البـاب الثالـث
بعض المفاهيـم الحفزيـة

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثالث

" بعــض المفاهيـــم الحفزيـــة "

تحضير العامل المساعد :

هناك فوائد تطبيقية كثيرة نتيجة للدراسات التي تتناول طرق تحضير العامل المساعد أو الحفاز **Catalyts** ، إضافة إلى أن مثل هذه الدراسات تساعد على فهم أعمق لفعل العامل المساعد . وتختلف طبيعة العامل المساعد المستعمل في الصناعة عن العامل المساعد المستخدم للأغراض المختبرية . فالعامل المساعد المستخدم في المختبرات يمتاز عادة بمساحة سطحية صغيرة وبفعالية مساعد قليلة قياسًا بنظيـــره المستعمل في الصناعة .

ويتأثر العامل المساعد المختبري بسرعة بالشوائب التي تعمل على تقليـــل وتقليص فعله المساعد في حين يكون تأثير الشوائب على العامل المساعد الصناعي أقل حدة . كما تختلف طريقة تحضير العامل المساعد بحسب مجالات اســـتخدامه . إذ أن هناك طرق خاصة لتحضير العامل المساعد الصناعي تختلـــف فـــي أكثـــر الأحوال عن طرق تحضير العامل المساعد المختبري .

أنواع العوامل المساعدة :

النـــــوع الأول :

الـــذي يـــسمى بالعامـــل المـــساعد الفلـــز **Metal Catalyst** ، الـــذي يكـــون بأشكال مختلفة كأنه يكون شريطًا أو سلكًا من فلز، أو على هيئـــة غـــشاء فلـــزي رقيق يجري ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكـــون العامـــل المـــساعد الفلز بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئـــة ســـبيكة كعامـــل مساعد من النوع الأول .

obeikandi.com

والنـــوع الثـــاني :

ويسمى بالعامـل المـساعد المركـب **Compound Catalyst** الـذي يـشتمل إما على مركب واحد أو مركبين أو على عدد من المركبات وقـد يكـون مقـدار أحد المركبين في العامل المساعد المركب ضـئيلاً جـدًا ومـع ذلـك فـإن هـذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيـد فـي زيـادة وتحـسين الفعـل المـساعد للعامل المساعد المركب .

ويسمى المركب هذا عندئذ بالمرقي **Promoter** . وقد تكون نـسبة أحـد المركبين في العامل المساعد المركب كبيرة ويقتصر دوره علـى تخفيـف حـدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل المـساعد وكـذلك العمـل علـى تحـسين الخواص الفيزيائية للعامل المساعد . يسمى المركب هـذا فـي العامـل المـساعد المركب بالسند **Support** أو الحامـل **Carrier** .

العوامل التي تعتمد عليها فاعلية العامل المساعد :

تعتمد فعالية العامل المساعد على جملة عوامل أهمها :

1- التركيب الكيميائي للعامل المساعد .

2- مساحته السطحية .

3- نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .

4- تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .

عمليات تحضير العامل المساعد :

عند تحضير العامل المساعد هناك عدة عمليات منها :

أ- اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل المساعد .

ب- تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها .

ج- تحويل المادة الأولية النقية الخالية من الشوائب من خلال تفاعلات كيميائية إلى المركب المطلوب .

د- تهيئة المركب بشكل قطع أو حبيبات أو مسحوق أو ترسيبه على سند **Support** .

هـ- معاملة المركب المحضر وفق الفقرة (د) مع غاز أو بخار لمادة معينة في ظروف مناسبة بحيث يتسنى الحصول على العامل المساعد المطلوب . وتسمى هذه المعاملة بالتنشيط **Activation** .

ويمكن تغيير بعض خواص العامل المساعد المحضر من خلال عمليات التسخين والأكسدة التي يعقبها الاختزال . ويعتمد توجه **Orientation** المستويات البلورية في العامل المساعد الفلز الذي يكون بهيئة غشاء رقيق على ظروف تحضيره .

وعندما يحضر ورق (غشاء) النيكل في جو من النتروجين فإن سطح الرق الفلزي يشتمل على مستويات بلورية معينة دون غيرها، وتكون فعالية هذا العامل المساعد أكبر بخمس مرات من فعالية رق **(Film)** النيكل المحضر بطريقة اعتيادية .

وقد وجد أن قابلية رق النحاس على الامتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه للحرارة . ويمكن تحضير عامل مساعد من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز، كما أن العامل المساعد المحضر حديثًا أكثر فعالية من العامل المساعد الذي مرت على تحضيره مدة من الزمن .

وقد يستعمل راسب كمادة أولية عند تحضير عامل مساعد وذلك تفاديًا للتعرض إلى درجة حرارة عالية بالطريقة العادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على تركيز المحلول الذي يحدث فيه الترسيب، وعلى سرعة خلط المحاليل في عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب يجري تحضير عامل مساعد من فلز النحاس باختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

كما ان ظروف التحضير المشتملة على تخفيف الراسب المتكون ومن ثم سحقه إلى دقائق صغيرة تؤثر تأثيرًا كبيرًا على التركيب الكيميائي للمادة الناتجة، فقد وجد أن كبريتيدات النيكل والكوبالت المحضرة كعوامل مساعدة تحتوي في الغالب على كمية من الكبريت أكثر مما يعبر عنه التركيبان **NiS** و **CoS** ، وتحتاج الرواسب إلى عملية غسل دقيقة من أجل إزالة بعض الأملاح الموجودة معها .

وتستعمل أملاح فلزية كالفورمات والأوكزالات والاسيتات لغرض الحصول على الأكاسيد الفلزية منها أو على الفلزات نفسها . وتشتمل العملية على تسخين هذه المواد إلى درجات حرارة معتدلة مناسبة حيث يتفكك عندها هذه المواد وتتطاير منها الأجزاء العضوية مخلفة الأكاسيد أو الفلزات .

وتحتاج العوامل المساعدة المرقاة **Promoted** إلى عناية أكبر عند التحضير، ولابد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة في العامل المساعد . أما العوامل المساعدة المشتملة على حوامل **Carriers** فإنها أيضًا تحتاج إلى عناية في عملية التحضير، ولابد أن يتصف الحامل بمسامية كافية كي لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عمومًا خلاله .

<u>دراسة سطح وطبيعة العامل المساعد</u> :

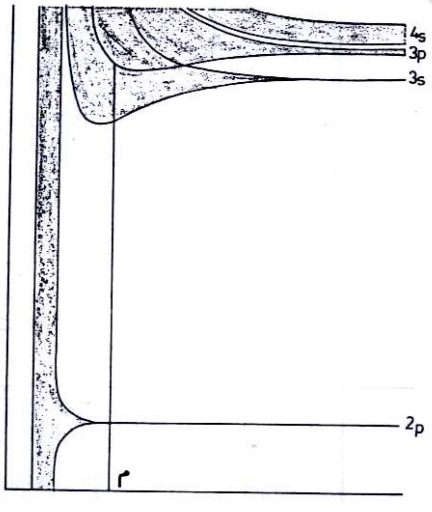
حتى يتم الإلمام الدقيق بالعامل المساعد فإنه لابد من فهم تركيبه الكيميائي وهيكله البلوري وترتيب الذرات الواقعة على سطحه، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لابد من الإلمام بعمق بالبناء الالكتروني للمواد الصلبة المختلفة التي تستخدم كعوامل مساعدة .

ومن المعروف أن المسافة التي تفصل بين الذرات المتجاورة في فلز صلب تكون صغيرة جدًا ولا تزيد كثيرًا على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد .

والمعلوم أن للمستوى قيمة محددة من الطاقة في حالة الذرة المنفردة بينما يكون لطاقة المستوى مدى من القيم في حالة ارتباط مجموعة من تلك الذرات معًا ضمن الهيكل البلوري الصلب . ويتضح ذلك عند تصور مستوى **3S** في ذرة الصوديوم حيث تتحدد طاقة المستوى في الظروف العادية بقيمة محددة .

وعندما تتجمع ذرات الصوديوم معًا ضمن الهيكل البلوري الصلب لفلز الصوديوم فإن طاقة مستويات **3S** لذرات الصوديوم المرتبطة معًا تمثل مدى من القيم، ولذا يطلق عليها حزمة **3S** للصوديوم ، يتضح من هذا أن تجمع الذرات معًا ضمن هيكل بلوري صلب ينتج عنه تكوين حزمة طاقة **Energy Band** .

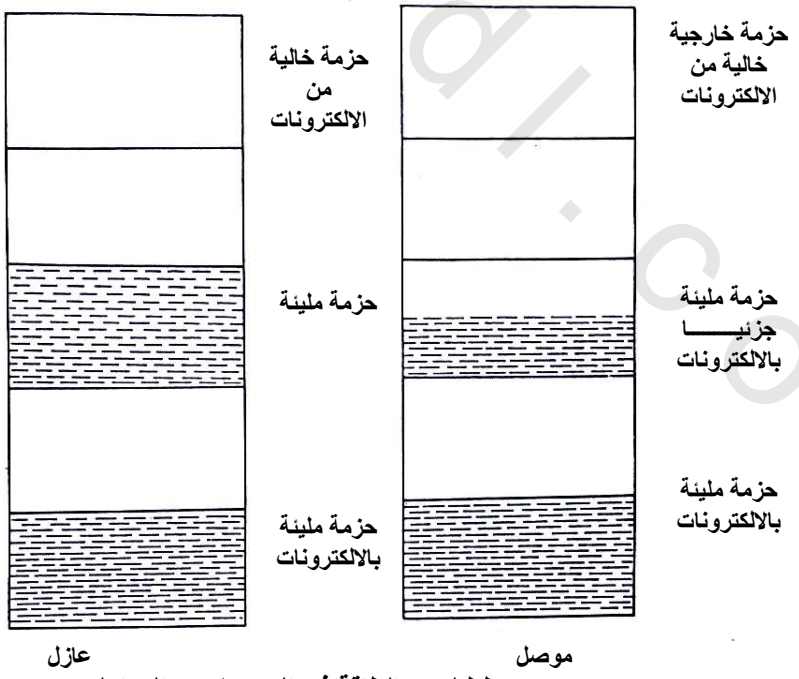
ويبين الشكل التالي حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ في الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاوزة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريبًا تتحول مستويات **3S** الذرية إلى حزمة طاقة **3S** . ويحدث نفس الشيء لمستويات **3p** التي تتحول في مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة **3p** . وتتداخل حزمة **3S** مع حزمة **3p** لتكوين حزمة هجينة **(Hybrid Band)** تمتد في هيكل الصوديوم الصلب، ويصبح بإمكان الالكترونات الموجودة في حزمة **3s** الحركة في مدى الحزمة الهجينة وذلك عند تسليط مجال كهربائي عليها .



أما مستويات الذرة الداخلية مثل مستويات **2S** و **2p** فإنها لا تتحول إلى حزم إلا إذا أصبحت المسافة بين الذرات المتجاوزة أقل من القطر الذري، ويمكن القول بأن المستويات الداخلية للذرات لا تتحول إلى حزم عند الإتزان القائم في المادة الصلبة في الظروف العادية . ويقرر مقدار الالكترونات الموجودة في الحزمة الخارجية النقية أو الهجينة لأي فلز الخواص الكهربائية له . وعليه يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى :

أولاً : الموصلات Conductors :

وهي المواد التي تمتلئ حزمتها الخارجية بصورة جزيئية بالالكترونات كما بالشكل التالي ، مثل ما في فلزات الصوديوم والنحاس والفضة . وتعتبر الحزمة الخارجية لفلزات المغنسيوم والكالسيوم والباريوم مليئة بصورة جزيئية بالالكترونات بسبب تحول الحزمة الخارجية لهذه الفلزات إلى حزمة هجينة نتيجة تداخلها مع الحزمة التي تقل قليلاً عنها في الطاقة .



مخطط لحزم الطاقة في الموصلات والعوازل

ولما كانت الحزمة الهجينة غير مشجعة بالالكترونات فإن الالكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائي الذي يسلط عليها مسببة ظاهرة التوصيل الكهربائي في هذه الفلزات . وعمومًا يقل التوصيل الكهربائي في الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

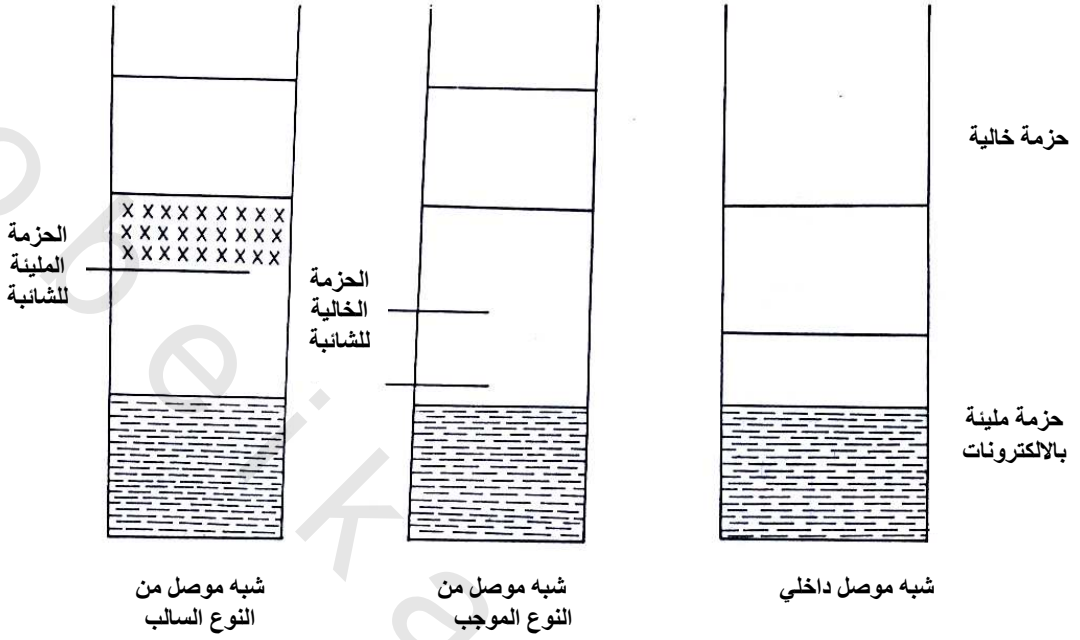
ثانيًا : العوازل Insulators :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالالكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كليًا من الالكترونات، كما وتكون الحزمة الخالية هذه بعيدة نسبيًا عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الالكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية عند تسليط مجال كهربائي عادي على المادة .

ثالثًا : أشباه الموصلات Semi-Conductors :

وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيرًا بحيث يسهل انتقال الالكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء الممتص من قبل المادة

وهذه المواد مثل السليكون والقصدير، وتسمى هذه المواد بـ " أشباها لموصلات الداخلية " **Intrinsic Semi-Conductors** . ويزداد التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات عند تسخينها إلى درجات الحرارة العالية ويفاد من هذه الظاهرة في تحويل المواد العازلة إلى موصلة عند صناعة بعمر الأجهزة الالكترونية كما بالشكل التالي :



مخططات تعبر عن أنواع أشباه الموصلات

وتتحول بعض المواد العازلة إلى شبه موصلة وذلك عند إضافة مقادير ضئيلة جدًا من بعض المواد، التي تسمى بالشوائب **Impurities** إليها .

<u>تأثير الشوائب المضافة</u> :

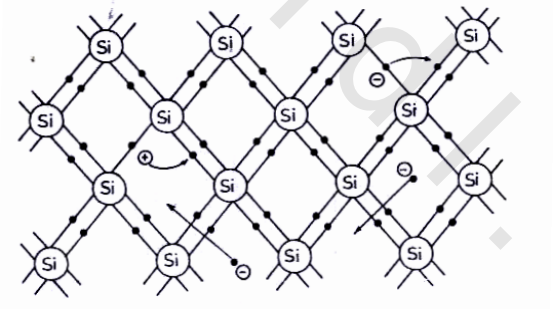
(أ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الالكترونات، ويكون موقع هذا المستوى قريبًا جدًا من الحزمة المليئة للمادة العازلة، وبذلك يسهل انتقال الالكترونات من الحزمة المليئة للمادة إلى المستوى الخالي للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء .

وبعد انتقال بعض الالكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى الحزمة الخالية للمادة الشائبة تنشأ فراغات في الحزمة المليئة للمادة العازلة، ويكون لهذه الفراغات تأثير شحنات موجبة، ويسمى كل فراغ موجب بالثقب الموجب **Positive Hole** وتتحرك الثقوب الموجبة هذه عند تسليط مجال كهربائي على المادة العازلة .

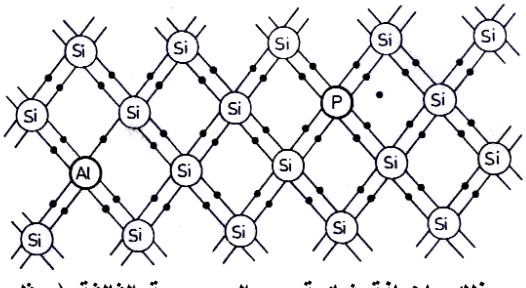
ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائي، وتسمى مثل هذه المواد بـــ أشباه الموصلات الموجبة **p-type Semi-Conductors** حيث يشير الحـــرف **p** إلى الموجب **Positive** ومن الأمثلة على هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

(ب) أو يحدث أن يكون المستوى المملوء بالالكترونات للمادة الشائبة قريبًا مـــن الحزمة الخالية للمادة العازلة، ويسهل عندئذ انتقال الالكترونات من المادة الـــشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص الضوء أو الحرارة .

ويتولد من انتقال الالكترونات بهذا الـــشكل . والحركـــة الموجبـــة لهـــذه الالكترونات عند تسليط مجال كهربائي عليها، تيار كهربائي في المـــادة العازلـــة وتسمى هذه المواد بـــ أشباه الموصلات الـــسالبة **n-type Semi-Conductors** حيث يشير الحرف **n** إلى السالب **negative** وتظهـــر خـــواص كهربائيـــة فـــي الجرمانيم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما كما بالشكل التالي :



التوصيل الحهربائى من جراء حركه الالكترونات والتقوب فى السليكون



ادخال ثقوب في السليكون وذلك باضافة شائبة من المجموعة الثالثة (مثل A1) ، أو بادخال الكترونات وذلك باضافة شائبة من المجموعة الخامسة (مثل P)

وتمتاز العناصر الانتقالية بامتلاكها حزم طاقة من نوع **d** غير مشبعة تمامًا بالالكترونات، وتسمى المستويات الخالية من نوع **d** في الحزمة بثقوب في حزمة **d** . وتعزي الخواص البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية للعناصر الانتقالية إلى الالكترونات الفردية الموجودة في مستويات **d** .

وتعمل هذه العناصر على ازدواج الالكترونات المنفردة فيها عن طريق الارتباط بالكترونات من نوع **S** أو **p** للمواد التي تعاني امتزازًا على العناصر الانتقالية . كما ويمكن إشباع الثقوب في حزمة **d** من خلال تكوين سبائك من فلزين أو أكثر .

<u>دور العيوب البلورية في الفعل المساعد</u> :

لكي يتم معرفة دور العيوب البلورية في الفعل المساعد لابد من التطرق ولو بإيجاز إلى أهم أنواع العيوب البلورية **Crystal Defects** . والمعروف أن المواد الصلبة تمتاز بالخاصية البلورية . وتمتلك البلورة الصلبة أقصى حالة من النظام والترتيب في درجة الصفر المطلق وذلك حسب مفهوم القانون الثالث للثيرموديناميك .

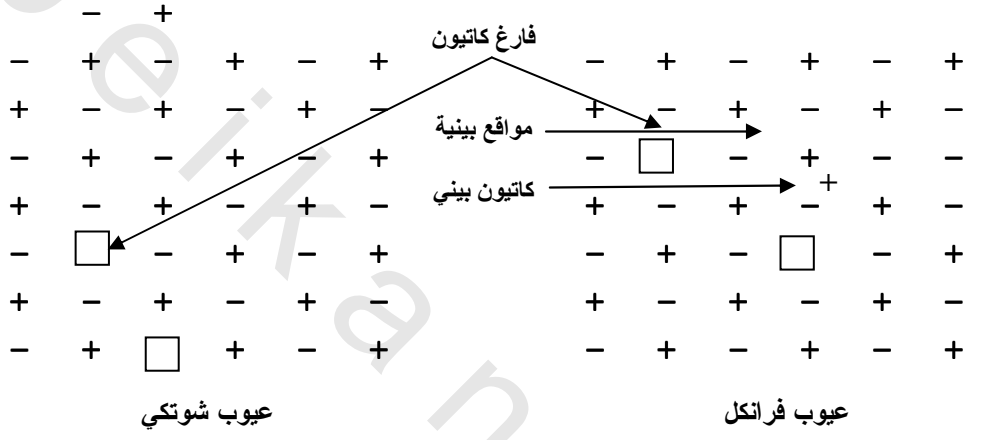
حيث من المتوقع أن تحتل كل ذرة أو أيون في البلورة موقعًا طبيعيًا ضمن الهيكل البلوري للمادة الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون على أقلها . وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البلورية بالظهور والازدياد .

<u>العيوب البلورية في الحالة الصلبة</u> :

<u>أولاً : عيوب فرانكل Frankel Defects</u> :

وتتصف بها البلورات الأيونية عادة، وتشتمل البلورة الأيونية عندئذ على كاتيونات مزاحة من مواقعها الطبيعية في البلورة إلى مواقع بينية **Interstitial Cations** التنقل داخل الهيكل البلوري من مواقع معينة إلى أخرى

وتقترن هذه الحركة عندئذ بانتقال الفراغات الخاصة بها إلى مواقع جديدة ضمن الهيكل البلوري للمادة الصلبة . وتساعد هذه العمليات على نقل الكاتيونات من أي موقع ضمن الهيكل البلوري إلى سطح البلورة كي تلعب دورًا في الفعل المساعد أو في عملية الامتزاز أو التفاعل الكيميائي كما بالشكل التالي :



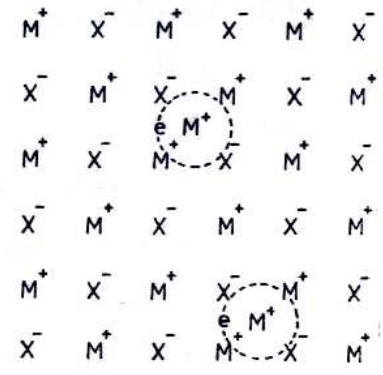
مخطط لبلورتين أيونيتيد تشتملان أما عيوب فرانك أو عيوب شوتكي

ثانيًا : عيوب شوتكي Schottky Defects :

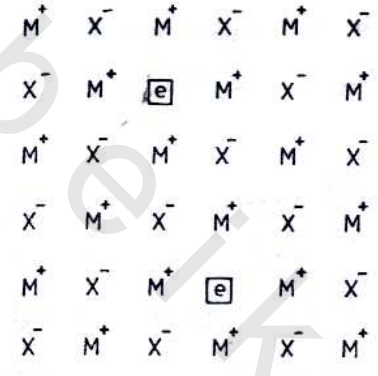
وهذه العيوب خاصة أيضًا بالبلورات الأيونية، حيث تشتمل البلورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزواج من الكايتونات والانيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البلوري إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية في نقل الكاتيونات والأنوينات من باطن البلورة إلى السطح كي تساهم في الفعل المساعد .

ثالثًا : وهناك مواد صلبه بلورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة في البلورة كهربائيًا، وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية **Interstitial Gations** أو نتيجة لوجود فراغات

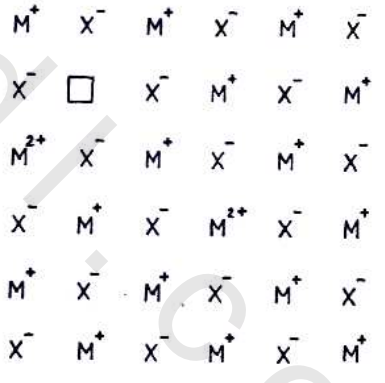
أنيونية **Anion Vacancies** . ويحدث التعادل الكهربائي في البلورة إما من خلال الكترونات تتقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترونات مقيدة بالفراغات الأنيونية كما بالشكل التالي :



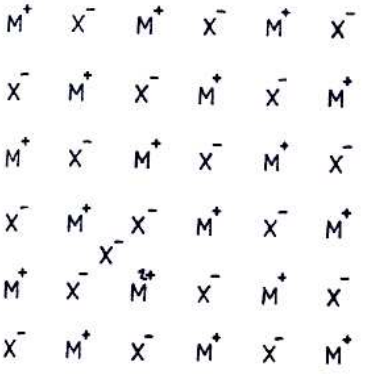
(أ) مركب فيه زيادة من الفلز بسبب زيادة من الكيتونية البينية .



(ب) مركب فيه زيادة من الفلز وجود فراغات أنيونية في المركب .



(ج) مركب فيه زيادة من X^- بسبب وجود فراغات كاتيونية فيه .



(د) مركب فيه زيادة من المكون X^- السالبة كهربائيًا (مثل الهالوجين والأوكسجين والكبريت بسبب وجود أنيونات بينية في المركب .

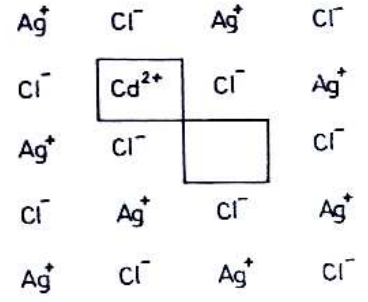
أنماط من عيوب بلورية . يشير M إلى الفلز و X إلى الفلز و □ إلى فراغ كاتيوني و [e] إلى فراغ أنيوني يتمسك بإلكترون و M^{2+} إلى أيون الفلز الأحادي مع ثقب موجب .

opelkanal.com

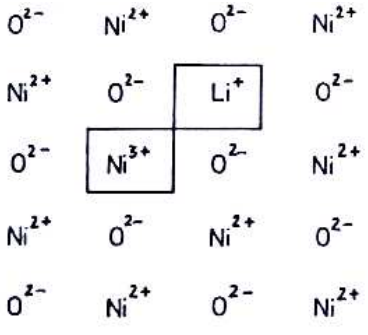
وقد تضم البلورة الأيونية زيادة قليلة من الأنيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائيًا . وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية **Interstitial Anions** أو نتيجة وجود نقص في كمية الكاتيونات البلورية .

ويتم التعادل الكهربائي في البلورة عادة إما من خلال ارتباط بعض الكاتيونات المجاورة للأنيونات البينية أو المجاورة لفراغات الكاتيونات بثقوب موجبة **Positive Holes** .

رابعًا : وقد تشتمل البلورة الصلبة على ذرات أو أيونات غريبة **Foreign Atoms or Ions** تحتل مواقع طبيعية للذرات . أو الأيونات الأصلية، مثال ذلك بلورة كلوريد الفضة التي تحتوي على شوائب الكادميوم، وبلورة أوكسيد النيكل المحتوية لشوائب الليثيوم أو شوائب من كاتيونات النيكل الثلاثية التكافؤ كما بالشكل التالي :



كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكادميوم موقعًا طبيعيًا في البلورة مع إحداث فراغ لغرض التعادل الكهربائي .

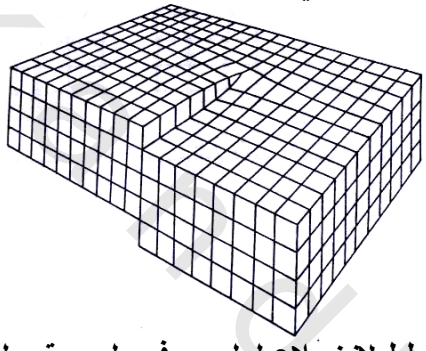


أوكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم موقعًا طبيعيًا مسببًا وجود أيون نيكل بعدد أكبر من الشحنات (Ni^{3+}) .

خامسًا : تنخلع مجموعة كبيرة من ذرات بلورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البلورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر في البلورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد مسافة قصيرة ضمن الهيكل البلوري وينتج عن ذلك تشوه في أبعاد البلورة ومواقع الذرات فيها . والانخلاع **Dislocation** يؤدي عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البينية في البلورة . وهناك نوعان من الانخلاع :

(أ) الانخلاع اللولبي Screw Dislocation :-

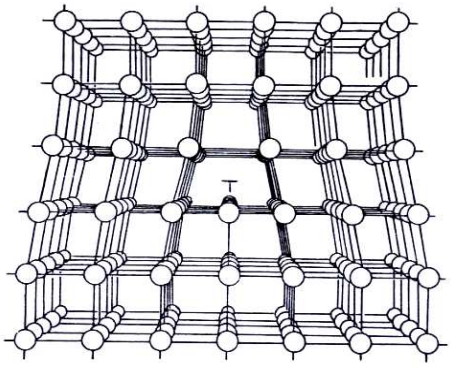
وينتج عن حركة جزء من البلورة مسافة معينة قياسًا بالجزء الأخر من الهيكل البلوري كما بالشكل التالي :



مخطط لانخلاع لولبي في بلورة صلبة

(ب) انخلاع الحافة Edge Dislocation :-

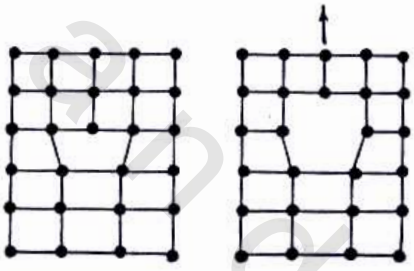
وتشتمل البلورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البلورية ضمن هيكل البلورة كما بالشكل التالي :



مخطط لانخلاع الحافة في بلورة صلبة

ويمكن لهذه الذرات الإضافية لحركة باتجاه معين، وتساعد هـذه الحركـة على نقل بعض ذرات المادة من داخل الهيكل البلوري إلى السطح لتلعب دورًا فـي الامتزاز أو التفاعل الكيميائي كما في الشكل التالي :

(أ) حركة انخلاع الحافة تحت تأثير خارجي مع أحداث أنزلاق



(ب) تكوين أو استهلاك ذرات بينيه أو فراغات نتيجه تسلق انخلاع الحافة

والمواد الصلبة من النوعين المشار إليهما في الفقرتين ثالثًا ورابعًا سـابقًا تكون عادة أشباه موصلات حيث أن الالكترونات التـي تـساعد علـى التعـادل الكهربائي في الأكاسيد الفلزية المشتملة على زيادة من الفلز تتقيد عادة بالقرب من الكاتيونات الفلزية البينية أو في الفراغات الأنيونية نفسها .

وتمثل مثل هذه الأكاسيد أشباه موصلات من النوع الـسالب **(n-type)** . أما في الأكاسيد الفلزية التي تحتوي على زيادة من الأوكـسجين فـإن الفراغـات الكاتيونية أو الأنيونات تمثل مستويات الشوائب **Impurity Levels** مما يجعـل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة **(p-type)** .

وتتميز العوامل المساعدة الفعالة بوجـــود عيـــوب بلوريـــة فـــي هياكلهـــا البلورية وتلعب هذه العيوب البلورية دورًا مهمًا في فعلهـــا المـــساعد . وخاصـــة تلك العوامل المساعدة المحـــضرة بـــاختزال الأكاســـيد الفلزيـــة أو الكبريتيـــدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية . ويتحول الكـــاتيون الفلـــزي بنتيجـــة الاختـــزال إلى حالة تأكسد أدني .

وقد تؤدي عملية الاختزال إلى تحرر الفلز نفسه بحالة حرة كما أن تكـــوين حالات أدنى للتأكسد هو أكثر شيوعًا وأهمية بالنسبة للفعل المساعد، وتـــدل نتـــائج التحليل الكيميائي الدقيق للمواد المحضرة بعملية الاختزال على وجود عيوب بلورية في هذه المواد نتيجة الزيادة من الكاتيونات الفلزية المتكونة فيها .

openkandl.com