :

يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزيء الماء والإختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن H_3O^+ أي حمض برونستد يعطي بروتون نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S يرمز الي المادة الأولية) يكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للكدهيدات وأيضاً التحلل المائي لبعض الإسترات .



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون النتائج :-



وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهي الثانية أي أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{OCHCH}_2]^-$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[\text{OCHCH}_2]$ باستخدام مبدأ حالة الدراسة كما يلي :

$$[\text{OCHCH}_2]^- = \frac{k_1 [\text{CH}_3 \text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين في معادلة السرعة نجد أن

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وهنا حالتان هما :-

(أ) عندما يكون : $k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}] \gg k_2 [\text{BH}^+]$ فإن :-

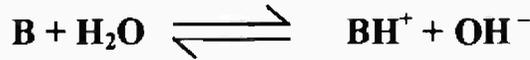
$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]$$

أي أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي العام .

(ب) عندما يكون: $k_2 [\text{BH}^+] \gg k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]$ فإن :-

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+]}$$

ولإيجاد تركيز $[\text{BH}^+]$ نرى أن تفاعل تأين الحافز القاعدي يكون كما يلي :



$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

ثابت الإتزان

$$: K [\text{B}] [\text{H}_2\text{O}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

وبوضع K_B بدلاً من $K [\text{H}_2\text{O}]$ نحصل علي :

$$K_B [\text{B}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل علي قيمة BH^+ وتعوض بها في معادلة السرعة نجد أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 [K_B]} [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{OH}]^-$$

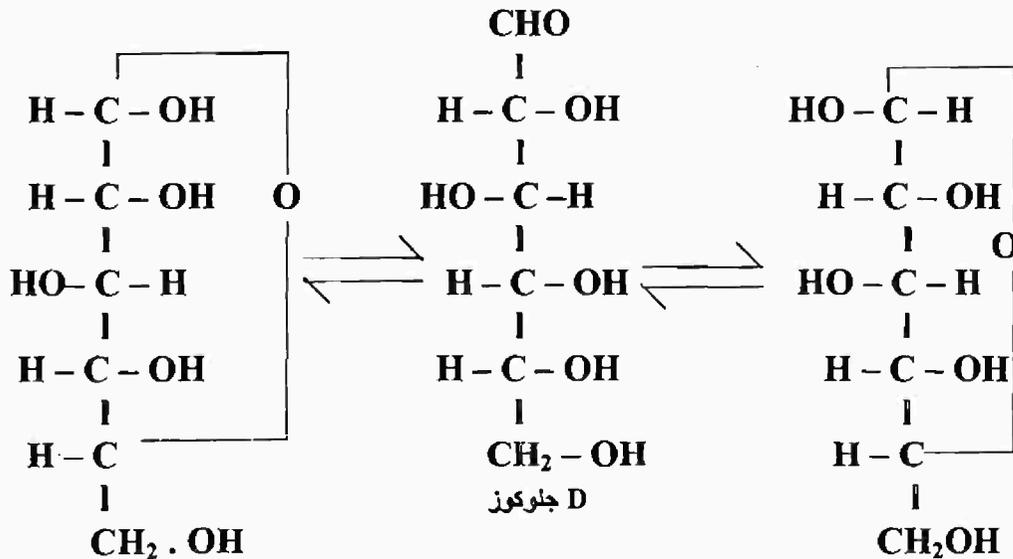
وعلي ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي .

الحفز الحامضي - القاعدي العام :

General Acid and General Base Catalysis :-

المثال الأول علي ذلك هو الدوران النوعي للجلوكوز . وهذه الظاهرة يمكن

توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صنفان لهما التركيب الحلقي الصلب كما يأتي :-



(درجة الإنصهار = 146 م°) الفا D جلوكوز

(درجة الإنصهار = 156 م°) بيتا D جلوكوز

وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران ويتم هذه التفاعل

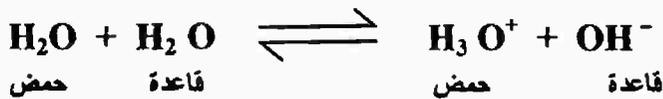
أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية ويمكن زيادة سرعة هذا

التفاعل بإضافة كلا من الأحماض أو القواعد إلي التفاعل وهذا يعتمد علي تركيز . ولقد

وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :-

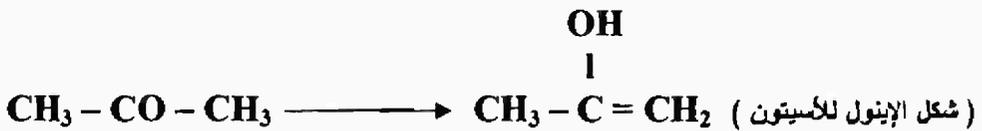
$$k = k_0 + k_H^+ [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}}^- [\text{OH}^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئي من البريد بين (قاعدي) مع إثنين جزئي من الميتاكريزول (حامضي) وجد أن عملية التغيير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء حيث أن الميتاكريزول له خواص الحمض فقط والبريد بين له خواص القاعدة فقط وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما معاً في نفس الوقت أي أنه لابد من وجود الحمض (يعطي البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون) ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

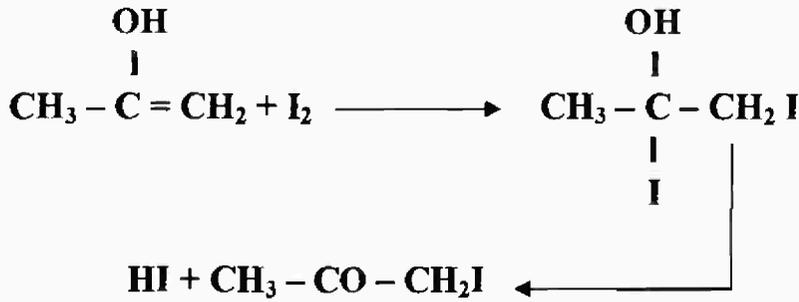


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئي الفا جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلي جزئي الميتا جلوكوز .

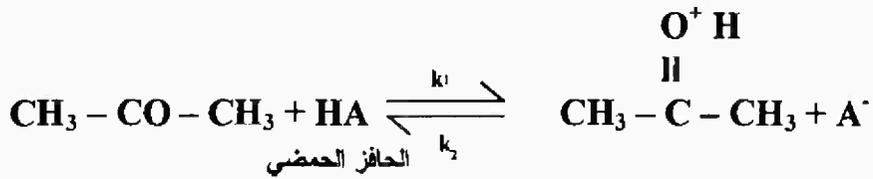
المثال الثاني : هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم في وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد علي تركيز اليود ولا يتغير عند إستبدال اليود بالبروم وهذه النتائج نتيج لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلي مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أي :



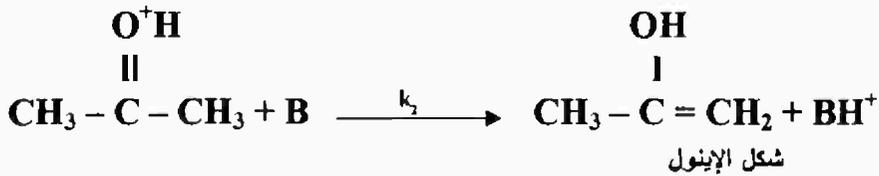
وتحول الأسيتون من الشكل العادي إلي الشكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلي :-



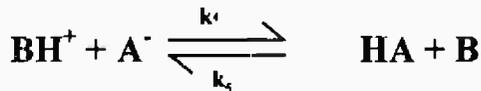
وهذا التفاعل للأستيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل فنجد أولاً بإخذ
الأستيتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحافز كما يلي :



وعند ظهور الأيون يعطي البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة في
المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل للأستيتون أي :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلي :-



وعلي ذلك فسرعة الإينول تكون كالاتي :-

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة لابد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلي :-

$$\frac{d[CH_3-CO^+HCH_3]}{dt} = k_1[HA][CH_3-CO-CH_3] - k_1[CH_3-CO^+HCH_3][A^-] - k_3[CH_3-CO^+H.CH_3][B]$$

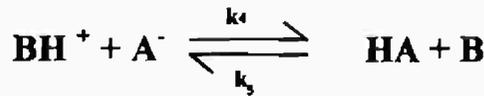
وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :-

$$[CH_3-CO^+HCH_3] = \frac{k_1[HA][CH_3.CO.CH_3]}{k_2[A^-] + k_3[B]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في معادلة سرعة الإينول نحصل على :-

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3 . CO . CH_3][HA][B]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]}$$

وبالنظر إلى المعادلة نجد أن أنه لابد من الحصول على تركيز (A⁻) وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الأينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإيثول وباستخدام ثابت الإتزان K في التفاعل التالي :-



فإن :-

$$K = \frac{[HA][B]}{[BH^+][A^-]}$$

$$K = \frac{[HA][B]}{[K][BH^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]}{k_2 [\text{HA}] + k_3 K [\text{BH}^+]}$$

وإذا كان $k_2 [\text{HA}] \gg k_3 K (\text{BH}^+)$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3][\text{HA}][\text{BH}^+]$$

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام :

وإذا كان $k_3 K [\text{BH}^+] \gg k_2 [\text{HA}]$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

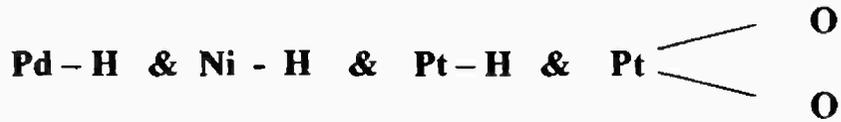
$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3][\text{HA}]$$

وهذا يعني أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضي العام .

التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :

Heterogeneous Catalytic Reactions :-

وضع مندليف 1886 م نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة ، حيث يبين أن خواص الجزيئات علي السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها فالعمليات التي ترند منها الجزيئات علي السطح تصاحب بإنطلاق حرارة تستخدم في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلينسكي وطبقاً لهذه النظرية فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيط والمركبات الوسطية عبارة عن مركبات إمتصاص مثل :



ألفه عامل الحفز الغير متجانس :

ولو نظرنا إلي أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفه طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Pt , Pd , Ni , Cu تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين بينما نجد Al_2O_3 أكسيد الألومونيوم يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بالإضافة الي كبريتات الألومونيوم $(\text{SO}_4)_3$ بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حفاز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

أسترجاع عامل الحفز :

ومثال علي ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :-



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :

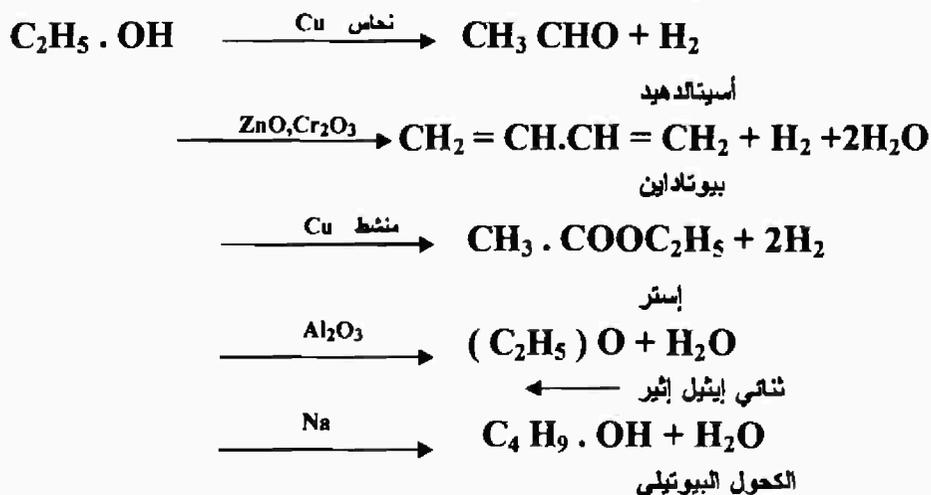


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز



الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :-

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على إختيار عامل الحفز وحالته كما يلي :



والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في إتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز غير المتجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة وطبقاً لنظرية المركب الوسط فالتأثير الإختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحافز :-

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلياً عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان (- SH) وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، والزنبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزنبق HgCl_2 ، وسيانيد الزنبق $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ومركبات الفوسفور

الحالة يكون التفاعل عكسي بمعنى أنه يمكن تحفيف الغازات التي تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلافي حدوث التسمم كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النيتروجين وثنائي أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً في تفاعل أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن إستخدام البلاطين كمادة حفازة وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهي الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أي أن تأثير أول كمية تضاف إلي العامل الحافز يكون كبيراً جداً بينما يقل تأثيرها بعد ذلك ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاطين الي ثلاثة أنواع وهي :-

1- مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها

2- الجزيئات التي تحتوي علي رابطة ثنائية أو ثلاثية .

3- الجزيئات التي تحتوي علي النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الأنتيمون

Sb الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم Se والتليريوم Te .

وتبين أن المواد التي تحتوي علي خمس الكترولونات في الغلاف d فإن أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التي لا يوجد بها الغلاف d في التركيب الإلكتروني أو التي تحتوي علي أربع الكترولونات فقط في الغلاف d مثل الكروم Cr^{++} فهي كلها مواد غير سمية .

كما يتبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي علي العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك بإستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الألكيل والثايول وكذلك ثاني أيثل ثنائي الكبريتيد ، وتبين أن :-

• عند أخذ البلاطين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمي يزداد بزيادة الوزن الجزيئي للمركب الذي يحتوي علي العنصر السام وأن التأثير السمي يقل بزيادة طول السلسلة في مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثنائية في المركب يسبب تقليل سمية المركب ولقد وجد أنه عند إجراء بعض التفاعلات التي تحتوي علي

الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية تظل بعض بقايا هذه المواد علي سطح عامل الحفز ، ويحدث ذلك كثير عند إستعمال السليكا - الأمونيا والسليكا - مغنسيوم كعوامل حفازة في تفاعل تكسير البترول كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل علي سطح عامل الحفز كما في سطح أكسيد الكروم Cr_2O_3 الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات . وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية فمثلاً ذرات الغبار تعمل علي علي تغطية سطح أكسيد الحديد ذلك عند إستعماله كعامل حفاز ويمكن إزالة ما يتبقي علي السطح في أي الأحوال وذلك بمعالجة بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

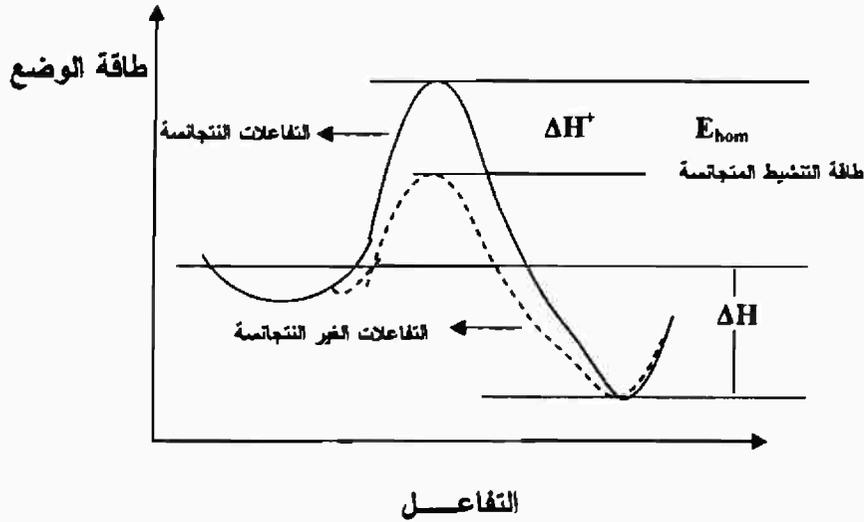
عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة

Activation Process in Heterogeneous Reactions.

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات غير المتجانسة بالمقارنة مع المتفاعلات المتجانسة ويتضح من الجدول الآتي :-

الفرق	طاقة التنشيط الغير المتجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
125	59	184	Pt	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$
79	105	184	Au	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$
124	121	245	Au	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$
111	134	245	Pt	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$
163	163	326	W	$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$
105	121	326	Mo	$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$
101	125	236	Fe	$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$
129	125	236	OS	$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$
105	230	335	Pt	$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$
188	63	251	Pt	$2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$
159	92	251	Pt	$2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة وغير المتجانسة كما في الشكل التالي :



ونري أن منحنى الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ينخفض مرة واحدة حتي يصل إلي مستوي المواد الناتجة وفي التفاعلات الحفزية غير المتجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{Act} ولكن يكون مستوي الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة إمتزاز للمترابك النشط .

نظريات الحفز : Theories of Catalysis :-

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها إختلافاً كبيراً ومن هذه النظريات :

- 1- نظرية المراكز النشطة .
- 2- نظرية تكوين مركب وسط .

- 3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
 4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
 5- النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

أولاً : نظرية المراكز النشطة : Theory Of Active Centers :-

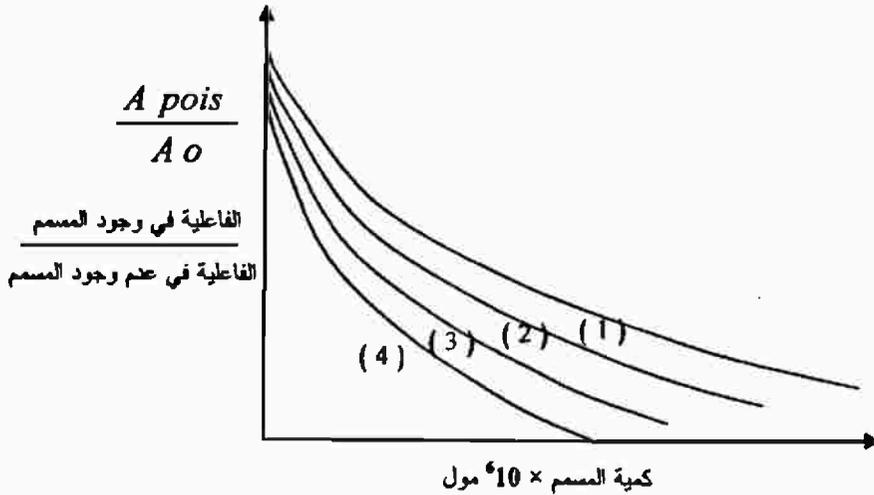
ويأتي شرح هذه النظرية في نقطتين :-

- أ - تسمم عامل الحفز .
 ب - نظرية تبلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلي عامل الحفز فإما تؤدي إلي تسمم دائم أو مؤقت والشكل التالي يبين أن الإنخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد علي كمية المسمم المضافة وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث :

- 1) منحنى هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريدين كمسمم .
- 2) منحنى هدرجة حمض الكريبتونيك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .
- 3) منحنى هدرجة حمض الكريبتونيك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .
- 4) منحنى هدرجة حمض الكريبتونيك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .



ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي الي خفض النشاط الحفزي (الفاعلية الحفزية) بنسبة 70 الي 80 % .

وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي الي خفض الفاعلية الحفزية يقل بحدّة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحني السابق الي المعادلة التالية

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C$$

حيث أن :-

A_{pois} = النشاط الحفزي (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .

A_o = النشاط الحفزي (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .

α = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم (كميته) .

المقارنة بين تأثير المسمم علي إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حافز وكذا أول

أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسومة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم في تفاعل هدرجة

الإيثيلين علي النحاس فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل إعتقاداً علي تركيز أول

أكسيد النحاس كما يلي :-

%	$\frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$	حجم CO/100 جم من النحاس بالمسم ³
11		.05
9.3		.08
8.3		.33
7.7		.69
5		1.96
1.3		9.14

من ذلك نري أن 0.05 سم³ من CO قد سمت 90 % من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح إمتزاز إلي حد التشبع بحوالي 10 سم³ من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً يمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

$$90\% \text{ من السطح النشط حفزياً} = \frac{0.05 \text{ سم}^3 \times 100}{100 \text{ سم}^3}$$

$$= 0.5\% \text{ من مراكز الإمتزاز النشطة}$$

وهذه النتيجة توضح مدي صغر الجزء من السطح النشط الذي حدث له تسمم أما باقي سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة . وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك بإستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً يحدث لجزء بسيط جداً منها حوالي 0.1 % إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) . وأيضاً في حالة إستخدام الحديد كعامل حافز في تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة 0.1 % .

مما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدي إلي إستنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس بل يتكون بين مراكز أمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذي يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة .

وتعزي درجة الإنخفاض في فاعلية عامل الحفز إلي إدمصاص الجزيئات للمسمم علي سطحها وهذه تعتمد علي التركيب الكيميائي للمسمم . فعند دراسة إختزال بارانتروفينول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون علي هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب في القواعد مثل الألومونيوم . ثم الغليان في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم عند ذلك نحصل علي عامل الحفز نشطاً .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة : Taylor's Theory of Active Centers

من المعروف أن الذرات علي سطح أي معدن أو أي جسم حقيقي لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللوري لها أن تكافؤاتها تامة التشبع .

ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقيّة التكافؤات غير مشبعة وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البللورية ولكن مثل الذرات التي لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائي علي سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات توجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذي تحتلّه في الشبكة البللورية علي السطح المستوي وفي الأحرف أي الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة والتشوهات المختلفة علي سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية في البللورة فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تملك أقل تكافؤات مشبعة إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التي تمتلك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزي فقط إلي الجزيئات المتبقية والتي لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أي تكون طاقتها أعلى بمعنى وأنه كلما كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما يبين تيلورز أن قيم حرارات الإمتزاز علي الأحرف والزوايا في البلورات وأيضاً علي حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح .

ثانياً : نظرية تكوين مركب وسط :-

الأساس العلمي :-

- أ - بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج الي طاقة عالية لكي تتم .
- ب- لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلي المتفاعلات عامل حفز .
- ج- يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت .

- د - هذا المركب الوسيط يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
هـ- يتحرر الحافز مرة أخرى ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتي :-

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) هذا التفاعل يحتاج الي طاقة عالية لذلك يضاف الي المتفاعلات عامل الحفز (S) فيحدث التفاعل علي مرحلتين :

(أ) يتحد عامل الحفز (S) مع المادة (A) مثلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج الي طاقة كبيرة أي :



(ب) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز .



والأمثلة علي ذلك كما يلي :-

أولاً : عملية تحضير حمض الكبريتيك في الصناعة :-

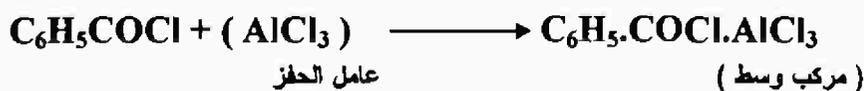
يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة الغرف الرصاصية وذلك عن طريق إتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد البريت في وجود أكسيد النترين كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :-

(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكوناً ثاني أكسيد النيتروجين (مركب وسط)
(ب) ثم يتفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



ثانياً : تحضير البنزوفينون $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_5$ من كلوريد البنزويل :

ويتم ذلك بإدخال مجموعة أسيل ($\text{R}-\text{CO}-$) في حلقة البنزين (تفاعلات فريدل - كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائي كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :-
يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم مكوناً مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز وهو كلوريد الألومنيوم أي :-



وتجدر الإشارة هنا إلي أن هذه النظرية نجحت نجاحاً نسبياً في تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها في حالة الحفز غير المتجانس .
كما أنه في التفاعل السابق نجد أن مجموعة الإستيل تنشأ من حمض عضوي R.COOH بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقى مجموعة الأستيل ($\text{R}-\text{CO}-$) أي مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو أريل .

ثالثاً : النظرية الحديثة للحفز بالتلامس

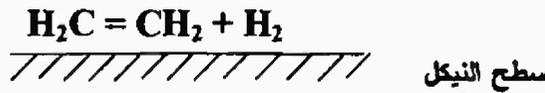
وتطبق هذه النظرية غالباً في حالة الحفز غير المتجانس حينما يكون الحافز مادة صلبة والمتفاعلات غازات .
الأساس العلمي :-

1 - يمتاز الحافز جزئيات المتفاعلات علي سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين

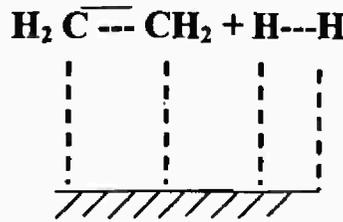
روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة علي سطح الحافز .
 2 - نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعلات ويتم الإتحاد بينها علي سطح عامل الحفز ، وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعاً لقانون فعل الكتلة) .

ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :-
 ويتم هذا التفاعل من الأثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان علي سطح البلاتين أو النيكل لعوامل حفازة كما يلي :

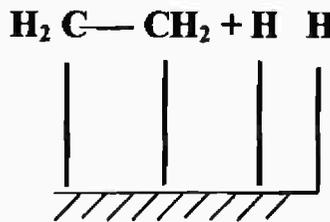
1- تنشر جزيئات الإثيلين وجزيئات الهيدروجين علي سطح النيكل أو البلاتين .



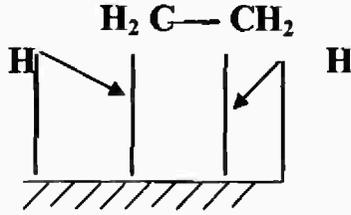
2- يبدأ تكوين روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الكربون في جزيء الإثيلين وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة باي (π) في جزئي الإثيلين تتكسر وكذلك تتكون روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تتكسر الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين .



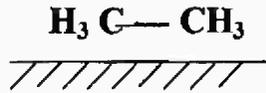
3 - تقوي روابط الأمتزاز وتتلاشي الرابطة باي في جزيء الإثيلين وتتلاشي الرابطة التساهمية في جزئي الهيدروجين ويتحول الي هيدروجين ذري نشط .



4 - يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإثيلين ويتكون الإيثان .



5 - تتلاشي روابط الأمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .



تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

1 - تزداد كفاءة عامل الحفز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح الماز .

2 - في حالات تسمم عامل الحفز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات

السموم مع

الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

" الأسئلة "

- 1- أكتب مذكرات وافية عن :
عملية الحفز - عامل الحفز - الحفز المتجانس - الحفز غير المتجانس
- 2- اشرح الخصائص العامة للحفازات ؟
- 3- تكلم عن تحضير عامل الحفز ؟
- 4- اشرح التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية ؟
- 5- وضح بالمعادلات الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية المتجانسة؟
- 6- اشرح بالتفصيل عملية التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين ؟
- 7- بين ميكانيكية التحلل الحفزي المتجانس ل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات المولبيدات ؟
- 8- أكتب مذكرات عن :
أ - الحفز الحامضي والقاعدي .
ب- الحفز الحامضي والقاعدي النوعي .
ج - الحفز الحامضي والقاعدي العام .
- 9- وضح ميكانيكية التفاعل الحفزي المتجانس وهو تفاعل تكثيف الدول ؟
- 10- اشرح ماذا يحدث عند تفاعل الأسييتون واليود في وجود عامل حفاز متجانس؟
- 11- أكتب ما تعرفه عن :
أ - الفه عامل الحفز غير المتجانس .
ب - إسترجاع عامل الحفز .
ج - الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره .
د - ظاهرة تسمم العامل الحافز .
- 12 - اشرح العلاقة بين تركيب العامل المسمم والنشاط الحفزي ؟
- 13 - تكلم بالتفصيل عن ما يأتي :
أ - نظرية المراكز النشطة .
ب- نظرية تيلورز للمراكز النشطة .
ج - نظرية تكوين مركب وسط .
د - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .