

الباب الأول

كيمياء الحفز

والتفاعلات الحفزية المتجانسة

الباب الأول

" كيمياء الحفز والتفاعلات الحفزية المتجانسة "

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

عملية الحفز : Catalysis :-

هي العملية التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد وهي الحفازات ، وإما 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 أي الحفازات : Catalysts :-

هي المواد التي تضاف إلى 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 هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسيط 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 إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل . كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز $Mn O_2$ عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل إلى بودرة ناعمة . وهذا تغير 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 $Cu SO_4$ تكفي لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .

2- كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الاتزان في التفاعلات العكسية، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردي والعكسي . ومثال ذلك نجد 19% من يوديد الهيدروجين تتحلل عند $350^{\circ}C$.

وفي الجدول التالي رقم (1) نجد أن الاتزان في تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ في الاعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

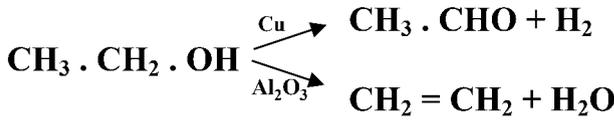
جدول رقم (1)

تأثير اختيار عامل الحفز عند 60.5 م°

في التفاعل العكسي لتحويل البارالدهيد إلى الدهيد

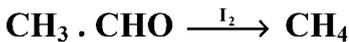
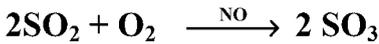
الزيادة في الجسم عند القرب من الاتزان	كمية عامل الحفز المستخدمة	عامل الحفز
8.19	0.068	ثاني أكسيد الكبريت SO ₂
8.13	2.7	كبريتات الزنك Zn SO ₄
8.15	0.13	حمض الهيدروكلوريك HCl
8.27	0.52	حمض الأكساليك (COOH) ₂
8.10	0.54	حمض الفوسفوريك H ₃ PO ₄

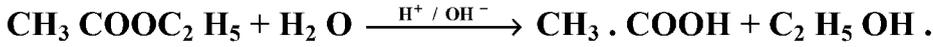
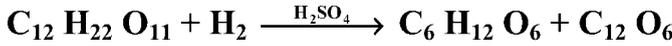
3- أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص : حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الكحول الإيثيلي إلى ماء وإيثيلين في وجود أكسيد الألومنيوم عامل حافز، بينما يتحلل الكحول الإيثيلي إلى الهيدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي :



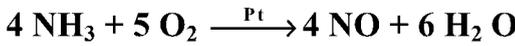
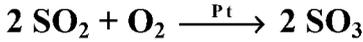
وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة، وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة: Homogeneous Catalytic Reactions:-





Homogeneous Catalytic Reactions: التفاعلات الحفزية غير المتجانسة:



تحضير العامل الحافز :-

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة، وبفاعلية قليلة قياساً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة . حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية .

ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من ناحية التحضير إلى نوعين : العامل الحافز الفلزي ، والعامل المحفز المركب . فالعامل الحافز الفلزي هو الذي يحضر على هياآت مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون على هيئة محلول غروي أو معلق .

بينما العامل الحافز المركب يحتوي على مركب واحد أو عدة مركبات . وتختلف نسبة أحد المركبين إلى الآخر، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص العامل الحافز .

وهذه المادة المضافة إلى عامل الحفز بنسبة ضئيلة جداً تسمى بالمنشط **Promoter** . وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة، والعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل **Support , Carrier** .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهي : أنه لا بد من اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز، ولا بد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية إلى العامل الحافز المطلوب .

وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز على شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب على حامل، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من خلال عمليات الأكسدة والاختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس باختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه إلى رقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائي للمادة الناتجة، وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول على الأكاسيد الفلزية أو على الفلزات نفسها، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتى تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة

Homogeneous Catalytic Reactions

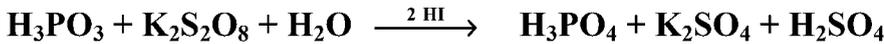
هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

- 1- تفاعلات الأسترة والتصين للأسترات 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 للبارافينات 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 اتحاد أحد المواد المتفاعلة من العامل الحافز .

ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرتوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم

بواسطة يوديد الهيدروجين :



وبنتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزي إلى تكوين اليود . وفي نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون . وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى يتكون منها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :

الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسيط النشط :



المركب الوسيط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية :

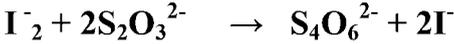
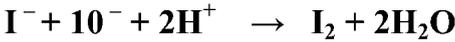
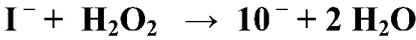
وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرتوفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلي :



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



وعامل الحفز هنا هو أيون اليود (I^-) . حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما I_2 , 10^- كما يلي :



التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :

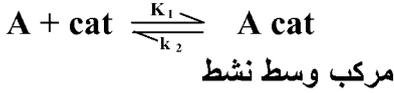
لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حافز يكون التفاعل كما يلي :



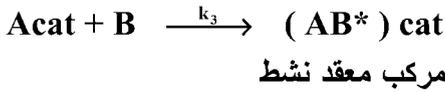
نتاج مركب وسط نشط متفاعلات

ولكن في وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات هي :

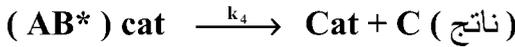
1- تكوين المركب الوسيط النشط $Acat$ نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :



2- تكوين المركب المعقد النشط $Cat(AB^+)$ نتيجة لتفاعل المركب الوسيط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



3- تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز



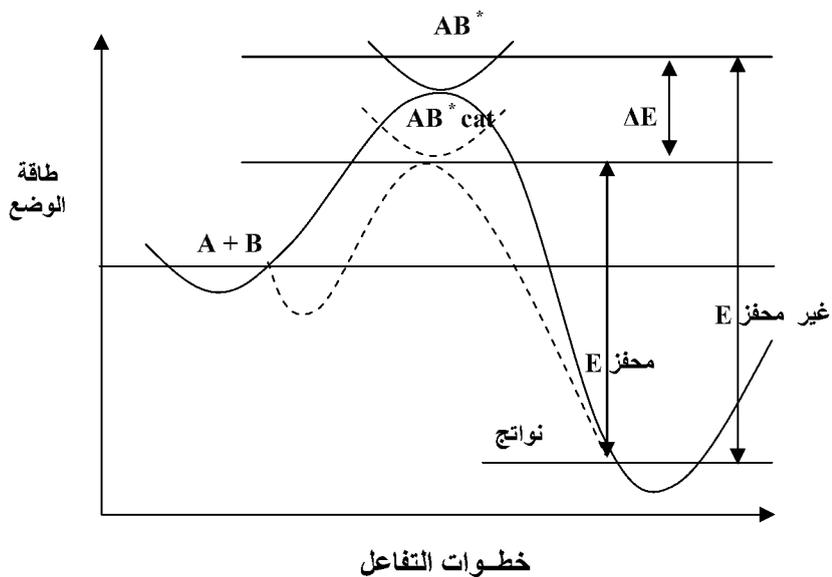
وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية .

إما 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 $Cat(AB^*)$ الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحنى الطاقة .

وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط $Cat(AB^*)$ إلى الحالة النهائية على اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية . ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلى 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 اختلاف طاقة التنشيط باستخدام 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 بمقداره 2.5×10^8 مرة عند درجة حرارة 300 درجة مطلقه .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة Kinetics of homogenous catalytic reactions

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



أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد بسرعة تتحلل هذا المركب المعقد النشط إلى نواتج . أي أن أبطأ خطوة في هذا التفاعل هي رقم (3) وبناءً على ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

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

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

$$\frac{d(\text{AB}^*) \text{cat}}{dt} = k_3 [\text{Acat}] [B] - k_4 [(\text{AB}^*) \text{cat}] = \text{صفر} \dots (5)$$

$$\therefore [(\text{AB}^*) \text{cat}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{Acat}] [B] \quad (6)$$

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

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

وبذلك يكون :

$$[\text{Acat}] = \frac{k_1 [A] [\text{cat}]}{k_2 + K_3 [B]} \quad (8)$$

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

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

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

التحلل الحفزي المتجانس لـفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 :-

التحلل الحفزي المتجانس لـفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات: $Mo O_4^{-2}$ ، WO_4^{-2} ، $Cr_2O_7^{-2}$ ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} . وفي عام 1926 قام العالم شبتلسكي باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لـفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسيط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

- 1- أن عامل الحفز يكون مركب ووسط نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة
 - 2- تفاعل تكوين هذا المركب الوسيط النشط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
 - 3- هذا المركب الوسيط الغير مستقر يتحلل نسبياً ويبطء إلى النواتج وعامل الحفز
 - 4- السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسيط .
- ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسيط يمثل بالمعادلة الآتية :



حيث $A =$ جزئ من المواد المتفاعلة . $n =$ عدد الجزيئات المتفاعلة .

$Cat =$ جزئ عامل الحفز . $M =$ جزئ المركب الوسيط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي . فإن ثابت الاتزان يكون :

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

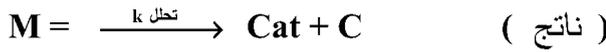
حيث $[cat]_0 - [M] = [cat]$ حيث $[cat]_0$ هو التركيز المبدئي للحافز .

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

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسيط المتكون أي :

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

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسيط



$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}}^{\text{تحلل}} [M] \quad \text{إذن نحصل على :}$$

$$= \frac{k_{\text{decom}} k [A]^n [Cat]}{1 + k [A]^n}$$

من هذا يتضح :

أولاً : إن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز .

ثانياً : إن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K [A]^n$ أكبر من الواحد . فإن الاتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسيط 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 الاتزان يزاح ناحية

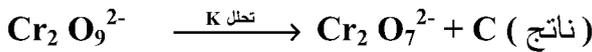
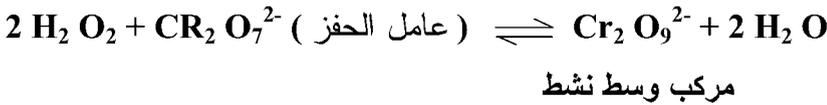
المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوي n كما يلي :

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

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .

أولاً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :

بعد دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وذلك بتغيير درجة الحرارة للعملية من صفر إلى 56 م° ولقد تبين أنه بتغيير درجة الحرارة في المدى السابق، فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى 0.02 وأن تكون المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أي أن التفاعل يتم هكذا :



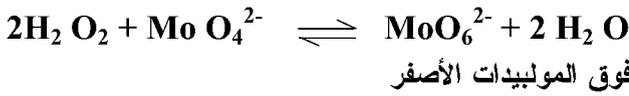
ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي = - 11.4 كيلو جول / مول .
وطبقاً لنظرية المركب الوسط، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تتحلل المركب الوسط النشط $\text{Cr}_2 \text{O}_9^{2-}$ أي أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{H}_2 \text{O}_2]}{dt} &= k_{\text{decom}} \text{تحلل} [\text{Cr}_2 \text{O}_9^{2-}] \\ &= \frac{k_{\text{decom}} k [\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}] [\text{H}_2 \text{O}_2]^2}{1 + k [\text{H}_2 \text{O}_2]^2} \end{aligned}$$

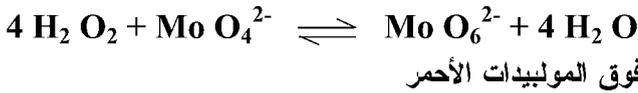
ثانيًا : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات

المولبيدات :

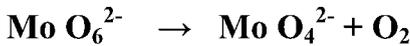
من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم " كوبرزيف " حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات المولبيدات . ولقد نجح في فصل مركبين وسطين : الأول ولونه أصفر وهو فوق المولبيدات Mo O_2^{2-} والذي يتكون كما يلي :



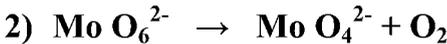
والمركب الوسط الثاني ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :



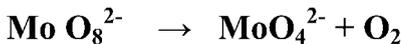
ويلاحظ أن فوق المولبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركيًا . فسرعة تتحلل فوق المولبيدات الأصفر هي :



وعلى ذلك فالنتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

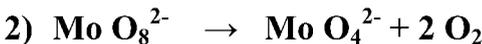
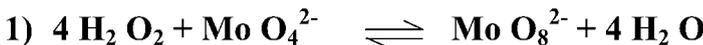


بينما تكون سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر كما يلي :



وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر،

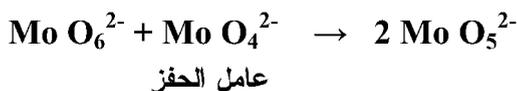
وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



وفي تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق المولبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً إلى فوق المولبيدات الأصفر كما يلي :

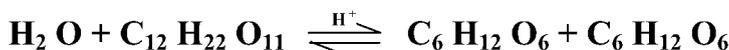
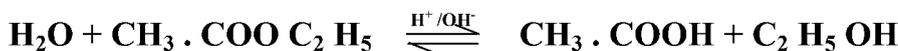
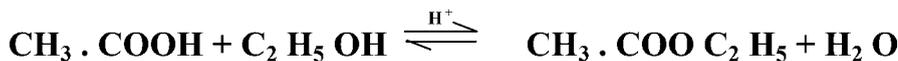


كما وجد أيضاً أن فوق المولبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو Mo O_5^{2-} كما يلي :



الحفز الحامضي والقاعدي :-

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



وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد، لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .

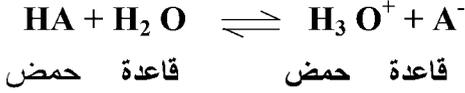
نظرية برونستد ولوري :

الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .

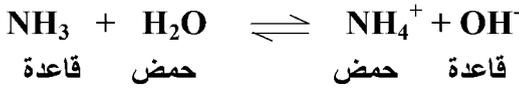
القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .



وهذا النوع من الحمضي والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى متبادل . ومحلول الحمضي في الماء يحتوي على زوجين متبادلين من الحمضي والقاعدة كما يلي :



والمحاليل المائية للقواعد تحتوي على زوجين متبادلين من الأحماض والقواعد مثل :



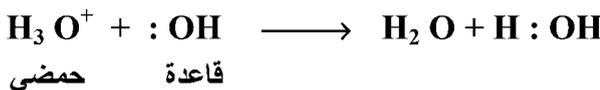
يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة . والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمى متردة . وبالتالي فليست الجزيئات فقط وإنما الأيونات يمكن أن تكون أحماض وقواعد . وبهذا فالتحرك الرئيسي للحمض في نظرية برونستد ولوري هو وجود البروتون في جزيئه .

نظرية لويس :-

أما نظرية لويس فقد استبعدت احتمالية عدم احتواء المادة على بروتون (هيدروجين) . مثل رابع كلوريد القصدير SnCl_4 وثالث فلوريد البورن BF_3 ، وثالث كلوريد الألومنيوم AlCl_3 ، وثاني كلوريد الزنك ZnCl_2 . هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض . وطبقاً لنظرية لويس . فإن :

الحمض : هو المادة التي تستطيع استقبال زوج الكترولونات من جزيء آخر لتكمل بهما استقرار مدارها الأخير .

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

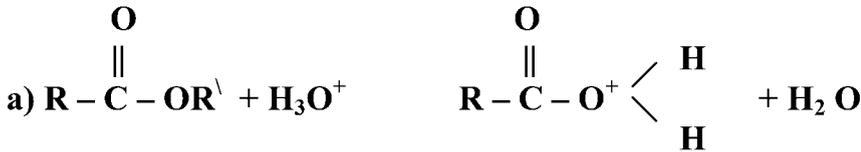


- 1- حفز قاعدي نوعي : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .
- 2- حفز قاعدي عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH .
- 3- حفز باحث عن النواة : وذلك باستخدام قواعد لويس أي المواد التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي) :-

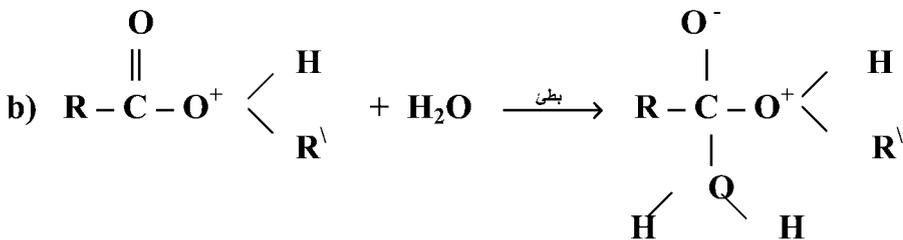
1- الحفز الحامضي النوعي :

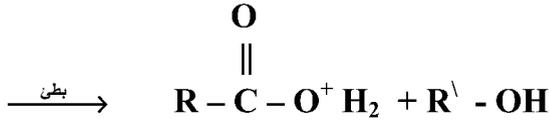
يعتبر التحلل المائي للاسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي . حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم H_3O^+ الذي ينتقل بسرعة فائقة إلى ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول . ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيل أي في ذرة الكربون بواسطة جزئ الماء . يتكون مركب وسط من النوع الأيوني الذي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



R = تابعة للحمضي

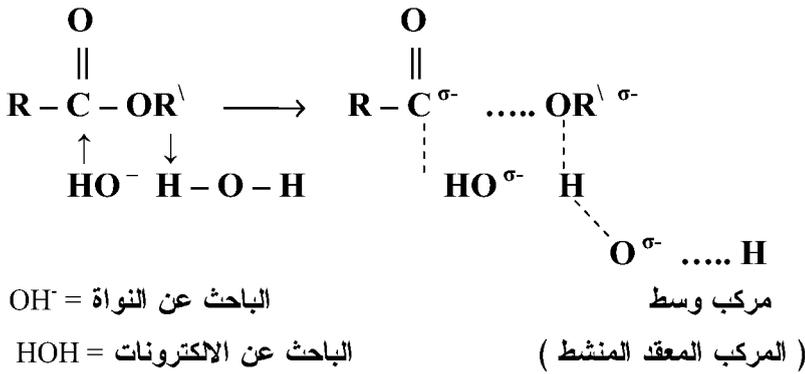
R^1 = تابعة للكحول





2- الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للاسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامضي النوعي حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل في وجود مجموعة الكربونيل، بينما يهاجم الباحث عن الالكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلي :



والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن اعتباره هو المركب المعقد المنشط وتدل علامة دلتا σ إلى الشحنة الجزئية .

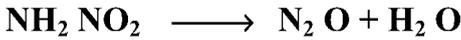
الحفز الحامضي والقاعدي العام :

1- الحفز الحامضي العام :

يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزئ الماء . والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن $H_3 O^+$ أي حمض برونستد، يعطي بروتون . نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S ترمز إلى المادة الأولية) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها . ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات . وأيضاً التحلل المائي لبعض الاسترات .

2- الحفز القاعدي العام :

يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدي والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط، بينما نجد الحفز القاعدي العام يتميز ببطيء تكوين المركب الوسط النشط . وكمثال على الحفز القاعدي العام نرى تحلل النترو أميد في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :



كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد على ظروف إجراءه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام . ففي وجود الحفز القاعدي نجد جزيئات من الأسيتالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أي :

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين في معادلة السرعة نجد أن :

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

وهناك حالتان هما :

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

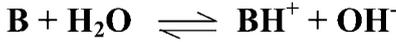
$$\frac{d(\text{الدول})}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]$$

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

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

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

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



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

ثابت الاتزان

وبوضع K_B بدلاً من $K [\text{H}_2\text{O}]$ نحصل على : $K_B \cdot [\text{B}] = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]$

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

ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة $[\text{BH}^+]$ ونعوض بها في

معادلة السرعة نجد أن :

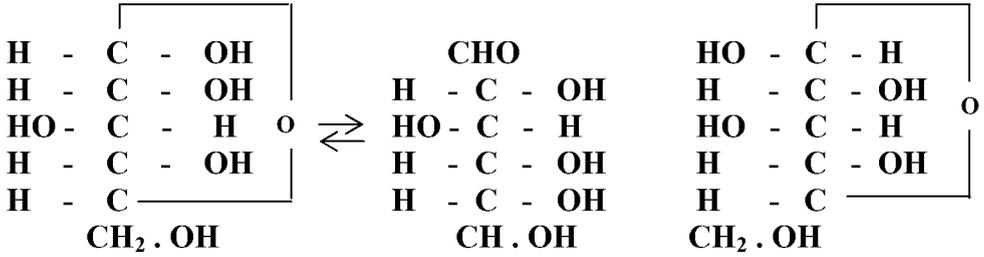
$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]$$

وعلى ذلك فالنتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي .

الحفز الحامضي - القاعدي العام :

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

توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقي الصلب كما يلي :



ألفا - D جلوكوز
درجة الانصهار =
146 م°

D جلوكوز

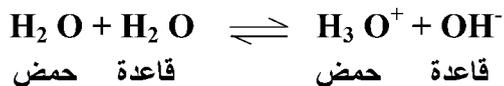
بيتا - D جلوكوز
درجة الانصهار =
156 م°

وهذه الظاهرة أي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران . ويتم هذا التفاعل أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية . ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كلاً من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

$$k = k_0 + k_{H^+} [H_3 O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

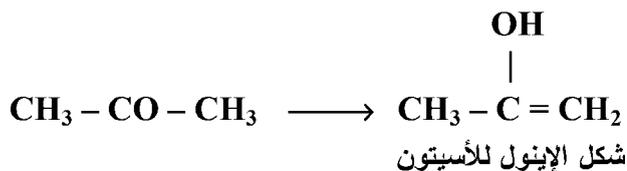
وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريديين (قاعدة) مع اثنين جزئ من الميتا - كريسول (حامضي) . ووجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء . حيث أن الميتا - كريسول له خواص الحمض فقط والبريديين له خواص القاعدة فقط . وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليها في نفس الوقت أي أنه لا بد من وجود الحمضي (يعطي البروتون) والقاعدة (تكتسب

البروتون) . ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

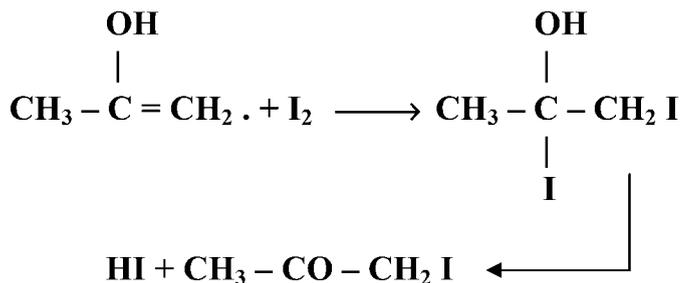


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئ ألفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز .

والمثال 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 على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم . وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الأينول) أي :



وتحول الإيسيتون من الشكل العادي إلى شكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلي :

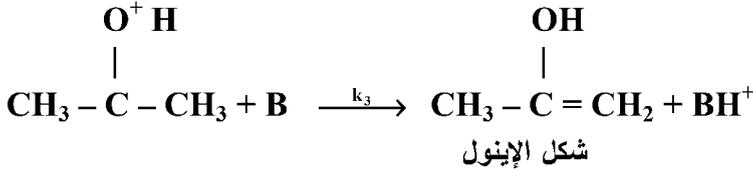


وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

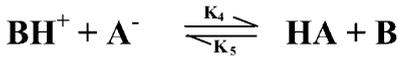
فنجذ أولاً بأخذ الأستيتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحافز كما يلي :



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



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



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكون كالتالي :

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

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

$$\frac{d[\text{CH}_3 \text{CO} + \text{HCH}_3]}{dt} = k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3]$$

$$- k_2 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{A}^-] - k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{H} \cdot \text{CH}_3] [\text{B}]$$

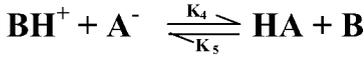
وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

$$[\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] = \frac{k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لابد من الحصول على تركيز $[\text{A}^-]$.

وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أبداً خطوة وعلى ذلك فإن سرعة

الهلجنة أي التفاعل مع اليود سوف تتساوي مع سرعة تكوين الإينول . وباستخدام ثابت الاتزان K في التفاعل التالي :



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

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

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [CH_3 \cdot CO \cdot CH_3] [HA] [BH^+]}{k_2 [HA] + k_3 k [BH^+]}$$

وإذا كان $k_2 [HA] \gg k_3 k [BH^+]$ فإن قيمة المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [CH_3 - CO \cdot CH_3] [BH^+]$$

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام .

وإذا كان $k_3 K [BK^+] \gg k_2 [HA]$ فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_1 [CH_3 - CO \cdot CH_3] [HA]$$

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