

الباب التاسع

التفاعلات المحفزة

الحفز:

إضافة العامل الحفاز إلى التفاعل الكيميائي يزيد من سرعته وتعتبر العوامل المساعدة من الأهمية بمكان في مجال الكيمياء الصناعية حيث أن إضافة العوامل المساعدة من شأنه أن يزيد من كفاءة العمليات الكيميائية وتقلل إلى حد كبير التكاليف المتعلقة بالصناعة. ومن المهم معرفة أن إضافة العوامل الحفازة لا تؤثر بطريقة مباشرة في الديناميكية الحرارية للتفاعل ولكن ينحصر دورها في أنها تزيد من سرعة التفاعل الأمامي والخلفي بنفس القدر، وذلك يقلل من زمن الوصول للاتزان. ففي وجود العامل المساعد يمكن استخدام العديد من الظروف المعملية حيث يسير التفاعل بسرعة أكبر على الرغم من انخفاض قيمة التفاعل من الوجهه الديناميكية الحرارية. فعلى سبيل المثال في عملية تحضير الأمونيا بطريقة هابر بوش.



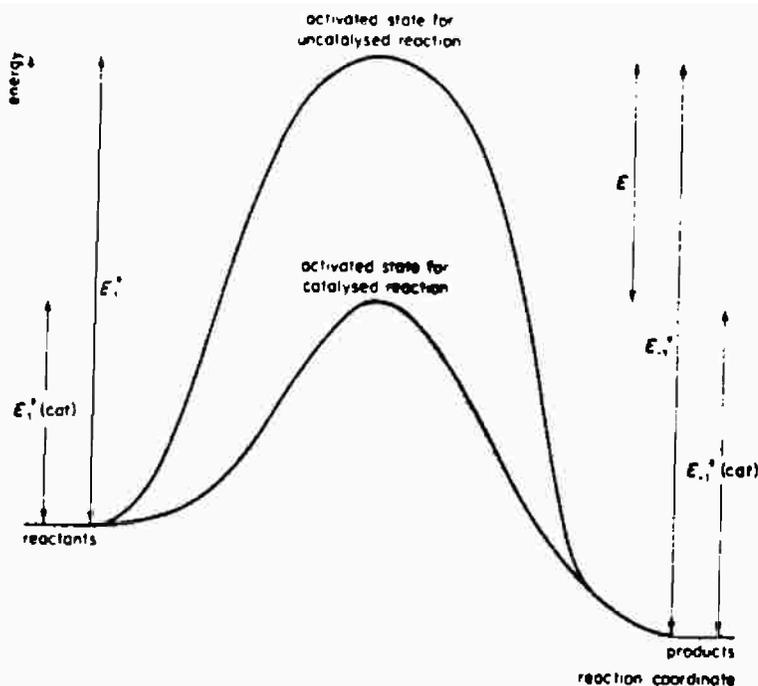
فوجود العامل الحفاز لا يغير من ثابت الاتزان للتفاعل ولكن يقلل زمن الوصول إلى حالة الاتزان. فتكوين النشادر عملية طاردة للحرارة ولذا يناسبها انخفاض درجة الحرارة ولكن في وجود عامل مساعد يمكن للتفاعل أن يسير عند درجات حرارة عالية. فالحصول على منتج عالي من النشادر يتم التفاعل عند 450°C . فدور العامل المساعد يمكن أن يتضح من العلاقة بين طاقة الوضع وخط سير التفاعل المبين في الشكل (1).

فإذا كانت E_1^* ، E_{-1}^{**} ، هي الطاقات الفعالة للتفاعل الأمامي والخلفي غير المحفز، فإن وجود العامل الحفاز يقلل من ارتفاع ممر الطاقة الفعالة بالقيمة E . وبالتالي تكون الطاقات الفعالة للتفاعلات المحفزة هي $E_1^*(\text{cat})$ ، $E_{-1}^{**}(\text{cat})$. ونحصل على قيم الطاقات الفعالة للتفاعلات المحفزة كما يلي:

$$E_1^*(\text{cat}) = E_1^* - E \quad (2)$$

$$E_{-1}^{**}(\text{cat}) = E_{-1}^{**} - E \quad (3)$$

أي أن الطاقة الفعالة للتفاعل الأمامي والخلفي تقل بنفس المقدار وهو E .



شكل (I): منحنيات طاقة الوضع تبين انخفاض مر الطاقة للتفاعلات المحفزة بالقيمة (E).

مسمات الحفز والمثبطات:

وإضافة مادة تسمى مسم الحفز أو المثبطات تقلل من سرعة التفاعل. والمثبط يمكن أن يبطئ من سرعة التفاعل وذلك عن طريق عملية ما تتم مع المركب الوسطى أو مع العامل الحفاز نفسه.

أنواع الحفز:

ينقسم الحفز إلى نوعين، وهما: الحفز المتجانس، والحفز غير المتجانس.

أ- الحفز المتجانس:

فى هذا النوع من التفاعلات المحفزة تكون المتفاعلات وعامل الحفز من نفس الوسط. ولا تؤثر جدران الوعاء الحاوى لخليط التفاعل فى سرعة التفاعل. فإذا كانت إضافة كرات زجاجية أو أى مادة خاملة كيميائياً إلى وسط التفاعل (وذلك لزيادة نسبة السطح / الحجم) ليس لها تأثير على سرعة التفاعل، ويسمى هذا النوع من الحفز بالحفز المتجانس. والأمثلة على ذلك التفاعلات فى أوساط غازية وبعض التفاعلات المحفزة

حمضيا أو قاعديا.

1- تفاعلات في أوساط غازية:

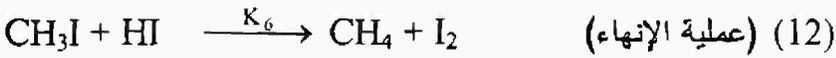
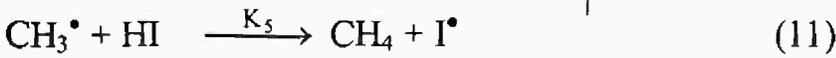
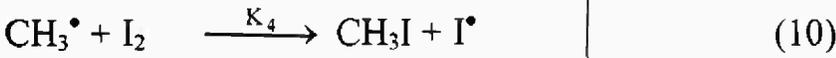
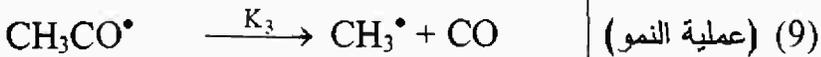
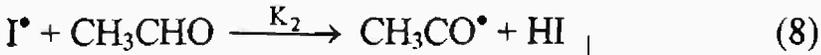
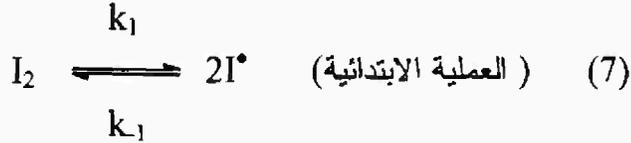
يستخدم ثاني أكسيد النيتروجين كعامل حفاز في العديد من التفاعلات الغازية، ومنها: أكسدة أول أكسيد الكربون، طبقا للمعادلة:



ويمكن توضيح دور العامل الحفاز (NO_2) في هذه العملية، على النحو التالي:



ويمكن لبخار اليود ان يحفز عددا من التفاعلات (تحلل حرارى) لعديد من المركبات العضوية. ففي التحلل الحرارى للاستيالدھيد والمحفز باليود والذى يعتبر تفاعل سلسلة فإنه يتم كالتالى:



بتطبيق نظرية الحالة الثابتة للمركبات الوسيطة تعطى معادلة السرعة التالية:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[\text{I}_2]^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (13)$$

حيث

$$k = (k_1/2k_1)^{1/2} k_2 \quad (14)$$

ويمكن لميكانيكية التفاعل أن تقارن بنفس الميكانيكية في غياب العامل الحفاز (السابق شرحه). والعملية الابتدائية تنتج ذرات يود وهي التي تبدأ سلسلة التفاعلات في التفاعل والنواتج عبارة عن الميثان CH_4 وأول أكسيد الكربون، وهي نفس النواتج في التفاعل غير المحفز.

ويمكن بطريقة تشبه تلك التي استخدمت في غياب العامل أن نحسب الطاقة الفعالة الكلية للتفاعل وذلك باستخدام العلاقة التالية:

$$E^{**} = \frac{1}{2} (E_1^{**} - E_6^*) + E_2^{**} \quad (15)$$

حيث أن الرابطة بين ذرتي اليود $I-I$ أضعف كثيرا من الرابطة بين ذرتي الكربون $C-C$ في الاستيالايد وتكون العملية الابتدائية أكثر سهولة، وقيمة E_1^{**} تساوي 204 k J/mol . مقارنة بالقيمة 332 KJ/mol وذلك للتفاعل غير المحفز.

والقيمة E^* والتي تمثل الطاقة الفعالة الكلية للتفاعل تساوي 134 KJ/mol ، وذلك لانحلال الاستيالايد المحفز مقارنة بتلك التي حصلنا عليها للانحلال غير المحفز والتي تساوي 198 KJ/mol . ويقل مسار الطاقة الفعالة بمقدار 64 KJ/mol .

2- الحفز الحمضي - القاعدي:

كثير من التفاعلات المتجانسة في المحاليل تحفز إما بالأحماض أو بالقواعد. ويعتبر تميؤ الاستر من الأمثلة المعروفة والمحفزة إما بالأحماض أو بالقواعد. أما تحور الجلوكوز فهو مثال آخر لتفاعل محفز بالأحماض والقواعد والمذيبات. ولناخذ في الاعتبار مادة (S) والتي تتفاعل مع الحمض أو القاعدة أو كليهما.

الأحماض والقواعد يمكن تعريفها على ضوء نظرية لوري - برونستيد.

فالأحماض هي المواد تعطي بروتونات:



أما القواعد فهي المواد التي تستقبل بروتونات



وسرعة التفاعل المحفز تعطى بالعلاقة

$$V = k_{cat} [S] \quad (18)$$

حيث K_{cat} هي معامل السرعة للعامل الحفاز لذا تكون، وهي تساوى:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-] \quad (19)$$

حيث k_0 هي معامل السرعة للتفاعل الغير محفز، k_{H^+} ، k_{OH^-} ، k_{HA} ، k_{A^-} هي ثوابت السرعة المحفزة للأصناف الموضحة قرين كل ثابت. ويوجد نوعان من حفز الأحماض والقواعد وهما الحفز الحمضى - القاعدى النوعى والحفز الحمضى - القاعدى العام.

i- الحفز الحامضى - القاعدى النوعى (التخصصى):

هناك بعض التفاعلات تتناسب فيها سرعة التفاعل مع تركيز أيونات H_3O^+ ، OH^- . وهذه التفاعلات هي أمثلة للحفز الحمضى - القاعدى وفى هذه الحالة تكون قيمة كل من K_{OH^-} ، K_{H^+} كبيرة مقارنة بقيمة كل من k_{HA} ، k_{A^-} . وتختصر المعادلة (19) الى المعادلة التالية:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (20)$$

وإذا كان التفاعل محفزا بالأحماض كما هو الحال فى تحور السكر، تصير المعادلة كالتالى:

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] \quad (21)$$

وبالمثل فى التفاعلات المحفزة بالقواعد تعطى k_{cat} كالتالى:

$$k_{cat} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad (22)$$

ويمكن تقدير معامل السرعة الحفزى بقياس سرعة التفاعل فى محلول ذات قوى أيونية ثابتة وعند مدى كبير من الأرقام الهيدروجينية باستخدام المحاليل المنظمة المناسبة وباعتبار تفاعل يكون فيه تركيز الحمض عاليا نحصل على المعادلة رقم (23) كالتالى:

$$k_{cat} = k_{H^+} [H_3O^+] \quad (23)$$

وبأخذ اللوغاريتم للمعادلة السابقة نصل إلى

$$\log_{10} k_{cat} = \log_{10} k_{H^+} + \log_{10} [H_3O^+] \quad (24)$$

$$\log_{10} k_{cat} = \log_{10} k_{H^+} - pH \quad (25)$$

وإذا رسمنا العلاقة بين $\log_{10} k_{cat}$ والرقم الهيدروجيني pH (فى مدى الرقم الهيدروجيني) نحصل على خط مستقيم ميله = -1.

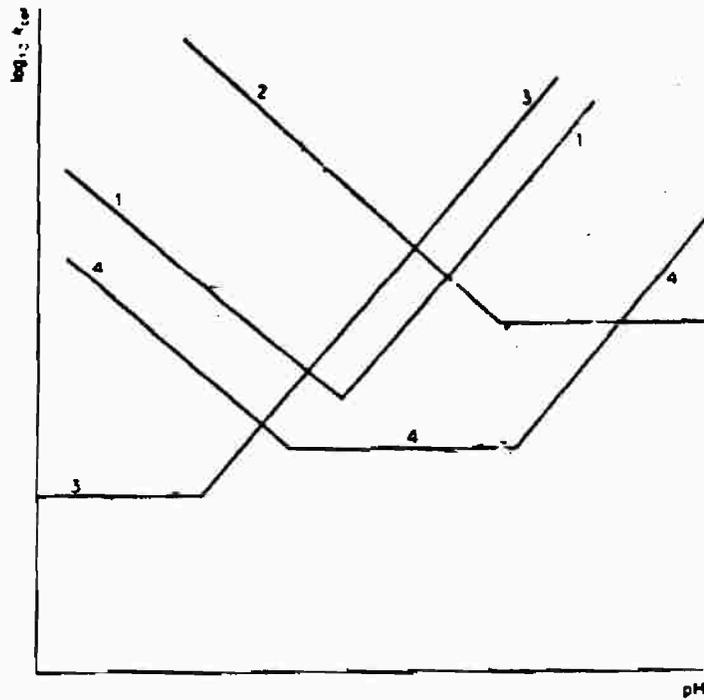
أما فى المحاليل القاعدية القوية فإن المعادلة (22) تصبح كالتالى:

$$k_{cat} = k_{OH^-} [OH^-] = k_{OH^-} \frac{k_w}{[H_3O^+]} \quad (26)$$

حيث (k_w) هو الحاصل الأيونى للماء. وبأخذ لوغاريتم هذه العلاقة نحصل على:

$$\log_{10} k_{cat} = \log_{10} k_{OH^-} - k_w + pH \quad (27)$$

ويرسم العلاقة بين $\log_{10} k_{cat}$ ، pH نحصل على خط مستقيم ميله = +1.



شكل (2): تأثير الرقم الهيدروجيني على سرعة بعض التفاعلات المحفزة بالحمض - القاعدة.

وفي المناطق ذات الرقم الهيدروجيني الوسطى فإن $\log_{10} k_{cat}$ لا تعتمد على تركيز $[H_3O^+]$ أو $[OH^-]$ ، وتعتمد القيمة k_{cat} فقط على k_0 ولا تعتمد على الرقم الهيدروجيني.

وتأثيرات الرقم الهيدروجيني على $\log_{10} k_{cat}$ لبعض التفاعلات التي تحفز بالحمض - القاعدة النوعي تعطى بالشكل (2). فتميز الأسترات تمثل بالمنحنى رقم (1) في شكل (2). وتحور السكر يحفز بالأحماض فقط كما هو موضح بالمنحنى (2) في شكل (2). وتكاثف الدول للاستيالدهيد يحفز بالقواعد فقط كما هو موضح بالمنحنى (3) في شكل (2). وتحول الجلوكوز الممثل بالمنحنى (4) في شكل (2) الذي يقع في مدى الرقم الهيدروجيني لا تتأثر خلاله سرعة التفاعل بالحمض أو بالقاعدة.

ii- الحفز الحمضي - القاعدي العام:

التفاعلات المحفزة بجميع أحماض وقواعد لوري برونستيد في المحاليل يقال عنها إنها تمثل حفز حمضي قاعدي عام. إذا أمكن تنظيم المحلول باستخدام محلول منظم لدرجة أن سرعة التفاعل لا تتأثر بتركيزات H_3O^+ أو OH^- ، أي أن كلا من k_{H^+} ، k_{OH^-} يمكن إهمالها. ويكون التفاعل عند قيمة ثابتة للقوى الأيونية وسرعة التفاعلات تعتمد على تركيز الحمض غير المفكك HA، وكذا على تركيز القاعدة المقترنة A⁻، على فرض أن التفاعل غير المحفز يساهم بطريقة بسيطة في السرعة، فإن المعادلة (21) تصبح:

$$k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-] \quad (28)$$

ويدرس التفاعل عند قيمتين مختلفتين للأس الهيدروجيني حيث أن $[A^-]$ و $[HA]$ يساوي قيم ثابتة هي X_1 ، X_2 على الترتيب:

وعند هذه الظروف يمكن كتابة المعادلة (28) بالصورة التالية:

$$k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_{A^-} - \frac{[HA]}{X_1} \quad (29)$$

$$k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_{A^-} - \frac{[HA]}{X_2} \quad (30)$$

برسم العلاقة ($[HA] - K_{cat}$) وذلك للمحاليل التي نظمت بالنسبة $[A]$ و $[HA]$ والتي لها القيم هي x_1 ، x_2 فتعطى خطاً مستقيماً ميله يكون $k_{HA} + k_A/x_1$ ، $k_{HA} + k_A/x_2$. على الترتيب، ومنها يمكن استنتاج القيم k_{HA} ، k_A . وباستخدام هذه الطرق يمكن تقييم المعاملات الخمسة للسرعة المعطاة في المعادلة رقم (20)، وبالتالي تشتق قيمة k_{cat} للتفاعل المحفز عند درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني المعطى.

فعلى سبيل المثال تمكن (بل وجونز) من حساب الثوابت الخمسة (المعاملات) في تفاعل إضافة اليود للأسيون وكانت القيم الخمسة كما يلي:

$$k_0 = 5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{H^+} = 1.6 \times 10 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{OH^-} = 15 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{HA} = 5 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{H^-} = 15 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

قانون برونستيد للحفز:

ثابت تأين الحمض أو القاعدة يعتبر مقياس لقوة الحمض أو القاعدة وبالتالي يعتبر مقياس لكفاءة الحمض أو القاعدة كعامل مساعد والعلاقة بين معامل السرعة الحفزي وثابت التأين للحمض أو القاعدة يوضح بقانون برونستيد للحفز للحمض

$$K_{cat} = G_a K_a^\alpha \quad (31)$$

حيث K_a هو ثابت التأين، α و G_a ثوابت، تتراوح قيمها بين الصفر والواحد. والثابت هي خاصة للتفاعل الواحد في مذيب معين وعند درجة حرارة ثابتة. وبالمثل بالنسبة للقاعدة يكون

$$K_{cat} = G_b K_b^\beta \quad (32)$$

حيث K_b هو ثابت تأين القاعدة، G_b و β ثوابت. فإذا كانت مجموعات P على عامل الحفز الذي يعطى بروتونات، ومجموعات q على العامل الحفاز الذي يستقبل بروتونات، فالعلاقة للحفز الحمضي العام تعتبر كالتالي:

$$\frac{K_{cat}}{q} = G_a \left(\frac{q}{P} K_a \right)^\alpha \quad (33)$$

وللحفز القاعدي العام تكون

$$\frac{K_{cat}}{q} = G_b \left(\frac{P}{q} K_b \right)^\beta \quad (34)$$

والعلاقة تكون صحيحة لكثير من التفاعلات المحفزة من هذا النوع.

وعندما تكون قيمة α صغيرة يكون المذيب هو العامل الحفاز الأساسي

ولكن عندما تقترب α من الواحد الصحيح، فإن H_3O^+ يكون هو العامل الحفاز

الحقيقي والذي يختص بالحفز الحمضي. وهذه العلاقات أمثلة على علاقات هامت أو

الطاقة الحرة الخطية المستخدمة لتقرير ميكانيكية التفاعلات العضوية.

ب- الحفز غير المتجانس:

تحفز تفاعلات كثيرة بعمليات تتم عند السطح الفاصل بين وسطين مثل الغاز -

الصلب، الغاز - السائل، وفي هذه الحالة يكون الصلب هو العامل الحفاز. وحيث أن

سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات الملامسة للسطح فإنه من المهم أن يكون

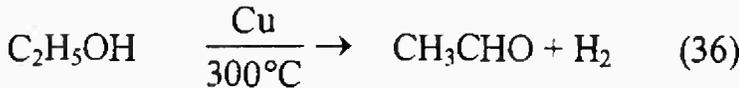
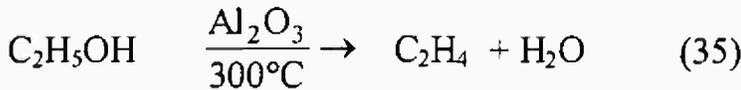
الصلب ذات مساحة سطح كبيرة. ويوجد عدد كبير من العمليات الصناعية كمثال للحفز

غير المتجانس وتظهر أن العديد من عوامل الحفز تؤدي إلى العديد من النواتج.

i- تكسير المركبات العضوية:

ينحل بخار الإيثانول على سطح أكسيد الألومنيوم وينتج إيثيلين بينما عند استخدام

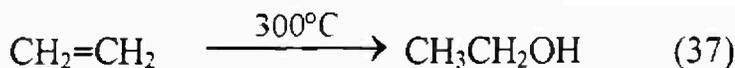
سطح النحاس يكون الناتج هو الأستيلدهيد



ii- إماهة الهيدروكربونات المشبعة:

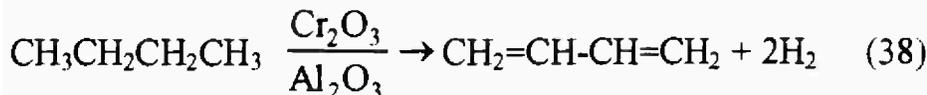
إماهة الإيثيلين عند ضغوط عالية باستخدام حمض الفوسفوريك الممتز على

سطح السيليت كعامل حفاز ينتج الإيثانول



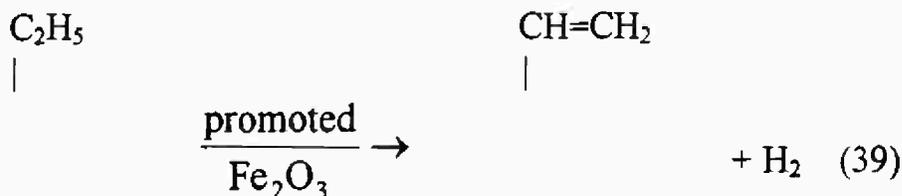
iii- نزع الهيدروجين:

البيوتان يعطى البيوتين خصوصا (١-٣ بيوتادين)، وذلك بإمرار البيوتان على خليط من العامل الحفاز المكون من أكسيد الألومنيوم وأكسيد الكروم.



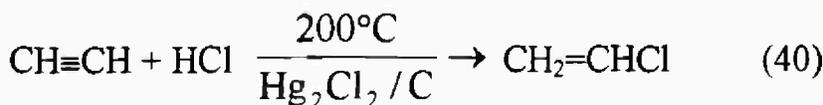
وعندما ينزع الهيدروجين من الإيثيل بنزين يتكون الإستايرين عند 5°C

وذلك في وجود أكسيد الحديد المرقى



iv- إضافة HCl:

كلوريد الفينيل يحضر بتفاعل الأستيلين مع غاز HCl وذلك في وجود كلوريد الزئبق على الفحم كعامل مساعد



ميكانيكية تفاعلات الصلب - الغاز:

معظم العمليات الصناعية ذات الأهمية تتم عند السطح الفاصل بين الصلب والغاز وميكانيكية هذه التفاعلات تعتمد على نظرية لانجمير 1916 والنظرية المقترحة تتلخص فيما يلي:

١- تحرك جزيئات الغاز إلى سطح الصلب بالانتشار أو

٢- امتزاز الجزيئات المتفاعلة على سطح الصلب وهذا الامتزاز يتم عن طريق رابطة كيميائية قوية ويسمى امتزاز كيميائي.

ولذا فإن الجزيئات الممتزة لا تترك السطح الماز بسهولة كما يحدث في الامتزاز الفيزيائي الناتج عن قوى فاندرفال الضعيفة ويوجد ما يسمى بالممر الفعال لعملية

الامتزاز الكيميائي. لابد لجزيئات الغاز الممتز أن يعبره وفي أحيان كثيرة يحدث امتزاز فيزيائي أولاً يتبعه الامتزاز الكيميائي.

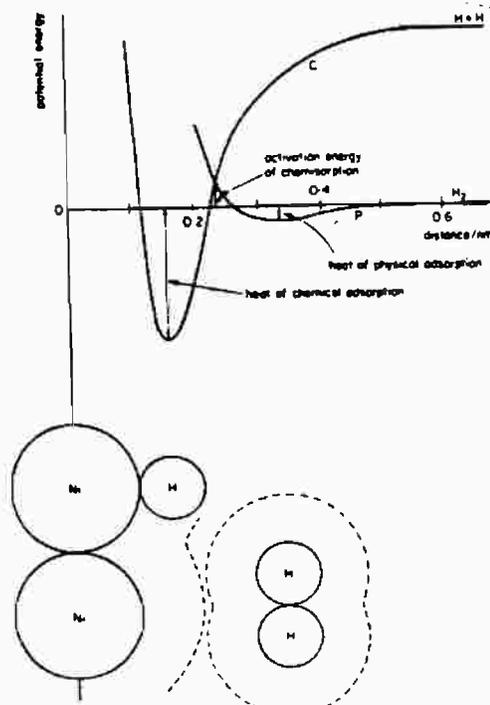
٣- يحدث تفاعل بين الجزيئات الممتزة أو بين الجزيئات الممتزة وتلك الموجودة في الوسط الغازي.

٤- تنتزع جزيئات النواتج من على السطح.

٥- تتحرك جزيئات الغاز من منطقة السطح إلى الداخل.

والميكانيكية التي يمتز بها الهيدروجين الجزيئي على سطح النيكل موضحة في

الشكل رقم (3).



شكل (3) طاقة الوضع للامتزاز الكيميائي والفيزيائي للهيدروجين على سطح النيكل.

يمثل المنحنى P طاقة التداخل الفيزيائي بين النيكل والهيدروجين ولها منخفض طاقة الوضع عند 340 بيكوميتر من السطح. ويقترب جزيء الهيدروجين من السطح ويمتز فيزيائياً عليه، وهذا يمكن الجزيء من الاقتراب إلى مسافة من السطح وذلك بدون اللجوء إلى الطاقة العالية اللازمة للتحلل إلى ذرات الهيدروجين.

أما المنحنى C فيمثل منحنى الامتزاز الكيميائي وطاقة وضعه منخفضة عند مسافة قدرها 160 بيكوميتر من السطح. وتتحول جزيئات الهيدروجين من منحنى P إلى منحنى C إذا أمكن التغلب على ممر الطاقة الفعالة C ومنه إلى الامتزاز الكيميائي. ويعتمد ارتفاع هذا الممر على الشكل والوضع النسبي لهذين المنحنيين. وعند الوصول إلى الحالة الانتقالية β فإن جزيئات الهيدروجين تتحل إلى ذرات ترتبط مع ذرات السطح.

أيزوثيرمات لانجمير للامتزاز:

هذا الايزوثيرم يعتبر الأساس للحركية الكيميائية للتفاعلات غير المتجانسة.

فروض نظرية لانجمير للامتزاز:

(i) تستمر جزيئات الغاز في الامتزاز على السطح إلى أن يتم تغطية السطح بطبقة واحدة من جزيئات الغاز أي أحادية الطبقة.

(ii) يكون الامتزاز موضعى.

(iii) يوجد تداخل ضعيف بين الجزيئات الممتزة لدرجة أن حرارة الامتزاز لا تعتمد على الكسر من السطح المغطى بالغاز.

والامتزاز المشتق بناء على افتراض أن هناك اتزان ديناميكي حدث وذلك عندما تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة انفصال الغاز عن السطح. نفرض أن (V) هو حجم الاتزان للغاز الممتز لكل وحدة كتلة من السطح المار عند ضغط قدره (P) ، (V_m) هي حجم الغاز اللازم لتغطية وحدة الكتل من السطح الماز بطبقة واحدة من الغاز .

تعتمد سرعة امتزاز الغاز على العوامل التالية:

(i) سرعة تصادم جزيئات الغاز مع السطح وهذه تتناسب مع الضغط P .

(ii) درجة احتمال تصادم جزئى الغاز مع سطح فارغ أى جزء من السطح الخالى وهذا

الاحتمال يساوى $(1-\theta)$ حيث أن θ هو السطح من الماز المغطى ويساوى V/V_m .

(iii) الطاقة الفعالة وقيمتها E_{ads}^* وتتناسب سرعة الامتزاز الكيميائي مع القيمة

$$\exp(-E_{ads}^*/RT)$$

وبجمع (i)، (ii)، (iii) نحصل على العلاقة التالية والتي تعبر عن معدل الأمتزاز.

$$\alpha P(1 - \theta) \exp(-E_{ads}^*/RT) \quad (41)$$

فى حين أن سرعة ترك السطح الماز تعتمد على مايلى:

(1) الكسر من السطح الماز المغطى بالغاز

(2) الطاقة الفعالة للانفصال عن السطح الماز E_d^* ، حيث يعطى معدل انفصال الغاز

عن السطح الماز بالعلاقة:

$$\alpha \theta \exp(-E_d^*/RT) \quad (42)$$

وعند الاتزان يتساوى معدل الامتزاز مع معدل ترك السطح الماز، أى أن:

$$\therefore P(1 - \theta) \exp(-E_{ads}^*/RT) = K \theta \exp(-E_d^*/RT) \quad (43)$$

حيث K ثابت

وحيث أن حرارة الامتزاز تساوى الفرق بين الطاقة الفعالة للامتزاز والطاقة الفعالة

للانفصال، فإن:

$$\Delta H_{ads} = E_{ads}^* - E_d^* \quad (44)$$

والمعادلة (43) بعد إعادة ترتيبها تصير كالتالى:

$$P = K \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \exp(-\Delta H_{ads}/RT) \quad (45)$$

وبفرض أن ΔH_{ads} لا تعتمد على السطح المغطى، فإن

$$K \exp(-\Delta H_{ads}/RT) = 1/a \quad (46)$$

حيث a ثابت لا يعتمد إلا على درجة الحرارة وتصير المعادلة (45) كالتالى:

$$ap = \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} \quad (47)$$

أو

$$\therefore \theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1 + ap} \quad (48)$$

وهذا هو التعبير الرياضى لأيزويثرم لانجمير للإمتزاز.

وإذا رسمنا العلاقة P ، V بين نحصل على قيمة محددة للحجم V عند الضغط العالى

وهذا هو الحجم الذى تحتله طبقة واحدة V_m . ومجموعه من قيم $P - V$ وجد أنها تتفق

مع المعادلة (47) وذلك بالمعالجة التالية:

وبأخذ مقلوب المعادلة (48) والضرب في P نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{aV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (49)$$

وبرسم العلاقة بين P/V و P نحصل على خط مستقيم ميله يساوى $1/V_m$ ونحصل على قيمة الثابت a بقسمة مقدار الميل على قيمة الجزء المقطوع من المحور الصادى. وأيزويثرم لانجماير للامتزاز يعطى الأساس لفهم معدل التفاعلات غير المتجانسة.

وتعتمد رتبة التفاعل على درجة الامتزاز وهناك ثلاث درجات للامتزاز:

(i) التفاعلات الممتزة بدرجة ضعيفة:

الجزء من السطح المغطى بالجزيئات الممتزة يكون صغيرا أى أن $\theta \leq 1$ ، وذلك المعادلة (47) تصير كالتالى:

$$ap = \theta \quad (50)$$

وتقدر السرعة بمعدل تغير الضغط مع الزمن، لذا نحصل على:

$$-\frac{dP}{dt} = K \theta \quad (51)$$

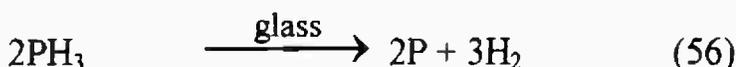
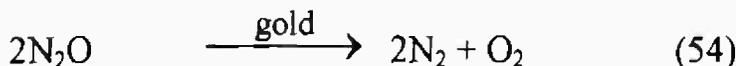
$$= K' P \quad (52)$$

حيث

$$K' = aK \quad (53)$$

والتفاعل يشير إلى كينياتيكية أحادية الرتبة.

والتفاعلات التالية أمثلة للتحلل الحفزى وتطبق عليها المعادلة (52):



وإذا كانت العملية ثنائية الجزيئية وكلا المتفاعلين ممتز بدرجة ضعيفة، تكون العلاقة كالتالي:

$$-\frac{dP}{dt} = K\theta^2 = K'P^2 \quad (57)$$

والتفاعل يكون ثنائي الرتبة. وهناك تفاعلات قليلة تنطبق عليها هذه المعادلة، مثل: إضافة البروم إلى الأيثلين في وعاء زجاجي



(ii) متفاعلات ممتزة بدرجة متوسطة:

في هذه الحالة يكون الكسر $(1 - \theta)$ مهملا لدرجة أن معادلة السرعة تصير

كالتالي:

$$-\frac{dP}{dt} = K\theta \quad (59)$$

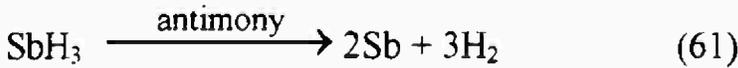
وبالتعويض عن قيمة θ المعطاة في المعادلة نحصل على:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{KaP}{1 + aP} = K'P^n \quad (60)$$

حيث "n" أقل من الواحد معطيا رتبة كسرية.

وتعتمد الرتبة على درجة الحرارة حيث أن θ تعتمد أيضا على درجة الحرارة.

فنجد أنه بالنسبة للتفاعل:



فإن قيمة n هي 0.6 عند $25^\circ C$.

وكلما زادت الحرارة تقل قيمة θ وتقترب n من الوحدة.

ويكون المتفاعل ممتزا بدرجة ضعيفة عند هذه الظروف مثل (i).

(iii) متفاعلات ممتزة بدرجة قوية:

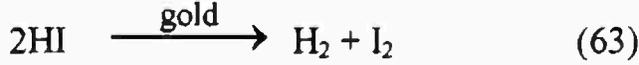
وعند هذه الظروف فإن الفراغات النشطة على سطح الحفاز تكون قليلة وتكون

سرعة التفاعل قليلة، وعندما يتغذى الكسر من السطح تقترب θ من الوحدة، فإن

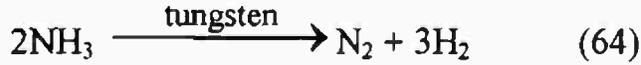
سرعة التفاعل لا تعتمد على ضغط الغاز أي أن

$$-\frac{dP}{dt} = K \quad (62)$$

حيث K ثابت والتفاعل فى هذه الحالة يكون صفرى الرتبة
فانحلال يوديد الهيدروجين الذى يعتبر من التفاعلات أحادية الرتبة عند استخدام
البلاتين كعامل حفاز، وجد أنه صفرى الرتبة عند استخدام الذهب كعامل حفاز.



أما انحلال الأمونيا فوق التسخين عند ضغط يزيد على 20 تور فإنه يعتبر
تفاعل صفرى الرتبة أيضا



الحفز بالإنزيمات:

الإنزيمات عبارة عن عوامل حفازة بيولوجية لها نشاط كبير فى الأنظمة
الحياتية وحيث أن هذه المواد هى عبارة عن بروتينات لها أبعاد تقع فى نطاق
الغروانيات وحركيتها تشبه إلى حد كبير ما يقع فى الحفز الغير متجانس. وأحيانا يشار
إليها على أنها حفز غير متجانس دقيق.

ومن أهم خصائصها أنها نوعية فعلى سبيل المثال أنزيم اليوريز من أنشط
العوامل المساعدة فى تحويل اليوريا إلى أمونيا وثانى أكسيد الكربون فى حين أنها
لاستخدم فى حفز عمليات أخرى.



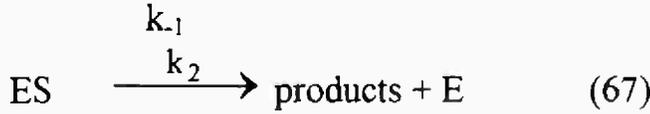
وتوجد عوامل حفز يكون لها تأثير على الجزيئات ذات النشاط الضوئى وتؤثر
فقط فى نوع واحد من المركبات (الأيزومر الضوئى).

والتفاعلات المحفزة بالإنزيمات تكون سريعة والدراسات الكتيبتائية تكون من
الصعوبة بمكان وذلك لأن الحصول على أنزيم نقى تماما يكون صعبا والإنزيم به عدد
كبير من الفراغات ذات النشاط وغالبا تتعدد تفاعلاته مع المادة المتفاعلة. وعلى الرغم
من ذلك، فلقد قيس العديد من ثوابت السرعة لتفاعلات محفزة إنزيميا.

ومن دراسة العوامل المؤثرة على السرعة (التركيز، الرقم الهيدروجينى،
والقوى الأيونية ودرجة الحرارة) أمكن معرفة ميكانيكيات هذه التفاعلات.

ميكانيكية التفاعلات المحفزة بالإنزيمات تكون كالتالي:

فالمادة (S) المحفزه بالأنزيم (E) تتفاعل في بادئ الأمر مع الأنزيم لتكوين مترابك من الأنزيم - الحفاز (ES) الذي يكون أمامه طريقان إما أن ينحل ليعطى (E)، مرة ثانية أو أنه يكمل المسيرة معطياً النواتج ويستخلص في هذه الأمثلة الأنزيم مرة أخرى. وهذه الميكانيكية تمثل بالمعادلات التالية:



حيث k_1 هو ثابت السرعة لتكوين المترابك ES، k_{-1} هو ثابت السرعة للتفاعل العكسي، k_2 هو ثابت السرعة لتفكك المترابك ES إلى نواتج E. ولقد تمكن كل من (ميخائيليس ومنتين) من اشتقاق تعبيرات توضح تأثير تركيز المتفاعل على سرعة التفاعل.

ولنأخذ في الاعتبار الاتزان بين المادة المتفاعلة، والأنزيم، والمترابك.

نفرض أن [E]، [S] هما التركيزات الابتدائية لكل من الأنزيم والمتفاعل، [ES] هو التركيز الممتز للمترابك (الإنزيم - المتفاعل) وتركيز الأنزيم الحر في العملية عند الاتزان يكون هو تركيز الأنزيم الأصلي الذي تفاعل مع المتفاعل ويساوي

$$[E] - [ES]$$

وتركيز المتفاعل [S] في العادة يكون زيادة عن [E] بحيث أن تركيزها الممتز

يساوي تركيزها الابتدائي [S]، ويكون ثابت الاتزان K هو:

$$K = \frac{([E] - [ES])[S]}{[ES]} \quad (68)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل على العلاقة التالية:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K + [S]} \quad (69)$$

وإذا كانت سرعة التفاعل (67) بطيئة لدرجة أنه لا يحدث اضطراباً في الاتزان، فإن سرعة التفاعل v لا يمكن أن يعبر عنها بما يلي:

$$v = K_2[ES]$$

$$v = \frac{K_2[E][S]}{K + [S]} \quad (70)$$

وسرعة التفاعل القصوى v_{max} يمكن الوصول إليها عندما يتم استهلاك كل الإنزيم في المتراكب على الصورة ES. وعندما يكون تركيز [ES] مساوياً للتركيز الابتدائي للإنزيم [E]. وعند هذه الظروف تكون سرعة التفاعل

$$v_{max} = K_2[E] \quad (71)$$

وبالتعويض عن المعادلة (71) في المعادلة (70) نحصل على العلاقة التالية:

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K + [S]} \quad (72)$$

وتسمى هذه المعادلة "معادلة ميخائيليس" ويسمى ثابت الاتزان (K) "ثابت ميخائيليس". وقد أظهر كل من "لاينويفر، بورك" أنه يمكن التغيير عن "معادلة ميخائيليس" بصورة خطية، ومنها يمكن تعيين كلا من v_{max} ، K.

وبأخذ مقلوب طرفي المعادلة (72) نحصل على:

$$\frac{1}{v} = \frac{K + [S]}{v_{max}[S]} \quad (73)$$

أى أن

$$\frac{1}{v} = \frac{K}{v_{max}[S]} + \frac{1}{v_{max}} \quad (74)$$

وبرسم العلاقة بين $1/v$ ، $1/[S]$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوى K/v_{max} ، والجزء المقطوع مع المحور الصاوى يساوى $1/v_{max}$.

وفيما بعد اقتراح "إيدى" أن المعادلة (72) يمكن إعادة ترتيبها لتصبح:

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{max}}{K} - \frac{v}{K} \quad (75)$$

والعلاقة بين $v/[S]$ ، v تكون خطاً مستقيماً ميله $-1/K$.

والجزء المقطوع على المحور $v/[S]$ يساوى v_{max}/K .

أسئلة ومسائل على الباب التاسع

(1) النتائج التالية حصلنا عليها لتحلل الجلوكوز عند 140°C عند مختلف تركيزات حمض HCl الحفار.

10^4 K/min^{-1}	6.10	9.67	13.6	17.9
$10^2 [\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol dm}^3$	1.08	1.97	2.95	3.94

أحسب المعامل الحفزي لحمض الهيدروكلوريك H_3O^+ .

(2) نتائج التحلل لثنائي أسيتون الكحول المحفزة بأيونات الهيدروكسيد عند 25°C كانت كالتالي:

$10^3 [\text{OH}^-]/\text{mol dm}^{-3}$	5	10	20	30	100
Rate constants/ S^{-1}	3.87	7.78	15.7	32.0	79.9

أحسب المعامل الحفزي لأيونات الهيدروكسيد.

(3) عندما تفككت الأمونيا على سطح التنجستين وجد أن فترة نصف العمر للتفاعل تتغير بتغير الضغط تبعا للنتائج التالية:

Pressure/torr	265	130	58	16
Half-life/min	7.6	3.7	1.7	1.0

(أ) ماهي رتبة التفاعل.

(ب) هل رتبة التفاعل لا تعتمد على الضغط الابتدائي.

(ج) ما هو معنى الرتبة إذا أخذنا في الاعتبار ميكانيكية التفاعل.

(4) السرعة الابتدائية لأكسدة ساكسينات الصوديوم لتكون فيوماترات الصوديوم في وجود انزيم ساكسينات ديهيدروجينيز عند مختلف تركيزات ساكسينات الصوديوم في الجدول التالي:

Sodium succinate conc. $\times 10^3/\text{mol dm}^{-3}$	10.2	2.0	1.0	0.5	0.33
Initial rate/ $\mu \text{mol/S}^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

أحسب ثابت ميخائيليس، وكذا السرعة المحددة للتفاعل.