

أنواع الحفز

- أنواع الحفز:
 - أولاً: طبقاً لحالة الطور لمكونات النظام
 - ثانياً: طبقاً لنوع التفاعل بين المتفاعلات والعامل الحفاز
 - ثالثاً: طبقاً لميكانيكية الحفز
- الحفز المتجانس وغير المتجانس
 - أولاً: الحفز المتجانس:
 - أ- حفز متجانس (في الحالة الغازية)
 - ب- حفز متجانس (في الحالة السائلة)
 - العوامل التي تؤثر على عمليات الحفز المتجانس
 - حركية الحفز المتجانس
 - ثانياً: الحفز غير المتجانس:
 - أ- حفز غير متجانس في الحالة الغازية
 - ب- حفز غير متجانس في الحالة السائلة
 - ج- حفز غير متجانس في الحالة الصلبة
 - ميكانيكية الحفز غير المتجانس
 - الحفز الايجابي والحفز السلبي
 - أمثلة للحفز السلبي
 - ميكانيكية العامل الحفاز السلبي
 - أسئلة ومسائل عامة

أنواع الحفز

يمكن تقسيم الحفز إلى أنواع متعددة، طبقاً لطبيعة ونوع التفاعل بين المتفاعلات والعامل الحفاز، وحالة الأطوار المكونة للنظام، وميكانيكية الحفز.

أولاً: طبقاً لحالة الطور لمكونات النظام

يتم تقسيم الحفز إلى نوعين، وهما: حفز متجانس وحفز غير متجانس.

ثانياً: طبقاً لنوع التفاعل بين المتفاعلات والعامل الحفاز

تقسم التفاعلات الحفزية إلى:

أ- حفز أكسدة- اختزال (Red-OX-Catalysis).

ب- حفز حمض - قاعدة (Acid-Base Catalysis).

ثالثاً: طبقاً لميكانيكية الحفز

تقسم التفاعلات الحفزية إلى :

- حفز أيوني (Ionic catalysis)

- حفز شقي (Radical catalysis)

- حفز جزيئي (Molecular catalysis)

الحفز المتجانس وغير المتجانس

يضاف العامل الحفاز إلى وسط التفاعل بهدف (تسريع) زيادة سرعة التفاعل الكيميائي. وبناء على طبيعة أو الحالة التي يوجد عليها العامل الحفاز والحالة التي توجد عليها مكونات النظام المتفاعل، يمكن تقسيم عمليات الحفز إلى نوعين، وهما: الحفز المتجانس والحفز غير المتجانس.

أولاً: الحفز المتجانس

في هذا النوع من الحفز يكون العامل الحفاز والنظام المتفاعل في صنف واحد أو طور واحد، فقد يكون العامل الحفاز ومكونات التفاعل في الحالة الغازية أو يكونوا في الحالة السائلة.

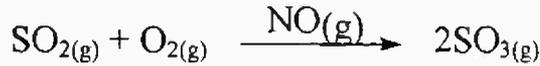
أ- حفز متجانس (صنف غازي)

حيث تكون المواد المتفاعلة والعامل الحفاز موجودة في الحالة الغازية.

ومن أمثلتها:

1- أكسدة ثاني أكسيد الكبريت

يتأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) في وجود غاز أكسيد النيتريك (NO) كعامل حفاز لتحضير غاز ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) المستخدم في صناعة حمض الكبريتيك.

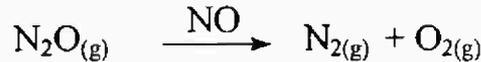


2- أكسدة أول أكسيد الكربون

يتأكسد غاز أول أكسيد (CO) في وجود غاز الأوكسجين (O_2) في وجود غاز أكسيد النيتريك (NO) كعامل حفاز ليتكون غاز ثاني أكسيد الكربون.

3- تحلل غاز: N_2O

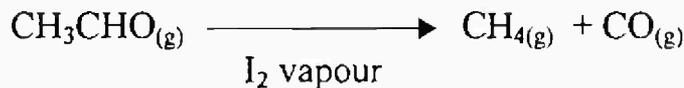
يتحلل غاز (N_2O) في وجود غاز (NO) كعامل حفاز طبقاً للمعادلة التالية:



4- تحلل بخار الاستيالايد في وجود أبخرة اليود

يتحلل بخار الاستيالايد في وجود أبخرة اليود طبقاً للمعادلة:

بخار اليود



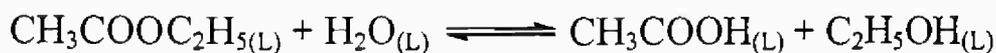
ب- حفز متجانس في الحالة السائلة

حيث تكون المواد المتفاعلة والعامل الحفاز موجودة في الحالة السائلة، ومن

أمثلتها:

1- تحلل خلات الإيثيل

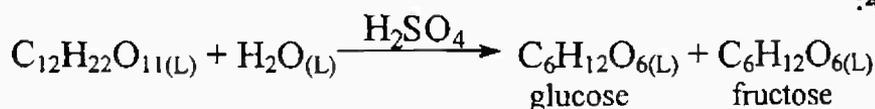
تتحلل خلات الإيثيل (السائلة) في وجود وسط حامضي، مثل: حمض الهيدروكلوريك (HCl) لتعطي حمض الخليك والكحول الإيثيلي، طبقا للمعادلة التالية:



2- تحلل السكر (سكر القصب)

يتحلل السكر في وجود الوسط الحامضي إلى الجلوكوز والفركتوز، طبقا

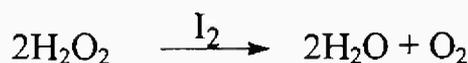
للمعادلة التالية:



3- عملية تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

يتكسر فوق أكسيد (H₂O₂) في وجود محلول اليود كعامل حفاز، طبقا للمعادلة

التالية:



العوامل التي تؤثر على عمليات الحفز المتجانس

تعتمد عمليات الحفز المتجانس على عدة عوامل، هي:

1- تركيزات المواد المتفاعلة

تؤثر تركيزات المواد المتفاعلة تأثيرا مباشرا وطرديا على معدل التفاعل

المتجانس. أي إنه كلما زادت تركيزات المواد المتفاعلة، زاد معدل التفاعل المتجانس.

2- تركيز العامل الحفاز

يؤثر تركيز العامل الحفاز إيجابيا على معدل التفاعل المتجانس. فكلما زاد

تركيز (كمية) العامل الحفاز زاد معدل التفاعل المتجانس.

3- درجة الحرارة

يتأثر معدل التفاعل المتجانس بدرجة الحرارة، فكلما زادت درجة الحرارة، زاد

معدل التفاعل المتجانس.

4- شدة التقلب

تؤثر درجة تقلب محتويات التفاعل على درجة معدل التفاعل المتجانس.

5- الضغط

يؤثر الضغط إيجابيا على معدل التفاعل المتجانس، وخاصة في حالة التفاعلات الغازية، حيث تكون المواد المتفاعلة أو العامل الحفاز موجود في الحالة الغازية.

حركية الحفز المتجانس

ففي العمليات المحفزة المتجانسة، يتكون الدور الذي يلعبه العامل الحفاز من اختزال لطاقة التنشيط وبالتالي تعجيل التفاعل.

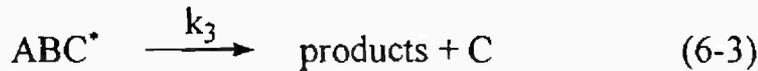
بالإضافة إلى ذلك، فإن ترسيب العامل الحفاز في العملية يؤدي إلى قانون لحركية التفاعل أكثر تعقيدا، وظهور معادلة حركية جديدة غير معروفة في التفاعل غير المحفز التالي:



وفي وجود العامل الحفاز "C"، والذي يتمثل في تكوين "المتراكب النشط"، فإن الخطوة الأولى، هي: تكوين الوسيط، والذي يتمثل بالمعادلة التالية:



وبتطبيق نظرية "المتراكب النشط"، نعتبر أن الاتزان يوجد بين المتفاعلات والمتراكب النشط. وهذا الفرض يحدد نوع المعادلة الحركية. ومعدل العملية (التفاعل) ككل يتحدد بمعدل تحلل المتراكب الفعال في اتجاه تكوين النواتج وإعادة إنتاج العامل الحفاز، طبقا للمعادلة:



ومن حالة الاتزان للخطوة الأولى، نجد أن:

$$K_1[A][B]\{[C] - [ABC^*]\} = K_2[ABC^*] \quad (6-4)$$

حيث أن $\{[C] - [ABC^*]\}$ تمثل كمية العامل الحفاز في الحالة الحرة

ومن المعادلة رقم (4)، نجد أن تركيز المترابك النشط $[ABC^*]$ يعطى بالمعادلة:

$$[ABC^*] = \frac{K_1[A][B][C]}{K_2 + K_1[A][B]} \quad (6-5)$$

ومعدل العملية ككل يعطى بالمعادلة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_3[ABC^*] = \frac{K_3K_1[A][B]}{K_2 + K_1[A][B]} [C] \quad (6-6)$$

وفى بعض الحالات الخاصة، وبفرض أن الاتزان بين المتفاعلات والمترابك

النشط أزيج ناحية الأخير (المترابك النشط)، أى إن:

$$K_1 \gg K_2,$$

وعليه، فإن:

$$K_1[A][B] \gg K_2$$

وبذلك تؤول المعادلة (6) إلى :

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq K_3[C] \quad (6-7)$$

أما إذا أزيج الاتزان ناحية المتفاعلات، أى إن:

$$K_2 \gg K_1$$

فإن المعادلة (6) تؤول فى هذه الحالة إلى الصورة:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{K_3K_1}{K_2} [A][B][C] \quad (6-8)$$

ومن المعادلتين (6)، (8) نجد أن معدل العملية (التفاعل) يتناسب دائما تناسباً

طردياً مع تركيز العامل الحفاز.

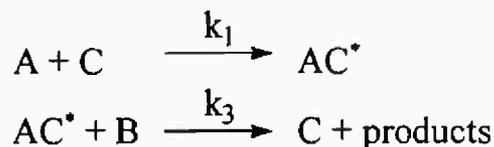
وهذه الحقيقة قد تأكدت تماماً بالنتائج العملية. والاستثناء الوحيد هنا هو تواجد العامل الحفاز بكميات إضافية كبيرة، وفي هذه الحالة، فإن القوانين التي تحدد معدل العملية هي القوانين الفيزيائية وليست القوانين الحركية.

ومما تجدر الإشارة إليه، أن المعادلة رقم (6) استنتجت بناء على فرض أن المتفاعلات والمترابك النشط موجودة في حالة اتزان.

والآن، دعنا نشق المعادلة الحركية بدون الفرض السابق. كذلك نفترض أن المترابك النشط يتكون عندما يتفاعل العامل الحفاز فقط مع أحد المتفاعلات، أي إن التفاعل بدون العامل الحفاز، يتم على النحو التالي:



ولكن، في وجود العامل الحفاز "C"، فإنه يتم على النحو:



وفي الحالة المعطاة، تستبدل حالة الاتزان بظروف حالة الثبات، أي إن:

$$\frac{d[AC^*]}{dt} = K_1[A]\{[C] - [AC^*]\} - K_3[A][AC^*] = 0 \quad (6-9)$$

ومن هنا نحصل على:

$$[AC^*] = \frac{K_1[A][C]}{K_1[A] + K_3[B]} \quad (6-10)$$

وبمعلومية أن:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_3[B][AC^*] \quad (6-11)$$

فإنه يمكن الحصول على تعبير جديد لمعدل التفاعل:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{K_3 K_1 [A][B]}{K_1 [A] + K_3 [B]} [C] \quad (6-12)$$

وفي حالات خاصة جدا، عندما يكون:

$$K_1 [A] \gg K_3 [B] \quad (6-13)$$

فإن المعادلة (12)، تؤول إلى:

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq K_3 [B] [C] \quad (6-14)$$

أما إذا كان:

$$K_3 [B] \gg K_1 [A] \quad (6-15)$$

فإن المعادلة (12)، تؤول إلى :

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq K_1 [A] [C] \quad (6-16)$$

ثانيا: الحفز غير المتجانس

في هذا النوع من الحفز يكون العامل الحفاز والنظام المتفاعل موجودين في صنفين أو طورين مختلفين أو أكثر.

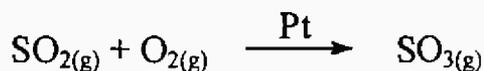
وفي هذا النوع، غالبا ما يكون العامل الحفاز موجود على الصورة أو الحالة الصلبة، في حين تكون المواد المتفاعلة إما في الحالة السائلة أو في الحالة الغازية. ويتضمن الحفز على سطح فلز صلب تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة ونرات عامل الحفز السطحية (تعتبر الفلزات الانتقالية فعالة بصفة خاصة كعوامل حفازة، نظرا لأنها تمتلك إلكترونات في الفلك "d" بالإضافة إلى إلكترونات في الفلك "s"، والتي يمكن أن تقيّد في عمليات الربط).

ويمكن أن يكون لذلك تأثير في زيادة تركيز المواد المتفاعلة على سطح عامل الحفز . وكذلك في إضعاف الروابط في الجزيئات المتفاعلة، أى فى خفض طاقة التنشيط، ويسمى هذا الحفز بـ "الحفز الإتصالي".

أ- حفز غير متجانس فى الحالة الغازية:

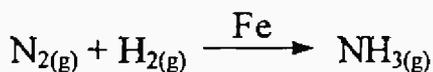
1- أكسدة ثانى أكسيد الكبريت

يتحد غاز ثانى أكسيد الكبريت (SO_2) مع الأوكسجين فى وجود البلاتين المجرأ أو خامس أكسيد الفانديوم (V_2O_5) وتسمى هذه الطريقة: طريقة الاتصال لحمض الكبريتيك.



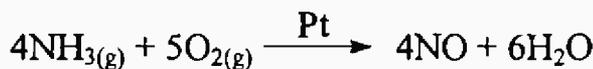
2- تحضير غاز الأمونيا (النوشادر)

يتحد غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين لتكوين غاز النوشادر فى وجود الحديد المجرأ كعامل حفاز.



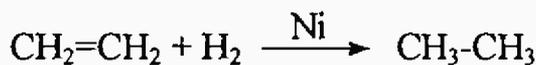
3- أكسدة النوشادر

تتأكسد النوشادر فى وجود قضيب بلاتيني (مرحلة من مراحل تحضير حمض النيتريك).



4- هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة

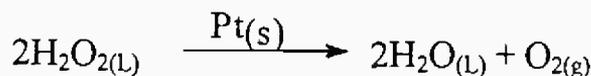
يتم هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة فى وجود النيكل المجرأ كعامل حفاز.



ب- حفز غير متجانس في الحالة السائلة:

1- تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

يتم تكسير فوق أكسيد الهيدروجين المائي في وجود ثنائي أكسيد المنجنيز أو البلاتين في الشكل الغروي.



2- تفاعل البنزين مع كلوريد الإيثانول

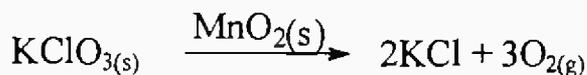
يتفاعل البنزين مع كلوريد الإيثانول في وجود كلوريد الألومنيوم الجاف كعامل حفاز.



ج- حفز غير متجانس في الحالة الصلبة:

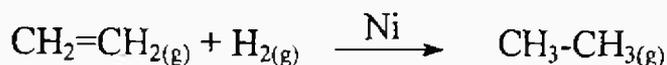
1- تكسير كلورات البوتاسيوم

تتكسر كلورات البوتاسيوم في وجود ثنائي أكسيد المنجنيز (الصلب) كعامل حفاز، طبقاً للمعادلة التالية:



ميكانيكية الحفز غير المتجانس

لتوضيح ميكانيكية الحفز غير المتجانس، نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين على سطح النيكل والذي يحدث بسهولة عند درجة حرارة حوالى 400°K ، حيث يعبر عن هذا التفاعل على النحو التالي:

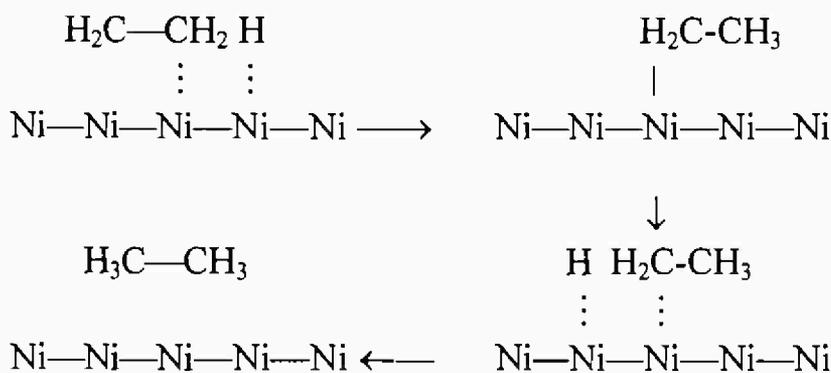


ويمكن لكل من الإيثيلين (C_2H_4) والهيدروجين (H_2) أن يرتبطا مع ذرات النيكل السطحية بواسطة عملية تعرف بـ "الإمتزاز الكيميائي"، حيث تتكون روابط تقترب في قوتها من قوة الرابطة التساهمية التقليدية. ويعتقد أن غالبية ذرات الهيدروجين تكون مرتبطة بعامل الحفز على هيئة ذرات منفردة.

ويمكن تصور الميكانيكية التي يتم بها التفاعل عن طريق حدوث تصادم بين ذرة هيدروجين على سطح عامل الحفز وإحدى نهايات جزئ الإيثيلين المرتبط. وإذا كان التصادم ملائما، يتكون الجزء ($-CH_2-CH_3$) كما هو موضح بالشكل (1-6)، والذي يبقى مرتبطا بسطح النيكل عند إحدى النقاط. كما يؤدي التصادم مع ذرة هيدروجين في وضعها الملائم إلى تكوين الجزئ (CH_3-CH_3)، والذي يكسر ترابطه مع سطح الفلز لكي يتطلق حرا.

وبالتالي، فإن الميكانيكية التي يعمل من خلالها العامل الحفاز (الصلب) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على:

- 1- زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة، ولهذه الزيادة أهميتها لاسيما عند الضغوط المنخفضة.
- 2- زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئي مناسب.
- 3- تقليل طاقة التنشيط، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة امتزاز المتراكب النشط أكبر منها للمواد المتفاعلة.
- 4- تجهيز هذا التفاعل بمسار جديد للتفاعل، حيث يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق امتزازها على سطح العامل الحفاز، بحيث أن التفاعل يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أى منها طاقة تنشيط كبيرة.



شكل (1-6): ميكانيكية الهدرجة المحفزة للإيثيلين

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس على الخطوات التالية:

- 1- امتزاز إحدى المواد المتفاعلة أو جميعها على سطح العامل الحفاز، حيث يصحب عملية الامتزاز تفكك الجزيئات على السطح.
- 2- تفكك الجزيئية الممتزة، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة، وقد يحدث تفاعل بين جزيئية أو بين دقيقة ممتزة مع جزيئية من الحالة الغازية.
- 3- تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحفاز.

الحفز الإيجابي والحفز السلبي

كان الاعتقاد السائد بأن وجود العامل الحفاز في وسط التفاعل يؤدي إلى زيادة سرعة (معدل) التفاعل الكيميائي. ولكن، وجد أن هناك بعض التفاعلات، يؤدي إضافة العامل الحفاز إليها إلى تثبيط سرعة التفاعل. ولذلك، تقسم عمليات الحفز طبقاً لتأثير العامل الحفاز من حيث التعجيل أو التثبيط إلى نوعين، وهما: الحفز الإيجابي والحفز السلبي.

الحفز الإيجابي

وفي هذا النوع من الحفز، تزداد سرعة التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز بكمية ضئيلة في وسط التفاعل.

وتعد جميع الأمثلة السابقة التي ذكرناها فى تفاعلات الحفز المتجانس وغير المتجانس أمثلة لتفاعلات الحفز الإيجابي، حيث يزداد معدل (سرعة) التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز.

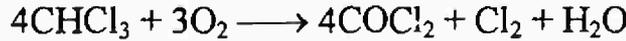
الحفز السلبي (السالب)

وفى هذا النوع من الحفز، تقل سرعة التفاعل نتيجة وجود العامل الحفاز بكمية ضئيلة فى وسط التفاعل، حيث يؤدي وجود العامل الحفاز إلى تثبيط سرعة (معدل) التفاعل.

أمثلة للحفز السلبي:

1- أكسدة الكلوروفورم

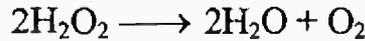
يتأكسد الكلوروفورم عند تعرضه للجو فى وجود الهواء، حيث يتحول إلى كلوريد الكربونيل (وهو مادة سامة)، طبقا للمعادلة التالية:



وقد وجد أنه عند إضافة (2%) من الكحول الإيثيلسى ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) إلى الكلوروفورم، فإن الكحول يعمل كعامل حفاز سلبي يعمل على إخماد (تقليل) تكوين كلوريد الكربونيل (COCl_2).

2- تكسير فوق أكسيد الهيدروجين

يتكسر فوق أكسيد الهيدروجين، طبقا للمعادلة:



وقد وجد أنه عند إضافة محلول حمضى أو الجليسول، فإنه يعمل كعامل حفاز سلبي يمنع ويثبط عملية التكسير.

3- مائع التخبيط فى السيارات:

عند إضافة رابع إيثايل الرصاص $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ إلى البترول (الوقود)، فإنه يمنع أو يقلل سرعة أو فرقعة الاحتراق للوقود وهو دلالة على التخبيط فى الموتور (المحرك).

ميكانيكية العامل الحفاز السلبى

يقوم العامل الحفاز السلبى بتكسير سلسلة التفاعلات التى تؤدى إلى تكوين النواتج،

مثال ذلك: تفاعل اتحاد الهيدروجين والكلور، وهو تفاعل سلسلة، يتم طبقاً

للخطوات التالية:



فعند إضافة مركب ثلاثى كلوريد النيتروجين (NCl_3) إلى التفاعل السابق، فإنه

يكسر سلسلة التفاعل بامتصاص خطوة التتابع، وبالتالي يقف التفاعل.

وقد يؤدى عامل الحفز السالب إلى تغيير ميكانيكية التفاعل المتوقع حدوثه.

فمثلاً يمنع رباعى إيثيل الرصاص عملية اتحاد البنترول مع الأكسجين عند ضغطه فى

المكبس. وبذلك لا يمكنه من الاشتعال المبكر فى محرك السيارة.

المبطنات

تعرف عوامل الحفز السالبة باسم "المبطنات" "inhibitors".

أسئلة ومسائل عامة

- 1- تكلم عن الحفز المتجانس فى الحالة السائلة، مدعماً إجابتك بالأمثلة.
- 2- ناقش الحفز المتجانس فى الحالة الغازية، مع إعطاء أمثلة.
- 3- أشرح- باختصار- العوامل التى تؤثر على عمليات الحفز المتجانس.
- 4- وضح- بالمعادلات الرياضية- أن معدل التفاعل المتجانس يتناسب طردياً مع تركيز العامل الحفاز.
- 5- عرف الحفز غير المتجانس، مع إعطاء أمثلة فى الحالة الغازية وأخرى فى الحالة السائلة.
- 6- أشرح ميكانيكية الحفز غير المتجانس.
- 7- عرف كل من: الحفز الإيجابى- الحفز السلبى.
- 8- أعطى أمثلة توضح بها العمليات ذات الحفز السلبى.
- 9- تكلم عن ميكانيكية العامل الحفاز السلبى.
- 10- عرف "المبطنات".