البـــاب الثانـي
التفاعلات الحفزية غير المتجانسة

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثانـي

" التفاعلات الحفزية غير المتجانسة "

وضع مندليف عام 1886 نظرية المركب الوسط لتفسر تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة، حيث بين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها . فالعمليات التي ترتد منها الجزيئات على السطح تصاحب بإنطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة في تنشيط الجزيئات الأخرى .

ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتير وكذلك بالأخص زيلنسكي . وطبقًا لهذه النظرية، فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطًا والمركبات الوسطية عبارة عن مركبات امتصاص مثل :

$$Pd-H \;\&\; Ni-H \quad \& \quad Pt-H \;\&\; Pt\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}$$

ألفة عامل الحفز غير المتجانس :

لو نظرنا إلى أساسيات الحفز غير المتجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من **Cu,Ni,Pd,Pt** تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة أي إدخال الهيدروجين وكذلك إزالة الهيدروجين .

بينما نجد أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 . بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين **Pt** والبلاديوم **Pd** نظرًا لأنها تكون سطح متص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

obeikandl.com

استرجاع عامل الحفز :

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

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4} CO_2 + H_2$$

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

$$4\,CO + Fe_3O_4 \longrightarrow 3\,Fe + 4\,CO_2$$

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

$$4\,H_2O + 3\,Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :

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

$$C_2H_5.OH \xrightarrow{Cu\ \text{مثال}} CH_3.CHO + H_2$$

أسيتالدهيد

$$\xrightarrow{ZnO, Cr_2O_3} CH_2 = CH.CH = CH_2 + H_2 + 2\,H_2O$$

بيوتاداين

$$\xrightarrow{Cu\ \text{منشط}} CH_3.COOC_2H_5 + 2H_2$$

إستر

$$\xrightarrow{Al_2O_3} (C_2H_5)O + H_2O$$

ثنائي أيثيل إثير

$$\xrightarrow{Na} C_4H_9.OH + H_2O$$

الكحول البيوتيلي

والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في

الصناعة . وطبقاً لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسطية من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم عامل الحافز :

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تمامًا فاعلية عوامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان (- SH) . وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، والزئبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزئبق $HgCl_2$ ، وسيانيد الزئبق $Hg(CN)_2$ ، ومركبات الفوسفور والقصدير والرصاص .

ويتسم العامل الحافز نتيجة لامتصاصه المادة السامة على سطحه (أو المسممة) . وإما أن يكون هذا الامتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي . ولفهم ذلك نرى المثال التالي :

البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثاني كبريتيد الكربون CS_2 وعند وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H_2S أو الفوسفين PH_3 فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخرى .

وأحيانًا يمكن استخدام عامل الحافز المسمم في توجيه التفاعل في اتجاه محدد، وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل . ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل في محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول على الطولوين بعد عدة خطوات كما يلي :

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_5.CHO \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_5.CH_2.OH$$

كلوريد البنزويل — البنزالدهيد

$$C_6H_5.CH_3 \xleftarrow[Pt]{H_2}$$

ولقد وجد في هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين **Pt** بكمية صغيرة من مركبات الكبريت، وذلك بخلطه مع المواد المتفاعلة أو باستخدام مذيب البنزين الغير نقي . وبهذه الطريقة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التي ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا في وجود الحديد كعامل حفز، فإن التفاعل يتسمم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H_2S أو بخار الماء . وهذا التسمم غير عكسي . وفي هذا التفاعل نجد أن الحديد تسمم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد . ويمكن استرجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لاختزاله إلى الحديد .

وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفي هذه الحالة يكون التفاعل عكسي بمعنى أنه يمكن تجفيف الغازات التي تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلاقي حدوث التسمم . كما يتبين أيضًا أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النتروجين وثاني أوكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضًا في تفاعل أكسدة ثاني أوكسيد الكبريت وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاتين كمادة حفازة .

وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهي الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أي أول كمية تضاف إلى العامل الحافز يكون كبيرًا جدًا . بينما يقل تأثيرها بعد ذلك . ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاتين إلى ثلاثة أنواع وهي :

(أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .
(ب) الجزيئات التي تحتوي على رابطة ثنائية أو ثلاثية .
(ج) الجزيئات التي تحتوي على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ **As** أو الإنتيمون **Sb** ، الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم **Se** ، والتليريوم **Te** .

وتبين أن المواد التي تحتوي على خمس الكترونات في الغلاف **d** ، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم، بينما المواد التي ليس بها الغلاف **d** في التركيب الالكتروني أو التي تحتوي على أربع الكترونات فقط في الغلاف **d** مثل الكروم Cr^{++} فهي كليًا غير سمية .

كما تبين أيضًا أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثاني أثيل ثنائي الكبريتيد، وتبين أن :

أولا : عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمي يزداد بزيادة الوزن الجزيئي للمركب الذي يحتوي على العنصر السام، وأن التأثير السمي يقل بزيادة طول السلسلة في مجموعة الكريتيدات، وأن وجود ذرة الكبريت الثانية في المركب يسبب تقليل سمية المركب .

ثانياً : ولقد وجد أنه إجراء بعض التفاعلات التي تحتوي على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية . وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحافز، ويحدث ذلك كثيرًا عند استعمال السليكا – الألومنيا والسليكا – مغنسيوم كعوامل حفازة في تفاعل تكسير البترول .

كما تبين أيضًا أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحافز كما في سطح أوكسيد الكروم Cr_2O_3 الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات .

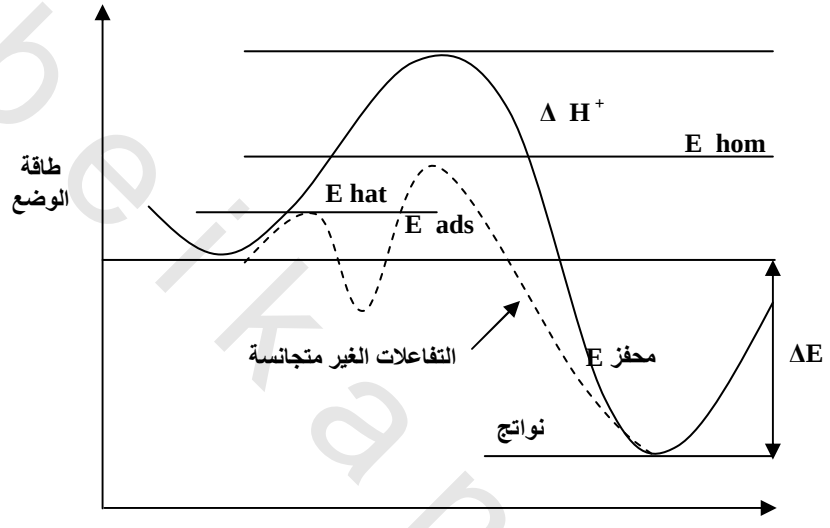
وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية . فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أوكسيد الحديد وذلك عند استعمال كعامل حافز . ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أي الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

عمليات التنشيط في التفاعلات غير المتجانسة :

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

التفاعل	عامل الحفز	طاقة التنشيط المتجانسة	طاقة التنشيط الغير متجانسة	الفرق
$2\ HI \rightarrow H2 + I2$	Pt	184	59	125
$2\ HI \rightarrow H2 + I2$	Au	184	105	79
$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$	Au	245	121	124
$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$	Pt	245	134	111
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$	W	326	163	163
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$	Mo	326	121	105
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$	Fe	326	125	101
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$	OS	326	197	129
$CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2$	Pt	335	230	105
$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$	Pt	251	63	188
$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$	Pt	251	92	159

ويتضح ذلك أيضًا عند رسم العلامتين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما في الشكل التالي :



خطـوات التفاعل

ونرى أن منحني الطاقـة الكامنـة فـي التفـاعلات المتجانـسة يـزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ثم ينخفض مرة واحـدة حتـى يـصل إلـى مـستوى طاقة المواد الناتجة . وفي التفاعلات الحفزية الغيـر متجانـسة يحـدث امتـزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{ads} . ولكن يكـون مـستوى الطاقـة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزيـة المتجانـسة بقيمـة حـرارة الامتـزاز للمتراكب النشط .

نظريـــــات الحفـــز :-

من الصعب أن نجد نظريـة واحـدة تفـسر ميكانيكيـة الحفـز تفـسيرًا عامًا وشاملاً وذلك لاختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافًـا كبيـرًا . ومـن هذه النظريات :

1- نظرية المراكب النشطة .

2- نظرية تكوين مركب وسط .

3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .

4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .

5- النظرية الالكترونية في الحفز غير المتجانس .

وفيما يلي سنتناول بعض هذه النظريات بالشرح

أولاً – نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

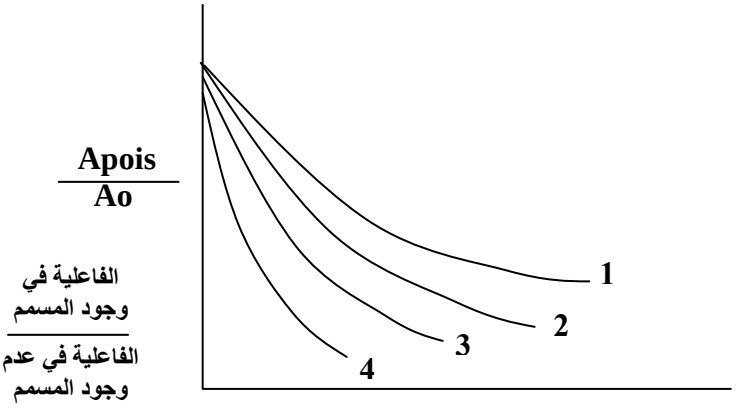
(أ) تسمم عامل الحفز . (ب) نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جدًا من المسمم إلى عامل الحفز فإما تؤدي إلى تسمم دائم أو مؤقت .

والشكل التالي يبين أن الانخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة .

وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث نحصل على المنحنيات الآتية :



1- منحني هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريدين كمسمم .
2- منحني هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .
3- منحني هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .
4- منحني هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق إن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي أي الفاعلية الحفزية بنسبة 70 إلى 8% . وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحني السابق إلى المعادلة التالية : $\frac{\mathbf{Apois}}{\mathbf{Ao}} = \mathbf{1 - \alpha\, C}$

حيث أن : **Apois** = النشاط الحفزي أي الفاعلية بعد إضافة المسمم .

Ao = النشاط الحفزي أي الفاعلية قبل إضافة المسمم .

$\boldsymbol{\alpha}$ = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم أي كميته .

<u>المقارنة بين تأثير المسمم على امتزاز المواد المتفاعلة والحفز :</u>

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حافز وكذا أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسممة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون **CO** كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل اعتمادًا على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :

$\% \frac{Apois}{Ao} \times 100$	حجم CO / 100 جم من النحاس بالسم^2
11	0.05
9.3	0.08
8.3	0.33
7.7	0.69
5	1.96
1.3	9.14

من ذلك نرى أن 0.05 سم^3 **CO** قد سممت 90% من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح امتزاز إلى حد التشبع بحوالي 10 سم^3 من **CO** ويعتبر ذلك جزء صغير جدًا من السطح النشط حفزيًا ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

90% من السطح النشاط حفزيًا = $\frac{\text{0.05 سم3} \times 100}{\text{100 سم3}}$

= 0.5% من مراكز الأمتزاز النشطة .

وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذي حدث له تسمم أما باقي سطح العامل الحافز فلقد حدث له امتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزيًا تحدث لجزء منها بسيط جدًا حوالي 0.1% امتزاز بالمسمم وهو كبريتيد الهيدروجين .

وأيضًا في حالة استخدام الحديد كعامل حافز في تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزيًا يحدث لها تسمم بنسبة 0.1% .

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

وتعزي درجة الانخفاض في فاعلية عامل الحفز إلى ادمصاص الجزيئات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب الكيميائي للمسمم . فعند دراسة اختزال بار – نتروفينيول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون على هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل مع معدن يذوب في القواعد مثل الألومنيوم . ثم الغليان في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم . عند ذلك نحصل على عامل الحفز نشطًا .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

من المعروف أن الذرات على سطح معدن أو أي جسم حقيقي لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها، وبعض هذه المعادن الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللوري لها أن تكافؤاتها تامة التشبع ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط، وبقية التكافؤات غير مشبعة .

وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البللورية، ولكن مثل الذرات التي لها نفس طبيعة الامتزاز الكيميائي على سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذي تحتله في الشبكة البللورية على السطح المستوى . وفي الأحرف أي عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البلورة . والتشوهات المختلفة على سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن اختلاف درجات التشبع يقابلها اختلاف مستويات الفاعلية في البللورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تمتلك أقل

تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصفيرة تختص بها الـذرات التـي تمتلـك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقـط بالكتلـة الكاملة لسطح مادة الحفز، وإنما تعزي فقط إلى جزيئات المتبقية والتي لها وضـع خاص من ناحية الطاقة، أي أن طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما بين تيلورز أن قيم حرارة الامتزاز علـى الأحـرف والـزوال فـي البللورات وأيضًا على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح .

ثانيًا :- نظرية تكوين مركب وسط :

وهذه النظرية أساسها العلمي فيما يلي :

(أ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكي تتم .

(ب) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى المتفاعلات عامل الحفز .

(ج) يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت .

(د) هذا المركب الوسطي يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .

(هـ) يتحرر الحافز مرة أخرى – ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتي :

نفرض أن المادة **(A)** تتفاعل مع المادة **(B)** لتكوين المركـب **(AB)** وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف إلى المتفـاعلات الحـافز **(S)** فيحدث التفاعل على مرحلتين :

(أ) يتحد الحافز **(S)** مع المادة **(A)** مثلاً مكونًا مركب وسطي **(AS)** وهـذا التفاعل لا يحتاج إلى طاقة كبيرة أي :

$$A + (S) \rightarrow AS$$ مركب وسط

(ب) ثم يتفاعل (**AS**) مع المادة (**B**) ويتكون المركب النهائي (**AB**) ويتحرر عامل الحفز ثم الحاجة إلى طاقة كبيرة .

عامل الحفز $\mathbf{AS + B \rightarrow AB + (S)}$

والأمثلة على ذلك كما يلي :

1- عملية تحضير حمض الكبريتيك في الصناعية :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعيًا بطريقة " الغرف الرصاصية " وذلك عن طريق اتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت في وجود أكسيد النيتريك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :

(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكونًا ثاني أكسيد الميتروجين (مركب وسط) .

(ب) ثم يتفاعل ثاني أوكسيد النتروجين مع ثاني أوكسيد الكبريت مكونًا ثالث أوكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أوكسيد النيتريك كما يلي :

مركب وسط $\mathbf{O_2 + (2\,NO) \rightarrow 2\,NO_2}$

عامل الحفز $\mathbf{2\,NO_2 + 2\,SO_2 \rightarrow 2\,SO_3 + (2\,NO)}$

2- تحضير البنزوفينون $C_6H_6.CO.C_6H_5$ من كلوريد البنزويل :-

وذلك يتم بإدخال مجموعة أسيل **(R–CO-)** في حلقة البنزين (تفاعل فريدل – كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائي كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :

يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم اللامائي مكونًا مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكونًا البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز كما يلي :

$$\mathbf{C_6H_5.CO.Cl + (AlCl_3) \rightarrow C_6H_5.COCl.AlCl_3}$$

مركب وسط عامل الحفز

$$C_6H_5 .COCl .AlCl_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 .CO .C_6H_5 + HCl + (AlCl_3)$$

وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه النظرية نجحت نجاحًا نسبيًا في تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها في الحفز غير المتجانس .

كما أنه في التفاعل السابق نجد أن مجموعة الأسيل تنشأ من حمض عضوي **R. COOH** بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقى مجموعة الأستيل **(R – CO -)** أي مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو آريل .

ثالثًا – النظرية الحديثة للحفز بالتلامس :

وتطبق هذه النظرية غالبًا في حالة الحفز غير المتجانس، حينما يكون الحافز مادة صلبه والمتفاعلات غازات والأساس العلمي لهذه النظرية يتلخص في نقطتين هما :

1- يمتز الحافز جزيئات المتفاعلات على سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة على سطح الحافز .
2- نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعلات ويتم الاتحاد بينها على سطح عامل الحفز . وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعًا لقانون فعل الكتلة) .

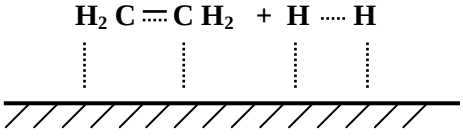
ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :

ويتم هذا التفاعل مع الإيثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان على سطح البلاتين أو النيكل كعوامل حفازة كما يلي :

1- تنتشر جزئيات الإيثيلين وجزيئات الهيدروجين على سطح النيكل أو البلاتين .

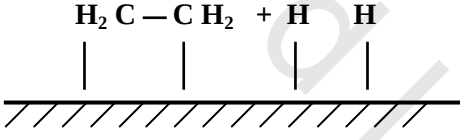
$$H_2 C = CH_2 + H_2$$

2- يبدأ تكوين روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الكربون في جزئ الإيثيلين – وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة بأي في جزئ الإيثيلين تنكسر .

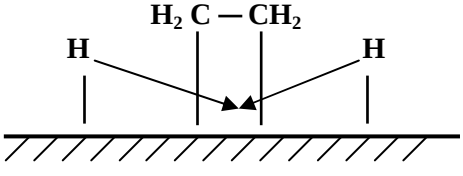


وكذلك تتكون روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين .

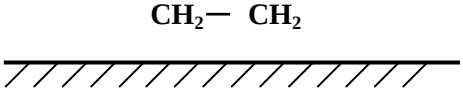
3- تقوي روابط الامتزاز وتتلاشى الرابطة باي في جزئ الإيثيلين وتتلاشي الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .



4- يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .



5- تتلاشى روابط الامتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .



تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

1- تزداد كفاءة العامل بتجزيئته تجزيئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

2- في حالة تسمم العامل الحافز ترتبط الالكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الالكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

obeikandl.com