

نظريات الحفز

- 1- نظرية تكوين المركب الوسيط:
 - أ- في حالة الحفز المتجانس
 - ب- في حالة الحفز غير المتجانس
- e أمثلة لتطبيق ميكانيكية تكوين المركب الوسيط
- 2- نظرية الامتزاز
 - ميكانيكية نظرية الامتزاز
- 3- النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس
 - زيادة التكافؤات الحرة:
 - 1- تجزئ العامل الحفاز
 - 2- تسطح الخشن للعامل الحفاز
- ميكانيكية الحفز غير المتجانس في ضوء النظرية الحديثة
- أسئلة ومسائل عامة

1- نظرية تكوين المركب الوسيط

تفترض هذه النظرية أن العامل الحفاز يتحد مع إحدى المواد المتفاعلة ويكون مركبا وسيطا، حيث يتحد هذا المركب الوسيط مع المادة المتفاعلة الأخرى أو يتحلل مكونا المادة الناتجة (النواتج)، حيث ينفصل العامل الحفاز ويتم استرجاعه مرة أخرى ليعود نشاطه مع إحدى المواد المتفاعلة. وهكذا تستمر هذه العملية حتى يتم التفاعل تماما وتختفى المواد المتفاعلة وتتكون المواد الناتجة.

وبهذه الطريقة يتم التغلب على مشكلة الطاقة العالية اللازمة لإحداث تفاعل ما في حالة عدم وجود عامل حفاز ($A + B \rightarrow AB$) ، أما في وجود عامل حفاز فيتكون مركب وسيط (غير ثابت) يتطلب طاقة قليلة نسبيا، وذلك عن طريق اتحاد العامل الحفاز (C) مع إحدى المواد المتفاعلة:



ثم يتحد هذا المركب الوسيط مع المادة المتفاعلة الأخرى:



حيث يتحرر العامل الحفاز C، ويتكون ناتج التفاعل AB.

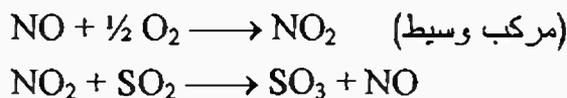
ويمكن شرح هذه النظرية عن طريق عرض تفاعلين كيميائيين، أحدهما من مجموعة الحفز المتجانس، والآخر من مجموعة الحفز غير المتجانس.

أ- في حالة الحفز المتجانس

ويمثل النوع الأول من هذه التفاعلات ذات الحفز المتجانس بالتفاعل الخاص بتحضير حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية، والذي يستخدم فيه غاز أكسيد النيتريك (NO) للمساعدة على حفز تفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) مع غاز الأكسجين (O_2) لتكوين غاز ثالث أكسيد الكبريت (SO_3).

ويفترض في هذا التفاعل أن أكسيد النيتريك يتحد أولا مع غاز الأكسجين مكونا ثاني أكسيد النيتروجين (كمركب وسيط)، الذي يتفاعل بعد ذلك مع غاز ثاني أكسيد

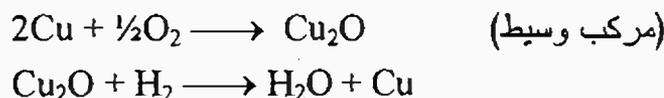
الكبريت مكونا ثالث أكسيد الكبريت، حيث ينفصل أكسيد النيتريك ويخرج إلى وسط التفاعل مرة أخرى. ويمكن تمثيل الميكانيكية السابقة بالمعادلات التالية:



ب- في حالة الحفز غير المتجانس

ويمكن تمثيل النوع الثانى من التفاعلات ذات الحفز غير المتجانس بالتفاعل الذى يستخدم فيه النحاس (Cu) كعامل حفاز عند درجة حرارة (200°C) للمساعدة على اتحاد غاز الهيدروجين مع غاز الأوكسجين لتكوين الماء.

وقد تبين من دراسة معدل أكسدة النحاس (Cu) إلى أكسيد النحاسوز (Cu₂O)، وكذلك من دراسة معدل اختزال هذا الأوكسيد بغاز الهيدروجين، أن أكسيد النحاسوز يتكون فعلا كمركب وسيط فى هذا التفاعل. ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:



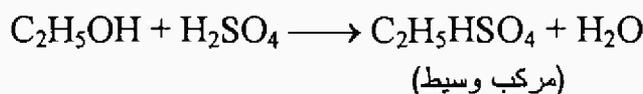
ويتضح من هذا المثال، أن العامل الحفاز شارك مع أحد المواد المتفاعلة فى تكوين مركب وسيط، ثم عاد العامل الحفاز مرة أخرى حرا إلى وسط التفاعل.

ومن خلال هذه النظرية، يتضح أن بعض التفاعلات الكيميائية لا تتم، أو تتم ببطء لأنها تحتاج إلى طاقة عالية كى يبدأ التفاعل، وحتى نتغلب على ذلك، يضاف عامل الحفز إلى وسط التفاعل لتقليل الطاقة اللازمة لكى يبدأ التفاعل. ويتحد العامل الحفاز مع إحدى المواد المتفاعلة حيث يتكون مركب وسيط غير ثابت. وهذا المركب الوسيط يتفاعل مع المواد المتفاعلة الأخرى حيث تتكون المواد الناتجة، ويتحرر العامل الحفاز مرة أخرى، ويبدأ من جديد فى القيام بدوره السابق.

أمثلة توضح ميكانيكية تكوين المركب البسيط:

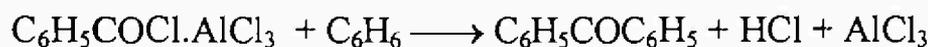
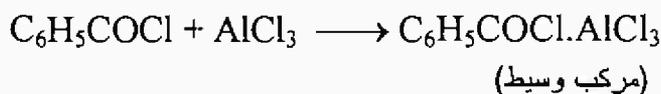
1- تحضير الأثير

يمكن تحضير الأثير من الكحول الإيثيلي، حيث يستخدم حمض الكبريتيك كعامل حفاز لهذا التفاعل، فيتكون مركب وسيط هو كبريتات الإيثيل الهيدروجينية ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:



2- تحضير البنزوفينون

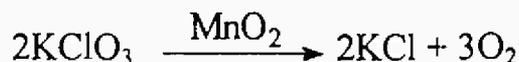
يتفاعل البنزين مع كلوريد البنزويل لتكوين البنزوفينون، حيث يضاف كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز للتفاعل، حيث يمكن تمثيل دور العامل الحفاز بالمعادلات التالية:



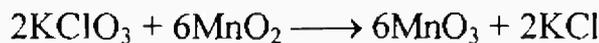
ولقد تأكد ذلك حيث أمكن فصل مركب $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3)$ ، ووجد أنه يتفاعل مع البنزين ليكون البنزوفينون.

3- التكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم

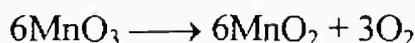
التكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم (KClO_3) فى وجود ثانى أكسيد المنجنيز (MnO_2) كعامل حفاز .



حيث يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل السابق، بالمعادلات التالية:



(مركب وسيط)



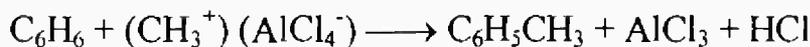
ويكون التفاعل الكلي:



حيث يخرج العامل الحفاز المستخدم إلى وسط التفاعل مرة أخرى.

4- تحضير الطولوين

يحضر الطولوين (ميثيل البنزين) بتفاعل البنزين مع كلوريد الميثيل، باستخدام كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز، حيث يمكن تمثيل ميكانيكية هذا التفاعل بالمعادلات التالية:



2- نظرية الامتزاز

هذه النظرية تشرح ميكانيكية التفاعلات المحفزة غير المتجانسة حيث يكون العامل الحفاز في الحالة الصلبة والمتفاعلات في الحالة الغازية. ويلاحظ أن عملية الامتزاز ما هي إلا خطوة وسطية تحدث على سطح العامل الحفاز. وقد اقترح لانجمير (Langmuir) أن الفعل الحفزي لسطح ما يعتمد على امتزاز المواد المتفاعلة أو بعضها على هذا السطح، ويتم ذلك على مراكز معينة من سطح العامل الحفاز تعرف بـ "المراكز النشطة". وهذه الجزيئات الممتزة قد تتحد بعد ذلك لتكوين مترابك منشط ممتز، والذي يتفكك بعدئذ لتكوين النواتج التي تتحرر على السطح.

وفي ضوء هذا النظرية، نجد أن التفاعل الحفزي يتم من خلال خمس خطوات، هي:

1- انتقال المواد المتفاعلة إلى سطح العامل الحفاز، وتسمى هذه العملية بـ "عملية الانتشار" (diffusion process).

2- حدوث امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز. وتسمى هذه العملية بـ "عملية الامتزاز" (adsorption process).

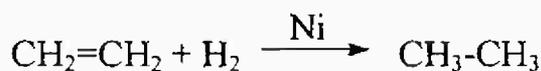
3- حدوث التفاعل بين المواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز والتكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز لتكوين مترابك وسيط يلزمه طاقة تنشيط صغيرة جدا لتكوينه، وفيه تأخذ جزيئات المواد وضعا يختلف عن وضعها الأصلي بحيث تحدث توترات في روابط الجزيئات المتفاعلية مما يسهل تفككها، حيث يعاد ترابطها من جديد لتكون مواد جديدة تسمى المواد الناتجة.

4- خروج المواد الناتجة وانفصالها عن سطح العامل الحفاز الممتزة عليه وتسمى هذه العملية "desorption".

5- انتقال وانتشار المواد الناتجة بعيدا عن سطح العامل الحفاز إلى وسط التفاعل، حيث تعتمد هذه العملية على العوامل والظروف التي يحدث عندها التفاعل.

ميكانيكية نظرية الامتزاز

ويمكن شرح الخطوات السابقة، من خلال دراسة تفاعل هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة في وجود معدن النيكل (Ni) المجزأ كعامل حفاز، حيث يمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة:

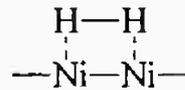


وتتم عملية حفز التفاعل السابق من خلال الخطوات التالية:

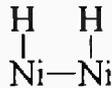
1- يحدث انتشار لجزيئات الهيدروجين على سطح النيكل، حيث تصطدم جزيئات الهيدروجين بسطح النيكل (العامل الحفاز)، ويمكن حدوث امتزاز فيزيائي أو كيميائي

للهدروجين على سطح النيكل. والجزيئات "الممتزة" - فى بادئ الأمر - تكون مزدحمة على سطح العامل الحفاز، ولكن يوجد فراغ كبير فى الوسط الغازى. وفى وجود العامل الحفاز، يزداد تركيز المواد الغازية (لجزيئات) على سطح العامل الحفاز، مما يزيد من عدد الصدمات بين المتفاعلات ويؤدى ذلك إلى زيادة سرعة التفاعل، طبقا لقانون فعل الكتلة.

ويمكن تمثيل الخطوة السابقة بالشكل التالى:

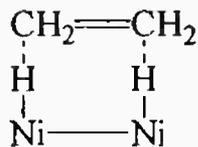


2- يضعف الرباط التساهمى الذى يربط جزيئات الهيدروجين، فهو أضعف من الرباط الذى يربط ذرات النيكل (Ni—Ni)، كما أن عملية الامتزاز تشد هذا الرباط مما يؤدى إلى ضعفه وكسره. وهكذا يحدث كسر للرباط الذى يربط ذرتى الهيدروجين، فى حين تظل ذرات الهيدروجين متصلة بالنيكل برباط كيميائى بين أيون الهيدروجين والنيكل، كما هو موضح بالشكل التالى:

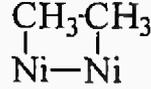


وتعرف هذه العملية بـ "الامتزاز الكيميائى".

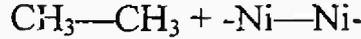
3- يحدث إلتصاق (تماسك) بين هذا المركب المتكون النشط والجزيئات الأخرى للمواد المتفاعلة، وهى جزيئات (الإيثين) [CH₂=CH₂]، حيث ترتبط برباط كيميائى جزئى لتكوين مركب مترابك (وسيط). هذا المركب المترابك يمتلك طاقة أقل من المطلوبة لعملية عدم التغير، كما هو موضح بالشكل:



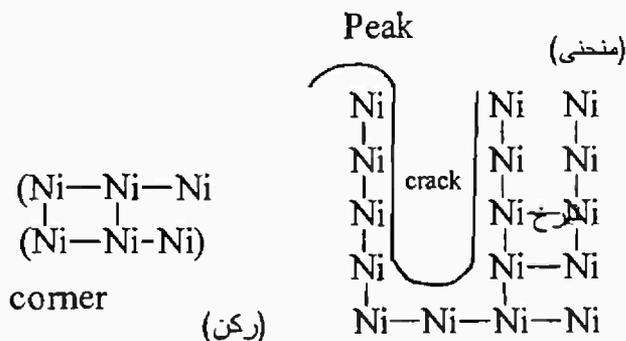
4- يحدث تحطيم لهذا المركب المترابط (الوسيط)، حيث يتكسر الرباط (Ni—H)، ويتكون رباط آخر ثابت بين ذرات الهيدروجين وجزئ الإيثيلين، حيث يتكون المركب الناتج وهو الإيثان (CH₃—CH₃) كما هو موضح بالشكل:



5- تفصل النواتج، ويتحرر العامل الحفاز، وتنتشر المواد الناتجة إلى وسط التفاعل، ويكون العامل الحفاز جاهز ليؤدي دوره من جديد، وتتكرر الخطوات السابقة.



وعادة ماتكون الخطوة المحددة للمعدل هي الخطوة الثالثة، والتي يتكون فيها المركب المترابط (الوسيط)، وهي الخطوة الأبطأ. وقد أوضحت الدراسات باستخدام أشعة أكس (X) على المواد الحفازة، وجود قوى غير مشبعة على سطوحها، والتي يمكنها أن تتحد مع جزيئات المواد المتفاعلة. وقد تأيدت هذه النظرية عندما وجد أن سرعة التفاعل تزداد زيادة كبيرة في وجود عامل حفاز مجزأ تجزيئا دقيقا، وبخاصة المواد الغروية، حيث يكون غنيا بالتكافؤات الحرة. كذلك، تظهر الفعالية العالية بالنسبة للعامل الحفاز خشن السطح، أو غير متواصل السطح، نظرا لاحتوائه حينئذ على تكافؤات حرة في كل مكان، مثل: الزوايا (الأركان) والشروخ والمنحنيات، عند مقارنته بالسطح الأملس، (كما هو موضح بالشكل (1-8)).



شكل (1-8): رسم توضيحي يبين الأركان والشروخ والمنحنيات.

ويطلق على هذه الأماكن: الزوايا (الأركان) والشروخ والمنحنيات (التجلاويف) اسم "المراكز النشطة" (Active centers).

3- النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس

تعد هذه النظرية إحدى النظريات المهمة في تفسير ميكانيكية الحفز في حالة تفاعلات الحفز غير المتجانس، وخاصة تلك التي يستخدم فيها العامل الحفاز الصلب في التفاعلات الغازية.

وطبقاً لهذه النظرية، فإنه يمكن دراسة فعل العامل الحفاز من خلال عمليتين:
العملية الأولى:

يحدث فيها امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز بدرجة كبيرة، مما يؤدي إلى زيادة تركيز المواد المتفاعلة على السطح. وطبقاً لقانون فعل الكتلة، فإن هذا يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل.

العملية الثانية:

قد يحدث نوع من أنواع التفاعل الكيميائي عن طريق التكافؤات الحرة الموجودة على سطح العامل الحفاز وجزيئات المواد المتفاعلة. فقد وجد أن المواد المتفاعلة عند امتزازها تأخذ شكلاً يختلف عن شكلها الأصلي، بحيث تكون في حالة من

حالات التوتر المصحوب بوجود كمية كبيرة من الطاقة، وتصبح بذلك أكثر قابلية للتفاعل. وعندئذ يمكن أن تتحلل إلى مواد ناتجة تاركة سطح العامل الحفاز لجزيئات أخرى من المواد المتفاعلة، حيث تعاد نفس الميكانيكية السابقة.

وبالنسبة للعامل الحفاز الصلب، نجد أن كل ذرة داخل كتلة المعدن تكون مرتبطة بالذرات التي حولها، وتكون جميع تكافؤاتها مشبعة. أما الذرات الموجودة على السطح فيكون لها تكافؤ حر متجه للخارج، كأنها مراكز لقوى تجاذب كيميائية، والتي عند ملامسة الغاز لها، فإن جزيئاته تصبح مرتبطة نتيجة للتفاعل الكيميائي الضعيف بحيث يضعف الرباط بين ذرات المادة التي حدث لها الامتزاز، فتنتقل منها بعض الذرات أو تتحد ذرات منها مع ذرات جزيئات أخرى مخالفة ومجاورة، فتتفاعل لتكون جزيئات جديدة، وتتبخر تاركة مكانا لجزيئات جديدة من المواد المتفاعلة ليحدث لها امتزاز من جديد.

زيادة التكافؤات الحرة

وتؤدي الزيادة في التكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز إلى زيادة فاعليته، ويمكن زيادة هذه التكافؤات الحرة، بإحدى طريقتين:

(1) تجزئ العامل الحفاز:

إن عامل الحفز المجرأ تجزئاً دقيقاً أو الجسيمات الغروية تكون غنية جداً بالتكافؤات الحرة، وبذلك تصبح أكثر فاعلية عن العامل الحفاز. ويؤدي ذلك أيضاً إلى زيادة المساحة السطحية النوعية لعامل الحفاز، وبالتالي ترداد فاعلية العامل الحفاز.

وقد وجد عملياً أن النيكل المجرأ تجزئاً دقيقاً، وكذلك البلاتين الغروي هي عوامل حفازة عالية القدرة.

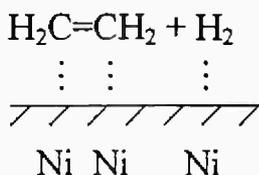
(2) السطح الخشن للعامل الحفاز:

مما تجدر الإشارة إليه أن السطح الخشن للعامل الحفاز يحتوي على تكافؤات حرة مزدحمة في كل مكان. وبالتالي توجد مراكز نشطة أكثر من تلك الموجودة على السطح الناعم على هيئة أركان وشروخ وتجاويف (منحنيات).

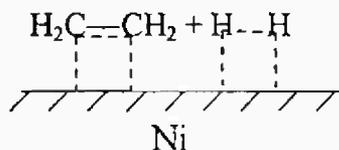
ميكانيكية الحفز غير المتجانس في ضوء النظرية الحديثة

ويمكن شرح ميكانيكية هذه النظرية، من خلال شرح الميكانيكية التي يتم بها هدرجة الايثيلين باستخدام النيكل أو البلاتين كعامل حفاز، من خلال الخطوات التالية:

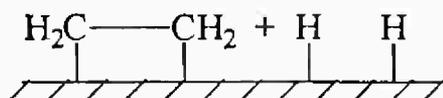
1- تنتشر جزيئات المواد المتفاعلة، وهي الإيثيلين والهيدروجين على سطح العامل الحفاز (النيكل أو البلاتين)، كما هو موضح بالشكل.



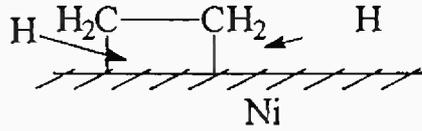
2- ذرات النيكل السطحية تكون روابط امتزاز مع ذرتي الكربون في جزيء الإيثيلين (حيث تبدأ الرابطة π) في التكسر. وفي نفس الوقت تتكون روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين، حيث تتكسر الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين، كما هو موضح بالشكل:



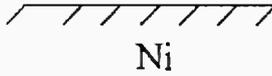
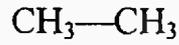
3- تتلاشى الرابطة (π) في جزيء الإيثيلين وتبقى روابط الامتزاز، كما تتلاشى الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذري نشط.



4- يحدث تفاعل بين الهيدروجين الذري (النشط) والإيثيلين حيث تتكون المادة الناتجة وهي الإيثان (غاز)، الذي يتحرر وينفصل (حيث تتلاشى روابط الامتزاز الضعيفة) بالشكل:



5- يبقى سطح العامل الحفاز حرا وجاهزا لاستقبال جزيئات أخرى من المواد المتفاعلة، حيث تعاد الخطوات السابقة مرة أخرى وتتكون النواتج، وهكذا، كما موضح بالشكل:



أسئلة ومسائل عامة

- 1- أكتب نبذة مختصرة عن نظرية تكوين المركب الوسيط.
- 2- أشرح ميكانيكية تكوين المركب الوسيط. وضح إجابتك بالأمثلة.
- 3- تكلم عن نظرية الامتزاز.
- 4- وضح - بمثال - الخطوات التي يتم من خلالها الفعل الحفزي من خلال نظرية الامتزاز.
- 5- أشرح بايجاز النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس.
- 6- أشرح الطرق التي يمكن من خلالها زيادة التكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز.
- 7- وضح - بمثال - ميكانيكية الحفز باستخدام النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس.